



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 01207**

(22) Data de depozit: **26.11.2010**

(41) Data publicării cererii:
30.07.2012 BOPI nr. 7/2012

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **IONIȚĂ ELENA, STR. DINU VINTILĂ
NR. 3, BL. 3, SC. 2, ET. 2, AP. 21,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CRISTU ZOIA, STR. BANUL MANTA
NR. 27, BL. 34, SC. 2, ET. 9, AP. 83,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MATEESCU MARIANA, STR. MEHADIA
NR. 18, BL. 21, SC. B, AP. 70, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DEACONU MARIAN, BD. UVERTURII
NR.6, BL.C 1 AP.46, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ATHANASIU ANCA ANGELA,
BD. CAROL I NR. 54, SC. A, AP. 6,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **ALIFANTI CONSTANTIN,
STR. ELEV ȘTEFĂNESCU ȘTEFAN NR. 51,
BL. 422, SC. A, AP. 40, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ȚOLESCU CIPRIAN, STR. GHIRLANDEI
NR. 5, BL. P39, SC. 4, AP. 58, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **OPROIU LOTI CORNELIA,
STR. MATEI VOIEVOD NR.135 BL.D18,
SC.A, ET.5, AP.18, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **RUSE MIRCEA, STR. CHIRISTIGIILOR
NR. 8, BL. P36A, SC.1, ET.7, AP. 26,
SECTOR 2, O.P.39, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **FARAON VICTOR ALEXANDRU,
STR.BAIA MARE NR.4, BL.5, SC.2, AP.53,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **FILIPESCU CĂTĂLIN, BD. IULIU MANIU
NR. 166, BL. 38, SC. 1, AP. 10, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **COJOCĂRU MARIANA,
BD. 1 DECEMBRIE 1918 NR. 2, BL. MY9,
SC. 1, AP. 30, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **IVAN MELANIA, STR. ION CÂMPINEANU
NR. 33, BL. 3, AP. 63, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) PROCEDEU DE DECONTAMINARE A APELOR REZIDUALE CU CONȚINUT DE COLORANȚI PROVENITE DIN INDUSTRIA TEXTILĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de decontaminare a apelor reziduale din industria textilă. Procedeu conform invenției constă din tratarea apelor reziduale cu 0,04...1% decontaminant selectat dintre compuși macrociclici, din clasa calixarenelor, sau macromoleculari, din clasa rășinilor stiren-divinilbenzenice, la temperatura ambiantă, timp de 12... 24 h, pentru

tratarea cu compuși macrociclici, sau 4...5 h, pentru compuși macromoleculari, urmată de filtrarea apei uzate purificate, care se elimină, și recuperarea produsului decontaminant, care este refolosit după regenerare.

Revendicări: 15

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).



33

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	2.510 01207
Data depozit	20.11.2010

Descrierea invenției

Pe plan mondial, atenția cercetării și industriei se îndreaptă spre managementul apelor industriale uzate. Acesta implică recircularea apelor în proces în proporție de peste 90 %, deversarea unor cantități cât mai reduse de ape cu conținut de metale și substanțe toxice sub limitele admise ecologic și tratarea apelor reziduale prin tehnologii ecologice care să nu producă alte forme de deseuri, fie ele și inerte chimic. Tehnologiile tradiționale utilizate pentru tratarea efluenților (precipitarea și o combinație a proceselor redox cu precipitare și coprecipitare) sunt procese considerate în prezent ca având limite ecologice. Aceste procedee clasice nu pot asigura recircularea avansată în proces a apelor tratate și eliminarea sub limitele admise ecologic a elementelor toxice continuate. De aceea, tehnologiile tradiționale necesită o înlocuire cu procedee de operare în condiții ecologice a instalațiilor industriale prin asigurarea unui circuit închis al surselor poluante (ioni metalici grei, toxici, substanțe organice, acizi etc.).

