



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 01036**

(22) Data de depozit: **04/12/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2020 BOPI nr. **6/2020**

(71) Solicitant:

- EDAS EXIM S.R.L., STR.BANAT, NR.23, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

- MIHALY MARIA, STR. AGNITA NR. 52A, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- MARIN ANDREEA COSMINA, INT.DALIEI, NR.5, BL.15H, ET.2, AP.9, PLOIEȘTI, PH, RO;
- ANDREI ELENA ADINA, ȘOS.BANATULUI NR.14, BL.34, ET.3, AP.332, CHITILA, IF, RO;

• PETCU ADINA ROXANA, STR. 9 MAI NR.5, BL.5, SC.1, ET.2, AP.8, TÂRGU JIU, GJ, RO;

• VASILE ALEXANDRA, STR.LIVEZILOR I, NR.21, PANTELIMON, IF, RO;

• OLARU ANDREEA GABRIELA, STR. BURNIȚEI, NR.60 L, AP.21, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;

• COSAŞU DAN, STR. FELICIA RACOVITĂ NR. 2-4, ET. 3, AP. 5, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;

• MARIOARA CRISTINA MARIA, STR.CIOCĂRLIEI, NR.32, BL.D 24, SC.A, ET.4, AP.28, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) PROCEDEU DE ELIMINARE A COMPUȘILOR CU AZOT DIN APE UZATE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu eficient, rapid și ecologic de eliminare a compușilor cu azot, respectiv a coloranților, din apele uzate provenite din industria textilă, alimentară și farmaceutică. Procedeul conform invenției se realizează în trei etape de tratare successive:

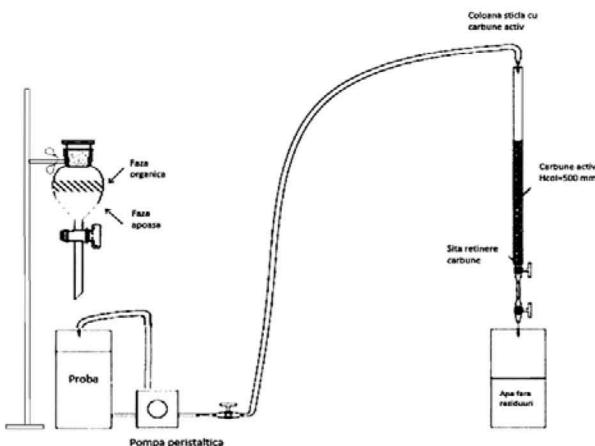
a. extractia și concentrarea compușilor cu azot prin tehnica microemulsionării prin prepararea unei microemulsii de tip apă în ulei, având o compoziție a sistemului folosit de 4,70% EtOAc:ButAc, 6,30% Brij 30 și 89% probă de apă uzată, în urma căreia se separă două faze, faza superioară, reprezentată de microemulsie A/U puternic colorată, și faza inferioară, reprezentată de apa depoluată;

b. adsorbția pe cărbune activ a compușilor organici reziduali prin trecerea apei depolute printr-o coloană cu cărbune activ granular Anthrafilter ZM90 de granulometrie 8 x 30 mesh/0,6...2,38 mm pentru îndepărțarea compușilor organici reziduali;

c. foto - degradarea compușilor organici, respectiv a coloranților extrași și concentrati în faza de microemulsie, prin introducerea acestora într-un fotoreactor echipat cu opt lămpi de 12 W fiecare și intensitatea de 0,024 W.m⁻² și iradierea coloranților la lungimea de undă de 254 nm.

Revendicări: 5

Figuri: 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).



RO 134215 A2

PROCEDEU DE ELIMINARE A COMPUȘILOR CU AZOT DIN APE UZATE

Invenția se referă la un procedeu de eliminare a compușilor cu azot din ape uzate. Procedeul are la bază o metodologie desfășurată în trei etape:

- I. extracția și concentrarea compușilor cu azot prin tehnica microemulsionării; apa uzată, astfel tratată, poate fi reutilizată în procesul tehnologic;
- II. trecerea apei uzate, tratată prin microemulsionare, pe coloană cu cărbune activ granular pentru îndepărțarea compușilor organici reziduali; apa uzată rezultată ar putea fi evacuată în sursele naturale de apă (conform NTPA 001/2005);
- III. foto-degradarea compușilor organici, în particular coloranți, extrași și concentrați în faza de microemulsie.

Principala aplicabilitate a invenției este în domeniul epurării apelor uzate provenite din industria textilă, alimentară și farmaceutică, ape caracterizate printr-un conținut ridicat de compuși cu azot, în particular coloranți.

