



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENTIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00871**

(22) Data de depozit: **25/10/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/04/2019 BOPI nr. **4/2019**

(71) Solicitant:

• INSTITUTUL NATIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE TEXTILE ȘI
PIELĂRIE-SUCURSALA INSTITUTUL DE
CERCETARE PIELĂRIE-INCĂLTĂMINTE,
STR. ION MINULESCU NR.93, SECTOR 3,
BUCHURESTI, B, RO

• GAIDAU CARMEN,
STR.ALEXANDRU PAPIU ILARIAN NR.6,
BL.42, SC.2, ET.6, AP.53, SECTOR 3,
BUCHURESTI, B, RO;

• BERECHEȚ DANIELA, ȘOS.BERCENI
NR.16, BL.3, SC.1, ET.7, AP.30, SECTOR 4,
BUCHURESTI, B, RO;

• CHELARU CIPRIAN, ȘOS.MIHAI BRAVU
NR.444, BL.V 10, SC.1, AP.5, SECTOR 3,
BUCHURESTI, B, RO

(72) Inventatori:

• IGNAT MĂDĂLINA, STR.IZVORUL RECE
NR.3, BL.S14, SC.A, ET.2, AP.25,
SECTOR 4, BUCURESTI, B, RO;

(54) PROCEDEU PENTRU ÎNDEPĂRTAREA COLORANȚILOR DIN APELE REZIDUALE ALE INDUSTRIEI DE PIELĂRIE UTILIZÂND NANOPARTICULE DE TiO₂

(57) Rezumat:

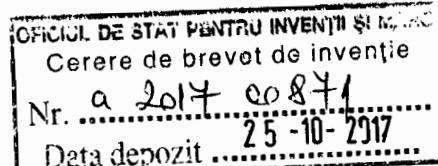
Invenția se referă la un procedeu utilizat pentru îndepărarea coloranților direcți și a coloranților acizi din apele reziduale rezultate din industria pielăriei, cu ajutorul nanoparticulelor de TiO₂. Procedeul conform inventiei constă în adăugarea în apă reziduală cu conținut de coloranți direcți a unei concentrații de TiO₂ cuprinsă în intervalul 0,05...0,1 g/l, sau a unei concentrații de TiO₂ de 10..15 mg/l în apă reziduală cu

conținut de coloranți acizi, urmată de agitare timp de 30 min la întuneric, după care dispersia este iradiată cu o sursă UV 365 nm timp de 2 h la distanță de 15 cm, obținându-se o fotodegradare a colorantului direct cu un randament de 99% și, respectiv, de 97% pentru colorantul acid.

Revendicări: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





Procedeu pentru indepartarea

colorantilor din apele reziduale ale industriei de pielarie utilizand nanoparticule de TiO₂

Inventia se refera la un procedeu pentru indepartarea colorantilor directi si acizi din apele reziduale rezultate in industria de pielarie, colectate dupa vopsirea pieilor, utilizand nanoparticule de TiO₂.

Apele reziduale din tabacarii reprezinta o problema actuala de mediu datorita cantitatii mari de substante organice biodegradabile si nebiodegradabile care rezulta in urma prelucrarii pieilor naturale. In prezent, flotele de la tabacarii sunt supuse unor tratamente mecanice de separare a reziduurilor insolubile si chimice de precipitare si coagulare a poluantilor anorganici si organici. Culoarea efluentilor reprezinta un parametru important care este influentat de prezenta colorantilor utilizati la vopsirea pieilor naturale.

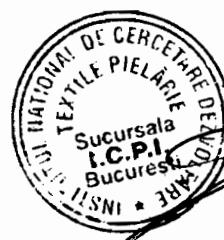
Pentru a corespunde din punct de vedere tehnologic, colorantii trebuie sa prezinte stabilitate chimica si fotolitica ridicata si eforturile chimistilor au facut ca o buna parte dintre colorantii sintetizati sa intruneasca aceste caracteristici. Ca o consecinta a inaltei lor stabilitati, colorantii pentru vopsirea pielii sunt in mica masura degradati in conditiile aerobe prezente in instalatiile uzuale de epurare, ceea ce face ca, in absenta unor tratamente terciare de epurare, o cantitate semnificativa de colorant sa paraseasca statia de epurare odata cu apa tratata.

Gradul de colorare si de impurificare a apelor reziduale depinde de materialul care se vopseste, de clasa de coloranti, de structura fiecarui colorant in parte, de tipul de proces tehnologic ales, respectiv de tipul de utilaj, de alegerea parametrilor de vopsire: temperatura, timp, flota si produse chimice auxiliare pentru penetrare, uniformizare, fixare etc.

Se cunosc procedee de decolorare a colorantilor azo-sulfurati prin metoda de flotare electochimica descrise in EP 0091504A1.

Brevetul US 4045171 prezinta o metoda de tratare a apelor industriale colorate, care presupune utilizarea unor halogenuri sau sulfati pentru precipitarea colorantilor si apoi indepartarea prin tehnici uzuale care se aplica in cazul compusilor solizi.

