



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2023 00687**

(22) Data de depozit: **15/11/2023**

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

(71) Solicitant:
• **CARBON CRUSHER, BD.AVIATORILOR,
NR.47, ET.1, AP.7, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **SAVU ADRIAN, BD. AVIATORILOR,
NR.47, ET.1, AP.7, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **OANCEA FLORIN, STR.PAȘCANI NR.5,
BL.D7, SC.E, ET.2, AP.45, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **COMPOZIȚIE CARE SECHESTREAZĂ BIOXIDUL
DE CARBON DESTINATĂ UTILIZĂRII CA AGENT DE
LEGARE ȘI STABILIZARE A AGREGATELOR DIN FUNDAȚIA
DRUMURILOR**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție pe bază de ingrediente organice și minerale, destinată utilizării ca agent de legare și stabilizare a agregatelor din fundația drumurilor de pământ, pietruite sau asfaltate, care sechestrează durabil bioxidul de carbon. Compoziția conform invenției este constituită din următoarele componente exprimate în procente în greutate: 20...30%

lignosulfonat de sodiu, de amoniu sau de calciu, 5...10% dolomită și restul până la 50...55% aditivi de legare compuși din 10...20% zgură de furnal și eventual 5...10% coji de ouă parțial decarbonatate sau 10...25% olivină și 45...50% apă.

Revendicări: 4

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, 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).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2023 00687
Data depozit15-11-2023.....

RO 138024 A0

14

COMPOZIȚIE CARE SECHESTREAZĂ BIOXIDUL DE CARBON DESTINATĂ UTILIZĂRII CA AGENT DE LEGARE ȘI STABILIZARE A AGREGATELOR DIN FUNDAȚIA DRUMURILOR

Prezenta invenție se referă la o compoziție pe bază de ingrediente organice și minerale, destinată utilizării ca agent de legare și stabilizare a agregatelor din fundația drumurilor de pământ, pietruite sau asfaltate, care sechestrează durabil bioxidul de carbon.

Sunt cunoscute compoziții pe bază de ingrediente organice și minerale destinate utilizării ca agent de legare al agregatelor din fundația drumurilor. Brevetul US5024702 A descrie un agent de stabilizare a agregatelor din fundația drumurilor, format prin amestecarea emulsiei asfaltice, lignosulfonatului și apei. Raportul volumic dintre lignosulfonat și emulsie asfaltică este în intervalul de la 10:90 la 90:10, iar lignosulfonatul este selectat din grupul constând din: (a) lignosulfonat de calciu; (b) lignosulfonat de sodiu; (c) lignosulfonat de amoniu.

Brevetul US7758280 B2 protejează o compoziție alcătuită din cenușă de cărbune și o emulsie pe bază de rășină de petrol și un procedeu de aplicare a acesteia pentru stabilizarea și legarea agregatelor care constituie fundația drumului. Emulsia conține rășină de petrol, lignosulfonat în proporție de 15 până la 45 procente în greutate și un surfactant de tip alchilfenol în proporție de 6 până la 8 procente în greutate. Lignosulfonatul conține cel puțin lignosulfonat de amoniu, de calciu sau de sodiu. Procedeu de aplicare implică utilizarea unui volum de emulsie variind de la 2,26 la 6,79 litri pe metru pătrat (0,5 la 2,5 galoane per yard pătrat), în funcție de tipul de agregate și de tipul de cenușă de cărbune folosit.

Cererea de brevet WO0049229 A1 se referă la un procedeu de realizare a fundației pentru drumuri, care include aplicarea unei compoziții care include agent de legare pe bază de lignină sau lignosulfonat, un aditiv de legare selectat din ciment, var, cenușă, sulfat de calciu sau zgură și, eventual, apă, și amestecarea suspensiei astfel rezultate cu solul de la baza drumului, și eventual și un material de umplură. Proporțiile de amestecare variază între: 0,1% în greutate - 15% în greutate agent de legare, lignină și/sau lignosulfonat; 0,1% în greutate - 15% în greutate aditiv de legare, ciment, var, cenușă de cărbune, sulfat de calciu și zgură, 0-25% apă, 0-15% agent de umplură și 70% în greutate - 99,8% în greutate sol de la baza drumului.

