



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00739**

(22) Data de depozit: **16/10/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/12/2019** BOPI nr. **12/2019**

(41) Data publicării cererii:
29/05/2015 BOPI nr. **5/2015**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI,**
*BD. PROF. DIMITRIE MANGERON NR.67,
IAȘI, IS, RO*

(72) Inventatori:
• **ZAHARIA CARMEN,** *BD. REPUBLICII,
BL.8, SC.A, AP.15, BUHUȘI, BC, RO;*
• **ȘUTEU DANIELA,** *STR. HAN TĂȚAR
NR.8, BL.361, SC.A, ET.7, AP.20, IAȘI, IS,
RO;*

• **MUREȘAN AUGUSTIN,**
*STR. SFÂNTU LAZĂR NR. 49, BL. A 1-3,
SC.A3, ET.3, AP. 10, IAȘI, IS, RO;*

• **MUREȘAN EMIL IOAN,**
*STR. SFÂNTU LAZĂR NR.49, BL.A 1-3,
SC.A3, ET.3, AP.10, IAȘI, IS, RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:
DANIELA ȘUTEU ET AL.,
**"USING OF INDUSTRIAL WASTE
MATERIALS FOR TEXTILE WASTEWATER
TREATMENT",** ENVIROMENT
ENGINEERING AND MANAGEMENT
JOURNAL, 2009; RO 127284 A2

(54) **MATERIAL DEȘEU LIGNOCELULOZIC ȘI PROCEDEU
DE EPURARE A APELOR UZATE DIN INDUSTRIA TEXTILĂ
CARE UTILIZEAZĂ ACEST MATERIAL**



RO 130219 B1

1 Prezenta invenție se referă la un material deșeu lignocelulozic și la un procedeu de
epurare a apelor uzate din industria textilă care utilizează acest material. Acest material,
3 având compoziție preponderent lignocelulozică, se poate folosi pentru protecția mediului
acvatic, mai exact pentru controlul, reducerea și prevenirea poluării mediului acvatic receptor
5 cu substanțe colorate și/sau colorante.

Aceste materiale deșeu adsorbante se pot încadra în categoria materialelor necon-
7 venționale și ieftine, cu proprietăți adsorbitive, obținute din diverse tipuri de deșeuri naturale
agroindustriale, care, conform invenției, pot avea o largă întrebuințare în cazul epurării
9 efluenților textili pentru limitarea efectelor și consecințelor poluării cu poluanți organici persis-
tenți colorați, de tipul coloranților textili. Prin urmare, șase tipuri de deșeuri lignocelulozice
11 au fost testate și caracterizate corespunzător pentru reținerea unor categorii de coloranți
textili prezenți în efluenții rezultați din diferite trepte tehnologice de prelucrare și finisare a
13 materialelor textile, mari consumatoare de apă industrială, printr-un procedeu simplu de
epurare, bazat, în principal, pe adsorbție.

15 Pe plan mondial, se cunosc materiale adsorbante sintetice comerciale folosite cu
succes în reținerea unor compuși organici refractari și/sau biodegradabili, printre care și
17 coloranți textili din efluenți industriali, care se bazează pe cărbune activat (considerat cel mai
utilizat material adsorbant comercial), rășini sintetice, celuloze schimbătoare de ioni și diferite
19 fibre modificate chimic, dar acestea prezintă o serie de inconveniente, în principal în cazul
adsorbantilor convenționali bazați pe polimeri sintetici, precum: preț ridicat, dificultăți de
21 fabricare/preparare, posibile episoade de poluare rezultate din procesele de sinteză [1-3].
Tendința actuală în lume este cea de înlocuire a produselor chimice adsorbante de sinteză
23 cu cele de proveniență naturală, motiv pentru care cercetările s-au reorientat spre testarea
de materiale deșeu adsorbante incluse în categoria materialelor "neconvenționale", ușor de
25 obținut și de tip "low cost" (ieftine), rezultate din diferite procese de fabricație (i.e. deșeuri de
producție) și/sau procese naturale (i.e. deșeuri agricole sau gospodărești, celulozice și/sau
27 lignocelulozice), cum ar fi [1-4]:

(i) deșeuri de producție industriale/agricole sau deșeuri gospodărești (menajere), sau
29 sub-produse industriale/agricole (i.e. nămoluri, rumeguș, resturi de fibre textile, coji de
legume, fructe și semințe, paie, biomasă uzată/reziduală etc.);

(ii) materiale deșeu naturale (i.e. turbă, scoici-cochilie, resturi de alge, lignit, bucăți
31 de lemn etc).

33 Aceste deșeuri nu sunt toxice pentru mediu și au început să fie cercetate și în
România ca materiale deșeu adsorbante [5-10] pentru diferite categorii de specii poluante
35 ionice (ioni de metale grele) și moleculare (coloranți, pesticide, substanțe poliaromatice
halogenate, alți poluanți organici persistenti).