Se cunosc mai multe procedee de eliminare a compușilor cu azot, în particular coloranți, din apele uzate:

(1) metode fizice și fizico-chimice, precum adsorbția, tehniciile de filtrare, coagularea/flocularea, precipitarea și extracția lichid-lichid.

Este cunoscut ca principalul dezavantaj al adsorbției cu cărbune activ ca procedeu individual de eliminare al compușilor cu azot, în particular coloranți, este costul ridicat al adsorbanților, și o capacitate de adsorbție scăzută [1].

Este cunoscut faptul că metoda de filtrare folosind procese membranare precum ultrafiltrarea-microfiltrarea are ca dezavantaj colmatarea rapidă a membranelor, iar în cazul utilizării osmozei inverse presiunea trebuie să fie ridicată [2].

Principalul dezavantaj al proceselor de coagulare/floculare îl reprezintă obținerea unei cantități mari de produs secundar (nămol concentrat), care poate fi îndepărtat numai în urma schimbării pH-ului. De asemenea, este un procedeu scump și toxic datorită utilizării agenților chimici [3].

Precipitarea chimică este o metodă eficientă pentru îndepărțarea coloranților organici din apele reziduale, dar generarea de nămol și costul ridicat sunt principalul obstacol pentru punerea în aplicare a acestei tehnologii la scară industrială [4].

În ceea ce privește metoda extracției lichid-lichid, aceasta presupune existența a două lichide nemiscibile, între care speciile chimice se distribuie conform afinității lor. Principalul dezavantaj al acestei metode este costul ridicat [5, 6].

(2) metode chimice/electrochimice cu aplicabilitate în îndepărtarea coloranților solubili și insolubili precum schimbul ionic, metodele de oxidare și metodele electrochimice. Schimbul ionic este o metodă care poate îndepărta eficient coloranții din soluții apoase datorită interacțiilor puternice care se stabilesc între coloranții cationici sau anionici și grupările funcționale ale rășinilor schimbătoare de ioni [7].

Este cunoscut faptul că oxidarea este o metodă foarte importantă pentru tratarea apelor uzate, folosind agenți de oxidare. În principal, două tipuri de oxidare sunt cunoscute pentru tratarea efluenților industriali și a apelor uzate. Acestea sunt oxidarea chimică simplă folosind clor, apă oxigenată, reactiv Fenton sau permanganat de potasiu și procedeele de oxidare avansată care au drept rezultat mineralizarea completă a compușilor organici, în special a coloranților, la CO_2 , H_2O și săruri minerale [8].

Tratamentele electrochimice aplicate pentru îndepărtarea coloranților sunt electrocoagularea și oxidarea electrochimică, care au o eficiență ridicată și operare ușoară [9], însă principalul dezavantaj al acestor metode chimice/electrochimice este reprezentat de costul ridicat datorat utilizării energiei și producerea de reziduuri secundare, care necesită tratament suplimentar pentru eliminare.

(3) metode biologice: principiul procedurilor de tratare biologică este conversia deșeurilor biodegradabile în specii mai simple și inofensive prin folosirea de diferite microorganisme sau enzime. Procedeele de tratare pot fi clasificate în metode aerobe (în prezența oxigenului) și metode anaerobe (în absența oxigenului). Microorganismele utilizate pot fi bacterii, ciuperci, alge sau plante. Produsii finali rezultați în urma tratamentului aerob sunt dioxid de carbon, apă și biomasă, în timp ce produși finali ai tratamentului anaerob sunt dioxid de carbon, metan și biomasă. Dezavantajele acestor metode sunt: biodegradabilitatea scăzută a coloranților, flexibilitate mică în proiectare și operare, necesitatea unei suprafețe mari de operare și timpul îndelungat necesar pentru procesele de decolorare-fermentare [10].

Se descriu în continuare etapele de realizare ale inventiei:

a. extracția și concentrarea compușilor cu azot prin tehnica microemulsionării;

Se prepară o microemulsie de tip apă în ulei (A/U, Winsor II) folosind un surfactant neionic: polioxietilen (4) lauril eter (Brij 30), o fază organică: amestec 1:1 - acetat de etil (EtOAc): acetat de butil (ButAc) și o fază apoasă, reprezentată de o probă de apă uzată prelevată de la o fabrică de suplimente alimentare, ce conține compuși cu azot, preponderent coloranți dizolvați precum Galben de chinolina, Riboflavina, Clorofila, Allura rot, Gelb orange, Brilliant blue și Patent blue. Sistemul este lăsat în repaus pentru echilibrare. Echilibrul a fost atins atunci când s-au separat două faze clare: faza superioară reprezentată de microemulsia A/U, puternic

colorată și faza inferioară reprezentată de apa depoluată. Toate etapele se realizează la temperatura camerei ($21 - 25^{\circ}\text{C}$). Compoziția sistemului folosit este 4,70% EtOAc:ButAc, 6,30% Brij 30, 89,00% probă de apă uzată.

