



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

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

(22) Data de depozit: **26/11/2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/10/2016** BOPI nr. **10/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/07/2012 BOPI nr. **7/2012**

(73) Titular:
• **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.D 18,
SC.A, ET.5, AP.18, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **RUSE MIRCEA, STR. CHIRISTIGIILOR
NR.8, BL.P 36 A, SC.1, ET.7, AP.26,
SECTOR 2, 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;**
• **COJOCARU 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**EP 2017317; G. McMAHON, S. O'MALLEY,
K. NOLAN ȘI D. DOAMOND, "IMPORTANT
CALIXARENE DERIVATIVES - THEIR
SYNTHESIS AND APPLICATIONS",
ARKIVOK (VII), PP. 23-31, 2003**

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



1 Invenția se referă la un procedeu pentru decontaminarea apelor reziduale care provin
din industria textilă, și care au un conținut relativ ridicat de coloranți.

3 Pe plan mondial, atenția cercetării și industriei se îndreaptă spre managementul
apelor industriale uzate. Acesta implică recircularea apelor în proces în proporție de peste
5 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
7 să nu producă alte forme de deșeuri, fie ele și inerte chimic. Tehnologiile tradiționale utilizate
pentru tratarea efluenților (precipitarea și o combinație a proceselor redox cu precipitare și
9 coprecipitare) sunt procese considerate în prezent ca având limite ecologice. Aceste
procedee clasice nu pot asigura recircularea avansată în proces a apelor tratate, și
11 eliminarea sub limitele admise ecologic a elementelor toxice conținute. De aceea,
tehnologiile tradiționale necesită o înlocuire cu procedee de operare în condiții ecologice a
13 instalațiilor industriale, prin asigurarea unui circuit închis al surselor poluante (ioni metalici
grei, toxici, substanțe organice, acizi etc.).

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

19 În brevetul **US 5360551** este descris un procedeu de reducere a coloranților din apele
reziduale. Invenția descrie un procedeu de îndepărtare a coloranților și de transformare a
21 acestora în forme mai puțin cromofore. Dezavantajul constă în necesitatea ajustării pH-ului
înainte de contactarea cu un agent decontaminant.

23 În brevetul **US 4668404** se prezintă niște metode și compoziții de reducere a
coloranților organici din ape reziduale. Metodele presupun adăugarea în apele reziduale a
25 pulberii de cărbune activ și a unui polimer cationic solubil sau dispersibil în apă. Dezavantajul
metodei este reprezentat de dificultățile în recuperare a compușilor polimerici.

27 În brevetul **US 4088573** este descrisă o metodă de tratare a unui lichid rezidual apos,
care conține coloranți acizi dizolvați, prin contactarea acestui lichid cu o rășină diciandiamid-
29 formaldehidică. Invenția nu se aplică însă numai în cazul coloranților reactivi.

31 **WO 89/08092** se referă la o metodă de îndepărtare a compușilor organici,
hidrocarburi polare și hidrocarburi halogenate, care cuprinde etapa de contactare a fluidului
care conține compușii organici cu compusul calixarenă nesolvat, și apoi recuperarea
33 fluidului recuperat sau a compusului organic.

35 **US 6.297.395 B1** se referă la noi calixarene și la utilizarea acestora pentru reținerea
metalelor. Este descrisă o metodă de izolare a metalelor prin contactarea acestora cu o
calixarenă, și o metodă de izolare a metalelor, care cuprinde etapele de dizolvare a
37 calixarenei într-un solvent organic hidrofob, amestecarea solventului organic cu faza apoasă
care conține ionii metalici, agitarea solventului organic și a fazei apoase, și recuperarea
39 metalului. Printre metale sunt menționate lantanidele, U, Hg, Pb, Sr etc.

41 **Tetrahedron Letters, vol. 34, Ed. 12, pp. 1971-1974**, se referă la noi ionofori obținuți
din calixarene, care prezintă o activitate mai mare pentru ionii metalici mari decât pentru cei
mici în extracția metalelor alcaline, metalelor tranzitionale.

43 **EP 2017317** se referă la o metodă de capturare a compușilor aromatici halogenați
dintr-un mediu organic ce constă în amestecarea mediului organic cu un adsorbant selectiv
45 care este selectat dintr-un grup de compuși în care sunt menționate și ciclodextrinele, urmată
de separarea din mediul organic a compusului care a fost adsorbit.

47 În **G. McMahon, S. O'Malley, K. Nolan și D. Doamond, Important calixarene
derivatives - their synthesis and applications, ARKIVOK 2003 (vii) 23-31**, se
49 menționează utilizarea calixarenelor ca agenți de complexare a ionilor, care au multe
aplicații, printre care reținerea diferiților ioni și a moleculelor mici.

