



سازمان ثبت اسناد و املاک کشور

کواهی نامه ثبت اختراع



۰۲۲۶۲۹ الف/۸۹

مشخصات مالک: مهدی باریکانی ۱۵٪ - حامد دائمی ۱۵٪ - علیرضا بدیعی ۱۰٪ - سحر مهریزی ۱۰٪ -
پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران ۲۵٪ - دانشگاه تهران ۲۵٪
به نشانی: ۱- کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران کرج شهرک پژوهش و فناوری بلوار پژوهش پژوهشگاه
پلیمر و پتروشیمی ایران ۲- میدان انقلاب دانشگاه تهران پردیس علوم

مشخصات مخترع: مهدی باریکانی - حامد دائمی - علیرضا بدیعی - سحر مهریزی

به نشانی فوق

تابعیت: (ج.ا.ا)

عنوان اختراع: تهیه هیبریدهای کلسیم آلجینات - سیلان عاملدار شده با انیدرید.

طبقه بندی بین المللی:

حق تقدم:

شماره و تاریخ اظهارنامه اصلی:

عمل ثبت:

شماره و تاریخ ثبت اختراع: ۱۳۹۱/۰۸/۰۸-۷۷۳۵۸	شماره و تاریخ ثبت اظهارنامه: ۱۳۹۱/۰۵/۱۰-۱۳۹۱/۰۵/۱۰	مهلت حمایت: ۴ تا ۱۴۱۱/۰۵/۱۰
--	--	-----------------------------

امضاء:

۱۳۹۱/۱۰/۰۵

تایخ:

اداره کل مالکیت صنعتی
مهرداد الیاسی
رئیس اداره ثبت اختراعات

* منام کواهی نامه: توصیف ادعا، خلاصه توصیف و نقشه

* در صورت تعدد مخترعین، مالکین و یا تغییرات مراتب شرح مندرج در کواهی نامه می باشد.

۵۵۰۰
رایان
(۳۰) الف/۸۹

توصیف اختراع

شرح و توصیف:

الف) عنوان اختراع به گونه ای که در اظهارنامه ذکر گردیده است.

تهیه هیبریدهای کلسیم آلجینات- سیلان عاملدار شده با انیدرید

ب) زمینه فنی اختراع مربوط

بخش ب: شیمی و متالوژی زیربخش: فناوری ساختارهای ذره‌بینی

ج) مشکل فنی و بیان اهداف اختراع

سالیانه در سراسر جهان بالغ بر 7×10^7 کیلوگرم رنگ در فرآیندهای چاپ، ساخت وسایل آرایشی و دارویی، صنایع پردازش مواد غذایی و رنگرزی تولید و مصرف می‌شود. در میان رنگ‌های آلی، رنگ‌های مورد استفاده در صنعت نساجی به علت واکنش‌پذیری زیاد از دسته مشکل‌زاترین ترکیبات رنگی برای محیط زیست شناخته می‌شوند که از جمله‌ی این ترکیبات، می‌توان به مالاشیت گرین (رنگ بر پایه‌ی تری‌فنیل متان) که به‌طور مرسوم به عنوان رنگ برای مصارف پارچه و الیاف استفاده می‌شود و دارای اثرات بسیار سمی مثل سرطان‌زایی، ایجاد جهش‌های ژنی، شکستگی کروموزومی و سمیت بر دستگاه تنفسی است، اشاره کرد. روش‌های حذف مالاشیت گرین شامل فوتو-تخریب‌سازی، تخریب کاتالیستی به کمک نور و جذب می‌باشند که در میان این سه روش جذب بیش‌ترین توجه و کاربرد را به دلیل راحتی و هزینه پایین به خود جلب کرده است. آلودگی حاصل از رنگدانه‌ها و تخلیه آن‌ها به مجراهای فاضلاب در فرآیندهای رنگرزی و عملیات‌های اتمام کار در صنایع نساجی، مشکلات زیست-محیطی عدیده‌ای را در این سال‌ها به دنبال داشته است. رنگدانه‌ها در پساب‌ها متحمل تغییرات شیمیایی و هم‌چنین بیولوژیکی می‌شوند، از اکسیژن حل شده در جریان‌ات آب استفاده می‌کنند و زندگی محیط زیست آبی را با سمیت خود دچار مشکل می‌کنند. از اینرو ضروری است که جریان فاضلاب کارخانجات نساجی پیش از تخلیه به مجراهای اصلی، تصفیه و رنگ‌زدایی شوند که به‌علت هزینه‌های بالای اجرای روش‌های تصفیه پساب از رنگدانه، امکان استفاده از جاذب‌های این مواد آلاینده به شدت مورد توجه قرار

