



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2023** BOPI nr. **8/2023**

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

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE TEXTILE ȘI  
PIELĂRIE-SUCURSALA INSTITUTUL DE  
CERCETARE PIELĂRIE-ÎNCĂLȚĂMINTE,  
STR. ION MINULESCU NR.93, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **IGNAT MĂDĂLINA, STR. IZVORUL RECE  
NR.3, BL.S14, SC.A, ET.2, AP.25, SECTOR  
4, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **GAIDAU CARMEN, STR.ALEXANDRU  
PAPIU ILARIAN NR.6, BL.42, SC.2, ET.6,  
AP.53, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **BERECHET DANIELA, ȘOS. BERCENI  
NR.16, BL.3, SC.1, ET.7, AP.30, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO;**

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

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**M. IGNAT, C. GAIDĂU, M. RADU,  
"NANOMATERIALS BASED ON TiO<sub>2</sub> FOR  
EFFLUENTS POLLUTANT  
PHOTODEGRADATION", ICAMS, 2016;**  
**A. R. KHATAEE, M. B. KASIRI,  
"PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF  
ORGANIC DYES IN THE PRESENCE OF  
NANOSTRUCTURED TITANIUM DIOXIDE:  
INFLUENCE OF CHEMICAL STRUCTURE  
OF DYES", ABSTRACT, JOURNAL OF  
MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL,  
ISSUES 1-2, VOL. 328, 2010;  
CN 104016515**

(54) **PROCEDEU PENTRU ÎNDEPĂRTAREA COLORANȚILOR  
DIN APELE REZIDUALE ALE INDUSTRIEI DE PIELĂRIE  
UTILIZÂND NANOPARTICULE DE TiO<sub>2</sub>**



# RO 133273 B1

1           Invenția se referă la un procedeu pentru îndepărtarea coloranților direcți și acizi din  
apele reziduale rezultate în industria de pielărie, colectate după vopsirea pieilor, utilizând  
3 nanoparticule de  $TiO_2$ .

5           Apele reziduale din tăbăcării reprezintă o problemă actuală de mediu datorită  
cantității mari de substanțe organice biodegradabile și nebiodegradabile care rezultă în urma  
7 prelucrării pieilor naturale. În prezent, flotele de la tăbăcării sunt supuse unor tratamente  
mecanice de separare a reziduurilor insolubile și chimice de precipitare și coagulare a  
9 poluanților anorganici și organici. Culoarea efluenților reprezintă un parametru important care  
este influențat de prezența coloranților utilizați la vopsirea pieilor naturale.

11           Pentru a corespunde din punct de vedere tehnologic, coloranții trebuie să prezinte  
stabilitate chimică și fotolitică ridicată și eforturile chimiștilor au făcut ca o bună parte dintre  
13 coloranții sintetizați să întrunească aceste caracteristici. Ca o consecință a înaltei lor  
stabilități, coloranții pentru vopsirea pielii sunt în mică măsură degradați în condițiile aerobe  
15 prezente în instalațiile uzuale de epurare, ceea ce face ca, în absența unor tratamente  
terțiare de epurare, o cantitate semnificativă de colorant să părăsească stația de epurare  
odată cu apa tratată.

17           Gradul de colorare și de impurificare a apelor reziduale depinde de materialul care  
se vopsește, de clasa de coloranți, de structura fiecărui colorant în parte, de tipul de proces  
19 tehnologic ales, respectiv de tipul de utilaj, de alegerea parametrilor de vopsire: temperatură,  
timp, flotă și produse chimice auxiliare pentru penetrare, uniformizare, fixare etc.

21           Se cunosc procedee de decolorare a coloranților azo-sulfurați prin metoda de flotare  
electrochimică descrisă în **EP 0091504A1**.

23           Brevetul **US 4045171** prezintă o metodă de tratare a apelor industriale colorate, care  
presupune utilizarea unor halogenuri sau sulfați pentru precipitarea coloranților și apoi  
25 îndepărtarea prin tehnici uzuale care se aplică în cazul compușilor solizi.

27           Invenția descrisă în brevetul **US 5360551** are la bază procese succesive de acidifiere  
apei și de adăugare a unui flocluant cationic, opțional cu adăugarea unui agent reducător.

29           Procedeele este destinat tratării apelor reziduale cu conținut ridicat de colorant și  
permite reducerea culorii cu minimum 90%.

31           Brevetul **US 4088573** descrie un procedeu de decolorare a apei reziduale care  
conține coloranți acizi. Procesul implică contactarea apei reziduale cu o rășină formalde-  
hidică diciandiamidică și adăugarea secvențială a cel puțin 300 ppm sulfat de aluminiu.

