



MD 4008 C2 2010.01.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4008** ⁽¹³⁾ **C2**

(51) Int. Cl.: *C02F 1/28* (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)
B01J 20/20 (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01)
C01B 31/08 (2006.01)
C09B 21/00 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

<p>(21) Nr. depozit: a 2009 0069 (22) Data depozit: 2009.07.01</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2010.01.31, BOPI nr. 1/2010</p>
<p>(71) Solicitant: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: CIOBANU Mihail, MD; SANDU Ion, RO; LUPAȘCU Tudor, MD; BOȚAN Victor, MD; NISTOR Andrei, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD</p>	

(54) **Procedeu de purificare a apelor reziduale de albastru de metilen**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la procedeele de eliminare a coloranților organici din apele reziduale, în particular la un procedeu de purificare a apelor reziduale de albastru de metilen.

Procedeu include oxidarea catalitică prin barbotare cu oxigen a apei la o temperatură de 30...50°C și o presiune a gazului de 2 atm timp de 2 ore, unde în calitate de catalizator se utilizează cărbune activ obținut din coji de nuci, cu un

2
5
conținut de grupări funcționale bazice cu concentrația de 0,555 mg echiv./g și suprafața mezoporilor de 410 m²/g.
Revendicări: 1
Figuri: 1

10

MD 4008 C2 2010.01.31

Descriere:

Invenția se referă la procedeele de eliminare a coloranților organici din apele reziduale, în particular la un procedeu de purificare a apelor reziduale de albastru de metilen.

5 Apele reziduale provenite de la băile de vopsire sunt substanțe toxice, bionedegradabile. Prezența acestor substanțe în apele de suprafață conduce la intoxicarea florei și faunei acvatice. Sunt cunoscute tehnologii contemporane de purificare a apelor reziduale de coloranți care cuprind procedee de sorbție a acestor toxine pe adsorbantii minerali și/sau carbonici [1].

10 Neajunsul acestor tehnologii constă în faptul că la un moment dat adsorbantii utilizați își epuizează capacitatea de adsorbție și pentru ai reactiva este nevoie de regenerare termică sau chimică, ceea ce constituie un procedeu costisitor din punct de vedere energetic.

Utilizarea catalizatorilor solizi și în primul rând pe bază de cărbune activ pentru oxidarea substanțelor organice în medii apoase este o soluție originală și de mare perspectivă.

Este cunoscut un procedeu de purificare a apelor reziduale ce conțin albastru de metilen în prezența catalizatorului obținut în baza nanoparticulelor de oxid de mangan și peroxid de hidrogen [2].

15 Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că nanoparticulele de oxid de mangan foarte greu pot fi separate de soluțiile tratate din cauza că sunt fin dispersate, ceea ce conduce la deficiențe în utilizarea acestui procedeu de purificare a apelor reziduale.

20 Este cunoscut de asemenea un procedeu de oxidare catalitică a albastrului de metilen la diferite temperaturi (50°C, 65°C, 80°C) la barbotarea cu oxigen în prezența cărbunelui activ obținut din sămburi de măsline prin activare cu vapori de apă și impregnați ulterior cu oxid de cupru(II) [3].

Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că adsorbantul carbonic necesită impregnare cu oxid de cupru(II), ceea ce conduce la scumpirea catalizatorului menționat.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în utilizarea produșilor autohtoni în calitate de catalizatori pentru o epurarea eficientă a apelor reziduale.

25 Esența invenției constă în aceea că procedeu de purificare a apelor reziduale de albastru de metilen, care include oxidarea catalitică prin barbotare cu oxigen a apei la o temperatură de 30...50°C și o presiune a gazului de 2 atm timp de 2 ore, unde în calitate de catalizator se utilizează cărbune activ obținut din coji de nuci, cu un conținut de grupări funcționale bazice cu concentrația de 0,555 mg echiv./g și suprafața mezopozilor de 410 m²/g.

