



CONFEDERAZIONE SVIZZERA
UFFICIO FEDERALE DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

Int. Cl.³: C 02 F 1/28
E 02 B 15/04

Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein
Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein



⑫ FASCICOLO DEL BREVETTO A5

⑪

630 324

⑪ Numero della domanda: 14730/76

⑫ Data di deposito: 23.11.1976

⑬ Priorità: 03.12.1975 IT 29959/75

⑭ Brevetto rilasciato il: 15.06.1982

⑮ Fascicolo del
brevetto pubblicato il: 15.06.1982

⑯ Titolare/Titolari:
Anic S.p.A., Palermo (IT)

⑰ Inventore/Inventori:
Walter Marconi, San Donato Milanese/Milano (IT)
Roberto Olivieri, Mentana/Roma (IT)
Ludwig Degen, Roma (IT)
Andrea Robertiello, Roma (IT)

⑱ Mandatario:
Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

⑤④ Procedimento per il disinquinamento di acque dolci e marine da idrocarburi.

⑤⑦ Il problema tecnico del disinquinamento di masse d'acqua da idrocarburi per via microbiologica viene risolto con migliori risultati integrando le composizioni nutrienti per i microorganismi con composti che contengono azoto a lento rilascio.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per il disinquinamento di acque dolci e marine da idrocarburi, specialmente da petrolio, utilizzante composizioni a base di sali poco solubili in acqua, resi lipofili e galleggianti attraverso un processo di paraffinazione, contenenti degli ureido-derivati delle aldeidi e degli fosfati con azoto e fosforo in forma assimilabile per i microorganismi acquatici capaci di metabolizzare idrocarburi, caratterizzato dal fatto che tali composizioni vengono usate integrate con composti lipofili e galleggianti di per sé o resi tali per paraffinazione, contenenti azoto a lento rilascio, assimilabili dai microorganismi.

2. Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che vengono usati con le composizioni anche dei disperdenti non-ionici.

3. Procedimento come da rivendicazione 1 o 2, caratterizzato dal fatto che vengono usati anche liofilizzati di microorganismi idrocarburo-ossidanti.

4. Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che gli ureido-derivati delle aldeidi usati che contengono un numero di atomi di carbonio inferiore a 4, vengono assorbiti su supporti inerti che sono poi resi galleggianti e lipofili per paraffinazione.

5. Procedimento come da rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che i supporti inerti vengono scelti fra granulato o polvere di sughero, segatura di legno, farina di tutoli di mais, pomice, riolite espansa, vermiculite.

6. Applicazione del procedimento secondo la rivendicazione 1 al disinquinamento di acque dolci e marine.

La presente invenzione riguarda un metodo per il disinquinamento di acque dolci e marine da idrocarburi, specialmente da petrolio, utilizzante composizioni a base di sali poco solubili in acqua, resi lipofili e galleggianti attraverso un processo di paraffinazione, contenenti azoto e fosforo in forma assimilabile per i microorganismi acquatici capaci di metabolizzare idrocarburi.

Nel brevetto svizzero 605 423 depositato l'1.4.1974 a nome della stessa richiedente è stata rivendicata la preparazione e l'uso di composizioni a base di sali poco solubili in acqua, resi lipofili e galleggianti attraverso un processo di paraffinazione, contenenti azoto e fosforo in forma assimilabile per i microorganismi acquatici capaci di metabolizzare idrocarburi.

Il procedimento per il disinquinamento di acque dolci e marine da idrocarburi, specialmente da petrolio, è caratterizzato nella rivendicazione 1 precedente.

Con il metodo come definito qui dalla rivendicazione 1 si possono ottenere rapporti P + N/olio più favorevoli per la biodegradazione. I composti più idonei per questo scopo appartengono alla classe chimica degli ureido-derivati delle aldeidi, che sono di facile preparazione, e per di più di per sé galleggianti e lipofili quando le aldeidi contengono un numero di atomi di carbonio ≥ 4 .