Utilizarea materialelor filtrante cu proprietăți de schimb ionic dar și a liganzilor de tipul compusilor macrociclici calixarenici cu proprietăți de nano-filtrare sunt tehnici avantajoase de eliminare a ionilor metalici, substanțelor solide, saruri, electroliti, coloranți din ape uzate specifice industriei textile.

În brevetul US5360551 este descris un procedeu de reducere a coloranților din apele reziduale. Invenția descrie un procedeu de îndepărtare a coloranților și de transformare a acestora în forme mai puțin cromofore. Dezavantajul este necesitatea ajustării pH-ului înainte de contactarea cu un agent decontaminant.

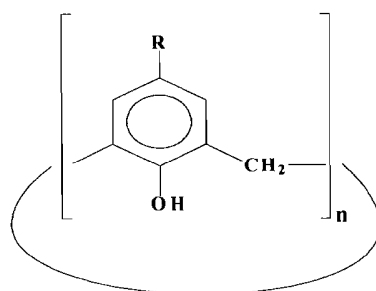
În brevetul US4668404 se prezintă niste metode și compoziții de reducere a coloranților organici din ape reziduale. Metodele presupun adăugarea în apele reziduale de pulbere de carbin activ și a unui polimer cationic solubil sau dispersibil în apă. Dezavantajul metodei este reprezentat de dificultățile în recuperarea compusilor polimerici.

În brevetul US4088573 este descrisă o metodă de tratare a unui lichid rezidual apos care conține coloranți acizi dizolvați, prin contactarea acestui lichid cu o rasină diciandiamid – formaldehidică. Invenția nu se aplică însă în cazul coloranților reactivi.

Utilizarea rasinilor schimbatoare de ioni și/ sau a calixarenelor reprezintă o posibilitate ce poate fi dezvoltată pentru a răspunde cerințelor specifice aspectelor ecologice în procesele chimice textile: ateliere de vopsire, curățatorii chimice și tabacarii.

Calix[n]arenele sunt compusi fenolici macrociclici obținuți prin condensarea în cataliză acida sau bazică a fenolilor para-substituiți cu o aldehydă, de exemplu formaldehydă,

alchilaldehida, arilaldehida sau heteroarilaldehida, preferabil formaldehida, cu formula structurala din Figura 1



R = alchil C₄ - C₁₀

n = 4,6,8

Figura 1. Structura unui compus calixarenic

Structura de baza a calixarenelor consta deci, in repetarea unitatilor fenolice legate prin grupe metilen pentru a forma o cavitate distincta de forma cilindrica (forma de tor). Partea larga a cavitatii este definita ca "inel superior" si prezinta proprietati nepolare iar partea ingusta a grupelor hidroxil "inel inferior", care prezinta proprietati polare. Aceasta clasa de compusi a generat un interes special in lumea chimistilor datorita structurii lor speciale, multiplelor posibilitati de functionalizare si, mai ales proprietatii lor de a recunoaste specii ionice si moleculare.

Rasinile cationice puternic acide au o matrice polimerica stiren-vinilbenzenica cu grupe functionale sulfonice sau cu grupe aminice cuaternare, dar cu structuri si texturi diferite si anume tip gel, macroporoase si hiper-reticulate (macronet). Alegerea unei rasini intr-o aplicatie practica trebuie sa tina seama si de mecanismul procesului de schimb ionic si viteza acestuia. *Rasinile macronet sunt produse comerciale noi si nu exista in literatura date pentru aceste sisteme.*

