



MD 484 Y 2012.02.29

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **484** ⁽¹³⁾ **Y**
(51) Int.Cl: *C02F 1/28* (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)
C09B 21/00 (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01)
C01B 31/08 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ**

În termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție de scurtă durată, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: s 2011 0066 (22) Data depozit: 2011.03.24	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2012.02.29, BOPI nr. 2/2012
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: LUPAȘCU Tudor, MD; CIOBANU Mihail, MD; BOȚAN Victor, MD; NISTOR Andrei, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	

(54) **Procedeu de distrucție completă a Albastrului de metilen în apele reziduale cu conținut majorat al acestuia**

(57) Rezumat:

1 Invenția se referă la procedeele de eliminare a coloranților din apele reziduale, și
anume la un procedeu de distrucție completă a
Albastrului de metilen în apele reziduale cu
conținut majorat al acestuia.

Procedeul, conform invenției, include oxidarea catalitică a Albastrului de metilen la o concentrație a acestuia de cel puțin 120 mg/L prin barbotare cu oxigen la temperatura de 50...70°C și presiunea gazului de 2 atm, timp de 2...3 ore, totodată în calitate de catalizator

2 se utilizează cărbune activat, obținut din coji
de nucă cu un conținut de grupări funcționale
5 bazice de 0,555 mg-echiv./g și suprafața mezo-
porilor de 410 m²/g, raportul dintre catalizator
și Albastrul de metilen fiind de 50:3.

10 Rezultatul constă în distrucția completă a
colorantului cu formare de produși simpli –
sulfati, azot liber, dioxid de carbon și apă, care
15 nu sunt toxici.

Revendicări: 1

Figuri: 4

(54) **Process for complete degradation of Methylene blue in wastewaters with**

MD 484 Y 2012.02.29

high content thereof

(57) Abstract:

1 The invention relates to processes for removing dyes from wastewaters, namely a process for complete degradation of Methylene blue in wastewaters with high content thereof.

The process, according to the invention, comprises the catalytic oxidation of Methylene blue at its concentration of at least 120 mg/L by oxygen bubbling at the temperature of 50...70°C and gas pressure of 2 atm, for 2...3 hours, at the same time as a catalyst is used activated carbon derived from nutshells with a content of basic functional groups of 0.555

2 mg-equiv./g and mesopore area of 410 m²/g, the ratio between the catalyst and Methylene blue being of 50:3.

5 The result consists in the complete degradation of dye with formation of simple components – sulphates, free nitrogen, carbon dioxide and water, which are not toxic.

10 Claims: 1

Fig.: 4

(54) Способ полной деструкции Метиленового синего в сточных водах с его повышенным содержанием

(57) Реферат:

1 Изобретение относится к способам удаления красителей из сточных вод, а именно к способу полной деструкции Метиленового синего в сточных водах с его повышенным содержанием.

Способ, согласно изобретению, включает каталитическое окисление Метиленового синего при его концентрации не менее 120 мг/л путем барботирования кислорода при температуре 50...70°C и давлении газа 2 атм, в течение 2...3 часов, причем в качестве катализатора используется акти-

2 вированный уголь, полученный из скорлупы грецкого ореха с содержанием щелочных функциональных групп 0,555 мг-эквив./г и площадью мезопор 410 м²/г, при соотношении между катализатором и Метиленовым синим 50:3.

10 Результат состоит в полной деструкции красителя с образованием простых компонентов – сульфатов, свободного азота, углекислого газа и воды, которые не токсичны.

15 П. формулы: 1

Фиг.: 4

Descriere:

Invenția se referă la procedeele de eliminare a coloranților din apele reziduale, și anume la un procedeu de distrucție completă a Albastrului de metilen în apele reziduale cu conținut majorat al acestuia.

- 5 Se știe că Albastrul de metilen provoacă oxidarea fierului bivalent din hemoglobină, transformându-l în fier trivalent, adică hemoglobina se transformă în methemoglobină, formarea căreia are un impact negativ asupra sănătății omului [1].

Este cunoscut procedeul de fotodegradare a Albastrului de metilen, în calitate de catalizator fiind utilizat un strat de nanoparticule de TiO_2 [2].