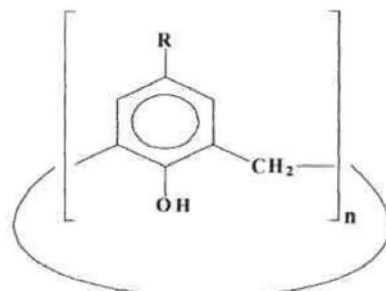
51 Utilizarea rășinilor schimbătoare de ioni și/sau a calixarenelor reprezintă o posibilitate
ce poate fi dezvoltată pentru a răspunde cerințelor specifice aspectelor ecologice în
53 procesele chimice textile: ateliere de vopsire, curățătorii chimice și tăbăcării.

În G. McMahon, S. O'Malley, K. Nolan și D. Doamond, **Important calixarene derivatives - their synthesis and applications**, ARKIVOK 2003 (vii) 23-31, se menționează utilizarea calixarenelor ca agenți de complexare a ionilor, care au multe aplicații, printre care reținerea diferiților ioni și a moleculelor mici.

Utilizarea rășinilor schimbătoare 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, curățătorii chimice și tăbăcării.

Calix[n]arenele sunt compuși fenolici macrociclici, obținuți prin condensarea în cataliza acidă sau bazică a fenolilor *para*-substituiți cu o aldehydă, de exemplu, formaldehida, alchilaldehida, arilaldehida sau heteroarilaldehida, preferabil formaldehida, cu formula structurală următoare:

Structura unui compus calixarenic



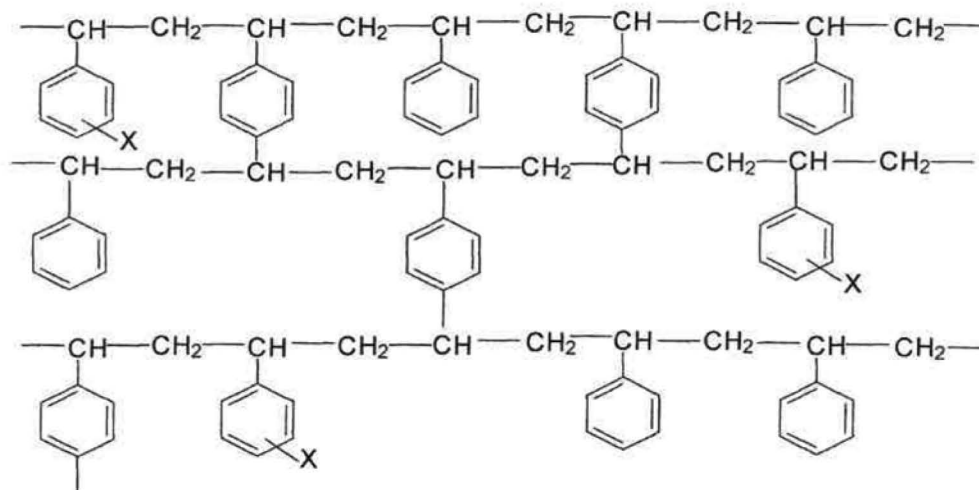
R = alchil C₄-C₁₀; n = 4,6,8

Structura de bază a calixarenelor constă, deci, în repetarea unităților fenolice legate prin grupe metilen, pentru a forma o cavitate distinctă de formă cilindrică (formă de tor).

Partea largă a cavității este definită ca "inel superior" și prezintă proprietăți nepolare, iar partea îngustă a grupelor hidroxil este "inel inferior", care prezintă proprietăți polare. Această clasă de compuși a generat un interes special în lumea chimiștilor, datorită structurii lor speciale, multiplelor posibilități de funcționalizare și, mai ales, datorită proprietății lor de a recunoaște specii ionice și moleculare.

Rășinile cationice puternic acide au o matrice polimerică stiren-vinilbenzenică cu grupe funcționale sulfonice sau cu grupe aminice cuaternare, dar cu structuri și texturi diferite, și anume, tip gel, macroporoase și hiperreticulate (macronet). Alegerea unei rășini într-o aplicație practică trebuie să țină seama și de mecanismul procesului de schimb ionic și de viteza acestuia. Rășinile macronet sunt produse comerciale noi, și nu există în literatură date pentru aceste sisteme.

Structura unei rășini schimbătoare de ioni



unde X = grupa funcțională ionogenică [SO₃H; N(CH₃)₃].

