



MD 3295 F1 2007.04.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3295** ⁽¹³⁾ **F1**
(51) Int. Cl.: **C08F 8/42** (2006.01)
C08J 7/14 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: a 2006 0149 (22) Data depozit: 2006.05.30	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2007.04.30, BOPI nr. 4/2007
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: GUȚANU Vasile, MD; COJOCARU Ludmila, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de obținere a sorbentului selectiv care conține compuși de Bi(III)**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui sorbent selectiv ce conține compuși de Bi(III) și poate fi utilizată în procesele de sorbție și separare a substanțelor sau de purificare a unor sisteme lichide sau gazoase.

Procedeul include tratarea polimerilor ionici reticulați ce conțin grupe puternic bazice cu soluție apoasă de nitrat de Bi(III) de 0,018...0,020 M, cu

5
pH-ul 0,25, într-un raport de 0,2...1,0 g polimer la 100 ml de soluție, la temperatura de 65...70°C, timp de 8...9 ore.

Revendicări: 1

Figuri: 5

10

15

MD 3295 F1 2007.04.30

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a sorbenților prin modificarea cu compuși metalici a schimbătorilor de ioni și poate fi utilizată în procese de sorbție selectivă pentru separarea substanțelor și pentru purificarea unor sisteme lichide și gazoase.

5 Este cunoscut procedeu de reținere a ionilor de bismut pe schimbătorii de anioni cu scopul de a-i separa de ionii altor metale. Pentru realizarea procedurii a fost utilizat schimbătorul de anioni puternic bazic Dowex-1x8 în formă de nitrat, prelucrat prealabil cu un amestec compus din 90% eter monometilic al etilenglicolului și 10% soluție de HNO_3 de 5M și apoi introdus pe o coloană. Proba care conține nitrat de bismut și nitrați ai altor metale (Mg, Ca, Pb, Zn ș.a.) se evaporă până la formarea cristalelor umede de sare, 10 apoi se prelucrează cu amestecul de eter monometilic al etilenglicolului și acid azotic. Soluția obținută se trece prin coloana cu schimbătorul de anioni, iar ionii de bismut reținuți sunt eluați cu soluție de HNO_3 de 1M [1].

Dezavantajele acestui procedeu constau în aceea că nu se cunoaște capacitatea ionitului de reținere a ionilor de bismut, utilizarea solventului organic toxic, complexitatea procedurii. Ionitul care reține ionii de bismut nu posedă proprietăți de sorbție selectivă. 15

Este cunoscut, de asemenea, un procedeu de modificare a schimbătorului de anioni puternic bazic AV-17x8 cu compuși de Bi(III), care constă în aceea că într-un vas din fluoroplast se introduc 0,5 g bismut și 2 ml HNO_3 concentrat. Soluția obținută se evaporă până la consistența siropului în care se adaugă 1,127 g Tiron dizolvat în 2 ml de apă. În vas se introduce 1 ml soluție de NaF de 1M, pH-ul se aduce la valoarea 5...9 prin adăugare de NH_3 , apoi de apă până la volumul de 20 ml. Soluția obținută se filtrează printr-o microcoloană, care conține 50 mg polimer AV-17x8 în formă de sulfat, cu viteza de eluție o picătură în 7...8 s. Apoi coloana se spală cu 2 ml de apă [2]. Bismutul în faza polimerului se află în formă de complecși cu Tironul. Iar polimerul, care conține acești complecși nu posedă proprietăți de sorbție selectivă. 20

Dezavantajele acestui procedeu constau în aceea că conținutul de bismut în faza polimerului este mic, de circa 25 mg Bi^{2+} /g. 25