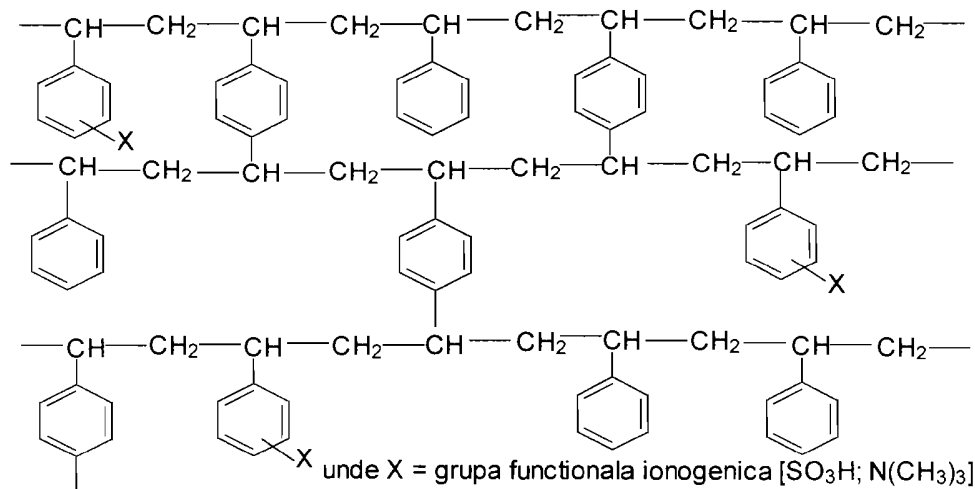


Figura 2. Structura unei rasini schimbatoare de ioni

Procedeul propus comporta trei etape: contactarea apei uzate cu decontaminantul, filtrarea apei uzate purificate si recuperarea compusului decontaminant utilizat, prin regenerarea acestuia si reintroducerea lui in proces.

Procedeul se adreseaza in special colorantilor BEZAKTIV GELB S-BR, BEZAKTIV ROT S-3B 150 si BEZAKTIV BLAU S-FR 150. Posibilitatea largirii gamei de aplicare a procedurii si pe alte tipuri de coloranti este evidenta pentru cei specializati in domeniu.

Experimentele care au stat la baza elaborarii procesului de epurare a apelor uzate cu continut de coloranti, au stabilit parametrii optimi de epurare. Scaderile evidente in ceea ce priveste cantitatea de reziduu fix si concentratia de colorant s-au inregistrat la utilizarea urmatoarelor parametri:

- cantitatea de apa uzata - 100-300 ml
- cantitatea de compus calixarenic pentru:
 - apa de vopsire - 0,24 g – 1 g
 - apa de clatire - 0,12 g – 1 g
 - apa de spalare – 0,12 g – 1 g
- durata de contactare optima – intre 12 si 24 ore
- temperatura – temperatura camerei
- viteza de agitare –400-800 rot/min

Procedeul se aplica pentru toate cele trei tipuri de ape uzate provenite din procesul de vopsire(ape de vopsire, spalare si clatire) cu continut de coloranti BEZAKTIV GELB S-BR, BEZAKTIV ROT S-3B 150 si BEZAKTIV BLAU S-FR 150. Verificarea parametrilor fizico-chimici reprezentativi pentru apele uzate initiale si purificate s-a efectuat conform standardelor in vigoare.

Indicatorii fizico-chimici pentru apele uzate initiale cat si pentru apele uzate obtinute in urma experimentarilor de laborator prin tratare cu decontaminanti calixarenici sunt prezentati in tabelele 2, 3 si 4. Se observa ca aproape toate caracteristicile fizico-chimice ale apelor uzate au scazut odata cu cresterea duratei de contactare cu compusul decontaminant, insa cele mai reprezentative caracteristici fizico-chimice care sunt o masura a gradului de performanta pentru utilizarea acestor decontaminanti in procese de epurare ape uzate rezultate din vopsirea cu coloranti sunt **reziduu fix** si **concentratia de colorant**.

Tabelul 2. Indicatori fizico-chimici ape uzate cu colorant BEZACTIV GELB S-BR si decontaminate cu compus calixarenic

