



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00602**

(22) Data de depozit: **30/09/2022**

(41) Data publicării cererii:
29/03/2024 BOPI nr. **3/2024**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **INDUSTRIILE DE DIATOMIT S.R.L., STR.A.I.CUZA NR.14A, PĂTĂRLAGELE, BZ, RO**

(72) Inventatori:
• **OANCEA FLORIN, STR.PAȘCANI NR.5, BL.D7, SC.E, ET.2, AP.45, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **BADJU STERE, ȘOS.MANGALIEI, NR.86B, CONSTANȚA, CT, RO;**
• **CONSTANTINESCU- ARUXANDEI DIANA, ȘOS.MIHAI BRAVU NR.297, BL.15A, SC.A, AP.5, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **TRITEAN NAOMI, STR.PERFEȚIONĂRII, NR.11, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DEȘLIU-AVRAM MĂLINA, STR.GĂRLENI NR.4, BL.C85, SC.A, ET.6, AP.40, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **LUPU CARMEN, INTRAREA BĂRSEI, NR.5, ET.2, AP.25, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **TRICĂ BOGDAN, BD.1MAI, NR.31, BL.C11, SC.A, ET.6, AP.26, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **MATERIAL MULTIFUNCȚIONAL PE BAZĂ DE DIATOMITĂ, PROCEDU DE OBTINERE ȘI PRODUSE REALIZATE PE BAZA ACESTUIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material multifuncțional pe bază de diatomită și la un procedeu de obținere a acestuia, pentru obținerea aditivilor de filtrare, a fertilizanților NPK pentru tratamentul solului sau pentru tratamente foliare, pentru condiționarea diferitelor microorganisme sau pentru obținerea materialelor cu schimb de fază pentru termoizolații active. Materialul conform invenției se prezintă sub formă de granule cu dimensiuni cuprinse între 2,2...8,4 mm cu o permeabilitate cuprinsă între 0,25...2 darcy și este alcătuit din următoarele componente exprimate în procente masice: 84,7...91,7% diatomită, 4,3...10,8% coji de ouă, 3,2...3,6% alginat de sodiu, 0,8...0,9% alcool polivinilic și are un conținut < 500 mg/kg ioni solubili de calciu și un conținut < 80 mg/kg ioni solubili de fier. Procedeu de obținere conform invenției constă în extragerea diatomitei din carieră, fragmentarea diatomitei prin concasare până la dimensiuni centimetrice, măcinarea diatomitei într-o moară cu ciocănele în curent de aer cald la 140...180°C, separarea nisipului și a argilei în granocla-

soare pneumatice, delaminarea în curent de aer, concentrarea pneumatică și colectarea pulberii < 20 μm în filtre cu saci, omogenizarea și măcinarea finală într-o instalație de micronizare urmată de separarea fracțiilor cu dimensiuni > 20 μm de cele cu dimensiuni < 20 μm și colectarea separată în silozuri - ciclon, amestecarea a 5...10 kg pulbere de diatomită cu dimensiuni < 20 μm cu 1 m³ de soluție cu conținut de 80 g alginat de sodiu și 20 kg alcool polivinilic, pulverizarea timp de 15 min. câte 45 sec. la fiecare 3 min, a câte 40...45 l suspensie de diatomită în soluție de acid alginic și alcool polivinilic, pentru granulara unui amestec de 84,25...91,5 kg de diatomită < 20 μm și 4,3...10,8 kg coji de ouă, pe un taler granulador înclinat la 40° la o turație de 15...20 rot/min. și uscarea granulelor în uscător rotativ cu aer cald la o temperatură cuprinsă între 140...160°C.

Revendicări: 9
Figuri: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



15

MATERIAL MULTIFUNCȚIONAL PE BAZĂ DE DIATOMITĂ, PROCEDU DE OBTINERE ȘI PRODUSE REALIZATE PE BAZA ACESTUIA

Prezenta invenție se referă la un material multifuncțional pe bază de diatomită, la un procedeu de obținere a acestui material multifuncțional și la produse pe baza acestuia, destinate utilizării în agricultură, industria alimentară și industria materialelor de construcții.

Sunt cunoscute diferite materiale pe bază de diatomită, procedee de obținere a acestora și produse realizate pe bază de diatomită. Diatomita, "kieselgur", "pământel", "tripoli", "pământ de diatomee" este o rocă sedimentară acaustobiogenă și are la bază aglomerarea unor frustule (exoschelete /mini-cochilii) silicioase ale unor alge unicelulare. Rocile de tip diatomită sunt constituite din silice amorfă (SiO_2) în proporție de 80-96%. Datorită combinației unice de proprietăți fizice și chimice (o porozitate ridicată, determinată de coexistența diferitelor tipuri de macro-, mezo- și nano-pori interconectați, permeabilitate ridicată, suprafață specifică mare, conductivitate termică mică și inerție chimică) diatomita este larg utilizată ca adsorbant, matrice de fixare și/sau eliberare controlată a diferitelor substanțe, suport pentru cultivarea și condiționarea diferitelor microorganisme, aditiv de filtrare, agent activ de umplere în industria maselor plastice sau a vopselelor, ingredient al materialelor de construcție termoizolante, etc.