37 În acest context, se evită astfel soluțiile tehnice cu adsorbanti de sinteză care prezintă
dezavantaje legate de procesul de sinteză laborios și dificil, care necesită utilaje complexe
39 pentru realizarea reacțiilor chimice dintre constituenți, precum și materii prime, reactanți sau
produse de depoluare puternic energofage, ceea ce conduce automat la creșterea exagerată
41 a prețului de cost.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în valorificarea unei categorii de
43 produse și deșeuri agroindustriale în epurarea unor efluenți industriali colorați, proveniți din
industria textilă.

45 Materialul deșeu lignocelulozic, utilizat ca adsorbant de coloranți textili, din efluenți
industriali, conform invenției, constă în prelucrarea unui deșeu agroindustrial prin tăiere,
47 mărunțire și sitare, până la dimensiunea de 0,8 mm, opțional fiind funcționalizat chimic cu
un activator de tip sare ales dintre CaCl_2 , NaCl , ZnCl_2 , MgCl_2 , de tip acid, HNO_3 , sau de tip

RO 130219 B1

bază, ales dintre NaOH și Ca(OH) ₂ într-un raport de 1/5...5/9, și tratat termic la o temperatură de 35...40°C, timp de 1...4 h. Deșeu agroindustrial este selectat dintre deșeu de lignină, celolignină, mușchi de turbă, rumeguș, coji de semințe de floarea soarelui și cocean de porumb.	1 3
Procedeu de epurare a apelor uzate din industria textilă care utilizează materialul deșeu lignocelulozic constă în contactarea materialului deșeu lignocelulozic într-o concentrație de 4...20 g/l apă uzată, cu apa uzată care conține colorant într-o concentrație de 20...300 mg/l colorant, timp de 120 min...20 h, cu agitare intermitentă lentă cu 50...80 rpm, timp de 1...4 min la fiecare 60 min, la un pH de 4...6 pentru coloranți cationici și 1,5...2,5 pentru coloranți acizi, separare prin sedimentare și/sau filtrare rapidă a materialului adsorbant epuizat, la o temperatură de 18...25°C, și valorificarea sedimentului prin metode cunoscute. Acest procedeu se utilizează pentru reținerea coloranților anionici reactivi precum Brilliant Red HE-3B, cationici fenotiazinici precum Methylene Blue, trifenilmetanici precum Crystal Violet, sau xantenici precum Rhodamine B, din apele textile uzate.	5 7 9 11 13
Materialele deșeu lignocelulozice propuse și testate pentru reținerea coloranților textili din efluenți industriali prezintă următoarele avantaje [8-25]:	15
- capacitate mare de adsorbție (mai mare de 15...40 mg de colorant/g de material deșeu);	17
- lipsa toxicității materialului deșeu față de mediul acvatic;	19
- ușurință de operare și posibilitate de aplicare directă în instalații sau construcții deja existente și funcționale;	21
- utilizarea/valorificarea în proporție de 100% a deșeurilor nefolosite până în prezent pentru reținerea coloranților din diferiți efluenți ai industriei textile și, ulterior, ca materiale de adaos/umplutură pentru compozite inertizabile, cu posibilă utilizare ca materiale de construcție, asfalturi, etc.;	23 25
- asigurarea unei suprafețe specifice mari, unei capacități ridicate de adsorbție/sorbție, printr-o prelucrare mecanică simplă, prin tăiere, mărunțire, sitare și ulterior tratare corespunzătoare pentru funcționalizare chimică (activare părți/porțiuni adsorbante) cu diferiți reactivi organici (liganzi organici) sau reactivi anorganici (săruri, acizi, baze), urmată de tratament termic (la maxim 35...40°C, timp de 1...4 h);	27 29
- consum de materiale neenergofage (deșeuri și/sau resturi naturale);	31
- costuri reduse de pregătire a adsorbantului/sorbentului;	33
- costuri reduse de operare în diferite regimuri (i.e. continue sau discontinue; statice sau dinamice);	35
- eficiențe ridicate de îndepărtare a coloranților și altor poluanți prioritari din apele uzate industriale textile (> 60%);	37
- încadrare în limitele standard admise de calitate a apelor uzate epurate la deversare sau recirculare în procesul tehnologic etc.	39
Aceste materiale deșeu de tip lignocelulozic, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate și pot acționa ca adsorbanți eficienți în reținerea coloranților textili, datorită caracteristicilor lor esențiale, fiind constituite din deșeuri lignocelulozice, de tipul: resturi naturale/deșeuri industriale de lignină [10,11-13], celolignină [8,10,14-15], mușchi de turbă [8,10,16], rumeguș [8,10,17-21], coji ale semințelor de floarea soarelui [8,10,22-23] și coceanul de porumb [8,10,23-24], procesate mecanic prin mărunțire și sitare pentru obținerea fracțiunilor de dimensiuni mai mici de 0,8 mm și uneori funcționalizare chimică prin tratare cu reactivi chimici (săruri - CaCl ₂ , NaCl, ZnCl ₂ , MgCl ₂ ; acizi - HNO ₃ , baze - NaOH, Ca(OH) ₂), în raport între 1/5...5/9, urmată ulterior tratament termic (la maxim 35...40°C, timp de 1...4 h).	41 43 45 47