- 10 Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că la obținerea stratului de nanoparticule de TiO_2 se utilizează titanizopropoxid : izopropanol : acetilacetonă : apă : acid acetic în raport molecular de 1:8:3:1,1: 0,05, ceea ce este costisitor. În lucrare nu se menționează produsele oxidării fotocatalitice a Albastrului de metilen. Procesul decurge cu distrucția doar a 50% din cantitatea inițială ($40 \mu\text{mol/l}$) a Albastrului de metilen. Acest rezultat se obține în urma recirculației aceleiași soluții de 5 ori cu durata procesului de 14 min. Instalația pentru realizarea procesului de oxidare fotocatalitică este destul de sofisticată.

Este cunoscut procedeul de degradare a Albastrului de metilen prin oxidarea catalitică umedă pe nanotuburi de carbon impregnate cu Fe și Cu [3].

- 20 Nanotuburile de carbon folosite ca suport la prepararea catalizatorilor de fier și cupru se obțin prin depunerea chimică de vapori de acetilenă/azot, utilizând $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$ în calitate de catalizator în procesul dat. Materialul ce constă din nanotuburi de fier și oxid de aluminiu se tratează cu acid sulfuric pentru obținerea nanotuburilor cu puritatea de 97% carbon.

- Chimia suprafeței nanotuburilor se modifică prin introducerea grupelor carboxilice, prin tratare cu HNO_3 de 5M, timp de 3 ore, ulterior fiind spălate de ioni de NO_3^- și uscate la 110°C , până la masă constantă. În continuare nanotuburile astfel modificate se tratează cu $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ în soluții apoase.

În urma procesului de oxidare catalitică a Albastrului de metilen se obțin următoarele produse:

butan-2-amină; aridion; benziliden; acid benzacetic; benzonitril.

- 30 Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că în procesul de oxidare catalitică se obține, în particular, benzonitril, care, în urma procesului metabolic, în organismele vii formează ionul CN^- , ce blochează mulți fermeți, printre care și citocromoxidaza. Ca rezultat, țesutul pierde capacitatea de asimilare a oxigenului – fapt ce duce la hipoxia țesuturilor organismelor vii.

- 35 Cea mai apropiată soluție este procedeul de purificare a apelor reziduale de Albastru de metilen, care include oxidarea catalitică prin barbotare cu oxigen a apei la temperatura de $30...50^\circ\text{C}$ și la presiunea gazului de 2 atm timp de 2 ore, în prezența cărbunelui activ obținut din coji de nucă, cu un conținut de grupe funcționale cu caracter bazic cu concentrația de $0,555 \text{ mg-echiv/g}$ și suprafața mezopozilor de $410 \text{ m}^2/\text{g}$ [4].

- 40 Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că în asemenea condiții nu are loc distrucția completă (până la sulfați, azot liber, bioxid de carbon și apă) a Albastrului de metilen. Aceasta reiese din comparația spectrelor protonice de rezonanță magnetică nucleară a Albastrului de metilen (fig. 1) și a produselor de oxidare a acestui colorant (fig. 2).

- Problema pe care o rezolvă invenția constă în distrucția completă a colorantului Albastru de metilen în apele reziduale cu conținut majorat al acestora cu formarea produșilor simpli (sulfați, azot liber, bioxid de carbon și apă), care nu sunt poluanți toxici.

- 45 Procedeul de distrucție completă a Albastrului de metilen în apele reziduale cu conținut majorat al acestuia include oxidarea catalitică a Albastrului de metilen la o concentrație a lui de cel puțin 120 mg/L prin barbotare cu oxigen la temperatura de $50...70^\circ\text{C}$ și presiunea gazului de 2 atm, timp de 2...3 ore, totodată în calitate de catalizator se utilizează cărbune activat, obținut din coji de nucă cu un conținut de grupe funcționale cu caracter bazic de $0,555 \text{ mg-echiv./g}$ și suprafața mezopozilor de $410 \text{ m}^2/\text{g}$, raportul dintre catalizator și Albastrul de metilen fiind de 50:3.

- 55 Rezultatul constă în distrucția completă a colorantului cu formarea produșilor simpli: sulfați, azot liber, dioxid de carbon și apă, care nu sunt toxici.

S-a depistat că la creșterea concentrației Albastrului de metilen în sistem, și anume la 120 mg/L în mod imprevizibil procesul oxidării catalitice decurge cu un randament mai mare și duce la distrucția completă a Albastrului de metilen.