b. adsorbția pe cărbune activ a compușilor organici reziduali;

După extracție (a), apa depoluată a fost trecută pe coloană cu cărbune activ granular (CAG,) Anthrafilter ZM90 de granulometrie 8x30 mesh/ 0,6-2,38 mm (SNF Floerger), pentru îndepărțarea compușilor organici reziduali. Se folosește o instalație experimentală de laborator (**Figura 1**). Un volum de 700 mL apă uzată, supusă extractiei prin microemulsionare, a fost trecut cu ajutorul pompei peristaltice, cu un debit de 750 mL/h, pe o coloană chromatografică umplută cu 350 g CAG, la capătul căreia se colectează apa fără compuși organici reziduali. La finalul acestei etape, se face analiza indicatorilor chimici pentru a verifica încadrarea în limitele NTPA 001/2005.

c. foto-degradarea compușilor organici, în particular coloranți, extrași și concentrați în faza de microemulsie;

Foto-degradarea a constat în iradierea la lungimea de undă de 254 nm (UVC), a fazei de microemulsie în care au fost extrași coloranții, după separarea acesteia de faza apoasă. Pentru studiile de fotodegradare s-au folosit eprubete de cuarț (volumul de 10 mL) conținând microemulsia în care s-au concentrat coloranții. Eprubetele au fost introduse într-un fotoreactor echipat cu opt lămpi, fiecare de 12 W și o intensitate de $0,024 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$. Temperatura a fost menținută constantă în timpul lucrului, deoarece fotoreactorul este prevăzut cu sistem de ventilație, iar agitarea continuă a fost asigurată de un suport cu roture mecanică.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în eliminarea eficientă a compușilor cu azot din ape uzate tratând succesiv probele prin metode fizico-chimice și obținerea unei calități a apei tratate, fie pentru reutilizare în alte procese tehnologice, fie în conformitate cu reglementările de mediu în ceea ce privește conținutul de azot (NTPA 001/2005).

Tabelul 1 prezintă, spre exemplificare, eficiențele obținute în ceea ce privește eliminarea compușilor cu azot din probe de apă uzată prelevate săptămânal pe parcursul unui an, după aplicarea etapelor b, c descrise anterior.



Tabel 1. Eficiența de eliminare a compușilor cu azot din ape uzate

Nr. probă	Eficiența %				
	Azotul din amoniu	Azotul din azotați	Azotul din azotii	Azotul total	Materii în suspensii
1	62,41	99,31	90,68	80,12	66,67
2	45,24	99,71	78,57	95,40	93,20
3	71,96	99,94	80,00	97,55	83,51
4	68,16	99,97	75,68	95,88	83,33
5	75,16	99,95	43,75	85,26	86,40

Fotodegradarea completă a coloranților (decolorare) din probele studiate a avut loc în 60 de minute, rezultând o fază apoasă incoloră. Eficiența foto-degradării este evaluată prin estimarea timpului de înjumătățire ($t_{1/2}$), semnificând timpul în care valoarea absorbanței scade la jumătate (Tabelul 2).

Tabel 2. Parametrii cinetici ai degradării coloranților sub radiația UVC

Nr. probă	Absorbanța inițială	$t_{1/2}$, min
1	0,79	12,00
2	0,90	12,67
3	1,20	13,10
4	1,41	13,68

Avantajele invenției constau în:

- este o metodologie eficientă, rapidă și ecologică pentru îndepărarea compușilor cu azot din apele uzate, întrucât se folosesc cantități mici de substanțe chimice netoxice și se tratează un volum mare de apă uzată;
- se asigură îndeplinirea indicatorilor calitativi impuși de legislația aplicabilă în domeniul apelor uzate;
- permite reutilizarea apei uzate tratate în alte procese tehnologice (spre exemplificare: apă răcită pentru alimentarea chillerelor, apă de spălare echipamente de proces);
- nu necesită o aparatură specială, deci este economic rentabilă;
- se aplică atât pe probe sintetice cât și pe probe reale de apă uzată cu conținut variat de compuși cu azot;
- poate fi implementată la scală industrială.



