



MD 2706 G2 2005.02.28

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **2706** <sup>(13)</sup> **G2**  
(51) **Int. Cl.<sup>7</sup>**: C 08 F 8/42

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

|                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) <b>Nr. depozit:</b> a 2004 0038<br>(22) <b>Data depozit:</b> 2004.02.13                                                                                                                    | (45) <b>Data publicării hotărârii de<br/>acordare a brevetului:</b><br>2005.02.28, BOPI nr. 2/2005 |
| (71) <b>Solicitant:</b> UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD<br>(72) <b>Inventatori:</b> GUȚANU Vasile, MD; COJOCARU Ludmila, MD<br>(73) <b>Titular:</b> UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD |                                                                                                    |

(54) **Procedeu de modificare cu compuși de Bi(III) a polimerilor ionici reticulați  
care conțin grupe puternic bazice**

(57) **Rezumat:**

1  
Invenția se referă la chimie și anume la un  
procedeu de obținere a rășinilor schimbătoare de  
ioni, modificate cu compuși de Bi(III), care pot fi  
utilizați în procesele de sorbție și de separare a  
substanțelor.

Procedeul constă în aceea că polimerii ionici  
reticulați care conțin grupe puternic bazice, în  
prealabil se modifică cu compuși de Cr(III), apoi se  
tratează cu soluție de 0,014...0,016 M Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> cu

2  
pH 0,2 în raport de 1...2 g de polimer la 100 ml de  
soluție, la temperatura de 55...65°C timp de 5,0...5,5  
ore.

În aceste condiții bismutul este substituit com-  
plet de ioni de crom și polimerul obținut posedă  
proprietăți selective față de anioni.

Revendicări: 1

MD 2706 G2 2005.02.28

## MD 2706 G2 2005.02.28

3

### Descriere:

Invenția se referă la chimie și anume la un procedeu de obținere a rășinilor schimbătoare de ioni, modificate cu compuși de Bi(III), care pot fi utilizați în procesele de sorbție și de separare a substanțelor.

5 Este cunoscut procedeu de reținere a ionilor de bismut pe schimbătorii de anioni în scopul de a-i separa de alți ioni ai metalelor [1].

Pentru aceasta a fost utilizat schimbătorul de anioni Dowex 1 în formă de nitrat prelucrat prealabil cu un amestec având compoziția 90% metilenglicol și 10% soluție de 5M HNO<sub>3</sub>, apoi introdus într-o coloană.

10 Proba propusă care conține nitrat de bismut și nitrați ai diferitelor metale (Mg, Ca, Pb, Zn etc.) se evaporă până se formează cristale umede de sare, apoi se prelucrează cu amestecul de metilglicol și acid azotic cu compoziția indicată mai sus. Soluția obținută se trece prin coloana cu schimbătorul de anioni. Ionii de bismut reținuți pe ionit sunt eluați cu soluție de 1M HNO<sub>3</sub>.

15 Dezavantajele acestui procedeu constau în aceea că nu se cunoaște capacitatea schimbătorului de anioni de reținere a ionilor de bismut, utilizarea solventului organic toxic, complexitatea procedurii.

Cel mai apropiat de procedeu propus este procedeu de modificare a schimbătorului de anioni AV-17 cu compuși de Bi(III) [2].

20 Procedeu constă în aceea că într-un pahar din fluoroplast se introduc 0,5 g Bi și 2 ml HNO<sub>3</sub> concentrat. Soluția obținută se evaporă până la consistența siropului în care apoi se adaugă 1,127 g Tiron dizolvat în 2 ml apă. În pahar se introduce 1 ml soluție de 1M NaF, se aduce la pH-ul de 5...9 prin adăugarea a NH<sub>3</sub> care apoi se aduce cu apă la 20 ml. Soluția obținută se filtrează printr-o microcoloană care conține 50 mg AV-17 în formă de sulfat cu viteză de o picătură în 7...8 s. Apoi coloana se spală cu 2 ml apă.

25 Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că conținutul de bismut în faza polimerului este mic, de circa 25 mg Bi/g. Bismutul în faza polimerului se află în formă de complecși cu Tiron și polimerul modificat cu acești complecși nu posedă proprietăți de sorbție selectivă.

Problema pe care o rezolvă invenția este posibilitatea modificării schimbătorilor de anioni puternic bazici cu un conținut sporit de bismut.

30 Rezultatul obținut constă în posibilitatea de modificare cu compuși solizi de Bi(III) a polimerilor ionici reticulați care conțin grupe puternic bazice, pentru a obține sorbenți selectivi.