Rezultatul se datorează faptului că grupele funcționale cu caracter bazic de pe suprafața cărbunelui activ CAN-8 în prezența oxigenului dizolvat generează formarea radicalului $\text{OH}^\cdot$, care în condițiile experimentului oxidează complet colorantul. Procedul poate fi utilizat pentru tratarea apelor, când în urma stocării și evaporării naturale concentrația Albastrului de metilen atinge concentrația critică revendicată, ori în cazul deversărilor masive.

Cărbunele activ CAN-8 a fost obținut în două etape: prima – obținerea carbonizatului din materie primă (coji de nucă nefracționate), a doua – activarea cu vapori de apă a carbonizatului obținut.

În tabel sunt indicați parametrii fizico-chimici ai cărbunelui activ CAN-8.

Tabel

15

Mostra de cărbune activ	Concentrația grupelor funcționale cu caracter bazic, mg- echiv./g	Concentrația grupelor funcționale cu caracter acid, mg- echiv./g	Suprafața specifică a cărbunelui activ, m^2/g	Suprafața mezoporilor cărbunelui activ, S_{me} , m^2/g	Indicele de iod al cărbune-lui activ, mg I_2/g	Indicele de Albastru de metilen al cărbu-nelui activ, mg AM/g
CAN-8	0,555	0,139	940	410	1095,6	300,3

La concentrația colorantului de 120 mg/L în soluție se formează hemimicele, adică asociați planari, care la interfața „cărbune activ - soluție” interacționează cu radicalul $\text{OH}^\cdot$ cu un randament mai mare decât în cazul când concentrația Albastrului de metilen este de 20 mg/L, așa încât procesul de oxidare catalitică a acestui colorant decurge cu formare de substanțe simple – S, N_2 , CO_2 și H_2O .

Procesul de distrucție catalitică a Albastrului de metilen a fost controlat utilizând metoda cromatomasspectrometrică.

Rezultatele obținute sunt prezentate în fig. 3.

1 – cromatograma, proba zero (cărbune activ, apă demineralizată, barbotare cu oxigen la 50°C);

2 – cromatograma produselor de oxidare catalitică a Albastrului de metilen conform procedurii propus.

Analiza spectrelor prezentate în fig. 3 ne permite să concluzionăm că în procesul oxidării dispar toate benzile Albastrului de metilen. Cromatograma produselor de oxidare a Albastrului de metilen în condițiile celei mai apropiate soluții este prezentată în fig. 4.

Mecanismul procesului de oxidare a colorantului dat se explică prin participarea grupărilor funcționale bazice și prin faptul că în procesul barbotării cu oxigen a soluției ce conține Albastru de metilen ($C_0 = 120 \text{ mg/L}$) pe suprafața cărbunelui activ CAN-8 (la interfață) se absorb asociați planari (hemimicele) de colorant și molecule de oxigen. Astfel la interfață apare o diferență de potențial. (Стрелко В.В., Картель Н.Т., Клименко Л.А., Каздобин К.А. Электрохимические свойства углеродных гемосорбентов. Ж.П.Х., ТЛХ, №6, 1987, с.1257-1260).

În urma acestui proces la interfață se formează radicalul $\text{OH}^\cdot$, ce posedă un potențial de oxidare ridicat (2,7 V), care în condițiile experimentului oxidează catalitic complet Albastrul de metilen.

Exemple de realizare a invenției

Exemplul 1

În două reactoare cu agitatoare magnetice și cu cămașă de apă se introduc câte 200 mg cărbune activ CAN-8 cu fracția de 0,6...0,8 mm și câte 100 mL soluție de Albastru de metilen, cu concentrația de 120 mg/L. Soluțiile din reactoare se încălzesc până la temperatura de 50°C. Prin soluția din primul reactor se barbotează oxigen, iar prin soluția din al doilea reactor se barbotează azot, pentru a scoate din calcul componenta adsorbțională. Presiunea gazului fiind de 2 atm. După 3 ore de barbotare cărbunele activ se separă de soluție. Soluția se supune vaporizării în etuvă la temperatura de 100°C. Produsul obținut se dizolvă în

metanol curat și ulterior se măsoară cromatograma la aparatul Agilent 5973. S-a stabilit că în soluția prin care s-a barbotat azot concentrația Albastrului de metilen s-a diminuat parțial, datorită adsorbției, iar în soluția prin care s-a barbotat oxigen a avut loc distrucția completă a Albastrului de metilen.