Utilizarea diatomitei ca aditiv de filtrare în industria alimentară reprezintă în jur de 40-50% din totalul pieței pentru diatomită (Chang, 2002). În practică filtrarea implică probleme tehnice de natură calitativă (ca de ex. păstrarea caracteristicilor organoleptice ale băuturilor alimentare prin evitarea eliberării de ioni metalici, ca de ex. calciu și fier, în timpul procesului de filtrare) și de eficiență a filtrării, respectiv de viteza de filtrare și de consumul de material pe volumul filtrat până la colmatarea filtrului.

Pentru a se reduce eliberarea în băuturile filtrate a unor ioni metalici care au fost co-precipitați cu diatomita în timpul proceselor de sedimentare și diagenază au fost dezvoltate diferite procedee. Brevetul US8663475 B2 descrie un procedeu pentru fabricarea unui produs pe bază de diatomită, care are un conținut scăzut de metal care să fie solubilizabil în lichide. Procedeu implică blocarea metalelor contaminante ale diatomitei, ca de ex. fier (dar și aluminiu, vanadiu, crom, cupru, zinc, nichel, cadmiu și mercur) în complecși insolubili. Complecșii insolubili se formează prin adăugare înainte de procedeu de calcinare de diferite materiale, fosfat de sodiu, material filtrant de la filtrarea siropului de porumb cu conținut ridicat de fosfor, (poli)amine, aminoesteri. După



Handwritten signature

16

adăugarea acestui material care blochează metalele prin formarea de complecși insolubili, are loc un proces de calcinare, efectuată la sau peste temperatura de tranziție a silicei amorfe din componența diatomitei, respectiv la temperaturi cuprinse între aproximativ 600°C și aproximativ 1200°C, sau, în alte variantă de realizare, la temperaturi cuprinse între aproximativ 800°C și aproximativ 900°C sau la temperaturi care variază de la aproximativ 900°C până la aproximativ 1200°C.

Brevetul EP 3186209 B1 prezintă un procedeu de obținere a diatomitei înalt purificate. Procedeu include următoarele etape: prepararea unei material pe bază de diatomită care conține cel puțin 5% calciu; calcinarea în flux a diatomitei la temperaturi cuprinse între 300°C și 1300°C; și spălarea ionilor metalici solubili din diatomita calcinată cu o soluție acidă, cu o concentrație cuprinsă între 0,1 M până la 2 M. Acizii sunt selectați dintre acid sulfuric (H₂SO₄), acid clorhidric (HCl) și acid azotic (HNO₃).

Diatomita în stare naturală are o permeabilitate scăzută (de obicei cuprinsă între aproximativ 0,01 darcy și aproximativ 0,10 darcy) datorită distribuției dimensiunii particulelor și complexității structurii poroase specifice frustulelor. Un darcy este egal cu 1 ml/s, respectiv debitul printr-un pat de filtrare cu o suprafață de 1 cm² și o grosime de 1 cm pentru un lichid cu vâscozitatea de 1 centipoise (1 mPa/s) la o diferență de presiune de 1 atmosferă (101 325 Pascal).

Pentru a crește permeabilitatea și a îmbunătăți eficiența filtrării, diatomita este prelucrată prin măcinare, cernere, uscare în curent de aer cald, granoclasare și calcinare. Calcinarea determină reacții de deshidratare, topire, aglomerare, sinterizare și reducerea suprafeței specifice. De asemenea, calcinarea elimină substanțele organice, transformă sau descompune diverși compuși anorganici nedorți în oxizi, silicați sau aluminosilicați, și îmbunătățește stabilitatea mecanică a patului de filtrare format din diatomită.

Tratamentele termice prezintă două dezavantaje majore: (i) determină formarea de silice cristalină, în special cristobalit și (ii) elimină practic posibilitatea utilizării diatomitei pentru alte aplicații, datorită eliminării structurii complexe nanoporoase.

Silicea sub formă cristalină, inclusiv cea existentă natural în diatomită, datorită proceselor de diageneză, prin care bioxidul de siliciu amorf s-a transformat în bioxid de siliciu cristalin, determină un risc ridicat de cancer de plămân (Rafnsson & Gunnarsdóttir, 1997; Rice *et al.*, 2001). Formele cristaline de silice sunt clasificate de Agenția Internațională pentru Cercetări în Cancer (IARC - International Agency for Research on Cancer) ca agenți carcinogeni de risc 1 pentru plămâni (IARC, 2012). Pentru diatomita utilizată ca produs de protecția plantelor (de ex. pentru tratamentul cerealelor și a



leguminoaselor boabe depozitate), limita maximă admisibilă de bioxid de siliciu cristalin este de 1g/kg, respectiv de 0,1% (EFSA *et al.*, 2020). Prin calcinarea diatomitei, procentul de cristobalit poate crește până la 70% (Aggrey *et al.*, 2020).

Pentru a se reduce procentul formelor cristaline în diatomita calcinată au fost dezvoltate diferite procedee. Brevetul US11243177 B2 se referă la un procedeu care implică utilizarea unei diatomite care are un conținut de peste 80% siliciu amorf și a unei calcinări în prezența a 7% flux de carbonat de sodiu și la o temperatură reglată precis la 927°C, pentru 40 minute. Brevetul EP3233237 B1 revendică un mediu de filtrare compozit care include particule de diatomită și de perlită sinterizate împreună, care include mai puțin de 0,1% în greutate silice cristalină și care are o permeabilitate de cel puțin 0,25 darcy. Procedeele de obținere al acestor particule compozite implică calcinarea unui amestec de cel mult 75% diatomită, la o temperatură de max. 982°C. Brevetul US9095842 B2 protejează un produs pe bază de diatomită care are un conținut scăzut de silice cristalină, fiind obținut după o etapă de calcinare la temperaturi cuprinse între 927°C și 1149°C. Produsul conține, pe lângă diatomită, și un agent de legare pe bază de silicat de potasiu.