Un altro importante vantaggio del metodo definito dalla rivendicazione 1 è costituito dal fatto che l'impiego di materiali a bassa densità, in formulazioni contenenti nutrienti a lento rilascio, permette una notevole riduzione della quantità di paraffine. Queste ultime in tal caso fungono da collanti e da agenti lipofili, mentre la galleggibilità è assicurata dal materiale a bassa densità. Come materiali a bassa densità possono venire usati: granulato o polvere di sughero, segatura di legno, farina di tutoli di mais (comuni materiali di scarto), oppure silicati espansi come pomice, riolite espansa, vermiculite ecc. Per di più, nel caso dell'impiego di derivati ureidici di aldeidi superiori, questi stessi sostituiscono

le paraffine, nonché i materiali a bassa densità, in quanto per le loro caratteristiche fisiche permettono il rivestimento di fosfati poco solubili, come per esempio fosfato di magnesio e ammonio, fosfato di calcio ecc., ottenendo in questo modo un granulato galleggiante e lipofilo.

Le sostanze impiegabili per eseguire il metodo definito dalla rivendicazione 1 sono immagazzinabili per un tempo indefinito, non rientrano in categorie di prodotti tossici, sono facili da trasportare sul luogo di impiego e facili da spargere sulle superfici inquinate e consentono l'eliminazione in breve tempo di inquinamenti da idrocarburi e greggi petroliferi della superficie delle acque.

Un ulteriore vantaggio risiede nel fatto che le sostanze nutritive impiegate accelerano un processo naturale di biodegradazione degli inquinanti, senza disturbare equilibrio ecologico. Dopo l'impiego non rimangono residui, salvo che, nel caso di corpi porosi, si tratterà di minerali che esistono già nell'ambiente naturale.

Risultati ancor più pregevoli si conseguono con l'uso di disperdenti non-ionici. Questi ultimi esplicano un'azione sinergica con quella dei nutrienti permettendone una migliore distribuzione nella fase oleosa dei nutrienti stessi contenuti nelle formulazioni precedentemente descritte. Inoltre è stato osservato che, in alcune circostanze, si possono ottenere migliori risultati di biodegradazione aggiungendo liofilizzati di microorganismi idrocarburo-ossidanti alle formulazioni di cui sopra.

Quanto precedentemente detto e ulteriori caratteristiche operative saranno più chiaramente comprensibili dall'esame dei seguenti esempi di esecuzione, che hanno valore puramente illustrativo.

Esempio 1

A beute da 500 ml con collo a smeriglio, contenenti 200 ml di acqua di mare (prelevata vicino alla costa di Ostia-Roma) non sterilizzata e 100 mg di greggio «Basra», venivano aggiunti 5 mg di granulato di fosfato di magnesio o ammonio ($\text{Mg NH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) paraffinato (secondo il procedimento che fa parte del brevetto per invenzione industriale N° 981.945) e 12 mg di 1-ureido-1-idrossi-3-metil-butano.

Le beute venivano incubate a 25°C sotto agitazione rotatoria (100 giri al minuto con 5 cm di eccentricità). Al tempo 0 e ogni 5 giorni veniva determinato il residuo di greggio per estrazione con CCl_4 secondo il seguente metodo: alle beute venivano aggiunti 2,5 ml di HCl 0,5 N, 50 ml CCl_4 e 4-5 g di sferette di vetro del diametro di 0,5 mm circa. Le beute chiuse ermeticamente venivano agitate su shaker (ca. 500 giri/min) per 15 min. Una aliquota della fase organica, filtrata su solfato di sodio anidro, veniva analizzata secondo il metodo descritto in «Revue de l'Institut Français du Pétrole» 9, 419 (1966).

Una parte delle beute, con solo acqua marina e greggio, senza sali nutritivi, erano usate come controllo.

I risultati ottenuti sono illustrati nel grafico di fig. 1, dove in ordinate si riporta il greggio residuo espresso in %, ed in ascisse il tempo in giorni.

La linea 1 si riferisce al controllo mentre la curva 2 si riferisce allo stesso materiale trattato secondo il presente esempio 1.