Referințe

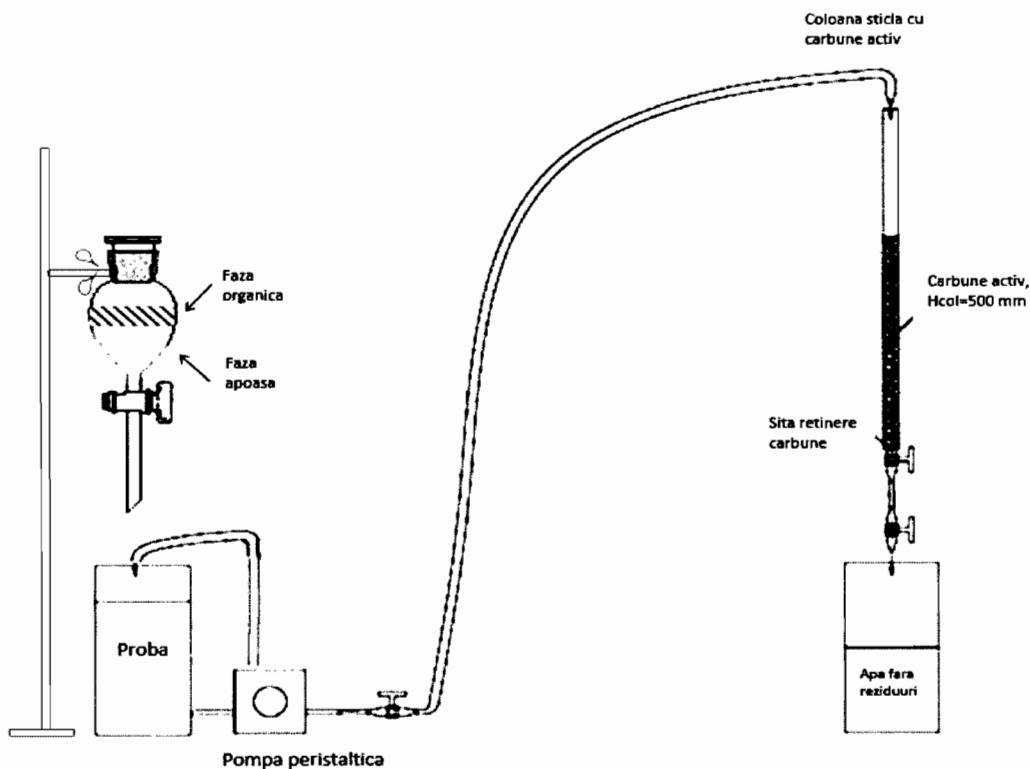
- [1] A. Ahmad, S. H. Mohd-Setapar, S. C. Chuo, A. Khatoon, W. A. Wani, R. Kumar, M. Rafatullah, "Recent Advances in New Generation Dye Removal Technologies: Novel Search of Approaches to Reprocess Waste Water", RSC Adv., vol. 5, March 2015, pp. 30801-30818.
- [2] L. Shao, X. Q. Cheng, Y. Liu, S. Quan, J. Ma, S. Z. Zhao, K. Y. Wang, "Newly developed nanofiltration (NF) composite membranes by interfacial polymerization for Safranin O and Aniline blue removal", J. Membrane Sci., vol. 430, March 2013, pp. 96-105.
- [3] B. Merzouk, B. Gourich, K. Madani, C. Vial, A. Sekki, "Removal of a disperse red dye from synthetic wastewater by chemical coagulation and continuous electrocoagulation. A comparative study", Desalination, vol. 272, May 2011, pp. 246-253.
- [4] G. Zhang, X. Li, Y. Li, T. Wu, D. Sun, F. Lu, "Removal of anionic dyes from aqueous solution by leaching solutions of white mud", Desalination, vol. 274, July 2011, pp. 255-261.
- [5] M. C. Fleancu, N. L. Olteanu, A. E. Rogozea, A. V. Crisciu, I. Pincovschi, M. Mihaly, "Physical-chemical parameters promoting phase changes in non-ionic environmental-friendly microemulsions", Fluid Phase Equil., vol. 337, Jan. 2013, pp. 18-25.
- [6] A. R. Petcu, C. A. Lazar, E. A. Rogozea, N. L. Olteanu, A. Meghea, M. Mihaly, "Nonionic microemulsion systems applied for removal of ionic dyes mixtures from textile industry wastewaters", Sep. Purif. Technol., vol. 158, Jan. 2016, pp. 155-159.
- [7] M. Greluk, Z. Hubicki, "Evaluation of polystyrene anion exchange resin for removal of reactive dyes from aqueous solutions", Chem. Eng. Res. Des., vol. 91, July 2013, pp. 1343-1351.
- [8] N. L. Olteanu, E. A. Rogozea, S. A. Popescu, A. R. Petcu, C. A. Lazar, A. Meghea, M. Mihaly, "One-pot" synthesis of Au-ZnO-SiO₂ nanostructures for sunlight photodegradation", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 414, April 2016, pp. 148-159.
- [9] A. R. Amani-Ghadim, S. Aber, A. Olad, H. Ashassi-Sorkhabi, "Optimization of electrocoagulation process for removal of an azo dye using response surface methodology and investigation on the occurrence of destructive side reactions", Chem. Eng. Process: Process Intensification, vol. 64, Feb. 2013, pp. 68-78.
- [10] Y. Yang, B. Wei, Y. Zhao, J. Wang, "Construction of an integrated enzyme system consisting azoreductase and glucose 1-dehydrogenase for dye removal", Bioresour. Technol., vol. 130, Feb. 2013, pp. 517- 521.