5 *Exemplul 2*

Se repetă condițiile din exemplul 1, cu diferența că temperatura soluțiilor a fost de 60°C. A avut loc distrucția completă a Albastrului de metilen.

Exemplul 3

10 Se repetă condițiile din exemplul 1, cu diferența că temperatura soluțiilor a fost de 70°C. S-a produs distrucția completă a Albastrului de metilen.

15

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. C.А. Куценко. Основы токсикологии. Санкт-Петербург, 2002
2. Chin Mei Ling, Abdul Rahman Mohamed and Subhash Bhatia. Photodegradation of methylene blue dye in aqueous stream using immobilized TiO₂ film catalyst: synthesis, characterization and activity studies. Jurnal Teknologi, 40 (F), Jun, 2004, p. 91-103.
3. A. Rodrigues, G. Ovejero, M. Mestanza, V. Callejo, I. Garcia. Degradation of Methylene Blue by catalytic Wet Air Oxidation with Fe and Cu Catalyst Supported on Multi-Chemical Engineering Transaction, V 17, 2009, p. 145-151
4. MD 4008 B1 2010.01.31

(57) Revendicări:

Procedeu de distrucție completă a Albastrului de metilen în apele reziduale cu conținut majorat al acestuia, care include oxidarea catalitică a Albastrului de metilen la o concentrație a acestuia de cel puțin 120 mg/L prin barbotare cu oxigen la temperatura de 50...70°C și presiunea gazului de 2 atm, timp de 2...3 ore, totodată în calitate de catalizator se utilizează cărbune activat, obținut din coji de nucă cu un conținut de grupări funcționale bazice de 0,555 mg-echiv./g și suprafața mezopozilor de 410 m²/g, raportul dintre catalizator și Albastrul de metilen fiind de 50:3.

Șef Secție:

COLESNIC Inesa

Examinator:

DUBĂSARU Nina

Redactor:

LOZOVANU Maria

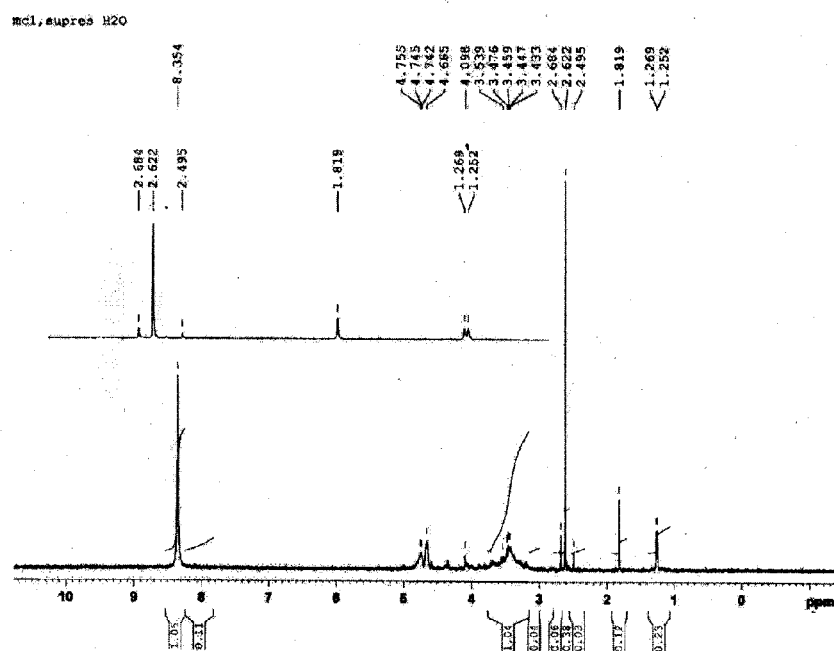


Fig. 1

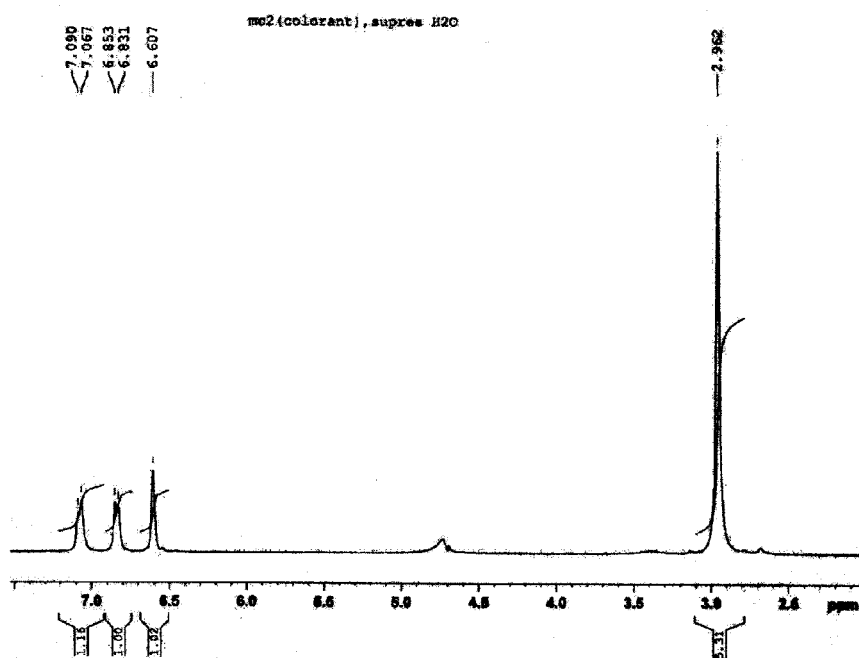


Fig. 2

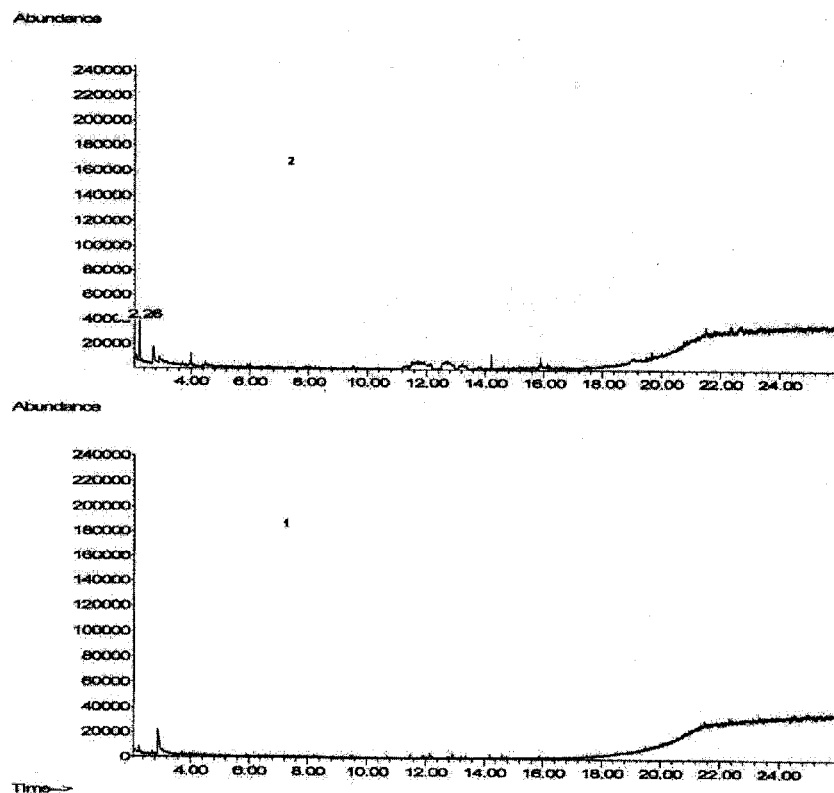


Fig. 3

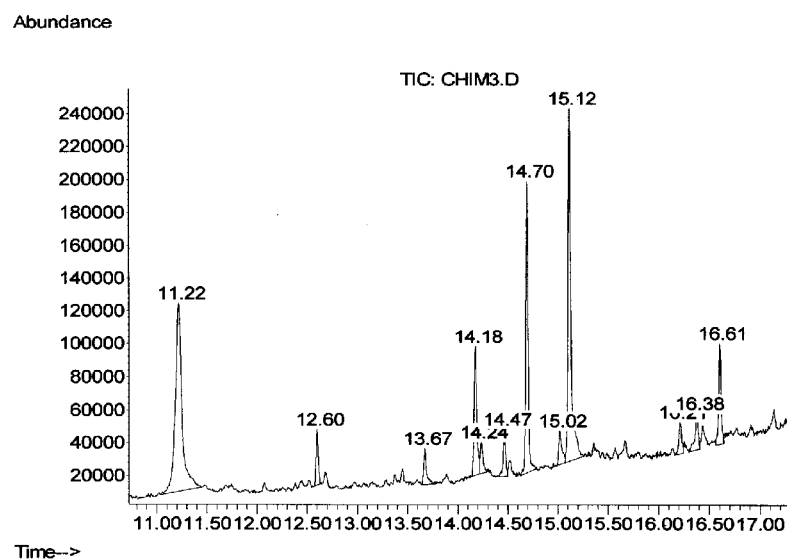


Fig. 4

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii		
(21) Nr. depozit: s 2011 0066 (32) Data de prioritate recunoscută: (22) Data depozit: 2011.03.24 Raport de documentare internațională: ☐ da (54) Titlul: Procedeu de distrucție completă a Albastrului de metilen în apele reziduale cu conținut majorat al acestuia (71) Solicitant: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (51) (Int.Cl): Int.Cl: C02F 1/28 (2006.01) B01J 21/18 (2006.01) C02F 1/72 (2006.01) C01B 31/08 (2006.01) C09B 21/00 (2006.01)		
II. Condiții de unitate a invenției: ☒ satisface ☐ nu satisface Note:		
III.Revendicări: claritatea, susținerea de descriere Note: ☒ satisface ☐ nu satisface		
IV. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare)		
MD (Documentare Invenții (inclusiv cereri nepublicate)) – C02F 1/28 C02F 1/72 B01J 21/18 C01B 31/08 C09B 21/00 oxidare albastru de metilen epurare ape reziduale "Worldwide" (Espacenet) – EA, CIS (Eapatis) – C02F 1/28 C02F 1/72 B01J 21/18 C01B 31/08 C09B 21/00 очистка воды "от красителей" SU (nonpublic) – Alte BD –		
V. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate		
www.google.com http://www.romanalibera.ro/actualitate/educatie/de-la-teorie-la-experimentele-in-laborator-194385.html http://www.myjob.ro/cv/2073281/ http://www.unifbv.ro/LinkClick.aspx?fileticket=VTpiuqh7DVg%3D&tabid=4579 http://www.chemport.ru/datenews.php?news=1806		
VI. Documente considerate a fi relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate

D	C.A. Куценко. Основы токсикологии. Санкт-Петербург. 2002	1
D	Chin Mei Ling, Abdul Rahman Mohamed and Subhash Bhatia. Photodegradation of metilene blue dye in aqueous stream using immobilized TiO2 film catalyst: sythesis, characterization and activity studies. Jurnal Teknologi, 40 (F). Jun. 2004. p. 91-103.	1
D	A. Rodrigues, G. Ovejero, M. Mestanza, V. Callejo, I. Garcia. Degradation of Methylene Blue by catalytic Wer Air Oxidation with Fe and Cu Catalyst Supported on Multi-Chimical Engineering Transaction, V 17, 2009, pp. 145-151	1
Y	MD 4008 C2 2010.01.31	1
A	Silva H.S., Martinez N.D., Deiana A.C., Gonzalez I.E.. Catalytic oxidation of methylene blue in aqueous solutions - 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering and 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, 2005, p.1-8	1
A	MD 2480 G2 2004.06.30	1
A	MD3097 G2 2006.07.31	1
A	MD 3567 G2 2008.04.30	1
A	RU 2394777 C1 2009.03.23	1
A	RU2117639 C1 2009.01.27	1

*** categoriile speciale ale documentelor citate:**

A – document care definește stadiul anterior general	T – document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția
X – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	E – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată
Y – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie	D – document menționat în descrierea cererii de brevet
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare	C – document considerat ca cea mai apropiată soluție
	& – document, care face parte din aceeași familie de brevete
P - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	L – document citat cu alte scopuri

Data finalizării documentării 2011.08.10

Examinator DUBĂSARU Nina