Procedeele prezentate mai sus permit obținerea unor materiale de filtrare care au un conținut redus de silice cristalină. Dar aceste procedee care implică calcinare cresc permeabilitatea diatomitei în detrimentul altor caracteristici cum ar fi porozitate ridicată și suprafața specifică mare. Calcinarea determină colapsarea mezo- și nano-porilor, ca și a conexiunilor dintre acestea. Colapsarea acestor pori, ca și procesele de sinterizare determină și o reducere a suprafeței specifice, ca și a caracteristicilor de adsorbție ale acestei suprafețe. Aceste caracteristici sunt necesare pentru utilizarea diatomitei pentru alte aplicații, cum ar fi cele de adsorbant, matrice de fixare și/sau eliberare controlată a diferitelor substanțe, suport pentru cultivarea și condiționarea diferitelor microorganisme, agent activ de umplere.

Materialul de filtrare format din diatomită calcinată, după folosire, are o gamă redusă de aplicații întrucât nu mai are caracteristicile specifice de porozitate și suprafață specifică mare.

De asemenea, ultimele studii publicate au arătat că și silicea amorfă, atunci când este înalt fragmentată și are dimensiuni micronice / submicronice, determină procese inflamatorii cronice. Aceste procese inflamatorii cronice sunt rezultate ca urmare a inspirării particulelor micronice și interacției dintre grupările libere silanol ale acestora și fosfatidilcolina din membranele celulare (Brinker *et al.*, 2020; Pavan *et al.*, 2020), care



determină inflamație prin autofagia macrofagelor (Tan & Chen, 2021), datorită dezechilibrării homeostaziei colesterolului și a lizozomilor din macrofage (Ma *et al.*, 2022).

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este de a obține un material multifuncțional pe bază de diatomită, care să poată fi folosit și ca aditiv de filtrare, având o permeabilitate bună și fără eliberare imediată de ioni metalici de calciu și fier, și pentru alte aplicații, cum ar fi cele de adsorbant, matrice de fixare și/sau eliberare controlată a diferitelor substanțe, suport pentru condiționarea diferitelor microorganisme, agent activ de umplere.

Este un alt obiect al acestei invenții de a descrie un procedeu prin care se obține acest material funcțional în formă aglomerată granulară, cu dimensiuni milimetrice, care nu prezintă risc de formare a particulelor micronice de silice potențial cancerigene.

Este un alt obiect al acestei invenții de a descrie produsele care valorifică optim diferitele caracteristici ale materialului multifuncțional pe bază de diatomită.

Materialul multifuncțional pe bază de diatomită este sub formă de granule de 2,2-8,4 mm, are o permeabilitate cuprinsă între 0,25 și 2 darcy, este alcătuit din 84,7-91,7% diatomită, 4,3-10,8% coji de ouă și 3,2 – 3,6% alginat de sodiu, 0,8-0,9% alcool polivinilic, și conține mai puțin de 500 mg/kg ioni solubili de calciu și mai puțin de 80 mg/kg ioni solubili de fier.

Procedeu prin care se obține materialul multifuncțional pe bază de diatomită este alcătuit din următoarele etape.

- ✓ Extragerea diatomitei din carieră și transportul ei pentru procesare;
- ✓ Fragmentarea diatomitei prin concasare, până la dimensiuni centimetrice;
- ✓ Măcinarea diatomitei într-o moară cu ciocănele în curent de aer cald, la 140-180°C și separarea nisipului și a argilei în granoclasare pneumatice prevăzute cu cicloane;
- ✓ Delaminarea diatomitei în curent de aer, concentrarea pneumatică și colectarea pulberii cu dimensiunii mai mici de 20 μm în filtre cu saci;
- ✓ Omogenizarea și măcinarea finală într-o instalație de micronizare;
- ✓ Separarea pneumatică a fracțiilor de diatomită cu dimensiuni de peste 20 μm, de pulberea de diatomită cu dimensiuni mai mici de 20 μm și colectarea acestora în silozuri -ciclon separate;
- ✓ Amestecarea a 5-10 kg de pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mici de 20 μm, separată pneumatic, cu 1 metru cub de soluție care conține 80 g de alginat de sodiu și 20 kg alcool polivinilic;



11

✓ Pulverizarea discontinuă timp de 15 minute, câte 45 secunde la fiecare 3 min, a 40 - 45 litri suspensie de pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mici de 20 μm , în soluție de acid alginic și alcool polivinilic, pentru granulare a unui amestec, omogenizat în prealabil, care include 84,25 – 91,5 kg pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mari de 20 μm și 4,3 - 10,8 kg coji de ouă măcinate la granulație de 20 μm și eventual alte componente, pe un taler granulator cu unghi de inclinare taler de 40°, operat la o turație de 15-20 rotații pe minut.

✓ Uscarea granulelor în uscător rotativ cu aer cald, la 140-160°C.