Brevetul RO 99295 B1 prezintă un procedeu de realizare a straturilor rutiere din agregate naturale stabilizate, care este alcătuit din următoarele etape: scarificarea

acoperirii existente pe o grosime de 12 cm, prin treceri succesive cu autogrederul, apoi stropirea balastului cu o compoziție de legare și stabilizare constituită din 2,5% în greutate lignosulfonat de amoniu, soluție de 50% și 0,4% în greutate bicromat de potasiu sau sodiu, raportate la masa agregatelor naturale uscate. Amestecul rezultat prin stropirea agregatelor naturale cu soluțiile de lignosulfonat și bicromat se compactează prin treceri succesive ale compactorului cu rulouri netede, și în final, se protejează stratul de fundație prin stropire cu o emulsie cationică.

Brevetul US4129449 A revendică o compoziție pentru întărirea straturilor de sol de la baza drumurilor, care este alcătuită din 96,5% ciment Portland, 0,2 până la 0,8% în greutate lignosulfonat cu o masă moleculară de 400 până la 700.000 daltoni, 0,4 până la 0,5% în greutate tripolifosfat de sodiu, 0,2 până la 0,3% în greutate stearat de calciu, 1,5 până la 2,0% în greutate clorură de calciu și 0,5 până la 1,0% în greutate zgură cu un conținut ridicat de silice.

Nici una din soluțiile tehnice cunoscute până în prezent nu revendică sechestrarea bioxidului de carbon în procesul de legare și stabilizare a fundației drumurilor. De asemenea, compozițiile cunoscute nu includ componente cu rol de limitare a circulației elementelor potențial toxice, existente în structura solului folosit pentru realizarea fundației sau prezente în componentele adăugate ca aditivi de legare, ca de ex. în cenușă de cărbune sau zgură de la producerea fontei sau a oțelului.

Structura de bază a drumurilor are un conținut semnificativ de elemente potențial toxice, inclusiv elemente cu mobilitate ridicată, ca de ex. cadmiu sau zinc (Roy, Gupta et al. 2022). Cenușa de cărbune are un conținut semnificativ de elemente potențial toxice, ca de exemplu arsen sau plumb (Jambhulkar, Shaikh and Kumar 2018, Zierold and Odoh 2020). Zgura de la producerea fontei sau a oțelului are constant un conținut peste limitele admise de arsen, crom hexavalent și mangan, și uneori de cobalt și plumb (Piatak, Parsons and Seal 2015).

Compozițiile descrise de brevetul US7758280 B2, brevetul US4129449 A, cererea de brevet WO0049229 A1 cresc riscul elementelor potențial toxice provenite din solul din fundația drumului datorită conținutului lor de cenușă de cărbune și/sau zgură. Compoziția din brevetul RO 99295 B1 are un risc ridicat de contaminare a mediului cu ionii de crom hexavalent.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este de a realiza o compoziție destinată utilizării ca agent de legare și stabilizare a agregatelor din fundația drumurilor de pământ, pietruite sau asfaltate, care sechestrează bioxidul de carbon și limitează circulația elementelor potențial toxice.

Este un al obiect al acestei invenții de a furniza o soluție tehnică de limitare a circulației elementelor potențial toxice, existente în structura de bază a drumurilor sau care provin din agregatele și/sau componentele de legare adăugate.

Compoziția conform invenției este alcătuită din 20 până la 30% în greutate lignosulfonat de sodiu, de amoniu sau de calciu, care are o masă moleculară cuprinsă între 2,5 și 125 kDa, 5% până la 10% în greutate diatomită, restul până la 50-55% în greutate aditiv de legare, zgură de furnal, 10 până la 20% în greutate, și, eventual, coji de ouă parțial decarbonatate, 5 până la 10% în greutate sau 10 până la 25% în greutate olivină și 45-50% în greutate apă.

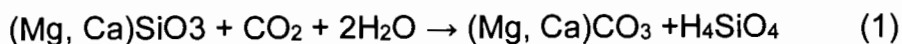
Diatomita folosită în această compoziție este diatomita este formată din frustule ale diatomeelor de apă dulce din genurile *Aulacoseira* și *Actinocyclus*, cu o suprafață specifică BET (Brunauer, Emmett, Teller) de cel puțin 25 m² per gram.

Cojile de ouă parțial decarbonatate provin din instalațiile de fixarea a CO₂, au dimensiuni cuprinse între 1 și 2 mm, și au un conținut de cel puțin 18 grame CaO la 100 grame de coji de ouă, localizat sub suprafața de carbonat de calciu reformatat.

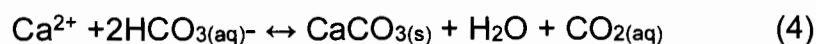
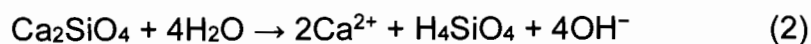
Zgura de furnal folosită are dimensiuni cuprinse între 1 și 3 mm și un conținut de oxid de calciu de cel puțin 40% în greutate.