Cea mai apropiată soluție este procedeu de modificare cu compuși de Bi(III) a polimerilor ionici reticulați, care conțin grupe puternic bazice. Procedeu constă în modificarea cu compuși de Bi(III) a schimbătorilor de anioni, care conțin grupe puternic bazice, modificați prealabil cu compuși de Cr(III). Pentru aceasta polimerul (AV-17), modificat în prealabil, este tratat cu o soluție de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ de 0,014...0,016 M, cu pH-ul 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. Polimerul modificat astfel cu compuși de Bi(III) posedă proprietăți de sorbție selectivă [3]. 30

Dezavantajele acestui procedeu sunt numărul mare de etape, consumul sporit de energie termică și timp îndelungat necesar pentru modificarea polimerului cu Cr(III) și tratarea lui cu compuși de Bi(III). 35

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în elaborarea unui procedeu de obținere a sorbantului selectiv, care conține compuși de Bi(III) și asigură un consum redus de reactivi, energie termică și timp.

Procedeu, conform invenției, include tratarea polimerilor ionici reticulați ce conțin grupe puternic bazice cu soluție apoasă de nitrat de Bi(III) de 0,018...0,020 M, cu pH-ul 0,25, într-un raport de 0,2...1,0 g de polimer la 100 ml de soluție, la temperatura de 65...70°C, timp de 8...9 ore. 40

Procedeu propus asigură simplificarea obținerii sorbentului selectiv față de ionii I^- , HS^- și reducerea timpului de obținere și a energiei consumate de două ori.

1. Determinarea concentrației optime a soluției de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$

45 Probe a câte 0,2 g de schimbător de anioni puternic bazic AV-17 (conține grupe $\text{R-N}^+(\text{CH}_3)_3$) au fost tratate cu 100 ml soluție de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ de concentrație diferită, cu pH-ul 0,25, la temperatura de 30...50°C, timp de 24 ore. Apoi probele de polimer au fost filtrate și spălate cu puțină apă distilată. Conținutul de Bi(III) în probele de polimer a fost determinat fotocolorimetric conform procedeele cunoscute. Rezultatele obținute sunt prezentate grafic în figurile 1 și 2.

50 Izotermele din figurile 1 și 2 confirmă că odată cu mărirea temperaturii reținerea ionilor de Bi(III) de către polimer crește, dar capacitatea de reținere depinde de concentrația soluției de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ și este maximală la concentrațiile de 0,018...0,02 mol/l, care sunt recomandate pentru a obține sorbentul selectiv care conține Bi(III).

2. Determinarea duratei necesare de contactare a polimerului cu soluție de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$

55 Probe a câte 0,2 g de polimer AV-17 au fost tratate cu 100 ml soluție de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ de 0,02 M, cu pH-ul 0,25, la temperatura de 55°C în diferite intervale de timp, după care probele de polimer au fost filtrate, determinându-se conținutul de bismut. Rezultatele obținute sunt expuse în fig. 3.

60 În conformitate cu datele din fig. 3 durata necesară de contact a polimerului cu soluția de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ pentru obținerea sorbentului cu un grad sporit al conținutului de Bi(III) este de 8...9 ore.

MD 3295 F1 2007.04.30

4

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

Probe a câte 0,2 g de polimer AV-17 au fost tratate cu 100 ml soluție de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ de 0,02 M, cu pH-ul 0,25, timp de 8 ore la temperaturi diferite. Apoi probele de polimer au fost filtrate, analizându-se conținutul de $\text{Bi}(\text{III})$ în faza lor. Rezultatele obținute sunt prezentate în fig. 4.

Rezultatele expuse în figura 4 demonstrează că temperatura optimă pentru obținerea sorbentului cu un conținut sporit de $\text{Bi}(\text{III})$ este de 65...70°C.

4. Determinarea raportului optimal al masei polimerului la volumul soluției de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$

Probe de polimer AV-17 cu masă diferită au fost tratate cu 100 ml soluție de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ de 0,02 M, cu pH-ul 0,25, la temperatura de 65°C, timp de 7 ore. După expirarea timpului de contactare, probele de polimer au fost filtrate, analizându-se conținutul de $\text{Bi}(\text{III})$ în faza lor. Rezultatele obținute sunt prezentate în fig. 5.