Amestecul care include 84,25 – 91,5 kg pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mari de 20 μm și 4,3 - 10,8 kg coji de ouă măcinate la granulație de 20 μm , și eventual alte componente, se omogenizează în prealabil prin amestecare pe taler timp de 15 min.

Alginatul de sodiu folosit este de puritate alimentară (E401), CAS: 9005-38-3, masă moleculară medie 320 kDa.

Alcoolul polivinilic folosit este de uz alimentar, de tip 50-88, respectiv masă moleculară medie 50 kDa și grad de hidroliză 88%, CAS 9002-89-5.

Produsele rezultate prin folosirea materialului multifuncțional pe bază de diatomită sunt următoarele: aditivi de filtrare, fertilizanți NPK cu eliberare controlată pentru tratamentul solului, fertilizanți NPK cu microelemente incluși în film de particule pe bază de diatomită pentru tratament foliar, suport pentru condiționarea diferitelor microorganisme, material cu schimb de fază pentru termoizolații active.

În cazul aditivilor de filtrare se folosește un material obținut prin granularea a 88,9 kg pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mari de 20 μm , 4,3 kg coji de ouă măcinate la granulație de 20 μm , pulverizată cu 45 litri suspensie care conține 10 kg de pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mici de 20 μm în soluție 8% acid alginic și 2% alcool polivinilic.

În cazul fertilizanților NPK cu eliberare controlată pentru tratamentul solului se folosește un material obținut prin granularea a 84,25 kg pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mari de 20 μm , 10,8 kg coji de ouă măcinate la granulație de 20 μm , omogenizat împreună cu un fertilizant NPK, ca de ex. NPK N:P2O5:K2O de tip 1:1:1, obținut din 30,64 kg uree, 38,43 kg monoamoniu fosfat și 39,24 kg de sulfat de potasiu, înainte de pulverizarea a 45 litri suspensie care conține 10 kg de pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mici de 20 μm , în soluție 8% acid alginic și 2% alcool polivinilic.

În cazul fertilizanților NPK cu microelemente incluși în film de particule pe bază de diatomită pentru tratament foliar se folosește un material obținut prin granularea a 91,5



Handwritten signature and stamp: 'ATEA COME' and a signature.

kg pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mari de 20 μm , 4,3 kg coji de ouă măcinate la granulație de 20 μm , omogenizat împreună cu un fertilizant NPK cu microelemente, ca de ex. NPK N:P₂O₅:K₂O de tip 1:5:1, obținut din 20,5 kg monoamoniu fosfat, 3,25 kg de azotat de potasiu, înainte de pulverizarea a 40 litri suspensie care conține 5 kg de pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mici de 20 μm , în soluție 8% acid alginic și 2% alcool polivinilic.

În cazul materialului suport pentru condiționarea diferitelor microorganisme se folosește un material obținut prin granulara a 88,2 kg pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mari de 20 μm , 7,8 kg coji de ouă măcinate la granulație de 20 μm , omogenizate înainte de pulverizarea a 40 litri suspensie care conține 5 kg de pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mici de 20 μm , în soluție 8% acid alginic și 2% alcool polivinilic.

În cazul materialului cu schimb de fază pentru termoizolații active, se folosește un material obținut prin granulara a 91,5 kg pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mari de 20 μm , 4,3 kg coji de ouă măcinate la granulație de 20 μm , care se impregnează cu 8,2 kg de ulei de ricin epoxidat și 1,4 kg de oleat de calciu, înainte de pulverizarea a 40 litri suspensie care conține 5 kg de pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mici de 20 μm , în soluție 8% acid alginic și 2% alcool polivinilic.

Invenția prezintă următoarele avantaje.

- ✓ Asigură obținerea unui material care să poată fi folosit atât ca aditiv de filtrare, cât și pentru alte aplicații, cum ar fi cele de adsorbant, matrice de fixare și/sau eliberare controlată a diferitelor substanțe, suport pentru cultivarea și condiționarea diferitelor microorganisme, agent activ de umplere.
- ✓ Materialul poate fi folosit ca aditiv de filtrare pentru că are o permeabilitate bună și o rezistență mecanică crescută datorită formării compozitului cu coji de ouă micronizate.
- ✓ Materialul este fără eliberare imediată de ioni metalici de calciu și fier datorită prezenței rețelei de alginat care reține ionii eventual eliberați din matricea compozitului.
- ✓ Materialul permite eliberarea controlată în timp a ionilor din rețeaua de alginat, pe măsura degradării acesteia în medii complexe precum solul.
- ✓ Materialul este utilizabil pentru aplicațiile care exploatează caracteristicile specifice ale diatomitei, cum ar fi porozitate ridicată și suprafața specifică mare, pentru că etapele de prelucrare incluse în procedeul de obținere nu determină colapsarea porilor și întreruperea nanocanalelor.



Ador!

- ✓ Materialul nu are riscuri pentru sănătate pentru că se prezintă sub formă granulară, fără a genera pulberi micronice.
- ✓ Materialul filtrant epuizat după câteva cicluri de utilizare care au dus la colmatarea lui poate fi refolosit în diferite alte aplicații după înlăturarea prin diferite metode, ca de ex. cele enzimatic, a coloizilor de origine biologică captați în rețeaua materialului.