Autorii prezentei invenții au descoperit că lignosulfonatul acționează sinergic împreună cu diatomita în favorizarea reacțiilor de sechestrare a bioxidului de carbon prin dezagregarea silicaților, cu formare de carbonați și eliberare de acid silicic. Această reacție de sechestrare a bioxidului de carbon este o sechestrare pe termen lung. Materialele folosite în prezent la construcția fundației drumurilor sunt materiale cu o amprentă ridicată (de bioxid) de carbon, cum este de exemplu cimentul (Cagiao, Gómez et al. 2011). Pentru construcția drumurilor, cerințele societale actuale, legate de reducerea contribuției antropice la schimbările climatice, implică utilizarea unor materiale cu o amprentă de carbon redusă sau cu o amprentă de carbon negativă (Attahiru, Aziz et al. 2019, Karlsson, Rootzén and Johnsson 2020). Extinderea procedurilor publice de achiziție sustenabile ("verzi", care analizează ciclul de viață al materialelor și amprenta de carbon a acestora (Sönnichsen and Clement 2020), va crește semnificativ cererea pentru astfel de compoziții pentru construcția drumurilor, cu o amprentă de carbon negativă (Dams, Maskell et al. 2023).

În general silicați metalelor alcalino-pământoase, cum ar fi wolastonitul (CaSiO₃), serpentinitul (Mg₃Si₂O₅(OH)₄) și olivina (Mg)₂SiO₄) au o capacitate ridicată de sechestrare a bioxidului de carbon datorită reacției de carbonatare, care poate fi formulată generic ca:



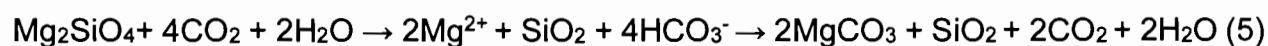
Mineralele de zgura de furnal, cum ar fi de exemplu Iarnitul (Ca_2SiO_4), se dezagregă în apă, eliberând ionii de Ca^{2+} în soluție [reacția (2)]. Bioxidul de carbon reacționează cu apa pentru a produce bicarbonat [reacția (3)] care reacționează cu ionii de calciu dizolvat pentru a precipita carbonat de calciu, sub formă de calcit [reacția (4)] (Pullin, Bray et al. 2019).



Lignosulfonatul facilitează solubilizarea bioxidului de carbon în apă, datorită reducerii tensiunii superficiale a apei, ca urmare a efectului său de surfactant. Reducerea tensiunii superficiale a apei favorizează solubilizarea bioxidului de carbon în apă/soluții apoase (Jeon and Lee 2021). Caracteristicile de surfactant ale lignosulfonatului sunt cunoscute (Ruwoldt 2020), dar aplicațiile sale ca surfactant și dispersant nu includ facilitarea solubilizării bioxidului de carbon în apă sau soluții apoase (Xu and Ferdosian 2017, Wang, Li et al. 2023). Solubilizarea bioxidului de carbon datorită reducerii tensiunii superficiale favorizează reacția de formare a bicarbonatului [reacția (2)], pentru că reduce energia de solvatare a bioxidului de carbon (Nguyen, Matus et al. 2008).

Diatomita favorizează formarea acidului carbonic datorită capacității sale de a transporta apa prin capilaritate (Asamoto, Koyama et al. 2023) și de a concentra CO_2 (Pornaroonthama, Thouchprasitchai and Pongstabodee 2015). Aceste caracteristici ale diatomitei sunt cunoscute, fiind utilizate de exemplu pentru realizarea de produse destinate protecției și biostimulării plantelor (Constantinescu-Aruxandei, Lupu and Oancea 2020), dar nu au fost utilizate pentru a favoriza reacțiile de dezagregare ale silicaților.

De asemenea, diatomita are și o acțiune de fixare și limitare a circulației elementelor potențial toxice, inclusiv a nichelului, ceea ce permite utilizarea ca aditivi de legare inclusiv a olivinei. Olivina, silicat de magneziu, are capacitate semnificativă de fixare a bioxidului de carbon (Olsson, Bovet et al. 2012).