Caracteristici fizico-chimice	Initial			Timp de contactare 12 h			Timp de contactare 24 h		
	Flota vopsire	Flota spalare	Flota clatire	Flota vopsire	Flota spalare	Flota clatire	Flota vopsire	Flota spalare	Flota clatire
1	2	3	4	8	9	10	11	12	13
Detergenti, mg/l	0,18	20,5	11,45	0,12	18,8	9,05	0,09	18,4	5,67
Sulfati, mg/l	120,6	114,864	88,52	89,50	81,29	75,65	78,42	78,54	60,16
Azotati, mg/l	32,30	24,32	16,52	26,04	17,84	13,04	25,16	16,34	11,58
Fosfati, mg/l	3,65	2,42	1,86	2,38	2,04	1,35	2,15	1,98	0,96
Crom total, mg/l	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cupru, mg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cadmium, mg/l	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Reziduu fix, mg/l	12282	6154	3783	9809	4714	3287	8920	3620	3120
Concentratie de colorant, Mg col./l flota	3,89	1,08	0,99	2,89	0,68	0,79	2,05	0,54	0,64

Tabelul 3. Indicatori fizico-chimici ape uzate cu colorant BEZAKTIV ROT S-3B 150 si decontaminate cu compus calixarenic

Caracteristici fizico-chimice	Initial				Timp de contactare 12 h				Timp de contactare 24 h			
	Flota vopsire	Flota spalare	Flota clatire		Flota vopsire	Flota spalare	Flota clatire		Flota vopsire	Flota spalare	Flota clatire	
1	2	3	4		8	9	10		11	12	13	
Detergenti, mg/l	0,19	25,54	10,40		0,16	20,85	5,01		0,13	18,48	1,18	
Sulfati, mg/l	150,38	170,42	45,17		138,72	137,24	36,09		129,46	131,23	31,3	
Azotati, mg/l	46,25	21,45	12,09		32,69	20,29	9,12		28,62	20,16	8,17	
Fosfati, mg/l	3,89	2,08	1,96		2,86	1,68	1,56		2,17	1,35	1,12	
Crom total, mg/l	<0,5	<0,5	<0,5		<0,5	<0,5	<0,5		<0,5	<0,5	<0,5	
Cupru, mg/l	<0,05	<0,05	<0,05		<0,05	<0,05	<0,05		<0,05	<0,05	<0,05	
Cadmium, mg/l	<0,02	<0,02	<0,02		<0,02	<0,02	<0,02		<0,02	<0,02	<0,02	
Reziduu fix, mg/l	10570	5680	3220		8915	3882	2567		8210	3150	2340	
Concentratie de colorant, Mg col./l flota	3,78	0,973	1,45		2,3	0,60	0,74		1,89	0,45	0,48	

Tabelul 4. Indicatori fizico-chimici ape uzate cu colorant BEZAKTIV BLAU S-FR 150 si decontaminate cu compus calixarenic

Caracteristici fizico-chimice	Initial			Timp de contactare 12 h			Timp de contactare 24 h		
	Flota vopsire	Flota spalare	Flota clatire	Flota vopsire	Flota spalare	Flota clatire	Flota vopsire	Flota spalare	Flota clatire
I	2	3	4	8	9	10	11	12	13
Detergenti, mg/l	0,11	45,15	0,10	0,99	44,07		0,98	43,41	0,96
Sulfati, mg/l	146,56	124,22	78,52	142,97	111,24	74,98	139,86	99,85	73,88
Azotati, mg/l	21,11	19,02	10,9	19,95	18,55	10,1	18,08	15,92	9,5
Fosfati, mg/l	2,67	1,95	1,45	2,15	1,78	1,14	1,64	0,97	0,92
Crom total, mg/l	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cupru, mg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cadmium, mg/l	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Reziduu fix, mg/l	10852	5730	4305	8368	3889	3425	6535	3125	2516
Concentratie de colorant, Mg col./l flota	3,9	1,10	1,05	2,98	0,85	0,80	2,69	0,72	0,71

În tabelul 5 sunt prezentate randamentele de epurare a apelor uzate cu conținut de coloranți utilizând compusi calixarenici.

Tabel 5. Randamentele de epurare a apelor uzate cu conținut de coloranți utilizând compusi calixarenici de tip p-tertbutilcalix[8]arena după un timp de contactare de 24 de h.