Din fig. 5 rezultă că pentru a obține sorbentul cu conținut sporit de $\text{Bi}(\text{III})$ trebuie să se respecte raportul masei polimerului (g) la volumul soluției de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (ml) egal cu (0,2...1,0) : 100.

Astfel, condițiile optime de obținere a sorbentului selectiv care conține compuși de $\text{Bi}(\text{III})$ sunt:

- concentrația soluției de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 0,018...0,020 mol/l,
- pH-ul soluției de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 0,25,
- temperatura soluției ce contactează cu polimerul 65...70°C,
- durata contactului 8...9 ore,
- raportul $m(\text{polimer}):V(\text{soluție})$ egal cu (0,2...1,0): 100.

Exemplu de realizarea invenției

Probe de 1 g de polimer AV-17 au fost tratate cu 100 ml soluție de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ de 0,02 M, cu pH-ul 0,25, la temperatura de 65°C, timp de 8 ore. Apoi proba de polimer a fost filtrată și spălată cu puțină apă distilată. A fost determinat conținutul de $\text{Bi}(\text{III})$, care era egal cu 70,2 mg Bi^{2+}/g .

Pentru a demonstra că polimerul conține compuși de $\text{Bi}(\text{III})$ și este un sorbent selectiv au fost efectuate următoarele experiențe: 5 probe a câte 0,2 g polimer AV-17 modificat cu compuși de $\text{Bi}(\text{III})$ au fost trecute în baloane de 50 ml, adăugându-se soluție de KI în soluție de 0,1 M KCl de diferită concentrație. După 2 ore de contact a polimerului cu această soluție a fost determinată concentrația ionilor de I^- prin metoda fotocolorimetrică. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabel.

Tabel

Condițiile și rezultatele sorbției ionilor de I^- în prezența KCl, în funcție de concentrația soluției de KI, de către polimerul AV-17 modificat cu $\text{Bi}(\text{III})$

C_o (mgI/ml)	1,27	2,54	3,86	6,37	7,62
C_e (mgI/ml)	0,39	1,04	1,64	2,00	2,09
Sorbția (mgI/g)	219/	375,5	543,0	1087,5	1381,5

Datele din tabel confirmă că sorbentul obținut posedă o capacitate de sorbție selectivă a ionilor de I^- .

MD 3295 F1 2007.04.30

5

5 (57) Revendicare:

1. Procedeu de obținere a sorbentului selectiv ce conține compuși de Bi(III) care include tratarea polimerilor ionici reticulați ce conțin grupe puternic bazice cu soluție apoasă de nitrat de Bi(III), **caracterizat prin aceea că** polimerul se ia în raport de 0,2...1,0 g la 100 ml de soluție de 0,018...0,020 M, având pH-ul 0,25, iar tratarea se efectuează la temperatura de 65...70°C, timp de 8...9 ore.

10

(56) Referințe bibliografice:

1. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. Москва, Мир, 1985, с. 256
2. Слезко Н.И., Дядик Л.Ч., Демешева Е.П., Чапина О.В., Отмахова З.И. Журнал аналитической химии, 1978, т. 33, с. 102
3. MD 2706 G2 2005.02.28

Şef Secție:

GROSU Petru

Examinator:

CIOCARLAN Alexandru

Redactor:

LOZOVANU Maria

MD 3295 F1 2007.04.30

6

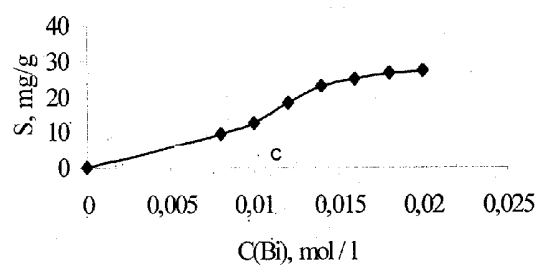


Fig. 1. Izoterma de sorbție a ionilor de Bi(III) de către polimerul AV-17 la 30°C.