Reacția necesită însă o prezență constantă a apei și a bioxidului de carbon, pe care combinația de lignosulfonat și diatomită le menține *in-situ*, datorită caracteristicilor deja menționate – suprafață specifică ridicată, facilitarea solubilizării CO_2 . Dar olivina prezintă și o risc ecotoxicologic major datorită conținutului ridicat de nichel (Vink and

Knops 2023). Diatomita, datorită structurii sale nanoporoase și a suprafeței sale specifice cu activitate ridicată, are o capacitate semnificativă de fixare a ionilor elementelor potențial toxice. Această capacitate a fost folosită pentru a reduce nivelul de contaminare cu elemente potențial toxice al apelor epurate (Zhao, Tian et al. 2019, Sriram, Kigga et al. 2020), dar nu a fost folosită pentru a limita circulația ionilor elementelor potențial toxice din compozițiile de stabilizare și legare a agregatelor din fundația drumurilor.

În afara avantajelor descrise mai sus invenția mai prezintă și următoarele avantaje:

- Compoziția formează suspensii cu stabilitatea ridicată datorită efectului de surfactant al lignosulfonatului de sodiu;
- Suspensia rezultată prin omogenizare se poate aplica prin stropire, datorită efectului tixotrop exercitat de soluția de lignosulfonat în combinație cu diatomita;
- Cojile de ouă parțial decarbonatate au un efect de auto-reparare a micro-fisurilor induse de ciclurile îngheț-dezgheț, datorită eliberării de oxid de calciu activ prin ruperea straturilor de carbonat de calciu reformatat;
- Utilizarea sa valorifică produse secundare din industria metalurgică (zgura) și bioeconomie – coji de ouă, lignosulfonat.

In continuare se prezintă exemple de realizare care ilustrează invenția fără a o limita.

Exemplul 1. Se obține o soluție de 50% lignosulfonat de sodiu cu masa moleculară mai mare de 2,5 kDa, prin separare și concentrare prin ultrafiltrare, din leșia epuizată rezultată de la extragerea semicelulozei prin utilizarea sulfitei de sodiu neutralizat prin adăugare de carbonat de sodiu (Neutral sulphite semi-chemical pulping, NSSC), prin procedee cunoscute (Koval', Moreva and Chernoberezhskii 2016). 100 grame din această soluție, care conțin 50 grame de lignosulfonat de sodiu, se aduc într-un pahar Berzelius de 0,5 litri. Se adaugă 10 grame diatomită, și 40 grame zgură de furnal. Se omogenizează cu un mixer de laborator (Ultraturax T25, IKA, Staufen, Germania). Se completează la 200 grame cu apă.

Diatomita folosită în această compoziție este diatomita este formată din frustulele ale diatomeelor de apă dulce din genurile *Aulacoseira* și *Actinocyclus*, cu o suprafață specifică BET (Brunauer, Emmett, Teller) de cel puțin 25 m² per gram. Prezența frustulelor specifice se verifică prin microscopie electronică de baleiaj (TM4000, Hitachi, Tokyo; Japonia). Suprafața specifică se determină cu ajutorul unui echipament NOVA 2200e Quantachrome (Anton Parr, Graz, Austria).

Zgura de furnal folosită are dimensiuni cuprinse între 1 și 3 mm și un conținut de oxid de calciu de cel puțin 40% în greutate.

A fost testată capacitatea compoziției realizate conform acestui exemplu de a realiza stabilizarea și legarea unui amestec de sol argilos și agregate silicioase (balast).

Caracteristicile solului argilos din orizontul B, orizont de acumulare a argilei, sunt prezentate în tabelul 1, iar caracteristicile agregatelor silicioase (balast, amestec natural de nisip și pietriș) sunt descrise în tabelul 2.

Tabelul 1. Caracteristicile solului argilos din orizontul B utilizat pentru experimentări

| Caracteristici | Valori |
|------------------------------|--------------|
| Culoare | Brun deschis |
| Densitate aparentă | 2,57 |
| Limita de lichid (%) | 45,23 |
| Limita de plastic (%) | 22,35 |
| Indicele de plasticitate (%) | 22,74 |
| Limita de contracție (%) | 12,8 |
| pH | 7,5 |

Tabelul 2. Caracteristicile agregatelor silicioase utilizate pentru experimentări

| Caracteristici | Valori |
|---------------------|------------|
| Culoare | Gri închis |
| Densitate aparentă | 2,72 |
| Fracțiune pietriș | 38 |
| Fracțiune nisip (%) | 62 |
| Nisip grosier (%) | 21 |
| Nisip mediu (%) | 24 |
| Nisip fin (%) | 17 |