Inventia descrisa in brevetul US 5360551 are la baza procese succesive de acidifiere apei si de adaugare a unui floculant cationic, optional se adauga un agent reducator.



Procedeul este destinat tratarii apelor reziduale cu continut ridicat de colorant si permite reducerea colorii cu minim 90%.

Brevetul US **4088573** descrie un procedeu de decolorare a apei reziduale care contine coloranti acizi. Procesul implica contactarea apei reziduale cu o rasina formaldehidica diciandiamidica si adaugarea secentiala a cel putin 300 ppm sulfat de aluminiu.

Metoda descrisa in brevetul US **6059978** presupune adaugarea de polimeri cationici in apele reziduale cu continut de coloranti pentru a forma un complex. Apoi sunt adaugati polimeri anionici pentru a se obtine un precipitat floculant, ce este ulterior indepartat.

Procedeele mentionate mai sus pentru tratarea apelor uzate colorate nu sunt capabile sa reduca culoarea apelor uzate la niveluri acceptabile pentru descarcarea in reteaua de canalizare publica. Unele procedee necesita tratamente suplimentare pentru ajustarea pH-ului la un nivel acceptabil pentru evacuare sau presupun etape de recuperare suplimentare pentru a indeparta diferite componente din apele reziduale.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia se refera la indepartarea colorantilor directi sau acizi prin utilizarea unei metode simple, rapide, cu consum redus de reactivi si care se bazeaza pe utilizarea fotocatalizatorilor pe baza de nanoparticule de dioxid de titan.

Aplicarea inventiei conduce la urmatoarele avantaje:

- are la baza o metoda simpla de sinteza a nanoparticulelor de TiO₂;
- necesita un consum redus de reactivi chimici;
- permite fotodegradarea rapida a colorantilor;
- nu necesita consum energetic mare;

Procedeul pentru indepartarea colorantilor din efluentii din tabacarii cuprinde doua etape. In prima faza sunt sintetizate nanoparticulele de TiO₂, care apoi sunt amestecate cu apa reziduala cu continut de coloranti si expuse la iradiere UV.

In Exemplul 1 este prezentat modul de obtinere a nanoparticulelor de TiO₂ in timp ce Exemplele 2 si 3 sunt prezentate metodele de fotodegradare a colorantilor directi si acizi pentru vopsirea pieilor naturale.

Exemplul 1

S-au sintetizat nanoparticule de TiO₂ prin precipitare chimica. Ca precursor a fost utilizat butoxidul de titan, Ti(OC₄H₉)₄ de concentratie 97%. Reactia chimica are loc in mediu acid, astfel incat s-a utilizat HCl de concentratie 37%, prin picurare pana cand pH-ul solutiei a ajuns la valoarea 2. Solutia a fost apoi omogenizata prin agitare magnetica si s-a adaugat



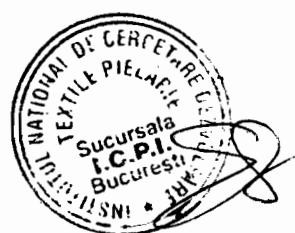
apa distilata, raportul molar butoxid de titan : apa distilata, fiind de 1:4. S-a format un precipitat, care a fost mentinut la 80°C pentru 24 de ore si apoi s-a calcinat la 350°C timp de 3 ore. S-au obtinut nanoparticule de TiO₂, sferice, cu dimensiune medie de 30 nm.

Exemplul 2

S-a prelevat o proba de apa reziduala cu continut de colorant direct (diphenyl brilliant blue), obtinuta in urma vopsirii pieilor naturale, care a avut o concentratie de 10...15 mg/L (determinata prin spectroscopie UV-VIS). Pentru experimentare a fost folosit un volum de 30...50 mL solutie colorant si o concentratie de nanoparticule de TiO₂ de 0,05...0,1 g/L care au fost amestecate mecanic timp de 30 de minute la intuneric. La o distanta de 15 cm deasupra paharului cu colorant si nanoparticule de TiO₂ a fost plasata lampa UV (365 nm), tip VL 204. Iradierea a fost mentinuta timp de 2 h si s-a obtinut un randament de fotodegradare al colorantului de 99%, determinat prin masuratori de spectroscopie UV-VIS.

Exemplul 3

Acelasi procedeu descris in **Exemplul 2** a fost aplicat pentru colorantul acid, Acid Red 14 (AR14) si s-a obtinut un randament de fotodegradare de 97% determinat prin spectroscopie UV-VIS.



Revendicări

1. Procedeu pentru îndepărtarea coloranților din apele reziduale ale industriei de piele și utilizând nanoparticule de TiO₂, **caracterizat prin aceea că** nanoparticulele de TiO₂ se adaugă în concentrație de 0,05...0,1 g/L în apa reziduală cu conținut de coloranți direcți sau acizi de 10...15 mg/L, prin agitare 30 minute la întuneric, apoi dispersia este iradiată cu o sursă UV (365 nm) timp de 2 ore la distanță de 15 cm și se obține o fotodegradare a colorantului direct cu randament de 99% și respectiv, de 97% pentru colorantul acid.