33           Metoda descrisă în brevetul **US 6059978** presupune adăugarea de polimeri cationici  
în apele reziduale cu conținut de coloranți pentru a forma un complex. Apoi sunt adăugați  
35 polimeri anionici pentru a se obține un precipitat flocluant, care este ulterior îndepărtat.

37           Procedeele menționate mai sus pentru tratarea apelor uzate colorate nu sunt  
capabile să reducă culoarea apelor uzate la niveluri acceptabile pentru descărcarea în  
39 rețeaua de canalizare publică. Unele procedee necesită tratamente suplimentare pentru  
ajustarea pH-ului la un nivel acceptabil pentru evacuare, sau presupun etape de recuperare  
suplimentare pentru a îndepărta diferite componente din apele reziduale.

41           Problema tehnică pe care o rezolvă invenția se referă la îndepărtarea coloranților  
drecți sau acizi prin utilizarea unei metode simple, rapide, cu consum redus de reactivi și  
43 care se bazează pe utilizarea fotocatalizatorilor pe bază de nanoparticule de dioxid de titan.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- 45 - o metodă simplă de sinteză a nanoparticulelor de  $TiO_2$ ;
- un consum redus de reactivi chimici;
- 47 - fotodegradarea rapidă a coloranților;
- consum energetic mare redus.

# RO 133273 B1

Procedeeul pentru îndepărtarea coloranților din efluenții din tăbăcării cuprinde două etape. În prima etapă sunt sintetizate nanoparticulele de  $\text{TiO}_2$ , care apoi sunt amestecate cu apă reziduală cu conținut de coloranți și expuse la iradiere UV. 1  
3

În exemplul 1 este prezentat modul de obținere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  în timp ce în exemplele 2 și 3 sunt prezentate metodele de fotodegradare a coloranților direcți și acizi utilizați pentru vopsirea pieilor naturale. 5  
7

## Exemplul 1

Nanoparticulele de  $\text{TiO}_2$  s-au sintetizat prin precipitare chimică. Ca precursor a fost utilizat butoxidul de titan,  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  de concentrație 97%. Reacția chimică are loc în mediu acid, astfel că s-a utilizat  $\text{HCl}$  de concentrație 37%, prin picurare până când  $\text{pH}$ -ul soluției a ajuns la valoarea 2. Soluția a fost apoi omogenizată prin agitare magnetică și s-a adăugat apă distilată, raportul molar butoxid de titan:apă distilată, fiind de 1:4. S-a format un precipitat, care a fost menținut la  $80^\circ\text{C}$  pentru 24 h și apoi s-a calcinat la  $350^\circ\text{C}$  timp de 3 h. S-au obținut nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , sferice, cu dimensiune medie de 30 nm. 9  
11  
13

## Exemplul 2

S-a prelevat o probă de apă reziduală cu conținut de colorant direct (diphenyl brilliant blue), obținută în urma vopsirii pieilor naturale, care a avut o concentrație de 10...15 mg/L (determinată prin spectroscopie UV-VIS). Pentru experimentare a fost folosit un volum de 30...50 ml soluție colorant și o concentrație de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  de 0,05...0,1 g/L care au fost amestecate mecanic timp de 30 min la întuneric. La o distanță de 15 cm deasupra paharului cu colorant și nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  a fost plasată lampa UV (365 nm), tip VL 204. Iradierea a fost menținută timp de 2 h și s-a obținut un randament de fotodegradare al colorantului de 99%, determinat prin măsurători de spectroscopie UV-VIS. 15  
17  
19  
21  
23

## Exemplul 3

Același procedeu descris în exemplul 2 a fost aplicat pentru colorantul acid, Acid Red 14 (AR14) și s-a obținut un randament de fotodegradare de 97% determinat prin spectroscopie UV-VIS. 25  
27

# RO 133273 B1

1

## Revendicare

3

Procedeu pentru îndepărtarea coloranților direcți, de exemplu, sarea disodică de eurioglaucină și acizi, de exemplu, azorubicină, din apele reziduale rezultate din industria pielăriei utilizând nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , **caracterizat prin aceea că**, în apa reziduală care are un conținut de coloranți direcți sau acizi de 10...15 mg/l se adaugă nanoparticulele de  $\text{TiO}_2$  într-o concentrație de 0,05...0,1 g/L, apoi se supune agitării timp de 30 min la întuneric, după care dispersia este iradiată cu o sursă de lumină UV cu o lungime de undă de 365 nm,

5

7

9

timp de 2 h, de la o distanță de 15 cm când se obține o fotodegradare a colorantului direct cu un randament de 99% și respectiv 97% pentru colorantul acid.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 319/2023