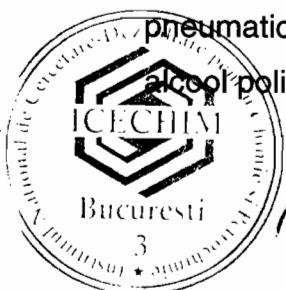
În cele ce urmează este exemplificată invenția prin exemple care o ilustrează fără a-i limita domeniul de aplicare, în relație și cu figura 1.

Figura 1. Schema instalației pe care se obține materialul multifuncțional pe bază de diatomită

Exemplul 1. Diatomita se extrage din carieră și se aduce la banda transportoare 1 care alimentează concasorul 2. În concasorul 2 are loc fragmentarea diatomitei prin sfărâmare, până la dimensiuni centimetrice. Din concasorul 2 diatomita de dimensiuni centimetrice este trecută în moara cu ciocănele 3, unde se continuă procesul de reducere a dimensiunilor diatomitei. Procesul de concasare și de măcinare are loc în curent de aer cald, la 140-180°C, aerul cald fiind furnizat de cuptorul arzător 4. În clasificatoare cu aer 5 și 6, prevăzute cu cicloane de separare aer, are loc separarea nisipului și a argilei. Transferul diatomitei de la un echipament la altul este realizată pneumatic, prin turbosuflanta 7. Turbosuflanta 7 determină delaminarea diatomitei în curent de aer. Clasificatorul cu aer 8 determină concentrarea pneumatică a pulberii cu dimensiuni mari, de ordinul zecilor și sutelor de microni. Pulberile cu dimensiunii mai mici de 20 μm sunt antrenate din clasificatorul 8 de către turbosuflanta 9 și sunt separate de restul particulelor în filtrele cu saci 10 și 11. Diatomita de dimensiuni mari separată în clasificatorul 8 este omogenizată și măcinată final într-o instalație de micronizare 12. Diatomita de dimensiuni mai mari de 20 μm din instalația de micronizare 12 este separată și colectată în clasificatoarele cu ciclon 13 și 14, după care este antrenată de o turbosuflantă 15. Pulberea de diatomită cu dimensiuni mai mici de 20 μm este separată de restul particulelor în filtrul cu saci 16 și colectată în cicloul 17. Aerul antrenat în proces este evacuat prin ieșirea 18.

Pulberile de diatomită cu dimensiuni mai mici de 20 μm, colectate în filtrele cu saci 10, 11 și 12, se amestecă cu o soluție de alginat de sodiu și alcool polivinilic, în vasul de reacție 19, prevăzut cu manta și agitator de tip ancoră. Raportul în care se realizează amestecul este 10 kg de pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mici de 20 μm, separată

pneumatic, cu 1 metru cub de soluție care conține 80 kg de alginat de sodiu și 20 kg alcool polivinilic.



Adoh'

ICEA.COM

Alginatul de sodiu folosit este de puritate alimentară (E401), CAS: 9005-38-3, masă moleculară medie 320 kDa.

Alcoolul polivinilic folosit este de uz alimentar, de tip 50-88, respectiv masă moleculară medie 50 kDa și grad de hidroliză 88%, CAS 9002-89-5.

Pulberile de diatomită cu dimensiuni mai mari de 20 μm , se granulează pe granulatorul cu taler **21**. Granularea se face prin amestecare cu coji de ouă care sunt măcinate până la dimensiuni de circa 20 μm în moara cu bile **20**. În granulatorul cu taler **21** se aduc 88,9 kg pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mari de 20 μm și 4,3 kg coji de ouă măcinate la granulație de 20 μm . Se omogenizează prin amestecare 15 min. Pulberea de amestec diatomită – coji de ouă se pulverizează discontinuu 45 litri suspensie care conține 10 kg de pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mici de 20 μm în soluție 8% acid alginic și 2% alcool polivinilic. Pulverizarea discontinuă este timp de 15 minute, câte 45 secunde la fiecare 3 min. Talerul granulator are un unghi de inclinare de 40° și este operat la o turație de 15 rotații pe minut, în sens anti-orar.

După finalizarea procesului de granulare se trec granulele în uscătorul rotativ **22** și se usucă cu aer cald, la 140-160°C.

Materialul multifuncțional pe bază de diatomită rezultat este sub formă de granule de 2,2 mm, este alcătuit din 91,7% diatomită, 4,3% coji de ouă și 3,6% alginat de sodiu, 0,9% alcool polivinilic.

Acest material este destinat utilizării ca material de filtrare. Permeabilitatea este determinată prin folosirea metodei 10.8 Permeability of Filter Aids (RM) a Convenției Europene pentru Bere (EBC - European Brewery Convention), în forma utilizată pentru volume mari de lichid (Braun *et al.*, 2011) Această permeabilitate este determinată pe trei șarje diferite de produs ca fiind între 0,85 și 1,25 darcy.

Ionii solubili de calciu și de fier se determină tot printr-o metodă EBC și se determină a fi mai puțin de 500 mg/kg ioni solubili de calciu și mai puțin de 80 mg/kg ioni solubili de fier.

Exemplul 2. Se lucrează la fel ca în Exemplul 1, cu următoarele diferențe. Se granulează 84,25 kg pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mari de 20 μm , 10,8 kg coji de ouă măcinate la granulație de 20 μm , care se omogenizează inițial împreună cu un fertilizant NPK, ca de ex. NPK N:P₂O₅:K₂O de tip 1:1:1, obținut din 30,64 kg uree, 38,43 kg monoamoniu fosfat și 39,24 kg de sulfat de potasiu. Se pulverizează 45 litri suspensie care conține 10 kg de pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mici de 20 μm , în soluție 8% acid alginic și 2% alcool polivinilic.