RO 130219 B1

Prin urmare, obiectul invenției îl reprezintă un material deșeu lignocelulozic, pe baza a șase tipuri de deșeu din categoria sub-produselor și/sau deșeurilor agroindustriale naturale, caracterizate fizico-chimic în tabelul 1 (i.e. lignină, celolignină, mușchi de turbă, rumeguș, coji de semințe de floarea soarelui și cocean de porumb), folosite într-un procedeu de epurare efluenți textili pentru reținerea coloranților textili prezentați în tabelul 2 (Brilliant Red HE-3B, Reactive Orange 16, Methylene Blue/Basic Blue, Rhodamine B/Basic Violet, Crystal Violet), în concentrație de 20...300 mg/l colorant, în condițiile optime de operare găsite experimental (planificare experimentală, modelare și optimizare de proces) și testate, descrise succint în tabelul 3. Prin această invenție sunt evidențiate calitățile adsorbante foarte bune ale materialelor deșeu propuse, care se pot îmbunătăți foarte mult prin: (1) mărirea suprafeței de contact (prelucrare material deșeu prin mărunțire și sitare, cu selectarea fracțiunii cu dimensiuni mici corespunzătoare, mai mici de 0,8 mm), și/sau (2) funcționalizare chimică (adăugare de reactivi chimici anorganici - săruri (CaCl₂, NaCl, ZnCl₂, MgCl₂), acizi (HNO₃), baze (NaOH, Ca(OH)₂), urmată de tratament termic (la maxim 35...40°C, timp de 1...4 h), operațiile care contribuie la realizarea acestui lucru fiind relativ simple.

Tabelul 1

Principalele caracteristici compoziționale ale materialelor deșeu lignocelulozice testate

Material deșeu lignocelulozic	Caracteristici fizico-chimice
Lignină [11-13]	Subprodus de bază în industria de celuloză și subprodus care poate fi obținut din resurse regenerabile, având următoarea compoziție: lignină insolubilă în acid, 90%; lignină solubilă în acid, 1%; COOH, 3,8 mmol/g; grupări aromatice -OH, 1,7-1,8 mmol/g; grupări chimice de tip OH/C9 = 1,02; cenușă, 2,5 %; pH (dispersie 10%) = 2,7; Mg = 3510; T fierbere, 170°C; solubilitate în alcool, 88,5%; solubilitate în soluții apoase alcaline, pH 12, 98,5%.
Celolignină [14-15]	Produs rezidual obținut după tratarea lemnului cu soluție diluată de acid mineral la o temperatură de 150...160°C, având următoarea compoziție: 45...48% celuloză, 32...35% lignină, 4...8% pentoze și 1...1,5% cenușă.
Mușchi de turbă (turbăria Poiana Stampei, bazinul Domei) [16]	Material fibros natural colectat din Poiana Stampei (România), având următoarea compoziție: celuloză, lignină, acizi humici și fulvici, alături de diferite grupări funcționale polare, precum cele de tip carboxilic, carbonilic, fenolic, hidroxilenolic; conținut de carbon organic, 49 w%; total proteine, 7,8 w%; cenușă, 3,44 w%; pH 3,5; culoare, maron; suprafață specifică, 192 m ² /g
Rumeguș [17-21]	Material deșeu fibros produs în timpul prelucrării mecanice a lemnului de conifere, conținând numeroși compuși organici: hemiceluloză (10...16%), celuloză (48...57%), lignină (27...33%), cu grupări polifenolice și, de asemenea, grupări carboxilice ionizabile (acizi uronici) care reprezintă cele mai importante părți adsorbitive; umiditatea materialului, 4%
Coji ale semințelor de floarea soarelui [22-23]	Material deșeu obținut din industria locală de fabricare a uleiului și folosit după uscare în aer la temperatura camerei timp de 2 zile; materialul este procesat preliminar mecanic, prin măcinare și sitare pentru separarea particulelor cu dimensiuni sub 0,8 mm și depozitat în recipient sau saci din material plastic sau hârtie pentru folosire ulterioară. Materialul nu a fost supus la alte tratamente chimice sau fizice și conține majoritar celuloză, lignină și pentoze.
Cocean de porumb [23-24]	Material deșeu sau subprodus din activitățile agro-industriale locale; material deșeu crud (brut) uscat la temperatura camerei, mărunțit și sitat, fiind folosită fracțiunea separată cu dimensiuni < 800 μm.