Solul argilos și agregatele silicioase au fost amestecate în proporție de 50%-50% și s-au efectuat determinări conform SR EN ISO 17892-12 Investigații și încercări geotehnice, Încercări de laborator ale solului, Partea 12: Determinarea limitelor de lichiditate și plasticitate și ASTM D4318-17e1, Metode standard de testare pentru limita lichidului, limita plastică și indicele de plasticitate al solurilor

Rezultatele, prezentate în tabelul 3, demonstrează caracteristici de stabilizare și de legare ale solului argilos și agregatelor silicioase similare pentru lignosulfonat de sodiu și pentru compoziția realizată conform exemplu 1. Stabilizarea solului argilos, demonstrată de reducerea indicelui de plasticitate și de creșterea limitei de contracție, este determinată de formarea unor agregate stabile, cu o afinitate redusă pentru apă.

Adsorbția lignosulfonatului la particulele din amestecul de sol - agregate este principalul mecanism implicat în stabilizarea agregatelor din fundația drumurilor (Alazigha, Indraratna et al. 2018). Adăugarea de diatomită și zgură nu afectează capacitatea lignosulfonatului de a stabiliza și lega agregatele.

Tabelul 3. Limitele Atterberg pentru amestecul de agregate, amestecul de agregate stabilizat cu lignosulfonat și stabilizat prin utilizarea compoziției realizate conform Ex.1.

| Proba | Limita de lichid (LL) (%) | Limita de plastic (PL) (%) | Indicele de plasticitate (PI) (%) | Limita de contracție |
|--|---------------------------|----------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| Amestec sol argilos – agregate silicioase | 35,79 | 18,15 | 22.85 | 14,2 |
| Stabilizat cu 1% Lignosulfonat | 25,64 | 14,11 | 12,5 | 24,5 |
| Stabilizat cu 2% compoziție conform exemplul 1 | 22,63 | 12,82 | 12,1 | 25,4 |

A fost testată capacitatea compoziției rezultate conform Exemplului 1 de a determina fixarea și sechestrarea durabilă a bioxidului de carbon sub formă de carbonați. Testele de carbonatare accelerată au fost efectuate în interiorul unui reactor de laborator Parr 4848, (Parr Instrument, Moline, IL, USA), conectat la o sursă bioxid de carbon sub presiune. Reactorul avea inclusă o manta de termostatare și o unitate de monitorizare și înregistrare. Camera reactorului are o capacitate de 1 L și poate rezista la o presiune maximă a gazului de până la 30 MPa. Conducta de admisie a gazului a fost conectată la un butelia de CO₂ de înaltă presiune printr-o pompă seringă de înaltă precizie (500D, Teledyne Isco, St. Lincoln, NE, USA) cu o precizie de 0,5%. Reactorul utilizat include și o pipetă de gaz pentru recuperarea gazului din camera de reacție.

Au fost realizate trei variante experimentale: Martor – amestec de sol argilos – agregate; V1 – 99 grame amestec agregate - 1 gram de lignosulfonat de sodiu, ca soluție 50%; V2 - 98 grame amestec agregate - 2 grame de compoziție conform Exemplului 1, suspensie omogenizată, cu 50% substanță uscată. Fiecare variantă experimentală a fost repetată de 3 ori.

Pentru fiecare test, s-au utilizat 98-100 g de amestec sol argilos – agregate (uscate în cuptor la 105°C până la o greutate constantă), 1 gram de lignosulfonat de sodiu, ca

soluție 50% și 2 grame de compoziție conform Exemplului 1, suspensie omogenizată, cu 50% substanță uscată. Peste probele uscate au fost adăugați 296 - 300 ml apă distilată.

Amestecul umectat de agregate, cu sau fără agenți de legare, conform variantelor experimentale. Amestecul a fost apoi plasat în interiorul reactorului și termostatat la 20°C. A fost introdus bioxid de carbon pentru a atinge o presiune inițială a CO₂ de 3 MPa. Reacția a fost monitorizată timp de 50 de ore, iar scăderea presiunii CO₂ din interior a fost înregistrată în timp. Din variația de presiune s-a determinat cantitatea de CO₂ care a reacționat cu amestecul umectat de agregate, cu sau fără agenți de legare, conform variantelor experimentale. După cele 50 de ore s-a determinat în soluția supernatantă conținutul de cadmiu și conținutul de nichel, SR EN 16171:2017, Determinarea elementelor prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS). Rezultatele experimentului sunt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4. Cantitatea de bioxid de carbon sechestrată, conținutul în cadmiu și conținutul în nichel solubilizate în variantele experimentale testate.