Adch

7

Se determină stabilitatea fertilizantului obținut conform standardului EN 13266. În timp de 24 ore, din fertilizantul NPK în matrice de diatomită și coji de ouă și acoperit cu diatomită, acid alginic și alcool polivinilic, obținut conform invenției se eliberează în soluție numai 10,9% din conținutul de nutrienți minerali. Întrucât rata de eliberare pe 24 ore în soluție apoasă este mai mică de 15%, fertilizantul realizat conform Exemplul 2 este din categoria fertilizanților cu eliberare controlată.

Exemplul 3. Se lucrează la fel ca în Exemplul 1, cu următoarele diferențe. Se granulează 91,5 kg pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mari de 20 μm, 4,3 kg coji de ouă măcinate la granulație de 20 μm, omogenizat împreună cu un fertilizant NPK cu microelemente, ca de ex. NPK N:P₂O₅:K₂O de tip 1:5:1, obținut din 20,5 kg monoamoniu fosfat, 3,25 kg de azotat de potasiu, înainte de pulverizarea a 40 litri suspensie care conține 5 kg de pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mici de 20 μm, în soluție 8% acid alginic și 2% alcool polivinilic.

Produsul rezultat are o funcție dublă, de formare a unui film de particule destinat protejării plantelor față de arșiță și creșterii eficienței fotosintezei, ca și de nutriție foliară. Produsul a determinat la cais (*Prunus armeniaca* cv. Amiral) o reducere a temperaturii foliare cu 3,4°C, o creștere cu 15,7% a eficienței fotosintezei și un spor de recoltă de 1104 kg/ha (de 9,54%).

Exemplu 4. Se lucrează ca în Exemplu 1 cu următoarele diferențe. Se granulează 88,2 kg pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mari de 20 μm, 7,8 kg coji de ouă măcinate la granulație de 20 μm, care se omogenizează timp de 15 min. Se pulverizează 40 litri suspensie care conține 5 kg de pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mici de 20 μm, în soluție 8% acid alginic și 2% alcool polivinilic.

Exemplu 5. Se lucrează ca în Exemplu 1 cu următoarele diferențe. Se granulează 91,5 kg pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mari de 20 μm, 4,3 kg coji de ouă măcinate la granulație de 20 μm, care se impregnează inițial cu 8,2 kg de ulei de ricin epoxidat și 1,4 kg de oleat de calciu. După omogenizare se pulverizează 40 litri suspensie care conține 5 kg de pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mici de 20 μm, în soluție 8% acid alginic și 2% alcool polivinilic. Materialul rezultat, care conține amestecul de ulei de ricin epoxidat și oleat de calciu, are caracteristici de schimbare de fază la temperaturile de 20-40°C, și se utilizează pentru termoizolarea activă a clădirilor.



6

Bibliografie

- Aggrey, P., Salimon, A., Abdusatorov, B., Fedotov, S., & Korsunsky, A. (2020). The structure and phase composition of nano-silicon as a function of calcination conditions of diatomaceous earth. *Materials Today: Proceedings*, 33, 1884-1892.
- Braun, F., Hildebrand, N., Wilkinson, S., Back, W., Krottenthaler, M., & Becker, T. (2011). Large-scale study on beer filtration with combined filter aid additions to cellulose fibres. *Journal of the Institute of Brewing*, 117(3), 314-328.
- Brinker, C. J., Butler, K. S., & Garofalini, S. H. (2020). Are nearly free silanols a unifying structural determinant of silica particle toxicity? *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(48), 30006-30008.
- Chang, L. L. (2002). *Industrial mineralogy: materials, processes, and uses*: Prentice Hall.
- EFSA, Anastassiadou, M., Arena, M., Auteri, D., Brancato, A., Bura, L., Carrasco Cabrera, L., Chaideftou, E., Chiusolo, A., & Marques, D. C. (2020). Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance kieselgur (diatomaceous earth). *EFSA Journal*, 18(3), e06054.
- IARC. (2012). Silica dust, crystalline, in the form of quartz or cristobalite. In *Arsenic, Metals, Fibres and Dusts*: International Agency for Research on Cancer.
- Ma, R., Cai, X., Zhou, Y., Liu, X., Wu, D., Zheng, H., Pan, Y., Jiang, J., Xu, S., & Xie, Q. (2022). Emerging investigator series: long-term exposure of amorphous silica nanoparticles disrupts the lysosomal and cholesterol homeostasis in macrophages. *Environmental Science: Nano*, 9(1), 105-117.
- Pavan, C., Santalucia, R., Leinardi, R., Fabbiani, M., Yakoub, Y., Uwambayinema, F., Ugliengo, P., Tomatis, M., Martra, G., & Turci, F. (2020). Nearly free surface silanols are the critical molecular moieties that initiate the toxicity of silica particles. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(45), 27836-27846.
- Rafnsson, V., & Gunnarsdóttir, H. (1997). Lung cancer incidence among an Icelandic cohort exposed to diatomaceous earth and cristobalite. *Scandinavian journal of work, environment & health*, 187-192.
- Rice, F., Park, R., Stayner, L., Smith, R., Gilbert, S., & Checkoway, H. (2001). Crystalline silica exposure and lung cancer mortality in diatomaceous earth industry workers: a quantitative risk assessment. *Occupational and environmental medicine*, 58(1), 38-45.
- Tan, S., & Chen, S. (2021). Macrophage autophagy and silicosis: Current perspective and latest insights. *International journal of molecular sciences*, 22(1), 453.