Esența invenției constă în faptul că polimerii ionici reticulați care conțin grupe puternic bazice, în prealabil se modifică cu compuși de Cr(III) conform [3], se tratează cu soluție de 0,014...0,016M Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> cu pH-ul 0,2 și raportul masei polimerului (g) la volumul soluției (ml) de 1...2:100 la temperatura de 55...65 C timp de 5,0...5,5 ore.

35 Condițiile de modificare a polimerilor cu compuși de Bi(III) au fost determinate în felul următor  
1. *Determinarea concentrației optime a soluției de Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, pentru modificarea polimerilor*

40 Probe a câte 0,2 g de polimer AV-17 modificat cu compuși de Cr(III) au contactat cu 100 ml soluții în condițiile indicate în tabelul 1. După contactarea cu soluții probele de polimer au fost filtrate și spălate cu apă distilată. Conținutul de Bi(III) în probe a fost determinat fotocolorimetric după desorbția lui cu soluția de tiouree.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

|                                                                 |       |      |       |       |       |
|-----------------------------------------------------------------|-------|------|-------|-------|-------|
| Concentrația soluției Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , mol/l | 0,008 | 0,01 | 0,012 | 0,014 | 0,016 |
| Temperatura, C                                                  | 28    | 38   | 48    | 58    | 68    |
| Durata contactării, ore                                         | 3,5   | 4,0  | 4,5   | 5,0   | 5,5   |
| Conținutul de Bi(III) în polimer, mg/g                          | 7,75  | 7,85 | 15,6  | 66,2  | 45,7  |

45

Din tabelul 1 rezultă că pentru modificarea polimerului este rațional de a utiliza soluția de 0,014...0,016M Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

## MD 2706 G2 2005.02.28

4

### 2. Determinarea duratei optime de tratare a polimerului cu soluția de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$

Probe a câte 0,2 g de polimer AV-17 modificat cu compuși de  $\text{Cr}(\text{III})$  au contactat diferite perioade de timp cu 100 ml soluție de  $0,014\text{M Bi}(\text{NO}_3)_3$  la temperatura de 58 C. După expirarea duratei de contactare, probele au fost filtrate și prelucrate ca în punctul 1.

5 Rezultatele obținute sunt introduse în tabelul 2.

Tabelul 2

|                                                        |      |      |       |       |       |       |       |
|--------------------------------------------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Durata contactării polimerului cu soluția, ore         | 2    | 3    | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     |
| Conținutul de $\text{Bi}(\text{III})$ în polimer, mg/g | 2,63 | 5,02 | 37,42 | 66,25 | 66,24 | 66,73 | 66,77 |

10 Din datele tabelului 2 rezultă că durata optimă de contactare a polimerului cu soluția de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  este de 5...5,5 ore.

### 3. Determinarea temperaturii optime de tratare a polimerului cu soluția de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$

Probe a câte 0,2 g de polimer AV-17 modificat cu compuși de  $\text{Cr}(\text{III})$  au contactat cu soluția de  $0,014\text{M Bi}(\text{NO}_3)_3$  timp de 5 ore la diferite temperaturi. După expirarea duratei de contactare, probele au fost filtrate și prelucrate ca în punctul 1.

15 Rezultatele obținute au fost introduse în tabelul 3.

Tabelul 3

|                                                        |     |      |      |      |
|--------------------------------------------------------|-----|------|------|------|
| Temperatura tratării polimerului cu soluția, °C        | 38  | 48   | 58   | 68   |
| Conținutul de $\text{Bi}(\text{III})$ în polimer, mg/g | 7,9 | 18,5 | 66,2 | 58,5 |

20 Din tabelul 3 rezultă că temperatura optimă de tratare a polimerului cu soluția de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  constituie 55...65 C.

### 4. Determinarea raportului optim al masei polimerului și soluției de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ cu care contactează

25 Probe cu masă diferită de polimer AV-17 modificat cu compuși de  $\text{Cr}(\text{III})$  au contactat cu 100 ml soluție de  $0,014\text{M Bi}(\text{NO}_3)_3$  la temperatura de 58 C timp de 5 ore. După expirarea timpului de contactare a polimerului cu soluția, probele au fost filtrate și prelucrate ca în punctul 1.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

|                                                        |      |      |      |      |      |      |      |
|--------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Masa polimerului, g                                    | 0,2  | 0,5  | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
| Conținutul de $\text{Bi}(\text{III})$ în polimer, mg/g | 66,0 | 65,5 | 65,0 | 65,2 | 63,7 | 63,8 | 63,0 |

30 Din tabelul 4 rezultă că raportul optim al masei polimerului (g) și volumului (ml) soluției de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  este de 1...2:100.