Tipul de coloranți	η de epurare reziduu fix [%]			η de epurare colorant [%]		
	Reziduu vopsire	Reziduu spalare	Reziduu clătire	Colorant vopsire	Colorant spalare	Colorant clătire
Bezactiv GELB S-BR	27,37	41,17	17,52	47,30	50	35,35
Bezactiv ROT S-3B 150	22,32	44,54	27,32	50	53,75	66,89
Bezactiv BLAU S-FR 150	39,78	45,46	41,55	31,02	34,54	32,38

După cum se arată din tabel, în urma epurării apelor uzate cu conținut de coloranți s-au obținut randamente semnificative.

În tabelul 6 sunt prezentate rezultatele obținute în urma epurării cu compusi macromoleculari decontaminanți.

Tabelul 6. Rezultatele epurării cu compusi macromoleculari

Parametru	Proba netratată	Proba tratată
pH	9.3	9.47
Turbiditate (UNT)	4.12	1.26
Conductivitate (μS/cm)	32684	28964
BOD ₅ (mg O ₂ /l)	492.96	296.84
CCO (mg O ₂ /l)	982.16	468.42
Reziduu fix (mg/l)	18294	16734
Detergenți (mg/l)	29.12	23.68
Sulfati (mg/l)	90.32	80.42
Azotati (mg/l)	4.16	2.24
Fosfati (mg/l)	20.6	20.2
Cr total (mg/l)	<0.5	<0.5
Cu (mg/l)	<0.05	<0.05
Cd (mg/l)	<0.2	<0.2

Se observă că majoritatea proprietăților contaminante scad odată cu tratarea apelor reziduale cu produse decontaminante amintite.

Pentru determinarea gradului de decolorare a apelor rezultate din procesele de vopsire a fibrelor (țesăturilor) s-a utilizat metoda spectrofotometrică. Principiul metodei constă în înregistrarea spectrelor de absorbție în domeniul vizibil (VIS) cu ajutorul unui spectrofotometru cu dublu fascicol și cu înregistrare. Din analiza spectrelor astfel obținute se poate determina cantitativ gradul de decolorare a apelor rezultate din procesele de vopsire.

S-a utilizat un spectrometru UV-VIS tip M40 Carl Zeiss Jena cu dublu fascicol și cu înregistrare. Gradele de decolorare sunt prezentate în Tabelul 7 pe o probă de apă contaminată cu un amestec din coloranții reactivi amintiți mai sus.

Tabelul 7. Gradele de decolorare pentru apele reziduale tratate cu compusi macromoleculari.

	Ape de la vopsire	Ape de la clătire		Ape de la spălare	
	c(%)	c(%)	c(%) față de flota de la vopsire	c(%)	c(%) față de flota de la vopsire
Etalon	100,00	100,00	36,307	100	13,128
o oră	2,892	5,536	2,010	4,000	0,525
2 ore	2,851	5,423	1,969	3,890	0,511
3 ore	2,584	5,197	1,887	3,640	0,477
4 ore	2,379	4,802	1,743	3,750	0,492
5 ore	2,153	4,915	1,784	3,672	0,482
5 ore + agitare	2,112	4,350	1,579	3,578	0,469

Din analiza datelor din tabel s-a tras concluzia că un timp de contact de 4 ore este suficient pentru că după trecerea a 4 ore se intră pe un palier de concentrație astfel încât menținerea în contact a apelor cu agentul de limpezire nu duce la o purificare mai avansată.