Handwritten signature

Revendicări

1. Material multifuncțional pe bază de diatomită conform invenției **caracterizat prin aceea că** este sub formă de granule de 2,2-8,4 mm, are o permeabilitate cuprinsă între 0,25 și 2 darcy, este alcătuit din 84,7-91,7% diatomită, 4,3-10,8% coji de ouă și 3,2 – 3,6% alginat de sodiu, 0,8-0,9% alcool polivinilic, și conține mai puțin de 500 mg/kg ioni solubili de calciu și mai puțin de 80 mg/kg ioni solubili de fier.

2. Procedeu prin care se obține materialul multifuncțional pe bază de diatomită conform invenției **caracterizat prin aceea că** este alcătuit din următoarele etape: extragerea diatomitei din carieră și transportul ei pentru procesare; fragmentarea diatomitei prin concasare, până la dimensiuni centimetrice; măcinarea diatomitei într-o moară cu ciocănele în curent de aer cald, la 140-180°C și separarea nisipului și a argilei în granoclasare pneumatică prevăzute cu cicloane; delaminarea diatomitei în curent de aer, concentrarea pneumatică și colectarea pulberii cu dimensiunii mai mici de 20 μm în filtre cu saci; omogenizarea și măcinarea finală într-o instalație de micronizare; separarea pneumatică a fracțiilor de diatomită cu dimensiuni de peste 20 μm, de pulberea de diatomită cu dimensiuni mai mici de 20 μm și colectarea acestora în silozuri -ciclone separate; amestecarea a 5-10 kg de pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mici de 20 μm, separată pneumatic, cu 1 metru cub de soluție care conține 80 g de alginat de sodiu și 20 kg alcool polivinilic; pulverizarea discontinuă timp de 15 minute, câte 45 secunde la fiecare 3 min, a 40 - 45 litri suspensie de pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mici de 20 μm, în soluție de acid alginic și alcool polivinilic, pentru granulare a unui amestec, omogenizat în prealabil, care include 84,25 – 91,5 kg pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mari de 20 μm și 4,3 - 10,8 kg coji de ouă măcinate la granulație de 20 μm și eventual alte componente, pe un taler granulator cu unghi de inclinare taler de 40°, operat la o turație de 15-20 rotații pe minut; uscarea granulatelor în uscător rotativ cu aer cald, la 140-160°C.

3. Procedeu prin care se obține materialul multifuncțional pe bază de diatomită conform revendicării 2 **caracterizat prin aceea că** amestecul care include 84,25 – 91,5 kg pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mari de 20 μm și 4,3 - 10,8 kg coji de ouă măcinate la granulație de 20 μm, și eventual alte componente, se omogenizează în prealabil prim amestecare pe taler timp de 15 min.

4. Material multifuncțional pe bază de diatomită conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** produsele rezultate prin folosirea respectivului material multifuncțional pe bază de diatomită sunt următoarele: aditivi de filtrare, fertilizanți NPK cu eliberare controlată



4

pentru tratamentul solului, fertilizanți NPK cu microelemente incluși în film de particule pe bază de diatomită pentru tratament foliar, suport pentru condiționarea diferitelor microorganisme, material cu schimb de fază pentru termoizolații active.

5. Material multifuncțional pe bază de diatomită conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** pentru obținerea aditivilor de filtrare se folosește un material obținut prin granulara a 88,9 kg pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mari de 20 μ m, 4,3 kg coji de ouă măcinate la granulație de 20 μ m, pulverizată cu 45 litri suspensie care conține 10 kg de pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mici de 20 μ m în soluție 8% acid alginic și 2% alcool polivinilic.

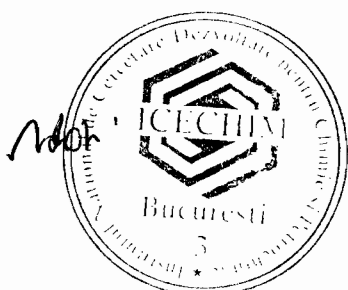
6. Material multifuncțional pe bază de diatomită conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** pentru obținerea fertilizanților NPK cu eliberare controlată pentru tratamentul solului se folosește un material obținut prin granulara a 84,25 kg pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mari de 20 μ m, 10,8 kg coji de ouă măcinate la granulație de 20 μ m, omogenizat împreună cu un fertilizant NPK, ca de ex. NPK N:P₂O₅:K₂O de tip 1:1:1, obținut din 30,64 kg uree, 38,43 kg monoamoniu fosfat și 39,24 kg de sulfat de potasiu, înainte de pulverizarea a 45 litri suspensie care conține 10 kg de pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mici de 20 μ m, în soluție 8% acid alginic și 2% alcool polivinilic.