| Varianta experimentală | Cantitate de bioxid de carbon sechestrată (g/kg de amestec) | Conținut cadmiu în soluție (μg/l) | Conținut de nichel în soluție (mμ/l) |
|---|---|-----------------------------------|--------------------------------------|
| Martor, sol argilos + agregate | 0,11±0,07b | 7,2±0,8a | 847±64 |
| V1 – 99 grame amestec agregate - 1 gram de lignosulfonat de sodiu | 0,21± 0,05b | 8,3±0,7a | 958±82 |
| V2 - 98 grame amestec agregate - 2 grame de compoziție Exemplu 1 | 0,35±0,06a | 4,1±0,6b | 463±37 |

Lignosulfonatul amplifică reacția de carbonatare naturală, care are loc în agregatele silicioase în conformitate cu reacția (1). Compoziția folosită, de lignosulfonat, zgură și diatomită, determină o ușoară creștere a cantității de bioxid de carbon fixat. Agregatele care sunt tratate cu compoziția realizată conform Exemplu 1 fixează o cantitate semnificativ crescută de bioxid de carbon, cu peste 70% mai mult decât în cazul în care se folosește numai lignosulfonat de sodiu. Solubilizarea elementelor potențial toxice analizate, cadmiu și nichel, este semnificativ limitată în cazul compoziției realizate conform exemplu 1.

Exemplul 2. Se lucrează la fel ca în Exemplul 1, cu diferența că se folosește lignosulfonat de calciu. Agregatele care sunt tratate cu compoziția realizată conform Exemplu 2 fixează o cantitate de bioxid de carbon crescută cu 42% comparativ cu varianta tratată numai cu lignosulfonat de calciu. Solubilizarea elementelor potențial toxice analizate, cadmiu și nichel, este semnificativ limitată în cazul compoziției realizate conform exemplu 2, cadmiul menținându-se sub 5 µg/l, iar nichelul fiind sub 500 µg/l.

Exemplul 3. Se lucrează la fel ca în Exemplul 1, cu diferența că se folosește lignosulfonat de amoniu. Agregatele care sunt tratate cu compoziția realizată conform Exemplu 3 fixează o cantitate de bioxid de carbon crescută cu 63% comparativ cu varianta tratată numai cu lignosulfonat de amoniu. Solubilizarea elementelor potențial toxice analizate, cadmiu și nichel, este semnificativ limitată în cazul compoziției realizate conform exemplu 3, cadmiul menținându-se sub 5 µg/l, iar nichelul fiind sub 500 µg/l.

Exemplu 4. Se lucrează ca în Exemplu 1, cu diferența că se folosesc 120 grame de soluție de lignosulfonat de sodiu, care are o masă moleculară cuprinsă între 2,5 și 125 kDa, 10 grame de diatomită, 20 grame de zgură de furnal și 10 grame de coji de ouă.

Cojile de ouă parțial decarbonatate provin din instalațiile de fixarea a CO₂, au dimensiuni cuprinse între 1 și 2 mm, și au un conținut de cel puțin 18 grame CaO la 100 grame de coji de ouă, localizat sub suprafața de carbonat de calciu reformatat.

Compoziția realizată fixează o cantitate de bioxid de carbon crescută cu 45% comparativ cu varianta tratată numai cu lignosulfonat de sodiu. Solubilizarea elementelor potențial toxice analizate, cadmiu și nichel, este semnificativ limitată în cazul compoziției realizate conform exemplu 4, cadmiul menținându-se sub 5 µg/l, iar nichelul fiind sub 500 µg/l.

Exemplul 5. Se lucrează ca în Exemplu 1, cu diferența că la 100 grame de soluție lignosulfonat de sodiu 50% și 10 grame de diatomită, se folosesc 20 grame de zgură de furnal și 10 grame de coji de ouă. Compoziția realizată fixează o cantitate de bioxid de carbon crescută cu 52% comparativ cu varianta tratată numai cu lignosulfonat de sodiu. Solubilizarea elementelor potențial toxice analizate, cadmiu și nichel, este semnificativ limitată în cazul compoziției realizate conform exemplu 4, cadmiul menținându-se sub 5 µg/l, iar nichelul fiind sub 500 µg/l.