Caracteristicile definitorii ale materialelor deșeu, care fac obiectul acestei invenții, sunt următoarele [8-10]:

- accesibilitate și preț de cost scăzut;
- rezistență mecanică bună;
- porozitate ridicată și suprafață de contact mare;

RO 130219 B1

- caracter hidrofil care asigură o cinetică de adsorbție rapidă; 1
- toleranță la structurile biologice cu care pot veni în contact; 3
- funcționalizare ușoară; 3
- posibilitatea utilizării sub diferite forme (particule de diferite dimensiuni, filtre, fibre, țesături) în procese continue sau discontinue. 5

Problemele pe care le rezolvă invenția constau în: (i) valorificarea unei categorii însemnate de subproduse și/sau deșeuri agro-industriale ca adsorbanți eficienți, rezistenți la variațiile de concentrație și debit de efluenți textili, cu dimensiuni corespunzătoare unei separări eficiente și ușoare din mediul apos și capacitate mare de adsorbție, și (ii) epurarea unor efluenți industriali colorați (ape uzate textile) rezultați de la finisarea chimică textilă, prin reținerea coloranților prezenți (concentrații de 20...300 mg de colorant/l de efluent) pentru îndeplinirea cerințelor legislative impuse la evacuarea acestora în receptor natural și/sau rețeaua de canalizare locală sau recirculare/reutilizare în procesul tehnologic generator. 11

Invenția are aplicabilitate în epurarea apelor uzate din industria textilă, în industria de sinteză chimică a coloranților care eliberează cantități considerabile de efluenți industriali colorați, industria de prelucrare a pieilor, industria materialelor tipografice etc. 15

Tabelul 2

Coloranți textili prezenți în diferiți efluenți industriali (ape uzate)

Nume colorant	C.I.	Tip de colorant	Masă moleculară, [g/mol]	Lungime de undă maximă, λ_{max} [nm]
Brilliant Red HE-3B (Reactive Red 120) (BRed)	25810	Anionic, bifuncțional reactiv	1463,00	530
Reactive Orange 16 (RO)	17757	Anionic, reactiv	617,54	495
Methylene Blue (Basic Blue 9) (MB)	52015	Cationic, fenotiazinic	319,85	660
Rhodamine B (Basic Violet 10) (RhB)	45170	Cationic, xantenic	479,20	550
Crystal Violet (Basic Violet 3) (CV)	42555	Cationic, trifeniimetanic	407,99	590

Materialele deșeu adsorbante nu presupun condiții speciale de utilizare, exceptând valoarea inițială acidă a pH-ului efluentului textil de epurat (uzual pH 4...6 pentru coloranți cationici, sau 1,5...2,5 pentru coloranți acizi, în general, în funcție de tipul colorantului folosit) și concentrația de adsorbant necesară (2...20 g de material deșeu lignocelulozic/L de efluent), se dispersează pe suprafața efluentului industrial colectat într-un bazin (dreptunghiular sau radial), iar după agitarea inițială de 1...4 min (mecanică sau pneumatică), se lasă în repaos pentru desfășurarea procesului de adsorbție și separare a adsorbantului epuizat pe fundul bazinului prin sedimentare și, dacă mai este cazul, prin filtrare rapidă, și ulterior, evacuare prin pompare sau sifonare pentru tratarea și valorificarea lui prin metode cunoscute. 31

Este obligatorie creșterea suprafeței de contact a materialelor deșeu adsorbante, preponderent prin mărunțirea acestora, până la dimensiuni mai mici de 0,8 mm, mărindu-se astfel și capacitatea de adsorbție. Procedura tehnică constă dintr-o operație de mărunțire, iar materialul obținut se supune omogenizării sau/și funcționalizării chimice, după caz. În final, materialul deșeu adsorbant, se introduce în recipienti sau saci de plastic sau hârtie care conțin cca 15...20 kg. Culoarea materialului deșeu adsorbant nu are nicio relevanță asupra capacității acestuia de adsorbție. 41

RO 130219 B1

1 Reținerea coloranților din efluenții industriali prin procedee adsorbitive, în regim static,
nu necesită un echipament sofisticat și este relativ simplă, fiind influențată, în principal și în
3 egală măsură, de proprietățile coloranților și de structura și chimia suprafeței materialului
deșeu adsorbant. Interacțiunea grupelor funcționale ale coloranților (una sau mai multe grupe
5 de tip -OH, -COOH, -SO₃H, -N=N- etc.) cu suprafața materialului adsorbant se poate realiza
prin interacțiuni covalente, coulombice, legături de hidrogen sau legături slabe van der Waals
7 [8-10].

9 Studiile de specialitate indică faptul că materialele adsorbante care prezintă un
conținut ridicat de celuloză adsorb ireversibil coloranții bazici prin intermediul atracției
coulombice și proceselor de schimb ionic [4-10, 25]. Coloranții acizi sunt reținuți prin procese
11 ireversibile care presupun adsorbție fizică și/sau chemosorbție (i.e. o combinație de legături
van der Waals, legături de hidrogen și atracții coulombice care generează încărcarea
13 negativă a suprafeței materialului adsorbant solid în contact cu apa uzată și permite legături
prin schimb ionic sau de electroni, i.e. oxidare/reducere, complexare, co-precipitare)
15 [8-10,25].

