



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2024** BOPI nr. **5/2024**

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

(73) Titular:

- **EDAS EXIM S.R.L.**, STR.BANAT, NR.23, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO
- **UNIVERSITATEA NAȚIONALĂ DE ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE POLITEHNICĂ 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;
- **COSAȘU DAN**, STR. FELICIA RACOVIȚĂ 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

(56) Documente din stadiul tehnicii:

A. R. PETCU, A. MEGHEA, E. A. ROGOZEA, N. L. OLTEANU, C. A. LAZĂR, D. CADAR, A. V. CRISCIU AND M. MIHALY, "NO CATALYST DYE PHOTODEGRADATION IN A MICROEMULSION TEMPLATE", ACS SUSTAINABLE CHEM. ENG., VOL. 5, PAG. 6, 2017; **D. CADAR, N. L. OLTEANU, E. A. ROGOZEA, A. R. PETCU, A. MEGHEA AND M. MIHALY**, "RECOVERY OF TARGETED HYDROPHILIC COMPOUNDS FROM SIMULATED WASTEWATER USING NONIONIC MICROEMULSION SYSTEMS", PROCESS SAFETY AND ENVIRONMENTAL PROTECTION, VOL. 109, PP. 648-658, 2017; **A. R. PETCU, C. A. LAZĂR, E. A. ROGOZEA, N. L. OLTEANU, A. MEGHEA AND M. MIHALY**, "NONIONIC MICROEMULSION SYSTEMS APPLIED FOR REMOVAL OF IONIC DYES MIXTURES FROM TEXTILE INDUSTRY WASTEWATER", SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY, VOL. 1958, PP. 155-159, 2016

(54)

PROCEDEU DE ELIMINARE A COMPUȘILOR CU AZOT DIN APE UZATE

Examinator: ing. **ANDREI ANA**



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 134215 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de eliminare a compușilor cu azot din ape uzate.
2 Invenția poate fi aplicată în domeniul epurării apelor uzate provenite din industria
3 textilă, alimentară și farmaceutică, ape care sunt caracterizate printr-un conținut ridicat de
4 compuși cu azot, în particular coloranți.

5 Se cunosc mai multe procedee de eliminare a compușilor cu azot, în particular
6 coloranți, din apele uzate, cum ar fi:

7 (1) Procedeele fizice și fizico-chimice, precum adsorbția, tehnicile de filtrare,
8 coagularea/flocularea, precipitarea și extracția lichid-lichid.

9 Principalul dezavantaj al adsorbției cu cărbune activ ca procedeu individual de
10 eliminare al compușilor cu azot, în particular coloranți, este costul ridicat al adsorbantilor, și
11 o capacitate de adsorbție scăzută [A. Ahmad, S. H. Mohd-Setapar, S. C. Chuo, A.
12 Khatoon, W. A. Wani, R. Kumar, M. Rafatullah, "*Recent Advances in New Generation*
13 *Dye Removal Technologies: Novel Search of Approaches to Reprocess Waste Water*",
14 RSC Adv., vol. 5, March 2015, pp. 30801-30818].

15 Este cunoscut faptul că metoda de filtrare folosind procese membranare precum
16 ultrafiltrarea-microfiltrarea are ca dezavantaj colmatarea rapidă a membranelor, iar în cazul
17 utilizării osmozei inverse presiunea trebuie să fie ridicată [Shao, X. Q. Cheng, Y. Liu, S.
18 Quan, J. Ma, S. Z. Zhao, K. Y. Wang, "*Newly developed nanofiltration (NF) composite*
19 *membranes by interfacial polymerization for Safranin O and Aniline blue removal*", J.
20 Membrane Sci., vol. 430, March 2013, pp. 96-105].

21 Principalul dezavantaj al proceselor de coagulare/floculare îl reprezintă obținerea unei
22 cantități mari de produs secundar (nămol concentrat), care poate fi îndepărtat numai în urma
23 schimbării pH-ului. De asemenea, este un procedeu scump și toxic datorită utilizării agenților
24 chimici [B. Merzouk, B. Gourich, K. Madani, C. Vial, A. Sekki, "*Removal of a disperse*
25 *red dye from synthetic wastewater by chemical coagulation and continuous*
26 *electrocoagulation. A comparative study*", Desalination, vol. 272, May 2011,
27 pp. 246-253].

28 Precipitarea chimică este o metodă eficientă pentru îndepărtarea coloranților organici
29 din apele reziduale, dar generarea de nămol și costul ridicat sunt principalul obstacol pentru
30 punerea în aplicare a acestei tehnologii la scară industrială [G. Zhang, X. Li, Y. Li, T. Wu,
31 D. Sun, F. Lu, "*Removal of anionic dyes from aqueous solution by leaching solutions*
32 *of white mud*", Desalination, vol. 274, July 2011, pp. 255-261].