REVENDICARI

1. Procedeu de decontaminare a apelor reziduale provenite din industria textila, de la procesele de vopsire, clatire, spalare, incarcate cu coloranti reactivi si alti contaminanti, ca metale grele, detergenti, procedeu caracterizat prin punerea in contact a apelor reziduale cu agenti decontaminanti de natura macrociclica, compusi din clasa calixarenelor, caracterizati printr-o afinitate ridicata pentru ioni metalici sau molecule mici, si/sau macromoleculara, din clasa rasinilor stiren-divinilbenzenice, pentru o durata de timp stabilita si un raport masic scazut agent decontaminant/apa uzata.
2. Procedeu conform revendicarii 1, in care produsul de indepartat este colorantul utilizat in procesele de vopsire.
3. Procedeu conform revendicarii 1, in care se indeparteaza reziduul fix din apele reziduale rezultate in urma proceselor din industria textila.
4. Procedeu conform revendicarii 1, in care contaminantii sunt fosfati.
5. Procedeu conform revendicarii 1, in care contaminantii sunt sulfati.
6. Procedeu conform revendicarii 1, in care contaminantul este cromul.
7. Procedeu conform revendicarii 1, in care decontaminantii sunt compusi din clasa calixarenelor.
8. Procedeu conform revendicarii 1, in care decontaminantii sunt compusi din clasa p-tertbutilcalix[8]arenelor.
9. Procedeu conform revendicarii 8, in care decontaminantul este introdus intr-o proportie de 0,04 – 1% fata de apa uzata.
10. Procedeu conform revendicarii 8, in care decontaminarea are loc la temperatura ambianta.
11. Procedeu conform revendicarii 8, in care decontaminarea are loc intr-un timp cuprins intre 12 si 24 de ore.
12. Procedeu conform revendicarii 1, in care decontaminantii sunt rasini schimbatoare de ioni.
13. Procedeu conform revendicarii 1, in care decontaminantii sunt rasini schimbatoare de ioni stiren-divinilbenzenice.
14. Procedeu conform revendicarii 13, in care decontaminarea are loc la temperatura ambianta.
15. Procedeu conform revendicarii 13, in care decontaminarea are loc intr-un timp cuprins intre 4 si 5 ore.

Referinte

1. Weber, Oscar W., Process for color reduction of dye wastewater, Brevet S.U.A. 5360551

REVENDICARI

1. Procedeu de decontaminare a apelor reziduale provenite din industria textila, de la procesele de vopsire, clatire, spalare, incarcate cu coloranti reactivi si alti contaminanti, ca metale grele, detergenti, procedeu caracterizat prin punerea in contact a apelor reziduale cu agenti decontaminanti de natura macrociclica, compusi din clasa calixarenelor, caracterizati printr-o afinitate ridicata pentru ioni metalici sau molecule mici, si/sau macromoleculara, din clasa rasinilor stiren-divinilbenzenice, pentru o durata de timp stabilita si un raport masic scazut agent decontaminant/apa uzata.
2. Procedeu conform revendicarii 1, in care produsul de indepartat este colorantul utilizat in procesele de vopsire.
3. Procedeu conform revendicarii 1, in care se indeparteaza reziduul fix din apele reziduale rezultate in urma proceselor din industria textila.
4. Procedeu conform revendicarii 1, in care contaminantii sunt fosfati.
5. Procedeu conform revendicarii 1, in care contaminantii sunt sulfati.
6. Procedeu conform revendicarii 1, in care contaminantul este cromul.
7. Procedeu conform revendicarii 1, in care decontaminantii sunt compusi din clasa calixarenelor.
8. Procedeu conform revendicarii 1, in care decontaminantii sunt compusi din clasa p-tertbutilcalix[8]arenelor.
9. Procedeu conform revendicarii 8, in care decontaminantul este introdus intr-o proportie de 0,04 – 1% fata de apa uzata.
10. Procedeu conform revendicarii 8, in care decontaminarea are loc la temperatura ambianta.
11. Procedeu conform revendicarii 8, in care decontaminarea are loc intr-un timp cuprins intre 12 si 24 de ore.
12. Procedeu conform revendicarii 1, in care decontaminantii sunt rasini schimbatoare de ioni.
13. Procedeu conform revendicarii 1, in care decontaminantii sunt rasini schimbatoare de ioni stiren-divinilbenzenice.
14. Procedeu conform revendicarii 13, in care decontaminarea are loc la temperatura ambianta.
15. Procedeu conform revendicarii 13, in care decontaminarea are loc intr-un timp cuprins intre 4 si 5 ore.

Referinte

1. Weber, Oscar W., Process for color reduction of dye wastewater, Brevet S.U.A. 5360551