RO 127640 B1

1 Procedeul propus comportă trei etape: contactarea apei uzate cu decontaminantul,
filtrarea apei uzate purificate și recuperarea compusului decontaminant utilizat, prin
3 regenerarea acestuia și reintroducerea lui în proces.

 Procedeul se adresează în special coloranților BEZAKTIV GELB S-BR, BEZAKTIV
5 ROT S-3B 150 și BEZAKTIV BLAU S-FR 150. Posibilitatea lărgirii gamei de aplicare a
procedului și pe alte tipuri de coloranți este evidentă pentru cei specializați în domeniu.

7 Experimentele care au stat la baza elaborării procesului de epurare a apelor uzate
cu conținut de coloranți au stabilit parametrii optimi de epurare. Scăderile evidente în ceea
9 ce privește cantitatea de reziduu fix și concentrația de colorant s-au înregistrat la utilizarea
următorilor parametri:

- 11 - cantitatea de apă uzată - 100...300 ml;
- cantitatea de compus calixarenic pentru:
 - 13 - apa de vopsire - 0,24...1 g;
 - apa de clătire - 0,12...1 g;
 - 15 - apa de spălare - 0,12...1 g;
- durata de contactare optimă - între 12 și 24 h;
- 17 - temperatura - temperatura camerei;
- viteza de agitare - 400...800 rot/min.

19 Procedeul se aplică pentru toate cele trei tipuri de ape uzate provenite din procesul
de vopsire (ape de vopsire, spălare și clătire) cu conținut de coloranți BEZAKTIV GELB S-
21 BR, BEZAKTIV ROT S-3B 150 și BEZAKTIV BLAU S-FR 150. Verificarea parametrilor fizico-
chimici reprezentativi pentru apele uzate inițiale și purificate s-a efectuat conform
23 standardelor în vigoare.

 Indicatorii fizico-chimici pentru apele uzate inițiale, cât și pentru apele uzate obținute
25 în urma experimentărilor de laborator, prin tratare cu decontaminanți calixarenici, sunt
prezenți în tabelele 1, 2 și 3. Se observă că aproape toate caracteristicile fizico-chimice ale
27 apelor uzate au scăzut odată cu creșterea duratei de contactare cu compusul
decontaminant, însă cele mai reprezentative caracteristici fizico-chimice, care sunt o măsură
29 a gradului de performanță pentru utilizarea acestor decontaminanți în procese de epurare
ape uzate rezultate din vopsirea cu coloranți, sunt reziduu fix și concentrația de colorant.

RO 127640 B1

Tabelul 1 1

Indicatori fizico-chimici pentru ape uzate cu colorant BEZACTIV GELB S-BR și decontaminate cu compus calixarenic

Caracteristici fizico-chimice	Inițial			Timp de contactare 12 h			Timp de contactare 24 h		
	Flotă vopsire	Flotă spălare	Flotă clătire	Flotă vopsire	Flotă spălare	Flotă clătire	Flotă vopsire	Flotă spălare	Flotă clătire
1	2	3	4	8	9	10	11	12	13
Detergenți mg/l	0,18	20,5	11,45	0,12	18,8	9,05	0,09	18,4	5,67
Sulfați mg/l	120,6	114,864	88,52	89,50	81,29	75,65	78,42	78,54	60,16
Azotați mg/l	32,30	24,32	16,52	26,04	17,84	13,04	25,16	16,34	11,58
Fosfați 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
Concentrație de colorant Mg col./l flotă	3,89	1,08	0,99	2,89	0,68	0,79	2,05	0,54	0,64

RO 127640 B1

Tabelul 2

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

Caracteristici fizico-chimice	Inițial			Timp de contactare 12 h			Timp de contactare 24 h		
	Flotă vopsire	Flotă spălare	Flotă clătire	Flotă vopsire	Flotă spălare	Flotă clătire	Flotă vopsire	Flotă spălare	Flotă clătire
1	2	3	4	8	9	10	11	12	13
Detergenți mg/l	0,19	25,54	10,40	0,16	20,85	5,01	0,13	18,48	1,18
Sulfați mg/l	150,38	170,42	45,17	138,72	137,24	36,09	129,46	131,23	31,3
Azotați mg/l	46,25	21,45	12,09	32,69	20,29	9,12	28,62	20,16	8,17
Fosfați 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
Concentrație de colorant Mg col./l flotă	3,78	0,973	1,45	2,3	0,60	0,74	1,89	0,45	0,48

RO 127640 B1

Tabelul 3 1

Indicatori fizico-chimici ape uzate cu colorant BEZAKTIV BLAU S-FR 150 și decontaminate cu compus calixarenic