17 Alegerea materialelor deșeu adsorbante este determinată de eficiența ridicată în
procesul de adsorbție (capacitatea ridicată de adsorbție), și anume: afinitatea și capacitatea
mare de legare a colorantului, cineticile de adsorbție, proprietățile de regenerare bune și cost
19 redus, eficiența sau performanța procesului adsorbativ și de separare material adsorbant
epuizat din efluentul epurat, disponibilitate sau ușurința de procesare/procurare.

21 Procedeul de epurare a apelor uzate din industria textilă, bazat pe adsorbție, folosind
materiale deșeu lignocelulozice, pentru reținerea coloranților textili, poate fi considerat un
23 procedeu simplu, ieftin, care permite fixarea ridicată a colorantului pe materialul deșeu și
posibilitatea de recuperare ulterioară. Conform invenției, constă în următoarele etape:

25 1. Prepararea preliminară a materialului deșeu adsorbant, prin intermediul unui set
de operații mecanice (tăiere, mărunțire, sitare), fizice (tratate termică, umectare) și uneori
27 chimice (funcționalizare cu substanțe anorganice, de tipul săruri, acizi, baze, în raport
1/5...5/9); materialul deșeu adsorbant este inițial caracterizat fizico-chimic și prin analiză
29 granulometrică, fiind utilizată preponderent fracțiunea cu dimensiuni $\leq 0,8$ mm.

31 2. Contactarea în regim cvasi-static a materialului deșeu adsorbant (faza solidă) și
efluentul industrial colorat (apă uzată), cu agitare inițială lentă (maximum 4 min, 50...80 rpm),
33 concomitent cu inițierea și desfășurarea adsorbției care este influențată preponderent de
tipul interacțiunilor implicate în procesul de reținere a coloranților testați sau, în general, în
procesul de decolorare a efluentului industrial: fizice - în cazul adsorbției, sau fizico-chimice -
35 în cazul chemosorbției (denumită și sorbție). Se folosesc concentrații de adsorbant între
4...20 g/L în efluenții industriali testați. Eficiența sau performanța adsorbativă a materialului
37 deșeu testat se exprimă prin gradul de reținere a colorantului din efluentul industrial sau
gradul de decolorare a efluentului epurat (exprimat procentual, [%]). Ca echipament de lucru
39 se folosește un bazin dreptunghiular sau radial, prevăzut superior cu un canal de admisie
efluent industrial colorat (apă uzată influentă), un canal lateral (la 1/3 din înălțimea bazinului,
41 față de bază) de evacuare efluent epurat limpezit (apă uzată epurată) și cu unul la partea
inferioară pentru evacuarea nămolului epuizat depus/sedimentului (încărcat cu coloranții/sub-
43 stanțele colorate adsorbite). Timpul optim de contact este cel rezultat în urma studiilor
experimentale planificate pentru modelarea și optimizarea procesului de adsorbție, de
45 minimum 120 min, dar, uzual, de 6...20 h, în funcție de tipul coloranților prezenți, iar condițiile
de operare sunt evidențiate prin temperatura de lucru considerată cea ambientă (18...25°C);
47 regimul de agitare intermitentă lentă (50...80 rpm) timp de 1...4 min, la interval de 60 min;

RO 130219 B1

pH-ul optim specific fiecărui material deșeu/tip de colorant (i.e. pH acid având de cele mai multe ori valoarea de 4...6 pentru coloranții cationici, sau 1,5...2,5 pentru coloranții acizi reactivi, în funcție de colorantul textil prezent în efluent) și caracteristicile efluentului industrial colorat (încărcarea în coloranți de 20...300 mg/l și alți poluanți).

3. Separarea prin sedimentare, urmată de colectarea nămolului epuizat/sedimentului prin pompare și ulterior centrifugare, după caz. Efluentul epurat poate fi supus ulterior și altor trepte de epurare avansată (de exemplu, prin oxidare avansată, coagulare-floculare, procese de membrană sau numai epurare biologică în bazin cu nămol activ sau filtru biologic), astfel încât acesta să poată fi recirculat și/sau deversat în siguranță în diferiți receptori naturali. Nămolul epuizat/sedimentul încărcat cu substanțe colorate poate fi valorificat ca material de adaos la fabricarea unor materiale compozite inertizate, materiale de construcție, asfalturi, sau ca resursă energetică prin incinerare, eventual după uscare.

Performanțele ridicate ale materialelor deșeu adsorbante testate în reținerea coloranților textili (încărcare coloranți în efluenți de 20...300 mg/l) sunt prezentate în tabelul 3, împreună cu condițiile optime de operare, acestea variind între 43,52...73,84% pentru lignină industrială, 67,55...99,03% pentru celolignină, 42,00...91,758% pentru rumeguș de conifer, 60,46...93,02% pentru cojile de semințe de floarea soarelui și, respectiv, 62,30...98,105% pentru coceanul de porumb. Aceste valori evidențiază capacitatea de adsorbție/sorbție ridicată a celor șase materiale deșeu de tip lignocelulozic propuse și certifică posibilitatea de utilizare a acestora pentru reținerea coloranților din efluenții industriali colorați, cu eficiențe mai mari de 50...70% în reducerea încărcării cu coloranți textili.