30 Rezultatul invenției constă în faptul că grupele funcționale cu caracter bazic de pe suprafața cărbunelui activ CAN-8 în prezența oxigenului dizolvat generează formarea radicalilor liberi OH[•], OH₂[•], O₂[•], O[•] ..., care oxidează colorantul albastru de metilen. O altă cauză care conduce la intensificarea procedeelelor de oxidare catalitică a albastrului de metilen este suprafața mare a mezopozilor și a capacității sporite de adsorbție a cărbunelui activ CAN-8. Datele prezentate în tabelul de mai jos vin să confirme cele menționate mai sus.

35

Tabel

Concentrația grupelor funcționale, suprafața specifică și capacitatea de adsorbție a cărbunelui activ CAN-8

Moștra de cărbune activ	Concentrația a grupelor funcționale cu caracter bazic, mg echiv./g	Concentrația grupelor funcționale cu caracter acid, mg echiv./g	Suprafața specifică a cărbunelui activ, S _{BET} , m ² /g	Suprafața mezopozilor cărbunelui activ S _{me} , m ² /g	Indicele de iod al cărbunelui activ, mg I ₂ /g	Indicele Albastrului de metilen al cărbunelui activ, mg AM/g
CAN-8	0,555	0,139	940	410	1095,6	300,3

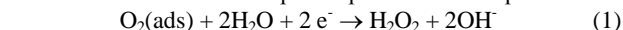
40 Procesul de oxidare catalitică a colorantului albastru de metilen a fost controlat cu ajutorul Spectrelor UV-VIS. În această scop au fost măsurate spectrele de absorbție a soluției inițiale și a soluției după procesul de oxidare. Rezultatele obținute sunt prezentate în fig. 1.

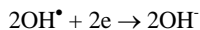
Analiza spectrelor prezentate în figură ne permite să concluzionăm că în procesul oxidării dispar toate benzile de absorbție a colorantului albastru de metilen. Aceasta confirmă oxidarea completă a colorantului menționat.

45 Mecanismul procesului de oxidare a colorantului albastru de metilen se explică și prin faptul că în procesul barbotării a soluției ce conține albastru de metilen pe suprafața cărbunelui activ CAN-8 se absorb molecule de oxigen și molecule de colorant. În rezultatul acestui fenomen, la hotarul dintre fazele solid-lichid apare o diferență de potențial (Стрелко В.В., Картель Н.Т., Клименко Л.А., Каздобин К.А. Электрохимические свойства углеродных гемосорбентов, Ж.П.Х., т. LX, № 6, 1987, с. 1257-1260).

50 În rezultatul acestui fenomen suprafața cărbunelui activ se încarcă pozitiv formând un strat difuz din anioni de ON⁻, care este încărcat negativ (Анурова А.И., Даниель-Бек Е.А., Ротинян А.Л. Электрохимия. 1968, т. 4, № 7, с. 815-821).

Schematic acest proces poate fi redat după cum urmează:





Radicalii liberi care se formează în acest proces oxidează activ moleculele de albastru de metilen.

Exemple de realizare a invenției.

5 *Exemplul 1.* În 2 reactoare cu agitatoare magnetice și cu cămașă de apă se introduc câte 50 mg cărbune activ CAN-8 cu fracția de 60-80 și câte 100 mL soluție de albastru de metilen cu concentrația de 20 mg/L. Soluțiile din reactor se încălzesc până la $t = 30^{\circ}\text{C}$. Prin primul reactor se barbotează oxigen, iar prin al doilea se barbotează azot, pentru a evita procesul de oxidare. Presiunea gazelor a fost de 2 atm. După 2 ore de barbotare se măsoară spectrele UV/VIS și se determină concentrația albastrului de metilen în ambele reactoare. S-a stabilit că în reactorul prin care s-a barbotat azot, concentrația albastrului de metilen a rămas intactă, iar în reactorul prin care s-a barbotat oxigen

10 concentrația albastrului de metilen se micșorează cu 75%.
Exemplul 2. Se repetă condițiile din exemplul 1 cu diferența că temperatura soluțiilor a fost de 40°C . Concentrația albastrului de metilen s-a micșorat cu 87%.