33 În ceea ce privește metoda extracției lichid-lichid, aceasta presupune existența a
34 două lichide nemiscibile, între care speciile chimice se distribuie conform afinității lor.
35 Principalul dezavantaj al acestei metode este costul ridicat [M. C. Fleancu, N. L. Olteanu,
36 A. E. Rogozea, A. V. Crisciu, I. Pincovschi, M. Mihaly, "*Physical-chemical parameters*
37 *promoting phase changes in non-ionic environmental-friendly microemulsions*", Fluid
38 Phase Equil., vol. 337, Jan. 2013, pp. 18-25; A. R. Petcu, C. A. Lazar, E. A. Rogozea, N.
39 L. Olteanu, A. Meghea, M. Mihaly, "*Nonionic microemulsion systems applied for*
40 *removal of ionic dyes mixtures from textile industry wastewaters*", Sep. Purif.
41 Technol., vol. 158, Jan. 2016, pp. 155-159].

42 (2) Procedee chimice/electrochimice cu aplicabilitate în îndepărtarea coloranților
43 solubili și insolubili precum schimbul ionic, metodele de oxidare și metodele electrochimice.
44 Schimbul ionic este o metodă care poate îndepărta eficient coloranții din soluții apoase
45 datorită interacțiilor puternice care se stabilesc între coloranții cationici sau anionici și
46 grupările funcționale ale rășinilor schimbătoare de ioni [M. Greluk, Z. Hubicki, "*Evaluation*
47 *of polystyrene anion exchange resin for removal of reactive dyes from aqueous*
48 *solutions*", Chem. Eng. Res. Des., vol. 91, July 2013, pp. 1343-1351].

Este cunoscut faptul că oxidarea este o metodă foarte importantă pentru tratarea apelor uzate, folosind agenți de oxidare. În principal, pentru tratarea efluenților industriali și a apelor uzate sunt cunoscute două tipuri de oxidare. 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 CO₂, H₂O și săruri minerale [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].

Tratamentele electrochimice aplicate pentru îndepărtarea coloranților sunt electrocoagularea și oxidarea electrochimică, care au o eficiență ridicată și operare ușoară [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], 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) Procedee biologice: principiul procedurilor de tratare biologică fiind conversia deșeurilor biodegradabile în specii mai simple și inofensive prin folosirea de diferite microorganisme sau enzime. Procedeele de tratare pot fi clasificate în procese aerobe (în prezența oxigenului) și procese anaerobe (în absența oxigenului). Microorganismele utilizate pot fi bacterii, ciuperci, alge sau plante. Producții finali rezultați în urma tratamentului aerob sunt dioxid de carbon, apă și biomasă, în timp ce producții 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 [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].

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).

Pentru soluționarea acestei probleme tehnice procedeul propus, conform invenției are la bază o metodologie desfășurată în trei etape:

I. extracția și concentrarea compușilor cu azot prin tehnica microemulsionării; apa uzată, astfel tratată, putând fi reutilizată în procesul tehnologic;

II. trecerea apei uzate, tratată prin microemulsionare, pe coloană cu cărbune activ granular pentru îndepărtarea 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.

Se descriu în continuare etapele de realizare ale invenției:

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

S-a preparat o microemulsie de tip apă în ulei (A/U, Winsor II) folosind un surfactant neionic: polioxietilen (4) lauril eter (Brij 30), o faza 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

RO 134215 B1

1 coloranți dizolvați precum Galben de chinolina, Riboflavina, Clorofila, Allura rot, Gelb orange,
2 Brilliant blue și Patent blue. Sistemul s-a lăsat în repaus pentru echilibrare. Echilibrul a fost
3 atins atunci când s-au separat două faze clare: faza superioară reprezentată de micro-
4 emulsia A/U, puternic colorată și faza inferioară reprezentată de apa depoluată. Toate
5 etapele s-au realizat la temperatura camerei (21-25°C). Compoziția sistemului folosit este
6 4,70% EtOAc:ButAc, 6,30% Brij 30, 89,00% probă de apă uzată.

7 b. Adsorbția pe cărbune activ a compușilor organici reziduali.

8 După extracție (a), apa depoluată a fost trecută pe coloană cu cărbune activ granular
9 (CAG,) Anthrafilter ZM90 de granulometrie 8 x 30 mesh/0,6-2,38 mm (SNF Floerger), pentru
10 îndepărtarea compușilor organici reziduali. Se folosește o instalație experimentală de labo-
11 rator care a fost reprezentată în fig. 1. Un volum de 700 ml apă uzată, s-a supus extracției
12 prin microemulsionare, a fost trecut cu ajutorul pompei peristaltice, cu un debit de 750 ml/h,
13 pe o coloană cromatografică umplută cu 350 g CAG, la capătul căreia s-a colectat apa fără
14 compuși organici reziduali. La finalul acestei etape, s-a făcut analiza indicatorilor chimici
15 pentru a verifica încadrarea în limitele NTPA 001/2005.