### Exemple de efectuare a procedurii de modificare a polimerului puternic bazic cu compuși de $\text{Bi}(\text{III})$

35 Proba de 1 g de polimer AV-17 modificat cu compuși de  $\text{Cr}(\text{III})$  conform [3] a contactat cu 100 ml soluție de  $0,014\text{M Bi}(\text{NO}_3)_3$  cu pH-ul 0,2 la temperatura de 58 C timp de 5 ore. După contactare, proba a fost spălată cu puțină apă distilată și supusă desorbției cu ajutorul soluției de  $1\text{M HNO}_3$ . Rezultatele analizelor fotocolorimetrice au demonstrat că toți ionii de  $\text{Cr}(\text{III})$  din polimer au fost substituiți cu ionii de  $\text{Bi}(\text{III})$  din soluție. Conținutul de  $\text{Bi}(\text{III})$  în polimer a constituit 66,5 mg/g.

40 În altă experiență 0,2 g de polimer modificat cu compuși de  $\text{Bi}(\text{III})$  au contactat cu 50 ml soluție care conținea  $0,005\text{ mol/l KI}$  și  $0,01\text{ mol/l KNO}_3$  timp de 10 ore. Analizele au arătat că polimerul modificat reține din amestecul de ioni 290 mg/g ioni de  $\text{I}^-$ .

## MD 2706 G2 2005.02.28

5

Rezultatele au arătat că procedeul propus permite modificarea polimerilor reticulați puternic bazici cu compuși de Bi(III) și că polimerul modificat este un sorbent selectiv.

### (57) Revendicare:

- 5      Procedeu de modificare cu compuși de Bi(III) a polimerilor ionici reticulați care conțin grupe puternic bazice, care prevede că polimerul în prealabil se modifică cu compuși de Cr(III), apoi se tratează cu soluție de 0,014...0,016 M  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  cu pH 0,2 în raport de 1...2 g de polimer la 100 ml de soluție, la temperatura de 55...65°C timp de 5,0...5,5 ore.

10

### (56) Referințe bibliografice:

1. Мархол М. Ионнообменники в аналитической химии. Ч.I, Москва, Мир, 1985, с. 256
2. Слезко Н. И., Дядик Л. С., Демешева Е. П., Чащина О. В., Отмахова З. И. Журн. Аналит. Химии, 1978, Т. 33, с. 102
3. MD 1027 G1 1998.09.30

**Director-adjunct  
Departament:**

JOVMIR Tudor

**Examinator:**

EGOROVA Tamara

**Redactor:**

CANȚER Svetlana

## RAPORT DE DOCUMENTARE

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) Nr. depozit: a 2004 0038                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| (22) Data depozit: 2004.02.13                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| (51) <sup>7</sup> : C 08 F 8/42<br>Alți indici de clasificare:<br><b>Titlul</b> : Procedeu de modificare cu compusi de Bi(III) a polimerilor ionici reticulați care contin grupe puternic bazice<br>(71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD<br>Termeni caracteristici : Procedeu de modificare cu compusi de Bi(III) a polimerilor ionici reticulați care contin grupe puternic bazice<br>Способ модифицирования соединениями Bi(III) сшитых ионогенных полимеров, содержащих группы сильных оснований |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (7))                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| MD baza de date 1994-2004<br>EA buletine oficial 1995-2004<br>SU colecția de certificate de autor 1970-1991<br>Int. Cl. <sup>7</sup> C 08 F 8/42                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| II. Documente considerate ca relevante                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Categoria*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente | Numărul revendicării vizate                                                                                                                                                                                                                                                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | MD 1027 G1 1998.09.30                                                          | 1                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <input type="checkbox"/> Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                | <input type="checkbox"/> Informația referitoare la brevete paralele se anexează                                                                                                                                                                                              |
| * categoriile speciale ale documentelor consultate:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                | P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate                                                                                                                                                                                          |
| A - document care definește stadiul anterior general                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                | T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria care conține baza invenției                                                     |
| E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                | X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă                                                                                                                                                    |
| L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres ( se va indica motivul)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                | Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă cand documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate |
| O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                | & - document care face parte din aceeași familie de documente                                                                                                                                                                                                                |
| Data finalizării documentării                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                | 2004.12.08                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Examinatorul                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                | EGOROV Tamara                                                                                                                                                                                                                                                                |