Tabelul 3

Eficiențele de reținere ale coloranților din efluenți industriali și condițiile optime de operare pentru adsorbția eficientă pe materiale deșeu lignocelulozice

Material deșeu adsorbant	Condiții de operare/Doze optime de material deșeu	Reținere colorant textil / Eficiență adsorbție/sorbție, [%]
Lignină [11-13]	T = 20...25°C; pH = 1,5 (BRed); 1 (RO); 6 (MB) $t_{adsorbție} = 20$ h; $C_{colorant} = (50...300)$ mg/L BRed; (25,6...281,6) mg/L MB; (30...150) mg/L RO; $C_{adsorbant} = 14$ g/L (BRed); 4 g/L (MB); 12 g/L (RO); regim staționar, agitare intermitentă (timp de 1...4 min) la fiecare 60 min	BRed = (49,56...59,55) RO = (43,52...60,73) MB = (55,38...64,32)
Celolignină [14-15]	T = 20...25°C; pH = 6; $t_{adsorbție} = 20$ h; $C_{colorant} = (25,6...281,6)$ mg/L MB; $C_{adsorbant} = 4$ g/L; regim staționar, agitare intermitentă (timp de 1...4 min) la fiecare 60 min	MB = (72,50...98,49)
Turbă [8, 16, 25]	T = 18...20°C; pH = 2 (BRed); 5,7 (MB, RhB); $t_{adsorbție} = 20$ h; $C_{colorant} = (20...300)$ mg/L BRed; (28,25...153,34) mg/L RhB; $C_{adsorbant} = 12$ g/L; regim staționar, agitare intermitentă (timp de 1...4 min) la fiecare 60 min	BRed = (67,55...85,65) RhB = (73,73...99,03)
Rumeguș [17-21, 25]	T = 18...20°C; pH = 2 (BRed); 5,7 (MB; CV; RhB); 1 (RO); $t_{adsorbție} = 20$ h; $C_{colorant} = (20...150)$ mg/L BRed; (6,4...38,4) mg/L MB; (8,16...48,96) mg/L CV; (9,58...57,5) mg/L RhB; (24,7...159,25) mg/L (RO); $C_{adsorbant} = 20$ g/L (Bred); 4 g/L (MB, CV, RhB); 8 g/L (RO); regim staționar, agitare intermitentă (timp de 1...4 min) la fiecare 60 min	BRed = (63,93...82,65) MB = (69,436...91,758) CV = (66,04...80,08) RhB = (42,6...59,3) la 20 h și (52,177...71,83) după 48 h RO = (38,28...50,87)

Tabelul 3 (continuare)

Material deșeu adsorbant	Condiții de operare/Doze optime de material deșeu	Reținere colorant textil / Eficiență adsorbție/sorbție, [%]
Coji ale semințelor de floarea soarelui [22-23]	T = 20...25°C; pH = 1 (RO); 6 (MB); $t_{\text{adsorbție}} = 20$ h; $C_{\text{colorant}} = (24,7...159,25)$ mg/L RO; $(25,6...281,6)$ mg/L MB; $C_{\text{adsorbant}} = 8$ g/L (RO), 4 g/L (MB); regim staționar, agitare intermitentă (timp de 1...4 min) la fiecare 60 min	RO = (60,46...82,67) MB = (63,36...93,02)
Cocean de porumb [23-24]	T = 20...25°C; pH = 1 (RO); 6 (MB); $t_{\text{adsorbție}} = 20$ h; $C_{\text{colorant}} = (24,7...159,25)$ mg/L RO; $(25,6...281,6)$ mg/L MB; $C_{\text{adsorbant}} = 8$ g/L (RO), 4 g/L (MB); regim staționar, agitare intermitentă (timp de 1...4 min) la fiecare 60 min	RO = (62,30...86,25) MB = (65,43...98,105)

Test experimental de control pentru reținerea de coloranți textili din efluenți textili sau soluții apoase - exemplu de model generalizat aplicat:

Volume de 25 mL efluent textil colorat conținând cantități variabile de colorant (20...300 mg/L colorant) sau efluent industrial colorat, aduse la pH-ul optim de adsorbție (de exemplu, pH = 6 pentru colorantul Methylene Blue - MB), se contactează cu cantitățile optime de material deșeu adsorbant (de exemplu, 0,3 g material deșeu adsorbant per 25 ml efluent textil) la temperatura mediului ambiant (18...25°C) sub agitare intermitentă (1...4 min, 50...80 rpm) la fiecare 60 min, timp de minim 2 h până la 3,6 h (când se atinge echilibrul de adsorbție) sau chiar 24 h (regim discontinuu), după care efluentul se lasă în repaos pentru desfășurarea adsorbției și ulterior separarea fazei solide. Efluentul epurat (faza apoasă limpezită) este caracterizat inițial și după adsorbție pentru aprecierea performanței de reținere a coloranților de către materialul deșeu testat, respectiv a gradului de decolorare a efluentului industrial sau de reținere a unor alte specii poluante, după caz. Faza solidă separată (adsorbantul epuizat) se supune unui proces de regenerare, tratare și prelucrare pentru valorificarea lui finală ca material cu valoare nou adăugată.