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

18 Foto-degradarea a constat în iradierea la lungimea de undă de 254 nm (UVC), a fazei
19 de microemulsie în care au fost extrași coloranții, după separarea acesteia de faza apoasă.
20 Pentru studiile de fotodegradare s-au folosit eprubete de cuarț (volumul de 10 ml) conținând
21 microemulsia în care s-au concentrat coloranții. Eprubetele au fost introduse într-un fotoreac-
22 tor echipat cu opt lămpi, fiecare de 12 W și o intensitate de 0,024 W · m⁻². Temperatura a fost
23 menținută constantă în timpul lucrului, deoarece fotoreactorul este prevăzut cu sistem de
24 ventilație, iar agitarea continuă a fost asigurată de un suport cu rotire mecanică.

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

28 *Eficiența de eliminare a compușilor cu azot din ape uzate*

29 *Tabelul 1*

31 Nr. 32 probă	33 Eficiența %				
	Azotul din 34 amoniu	Azotul din azotați	Azotul din azotiți	Azotul total	Materii în suspensii
35 1	62,41	99,31	90,68	80,12	66,67
2	45,24	99,71	78,57	95,40	93,20
37 3	71,96	99,94	80,00	97,55	83,51
4	68,16	99,97	75,68	95,88	83,33
39 5	75,16	99,95	43,75	85,26	86,40

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

RO 134215 B1

Parametrii cinetici ai degradării coloranților sub radiația UVC

Tabelul 2

Nr. probă	Absorbanta 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

- Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:
- se asigură un procedeu eficient, rapid și ecologic pentru îndepărtarea compușilor cu azot din apele uzate, deoarece 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 (de exemplu: 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.

RO 134215 B1

Revendicare

1

3

1. Procedeu de eliminare a compușilor cu azot din ape uzate, **caracterizat prin aceea că**, într-o primă etapă se prepară o microemulsie de tip apă în ulei cu conținut mic de substanțe chimice, netoxice, pentru a se putea realiza extracția și concentrarea compușilor cu azot, urmată de trecerea probei de apă uzată tratată anterior printr-o coloană cu cărbune activ granular de granulometrie 8 x 30 mesh/0,6-2,38 mm când are loc reținerea compușilor organici reziduali și, în etapa finală, fotodegradarea compușilor organici și cu precădere a coloranților extrași și concentrați în faza organică a microemulsiei, după separarea acesteia de faza apoasă, prin iradiere la lungimea de undă de 254 nm, într-un fotoreactor echipat cu opt lămpi, fiecare de 12 W și o intensitate de $0,024 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$.

11

13

2. Procedeu de eliminare a compușilor cu azot din apele uzate conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, microemulsia preparată în prima etapă este constituită din 4,70% un amestec 1:1 de acetat de etil:acetat de butil, 6,30% polioxietilen (4) lauril eter și 89,00% probă de apă uzată.

15

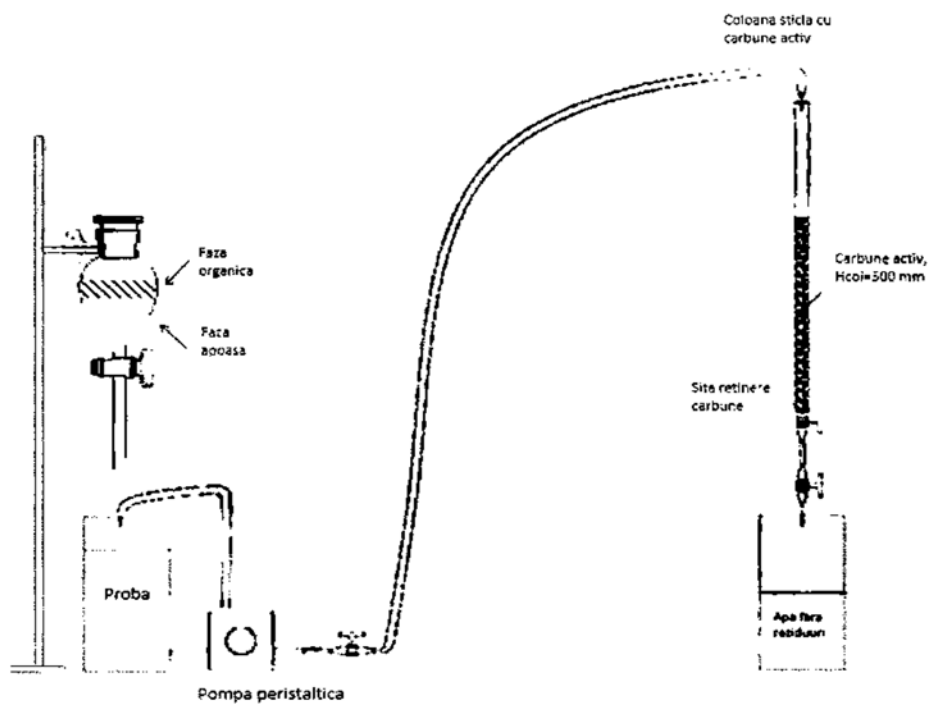
(51) Int.Cl.

C02F 1/26 (2006.01);

C02F 1/28 (2006.01);

C02F 1/32 (2006.01);

C02F 101/38 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 196/2024