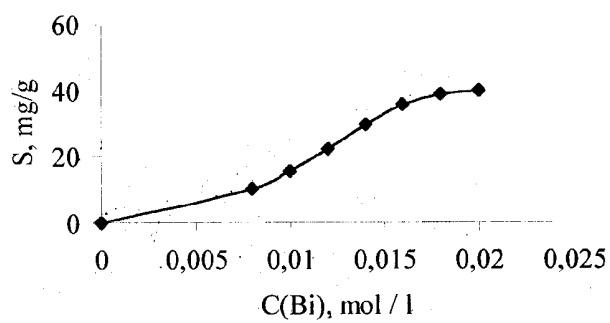


Fig. 2. Izoterma de sorbție a ionilor de Bi(III) de către polimerul AV-17 la 50°C.

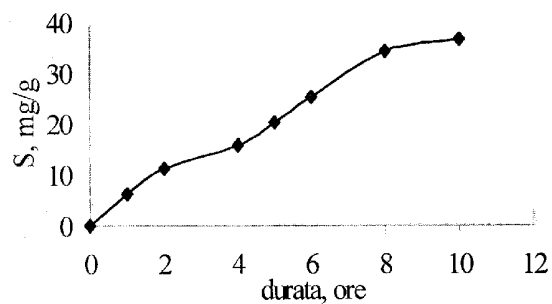


Fig. 3. Curba cinetică de sorbție a ionilor de Bi(III) de către polimerul AV-17 la 55°C.

MD 3295 F1 2007.04.30

7

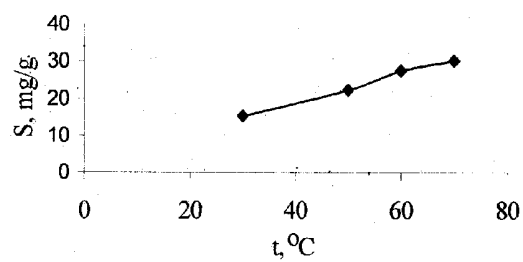


Fig. 4. Sorbția ionilor de Bi(III) de către polimerul AV-17 în funcție de temperatură.

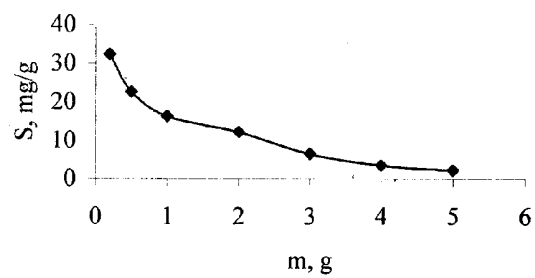


Fig. 5. Sorbția ionilor de Bi(III) din 100 ml soluție de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ la 65°C în funcție de masa polimerului AV-17.

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2006 0149		
(22) Data depozit: 2006.05.30		
(51) : Int.Cl⁸: C08F 8/42 (2006.01) C08J 7/14 (2006.01) Titlul : Procedeu de obținere a sorbentului selectiv care conține compuși de Bi(III) (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : a) română: „sorbent selectiv”, „polimeri reticulați”, „nitrat de bismut” b) engleză: „selective sorbent”, „reticular polymers”, „bismite nitrate”		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (8))		
Int.Cl⁸: C08F 8/42 (2006.01); C08J 7/14 (2006.01) MD 1994-2006 EA 1995-2006 SU 1970-1992		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	1. Мархол М. Ионовменники в аналитической химии. Москва, Мир, 1985, с. 256	1
A	2. Слезко Н.И., Дядик Л.Ч., Демешева Е.П., Чашина О.В., Отмахова З.И. Журнал аналитической химии, 1978, т. 33, с. 102	1
A	3. MD 2706 G2 2005.02.28	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		☐ 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		06.02.2007
Examinatorul		CIOCARLAN Alexandru