Caracteristici fizico-chimice	Inițial			Timp de contactare 12 h			Timp de contactare 24 h		
	Flotă vopsire	Flotă spălare	Flotă clătire	Flotă vopsire	Flotă spălare	Flotă clătire	Flotă vopsire	Flotă spălare	Flotă clătire
1	2	3	4	8	9	10	11	12	13
Detergenți mg/l	0,11	45,15	0,10	0,99	44,07		0,98	43,41	0,96
Sulfați mg/l	146,56	124,22	78,52	142,97	111,24	74,98	139,86	99,85	73,88
Azotați mg/l	21,11	19,02	10,9	19,95	18,55	10,1	18,08	15,92	9,5
Fosfați 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
Concentrație de colorant Mg col./l flotă	3,9	1,10	1,05	2,98	0,85	0,80	2,69	0,72	0,71

RO 127640 B1

În tabelul 4 sunt prezentate randamentele de epurare a apelor uzate cu conținut de coloranți, utilizând compuși calixarenici.

Tabelul 4

Randamentele de epurare a apelor uzate cu conținut de coloranți, utilizând compuși calixarenici de tip p-terțbutilcalix[8]arena după un timp de contactare de 24 h

Tipul de coloranți	η de epurare reziduu fix [%]			η de epurare colorant [%]		
	Reziduu vopsire	Reziduu spălare	Reziduu clătire	Colorant vopsire	Colorant spălare	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 în tabel, în urma epurării apelor uzate cu conținut de coloranți, s-au obținut randamente semnificative.

În tabelul 5 sunt prezentate rezultatele obținute în urma epurării cu compuși macromoleculari decontaminanți.

Tabelul 5

Rezultatele epurării cu compuși macromoleculari

Parametru	Proba netratată	Proba tratată
pH	9,3	9,47
Turbiditate (UNT)	4,12	1,26
Conductivitate (uS/cm)	32684	28964
BOD5 (mg O2/l)	492,96	296,84
CCO (mg O2/l)	982,16	468,42
Reziduu fix (mg/l)	18294	16734
Detergenți (mg/l)	29,12	23,68
Sulfați (mg/l)	90,32	80,42
Azotați (mg/l)	4,16	2,24
Fosfați (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

RO 127640 B1

Se observă că majoritatea proprietăților contaminante scad odată cu tratarea apelor reziduale cu produșii decontaminanți amintiți.

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 fascicul 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 Cari Zeiss Jena cu dublu fascicul și cu înregistrare. Gradele de decolorare sunt prezentate în tabelul 6, pe o probă de apă contaminată cu un amestec din coloranții reactivi amintiți mai sus.

Tabelul 6

Gradele de decolorare pentru apele reziduale tratate cu compuși 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
1 h	2,892	5,536	2,010	4,000	0,525
2 h	2,851	5,423	1,969	3,890	0,511
3 h	2,584	5,197	1,887	3,640	0,477
4 h	2,379	4,802	1,743	3,750	0,492
5 h	2,153	4,915	1,784	3,672	0,482
5 h + 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 h este suficient, pentru că după trecerea a 4 h 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.

Revendicări

1

3

5

7

9

11

13

15

17

19

21

1. Procedeu de decontaminare a apelor reziduale provenite din industria textilă, care sunt încărcate cu coloranți reactivi selectați dintre cei bifuncționali care conțin grupările funcționale monoclor triasinice-vinil clorsulfonice, cu utilizarea unui agent de decontaminare, **caracterizat prin aceea că** se aduc în contact apele reziduale cu un agent de decontaminare de natură macrociclică și/sau macromoleculară, pe o durată de timp stabilită, și la un raport agent de decontaminare:apă reziduală scăzut, urmată de filtrarea apei purificate și recuperarea agentului de decontaminare care este recirculat în proces după regenerare prin procedee în sine cunoscute.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** apele reziduale se aduc în contact cu agentul de decontaminare într-un raport ape reziduale:agent de decontaminare de 100...300 ml:0,12...1 g, sub agitare la o viteză de agitare de 400...800 rot/min, timp de 12...24 h, la temperatura camerei.

3. Procedeu conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** agentul de decontaminare de natură macrociclică este un compus din clasa calixarenelor, pe bază de fenoli para-substituiți cu o aldehydă, de preferință formaldehydă, de tipul *p*-terțbutilcalixarene.

4. Procedeu conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** agentul de decontaminare de natură macrociclică este o rășină cationică cu matrice polimerică stiren-vinilbenzenică având grupe funcționale sulfonice sau aminice cuaternare, cu structuri de tip gel, macroporoase și hiperreticulate.