Esempio 2

12,2 g di fosfato di magnesio e ammonio ($\text{Mg NH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 11,6 g di crotoniliden-diurea e 50 g di riolite espansa, venivano sospesi in 500 ml di una soluzione di 20 g di paraffina (p.f. 58-60°C) in n-pentano.

Il solvente veniva successivamente allontanato in un Rotavapor sotto vuoto.

Venivano preparate 2 serie di beute da 500 ml contenenti, come nell'esempio 1, 200 ml di acqua di mare e 100 mg di greggio «Basra». Alla prima serie di beute venivano aggiunti: 18 mg di granulato ottenuti come descritto sopra. La seconda serie serviva come controllo (acqua di mare e greggio). Le beute venivano incubate e la fase oleosa estratta come descritto nell'esempio 1.

I risultati sono riportati nel grafico di fig. 2, dove in ordinate si riporta il greggio residuo espresso in %, ed in ascisse il tempo in giorni.

La curva 1 si riverisce al controllo mentre la curva 2 si riferisce allo stesso materiale trattato secondo l'esempio 2.

Esempio 3

40 g di fosfato magnesio e ammonio ($Mg NH_4 PO_4 \cdot 6H_2O$) e 20 g di polvere di sughero venivano sospesi in 2 l di una soluzione contenente 2 g di paraffine (p.f. 58-60°C) in n-pentano. Il solvente veniva successivamente allontanato come descritto nell'esempio 2.

A 3 serie di beute da 500 ml contenenti come nell'esempio 1 200 ml di acqua di mare e 100 mg di greggio «Basra» venivano aggiunti: 1) 62 mg di granulato preparato come descritto sopra e 5 mg di emulgatore (2,2' idrossidietilolamide); 2) come al punto 1) ma senza emulgatore; 3) controllo (acqua di mare e greggio).

Le beute venivano incubate e la fase oleosa estratta come descritto nell'esempio 1.

I risultati sono riportati nel grafico di fig. 3, dove in ordinate si riporta il greggio residuo espresso in %, ed in ascisse il tempo in giorni.

Le curve 1, 2 e 3 si riferiscono rispettivamente ai trattamenti 1), 2) e 3) di cui sopra.

Esempio 4

40 g di fosfato di magnesio e ammonio e 120 g di 1-ureido-1-idrossi-3-fenilpropano venivano sospesi in 500 ml di una soluzione di 20 g di paraffina in n-pentano. Il solvente veniva allontanato come descritto in esempio 2.

Come in esempio 3 venivano preparate 3 serie di beute con acqua di mare e greggio. Alla prima serie venivano aggiunti 18 mg del granulato ottenuto come descritto prima, insieme con 5 mg di una miscela di alchilossi-poli(etilenossi)-etanoli.

Alla seconda serie venivano aggiunti 18 mg di granulato. La terza serie serviva come controllo (senza aggiunte). Le beute venivano incubate ed estratte come descritto prima ed i risultati sono riportati in grafico di fig. 4.

Le curve 1, 2 e 3 si riferiscono rispettivamente alla 1^a, 2^a e 3^a serie di trattamenti di cui sopra.

Esempio 5

Come in esempio 1 venivano preparate 4 serie di beute con acqua di mare e greggio. Alla prima e seconda serie venivano aggiunti 5 mg di granulato paraffinato di fosfato di magnesio e ammonio e 12 mg di 1-ureido-1-idrossi-3-metil-butano.

Le beute della prima serie venivano in più inoculate con 1 mg di un liofilizzato di batteri idrocarburoossidanti. La terza serie di beute senza nutrienti veniva inoculata con 1 mg di liofilizzato batterico e la quarta serie senza trattamento serviva da controllo.

I risultati ottenuti sono illustrati in grafico di fig. 5. Le curve 1, 2, 3 e 4 si riferiscono rispettivamente alla 1^a, 2^a, 3^a e 4^a serie di trattamenti di cui sopra.