Analizele de laborator se axează pe caracterizarea materialului deșeu lignocelulozic adsorbant (analiză granulometrică a fracțiunilor separate după prelucrare mecanică și analiză avansată a constituenților și grupărilor funcționale asociate acestora) și controlul unor indicatori de calitate ai efluentului industrial, precum: culoarea, concentrația de colorant, pH-ul, conținut de materie organică exprimat prin CCO_{Cr} , CBO_5 și/sau COT etc. [8-25]. S-a folosit, în acest scop, aparatura de laborator din dotare, în principal un echipament de mărunțire (micro-moară de laborator), set de site inscripționate (și/sau echipament de micro-sitare), spectrofotometre, pH-metru, conductometru, aparatură avansată de analiză (FTIR, HPLC) etc.

Procentul de reținere a colorantului textil pe materialul deșeu lignocelulozic adsorbant se încadrează în limitele precizate în tabelul 3, după adsorbția și separarea fazei solide epuizate prin sedimentare liberă sau/și prin filtrare rapidă.

Bibliografie

1. Y. Anjaneyulu, N. Sreedhara Chary, D. Samuel Suman Raj, *Decolourization of industrial effluents - available methods and emerging technologies - a review (Reviews)*, Environmental Science and Bio/Technology, Vol. 4, 245-273, 2005.

2. S. J.Allen, B. Koumanova, *Decolourisation of water/wastewater using adsorption (review)*, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, Vol. 40(3), 175, 2005.

3. G. Crini, *Non-conventional low-cost adsorbents for dyes removal: A review*, Bioresource Technology, Vol. 97, 1061-1085, 2006. 1
4. C. Zaharia, D. Şuteu, chapter 3: *Textile organic dyes - characteristics, polluting effects, and separation/elimination procedures from industrial effluents. A critical overview*, in: *Organic pollutants - Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*, T. Puzyn, A. Mostrag-Szlichtyng (Eds), pp. 55-86, Intech Publisher, Rijeka, Croatia, 2012, ISBN 978-953-307-924-0. 3
5
7
5. D. Şuteu, I. Volf, M. Macoveanu, *Ligno-cellulosic materials for wastewater treatment*, Environmental Engineering and Management Journal, Vol. 5, 119-134, 2006. 9
6. D. Şuteu, D. Bilba, C. Zaharia, A. Popescu, *Removal of dyes from textile wastewater by sorption onto ligno-cellulosic materials*, Scientific Study & Research, Vol. IX(3), 293-302, 2008. 11
7. D. Şuteu, C. Zaharia, D. Bilba, R. Mureşan, A. Popescu, A. Mureşan, *Decolourization of textile wastewaters - Chemical and Physical methods*, Textile Industry, Vol. 60(5), 254-263, 2009. 13
15
8. D. Şuteu, C. Zaharia, A. Mureşan, R. Mureşan, A. Popescu, *Using of industrial waste materials for textile wastewater treatment*, Environmental Engineering and Management Journal, Vol. 8(5), 1097-1102, 2009. 17
9. D. Şuteu, C. Zaharia, M. Badeanu, *Agriculture wastes used as sorbents for dye removal from aqueous environments*, Lucrări Ştiinţifice, seria Agronomie, Vol. 53(1), 140-145, 2010. 19
21
10. D. Şuteu, C. Zaharia, M. Badeanu, *Lignocellulosic agro-industrial wastes as sorbents for dyes removal from aqueous media*, Bul.Inst.Polit. Iaşi, series: Chemistry and Chemical Engineering, tome LVIII(LXII), f.2, 59-68, 2012. 23
11. D. Şuteu, T. Malutan, D. Bilba, *Removal of Reactive Dye Brilliant Red HE-3B from aqueous solutions by industrial lignin: Equilibrium and Kinetics Modeling*, Desalination, Vol. 255, 84-90, 2010. 25
27
12. D. Şuteu, T. Malutan, G. Rusu, *Use of Industrial Lignin for Dye Removal from Aqueous Solution by Sorption*, Lucrări Ştiinţifice, Seria Agronomie, Vol. 51, 71-78, 2008. 29
13. C. Zaharia, D. Şuteu, *Preliminary study of Orange 16 dye sorption from aqueous solutions onto industrial lignin*, Bul.Inst.Polit. Iaşi, series: Chemistry and Chemical Engineering, tome LVII(LXI), f.1,109-117, 2011. 31
14. D. Şuteu, C. Zaharia, G. Rusu, *Removal of chromium ions (III) from aqueous systems by cellolignine sorbent*, Lucrări Ştiinţifice, seria Agronomie, vol. 49, 168-173, 2006. 33
15. D. Şuteu, C. Zaharia, T. Malutan, *Sorption equilibrium study of Methylene Blue dye removal from aqueous media onto cellolignine*, Bul.Inst.Polit. Iaşi, series: Chemistry and Chemical Engineering, tome LVII(LXI), f.3, 21-28, 2011. 35
37
16. D. Şuteu, D. Bilba, G. Rusu, M. Macoveanu, *Study of dyes removal from aqueous solution onto Romanian peat*, Annales of Oradea University (România), Vol. XIV, 26-31, 2007. 39
17. D. Şuteu, C. Zaharia, *Sawdust as new type of biosorbent for removal of dyes from wastewaters. Equilibrium study*, Bul.Inst.Polit., Iaşi, series: Chemistry and Chemical Engineering, tome LV(LIX), f.4, 29-37, 2009 41
43
18. C.Zaharia, D.Suteu, *Optimization study of Orange 16 dye sorption onto sawdust wastes*, Bul.Inst.Polit., Iaşi, series: Chemistry and Chemical engineering, tome LV(LIX), f.4, 103-113, 2009. 45
19. D. Şuteu, C. Zaharia, *Sawdust as biosorbent for removal of dyes from wastewaters. Kinetic and thermodynamic study*, Chem.Bull. „Politehnica” Univ. (Timişoara, România), series: Chemistry and Environment Engineering, Vol. 56(70), No. 2, 1-4, 2011. 47
49