7. Material multifuncțional pe bază de diatomită conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** pentru obținerea fertilizanților NPK cu microelemente incluși în film de particule pe bază de diatomită pentru tratament foliar se folosește un material obținut prin granulara a 91,5 kg pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mari de 20 μ m, 4,3 kg coji de ouă măcinate la granulație de 20 μ m, omogenizat împreună cu un fertilizant NPK cu microelemente, ca de ex. NPK N:P₂O₅:K₂O de tip 1:5:1, obținut din 20,5 kg monoamoniu fosfat, 3,25 kg de azotat de potasiu, înainte de pulverizarea a 40 litri suspensie care conține 5 kg de pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mici de 20 μ m, în soluție 8% acid alginic și 2% alcool polivinilic.

8. Material multifuncțional pe bază de diatomită conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** pentru obținerea materialului suport pentru condiționarea diferitelor microorganisme se folosește un material obținut prin granulara a 88,2 kg pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mari de 20 μ m, 7,8 kg coji de ouă măcinate la granulație de 20 μ m, omogenizate înainte de pulverizarea a 40 litri suspensie care conține 5 kg de pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mici de 20 μ m, în soluție 8% acid alginic și 2% alcool



9. Material multifuncțional pe bază de diatomită conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** pentru obținerea materialului cu schimb de fază pentru termoizolații active, se folosește un material obținut prin granulara a 91,5 kg pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mari de 20 μm , 4,3 kg coji de ouă măcinate la granulație de 20 μm , care se impregnează cu 8,2 kg de ulei de ricin epoxidat și 1,4 kg de oleat de calciu, înainte de pulverizarea a 40 litri suspensie care conține 5 kg de pulbere de diatomită cu dimensiuni mai mici de 20 μm , în soluție 8% acid alginic și 2% alcool polivinilic.



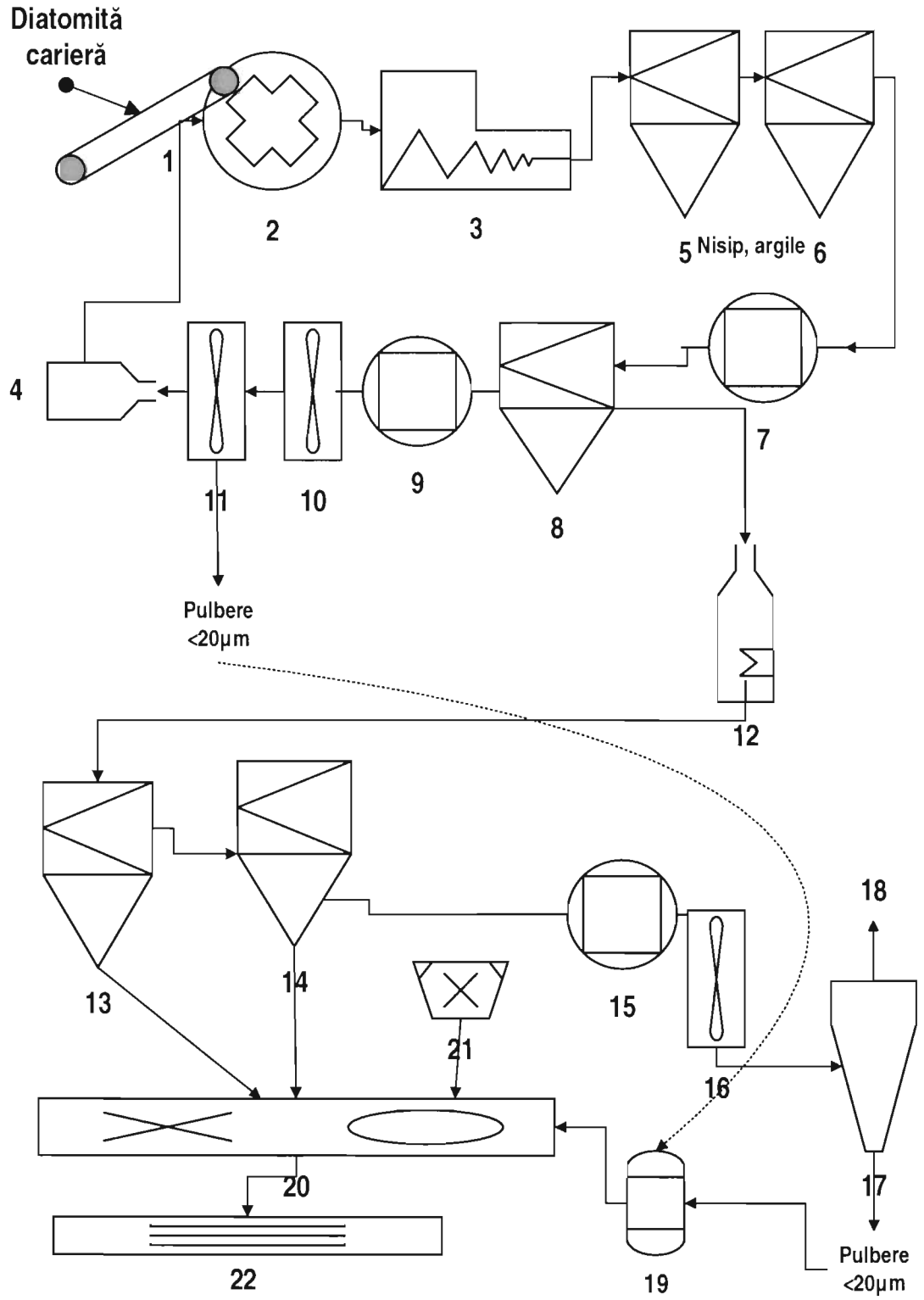


Figura 1