Exemplul 6. Se lucrează ca în Exemplu 1, cu diferența că la 50 grame de lignosulfonat de sodiu se folosesc 20 grame de diatomită și 30 grame zgură de furnal. Compoziția realizată fixează o cantitate de bioxid de carbon crescută cu 45% comparativ cu varianta tratată numai cu lignosulfonat de sodiu. Solubilizarea elementelor potențial



toxice analizate, cadmiu și nichel, este semnificativ limitată în cazul compoziției realizate conform exemplu 4, cadmiul menținându-se sub 4 $\mu\text{g/l}$, iar nichelul fiind sub 450 $\mu\text{g/l}$.

Exemplul 7. Se lucrează ca în Exemplu 1, cu diferența că se adaugă la 100 grame soluție de lignosulfonat de sodiu 50% și 10 grame de diatomită, 40 grame olivină. Compoziția realizată fixează o cantitate de bioxid de carbon crescută cu peste 90% comparativ cu varianta tratată numai cu lignosulfonat de sodiu. Solubilizarea elementelor potențial toxice analizate, cadmiu și nichel, este semnificativ limitată în cazul compoziției realizate conform exemplu 4, cadmiul menținându-se sub 5 $\mu\text{g/l}$, iar nichelul fiind sub 500 $\mu\text{g/l}$.

Exemplul 8. Se lucrează ca în Exemplu 1, cu diferența că se adaugă la 80 grame soluție de lignosulfonat de sodiu 50% și 20 grame de diatomită, 50 grame olivină. Compoziția realizată fixează o cantitate de bioxid de carbon cel puțin dublă comparativ cu varianta tratată numai cu lignosulfonat de sodiu. Solubilizarea elementelor potențial toxice analizate, cadmiu și nichel, este semnificativ limitată în cazul compoziției realizate conform exemplu 4, cadmiul menținându-se sub 5 $\mu\text{g/l}$, iar nichelul fiind sub 500 $\mu\text{g/l}$.

Fișă bibliografică

- Alazigha, D. P., B. Indraratna, J. S. Vinod and A. Heitor (2018). "Mechanisms of stabilization of expansive soil with lignosulfonate admixture." Transportation Geotechnics **14**: 81–92.
- Asamoto, S., R. Koyama, K. Matsui and K. Takahashi (2023). "Water absorption characteristics in autoclaved aerated concrete, diatomite, and calcium silicate board." ce/papers **6**(2): 278-283.
- Attahiru, Y. B., M. M. A. Aziz, K. A. Kassim, S. Shahid, W. A. W. A. Bakar, T. F. NSashruddin, F. A. Rahman and M. I. Ahamed (2019). "A review on green economy and development of green roads and highways using carbon neutral materials." Renewable and sustainable energy reviews **101**: 600-613.
- Cagiao, J., B. Gómez, J. L. Doménech, S. G. Mainar and H. G. Lanza (2011). "Calculation of the corporate carbon footprint of the cement industry by the application of MC3 methodology." Ecological indicators **11**(6): 1526-1540.
- Constantinescu-Aruxandei, D., C. Lupu and F. Oancea (2020). "Siliceous natural nanomaterials as biorationals—plant protectants and plant health strengtheners." Agronomy **10**(11): 1791.
- Dams, B., D. Maskell, A. Shea, S. Allen, V. Cascione and P. Walker (2023). "Upscaling bio-based construction: challenges and opportunities." Building Research & Information **51**(7): 764-782.
- Jambhulkar, H. P., S. M. S. Shaikh and M. S. Kumar (2018). "Fly ash toxicity, emerging issues and possible implications for its exploitation in agriculture; Indian scenario: A review." Chemosphere **213**: 333-344.
- Jeon, P. R. and C.-H. Lee (2021). "Artificial neural network modelling for solubility of carbon dioxide in various aqueous solutions from pure water to brine." Journal of CO2 Utilization **47**: 101500.
- Karlsson, I., J. Rootzén and F. Johnsson (2020). "Reaching net-zero carbon emissions in construction supply chains – Analysis of a Swedish road construction project." Renewable and Sustainable Energy Reviews **120**: 109651.
- Koval', O. N., Y. L. Moreva and Y. M. Chernoberezhskii (2016). "A study of the mechanism for ultrafiltration isolation of sodium lignosulfonate from aqueous solutions with track membranes." Colloid Journal **78**(2): 273-276.
- Nguyen, M. T., M. H. Matus, V. E. Jackson, V. T. Ngan, J. R. Rustad and D. A. Dixon (2008). "Mechanism of the Hydration of Carbon Dioxide: Direct Participation of H_2O versus Microsolvation." Journal of Physical Chemistry A **112**(41): 10386-10398.
- Olsson, J., N. Bovet, E. Makovicky, K. Bechgaard, Z. Balogh and S. Stipp (2012). "Olivine reactivity with CO2 and H2O on a microscale: Implications for carbon sequestration." Geochimica et Cosmochimica Acta **77**: 86-97.
- Piatak, N. M., M. B. Parsons and R. R. Seal (2015). "Characteristics and environmental aspects of slag: A review." Applied Geochemistry **57**: 236-266.
- Pornaroonthama, P., N. Thouchprasitchai and S. Pongstabodee (2015). "CO2 adsorption on diatomaceous earth modified with cetyltrimethylammonium bromide and functionalized with tetraethylenepentamine: Optimization and kinetics." Journal of Environmental Management **157**: 194-204.
- Pullin, H., A. W. Bray, I. T. Burke, D. D. Muir, D. J. Sapsford, W. M. Mayes and P. Renforth (2019). "Atmospheric carbon capture performance of legacy iron and steel waste." Environmental science & technology **53**(16): 9502-9511.
- Roy, S., S. K. Gupta, J. Prakash, G. Habib and P. Kumar (2022). "A global perspective of the current state of heavy metal contamination in road dust." Environmental Science and Pollution Research **29**(22): 33230-33251.
- Ruwoldt, J. (2020). "A critical review of the physicochemical properties of lignosulfonates: Chemical structure and behavior in aqueous solution, at surfaces and interfaces." Surfaces **3**(4): 622-648.
- Sönnichsen, S. D. and J. Clement (2020). "Review of green and sustainable public procurement: Towards circular public procurement." Journal of cleaner production **245**: 118901.
- Sriram, G., M. Kigga, U. T. Uthappa, R. M. Rego, V. Thendral, T. Kumeria, H. Y. Jung and M. D. Kurkuri (2020). "Naturally available diatomite and their surface modification for the removal of hazardous dye and metal ions: A review." Advances in Colloid and Interface Science **282**.
- Vink, J. P. M. and P. Knops (2023). "Size-Fractionated Weathering of Olivine, Its CO2-Sequestration Rate, and Ecotoxicological Risk Assessment of Nickel Release." Minerals **13**(2): 235.
- Wang, T., H. Li, X. Diao, X. Lu, D. Ma and N. Ji (2023). "Lignin to dispersants, adsorbents, flocculants and adhesives: A critical review on industrial applications of lignin." Industrial Crops and Products **199**: 116715.