Revendicări

1. Procedeul de eliminare a compușilor cu azot din ape uzate, **caracterizat prin aceea că** se realizează în 3 etape de tratare succesive, după cum urmează:
 - a. *extracția și concentrarea compușilor cu azot prin tehnica microemulsionării:* se prepară o microemulsie de tip apă în ulei (A/U, Winsor II). Compoziția sistemului folosit este 4,70% EtOAc:ButAc, 6,30% Brij 30, 89,00% probă de apă uzată. Echilibrul este atins atunci când se separă două faze clare: faza superioară reprezentată de microemulsia A/U, puternic colorată și faza inferioară reprezentată de apa depoluată.
 - b. *adsorbția pe cărbune activ a compușilor organici reziduali:* după extracție (a), apa depoluată este trecută pe coloană cu cărbune activ granular (CAG,) Anthrafilter ZM90 de granulometrie 8x30 mesh/ 0,6-2,38 mm (SNF Floerger), pentru îndepărțarea compușilor organici reziduali. La finalul acestei etape, se face analiza indicatorilor chimici pentru a verifica încadrarea în limitele NTPA 001/2005.
 - c. *foto-degradarea compușilor organici, în particular coloranți, extrași și concentrați în faza de microemulsie:* foto-degradarea a constat în iradierea la lungimea de undă de 254 nm (UVC), a fazei de microemulsie în care au fost extrași coloranții, după separarea acesteia de faza apoasă. Probele au fost introduse într-un fotoreactor echipat cu opt lămpi, fiecare de 12 W și o intensitate de $0,024 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$.
2. Aplicarea etapei a, conform revendicării 1, **este caracterizată prin aceea că** necesită cantități mici (4,70% fază organică, 6,30% surfactant), de substanțe chimice, netoxice.
3. Aplicarea etapei a, conform revendicării 1, **este caracterizată prin aceea că** reduce timpul de tratare a apei uzate, deoarece separarea are loc instantaneu, cu formarea a două faze: o parte faza de microemulsie, nouă părți faza apoasă tratată.
4. Prin aplicarea etapei a, conform revendicării 1, compușii cu azot, în particular coloranți, sunt transferați din apa uzată în faza de microemulsie, reducându-se astfel volumul de reziduuri organice care fac obiectul etapei c, conform revendicării 1, când sunt eliminați prin foto-degradare.
5. Apa uzată tratată obținută în etapa a, conform revendicării 1, **este caracterizată prin aceea că** poate fi deversată în emisarii naturali dacă este tratată în continuare în etapa b prin trecerea pe coloană de CAG, când sunt reținuți toți compușii organici reziduali, conform revendicării 1.



Figura 1. Instalație de laborator experimentală/ sistem semi-pilot:



1. pâlnie de separare de capacitate 1000 mL
2. pahar Berzelius de 1000 mL
3. pompă peristaltică Kronos (capacitate 10 l/h@2 bar, producător SEKO),
4. furtun siliconic Seko Med 6,25 x 10,65 mm (SEKO)
5. coloană de sticlă (coloană cromatografică cu frită, porozitate 0 (160-250 um), 800 mm, 1000 ml, cu robinet de PTFE) umplută cu cărbune activ granular Anthrafilter ZM90 de granulometrie 8x30 mesh/ 0,6-2,38 mm (SNF Floerger)
6. pahar Berzelius de 1000 mL