15 *Exemplul 3.* Se repetă condițiile din exemplul 1 cu diferența că soluțiile au fost încălzite la 50°C . Concentrația albastrului de metilen s-a micșorat cu 100%. Astfel la $t = 50^{\circ}\text{C}$, la barbotarea cu oxigen timp de 2 ore tot conținutul de albastru de metilen se oxidează.

20 *Exemplul 4.* Se repetă condițiile din exemplul 3. După fiecare 2 ore de barbotare a soluției cu oxigen și evident după oxidarea completă a albastrului de metilen soluția se separă de cărbunele activ la care se adaugă din nou 100 mL soluție de albastru de metilen cu concentrația de 20 mg. Conținutul din nou se barbotează cu oxigen timp de 2 ore. Apoi se separă cărbunele activ de soluție și se adaugă din nou soluție de albastru de metilen de aceeași concentrație. În așa mod au fost realizate 25 de cicluri. La al 26 ciclul soluția de albastru de metilen nu s-a mai decolorat. După al 25-lea ciclu cărbunele activ a fost supus investigațiilor în vederea stabilirii concentrației de grupe funcționale bazice pe suprafața acestuia, care în conformitate cu datele din literatură au activitate catalitică. (Boehm H.P. Carbon 32, 1994, 759; Stohs B., Boehm M.F. and Schlogl R. Carbon. 29, 1991, 707; Radovic L.R. and Rodriguez-Reinoso F., Chem. Phys. Carbon 25, 1997, 243).

25 Rezultatele testării au demonstrat că concentrația grupărilor bazice pe suprafața cărbunelui activ CAN-8 egală cu 0,005 mg echiv./L. Adică se diminuează de 100 de ori față de valorile înregistrate în cărbunele inițial.

30

(57) Revendicări:

Procedeu de purificare a apelor reziduale de albastru de metilen, care include oxidarea catalitică prin barbotare cu oxigen a apei la o temperatură de $30 \dots 50^{\circ}\text{C}$ și o presiune a gazului de 2 atm timp de 2 ore, unde în calitate de catalizator se utilizează cărbune activ obținut din coji de nuci, cu un conținut de grupări funcționale bazice cu

35 concentrația de 0,555 mg echiv./g și suprafața mezoporiilor de $410 \text{ m}^2/\text{g}$.

40

(56) Referințe bibliografice:

1. Lupașcu T. Cărbune activ din subproduse vegetale. Chișinău, Știința, 2004, p. 242
2. CN 1792866 A 2006.06.28
3. Silva H.S., Martinez N.D., Deiana A.C., Gonzalez I.E.. Catalytic oxidation of methylene blue in aqueous solutions – 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering and 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, 2005, p.1-8

Șef Secție:

GROȘU Petru

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

UNGUREANU Mihail

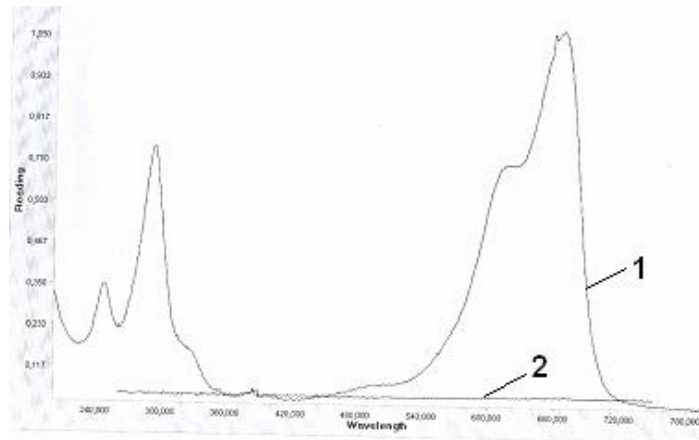


Fig. 1. Spectrul UV-VIS a soluției inițiale de albastru de metilen (1) și a soluției după procesul de oxidare catalitică