Xu, C. and F. Ferdosian (2017). Utilization of Lignosulfonate as Dispersants or Surfactants. Conversion of Lignin into Bio-Based Chemicals and Materials. C. Xu and F. Ferdosian. Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg: 81-90.

Zhao, Y., G. Tian, X. Duan, X. Liang, J. Meng and J. Liang (2019). "Environmental Applications of Diatomite Minerals in Removing Heavy Metals from Water." Industrial & Engineering Chemistry Research **58**(27): 11638-11652.

Zierold, K. M. and C. Odoh (2020). "A review on fly ash from coal-fired power plants: chemical composition, regulations, and health evidence." Reviews on Environmental Health **35**(4): 401-418.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Ferdosian" or similar, located in the bottom right corner of the page.

Revendicări

1. Compoziție conform invenției **caracterizată prin aceea că** este alcătuită din 20 până la 30% în greutate lignosulfonat de sodiu, de amoniu sau de calciu, care are o masă moleculară cuprinsă între 2,5 și 125 kDa, 5% până la 10% în greutate diatomită, restul până la 50-55% în greutate aditiv de legare, zgură de furnal, 10 până la 20% în greutate, și, eventual, coji de ouă parțial decarbonatate, 5 până la 10% în greutate sau 10 până la 25% în greutate olivină și 45-50% în greutate apă.
2. Compoziției conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** diatomita folosită în această compoziție este diatomita este formată din frustule ale diatomeelor de apă dulce din genurile *Aulacoseira* și *Actinocyclus*, cu o suprafață specifică BET (Brunauer, Emmett, Teller) de cel puțin 25 m² per gram.
3. Compoziției conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** sunt utilizate coji de ouă parțial decarbonatate, care provin din instalațiile de fixarea a CO₂ și au dimensiuni cuprinse între 1 și 2 mm, și un conținut de cel puțin 18 grame CaO la 100 grame de coji de ouă, localizat sub suprafața de carbonat de calciu reformatat.
4. Compoziției conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** zgura de furnal folosită are dimensiuni cuprinse între 1 și 3 mm și un conținut de oxid de calciu de cel puțin 40% în greutate.