RO 130219 B1

- 1 20. C. Zaharia, D. Şuteu, *Optimization study of Orange 16 dye sorption from aqueous*
2 *systems using sawdust wastes*, Chem.Bull. „Politehnica" Univ. (Timișoara, România), series:
3 Chemistry and Environment Engineering, Vol. 56(70), No. 1, 24-28, 2011.
- 4 21. C. Zaharia, D. Şuteu, *Preliminary study of decolourization by sorption onto*
5 *sawdust of a real textile effluent*, Bul.Inst.Polit. Iași, series: Chemistry and Chemical
6 Engineering, tome LVIII(LXII), f.1, 9-18, 2012.
- 7 22. D. Şuteu, C. Zahaia, T. Malutan, Removal of Orange 16 reactive dye from
8 aqueous solution by wasted sunflower seed shells, Journal of the Serbian Chemical Society,
9 Vol. 76(4), 607-624, 2011.
- 10 23. D. Şuteu, C. Zaharia, Teodor Malutan, *Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic*
11 *Studies of Basic Blue 9 Dye Sorption on Agro-industrial Lignocellulosic Materials*, Central
12 European Journal of Chemistry (Cent Eur J Chem), Vol. 10(6), 1913-1926, 2012.
- 13 24. D. Şuteu, C. Zaharia, *Orange 16 reactive dye removal from aqueous system*
14 *using corn cob waste*, Proceeding of the International Scientific Conference UNITECH'09,
15 November 20-21, Gabrovo-Bulgaria, Vol.III, 523-527, 2009.
- 16 25. C. Zaharia, D. Şuteu, A. Muresan, *Options and solutions for textile effluent*
17 *decolourization using some specific physico-chemical treatment steps*, Environmental
Engineering and Management Journal, Vol. 11(2), 493-509, 2012.

RO 130219 B1

Revendicări

1. Material deșeu lignocelulozic, utilizat ca adsorbant de coloranți textili, din efluenți industriali, **caracterizat prin aceea că** se prelucrează un deșeu agroindustrial prin tăiere, mărunțire și sitare, până la dimensiunea de 0,8 mm, opțional fiind funcționalizat chimic cu un activator de tip sare ales dintre CaCl_2 , NaCl , ZnCl_2 , MgCl_2 , de tip acid, HNO_3 , sau de tip bază ales dintre NaOH și Ca(OH)_2 într-un raport de 1/5...5/9, și tratat termic la o temperatură de 35...40°C, timp de 1...4 h. 3 5 7
2. Material conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** deșeul agroindustrial este selectat dintre deșeu de lignină, celolignină, mușchi de turbă, rumeguș, coji de semințe de floarea soarelui și cocean de porumb. 9 11
3. Procedeu de epurare a apelor uzate din industria textilă care utilizează materialul deșeu lignocelulozic definit în revendicarea 1 **caracterizat prin aceea că** se contactează materialul deșeu lignocelulozic într-o concentrație de 4...20 g/l apă uzată, cu apa uzată care conține colorant într-o concentrație de 20...300 mg/l colorant, timp de 120 min...20 h, cu agitare intermitentă lentă cu 50...80 rpm, timp de 1...4 min la fiecare 60 min, la un pH de 4...6 pentru coloranți cationici și 1,5...2,5 pentru coloranți acizi, separare prin sedimentare și/sau filtrare rapidă a materialului adsorbant epuizat, la o temperatură de 18...25°C, și valorificarea sedimentului prin metode cunoscute. 13 15 17 19
4. Procedeu conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că** se utilizează pentru reținerea coloranților anionici reactivi, precum Brilliant Red HE-3B, cationici fenotiazinici precum Methylene Blue, trifenilmetanici precum Crystal Violet sau xantenici precum Rhodamine B, din apele textile uzate. 21 23



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 544/2019