گرفته است. علاوه بر آلاینده‌های رنگی حاصل از صنایع ذکر شده، کاتیون‌های فلزات سنگین از جمله مهم‌ترین آلاینده‌های محیط زیست و تهدیدی جدی برای زیست موجودات زنده محسوب می‌گردند. در گزارش‌های مرتبط با این بحث، طیف گسترده‌ای از جاذب‌های معدنی، پلیمر، کامپوزیت‌های حاوی ترکیبات معدنی - مواد طبیعی و موادی با منشأ طبیعی در جهت حذف آلاینده‌های رنگی و مواد سمی و فرار شیمیایی استفاده شده‌اند. از سوی دیگر آلجینیک اسید و نمک‌های آن از جمله پلیمرهای طبیعی زیست سازگار و زیست - تخریب‌پذیر محسوب می‌گردند که به دلیل خاصیت به دام‌اندازی مواد شیمیایی و میکروارگانیسم‌های جاذب فلزات سنگین و آلاینده‌ی محیط زیست، کاربردهای گوناگونی در صنایع تصفیه و دفع این مواد یافته‌اند. ناکارآمدی جاذب‌های ذکر شده از جمله گنجایش جذب کم تا متوسط، توانایی کم در بازتولید جاذب، هزینه‌ی تولید نسبتاً گزاف برخی از جاذب‌های مذکور و مدت زمان طولانی جهت حداکثر جذب آلاینده‌ها، استفاده گسترده آن‌ها را در تصفیه پساب‌های صنعتی و محیط‌های حاوی آلاینده‌ها محدود کرده است. از سوی دیگر، با توجه به مطالعات وسیع انجام گرفته پیرامون کاربری نمک‌های اصلاح‌شده‌ی آلجینات به منظور جذب آلاینده‌های فلزی، مشخص گردید که تاکنون تحقیقات بسیار محدودی در زمینه‌ی جذب مواد آلی و رنگدانه‌های سمی توسط نمک‌های مذکور به انجام رسیده است. بدون شک تهیه جاذب بسیار کارآمد جهت حذف آلاینده‌های رنگی از سیستم‌های آبی، از مقتضیات مرتبط با مسائل زیست - محیطی است تا از این طریق از میزان خطرات محتمل بر محیط زیست کاسته شود. از اینرو هدف از این اختراع، تهیه‌ی هیبریدهای با ابعاد میلی‌متری کلسیم آلجینات - سیلان عاملدارشده با انیدرید و بررسی خواص جذب آلاینده‌ها و ترکیبات سمی با این هیبریدها می‌باشد.

د) شرح وضعیت دانش پیشین و سابقه پیشرفت‌هایی که در ارتباط با اختراع ادعایی وجود دارد، به نحوی که برای درک و بررسی جدید بودن اختراع کفایت کند.

پیش از این محدوده‌ی وسیعی از جاذب‌های متفاوت مانند کربن اکتیو، مواد کامپوزیتی، فیبر روغنی تنه‌ی درخت خرما، دانه‌ی کیتوسان و آلومیناسیلیکات در حذف مالاشریت گرین از پساب استفاده شده‌اند. با این وجود، ناکارآمدی جاذب‌های ذکر شده مثل گنجایش جذب معمولی و توانایی کم در بازتولید، استفاده گسترده آن‌ها در تصفیه پساب را محدود می‌کند. نمک‌های تک ظرفیتی و دو ظرفیتی آلجینات از جمله جاذب‌های مناسب جهت جذب انواع فلزهای سنگین می‌باشند. گزارش‌های متنوعی پیرامون حذف کاتیون‌های سنگین و سمی از جمله کاتیون‌های فلزات جیوه، سرب، آرسنیک و ... از محیط‌های آبی و برخی آلاینده‌های ترکیبات آلی از محیط‌های حاوی این آلاینده‌ها ارائه شده است. با این وجود مطالعات بسیار محدودی راجع به حذف آلاینده‌های رنگی از محیط‌های آبی توسط آلجینات‌ها انجام شده است. در سال‌های گذشته، روش‌های سنتزی مختلفی جهت دستیابی به مواد هیبریدی توسعه داده شده است. در این اختراع، با به کارگیری روش‌های حرارتی و امواج

الکترومغناطیس ترکیب هیبریدی معدنی / پلیمری با ساختاری جدید سنتز شد که برای تصفیه آب‌های آلوده شده به غلظت بالا و همچنین غلظت‌های پایین از آلاینده‌های مختلف، مطلوب خواهد بود. در این جاذب با وجود گنجایش جذب بسیار بالا نسبت به نمونه‌های مشابه سنتز شده، جهت فائق آمدن بر مشکل جداسازی فاز جامد و مایع، جزء جداکننده آلاینده بر روی حاملی که می‌تواند به آسانی جدا شود، ثابت شده است.

ه) ارائه راه حل

در این اختراع، برای تهیه‌ی جاذب معدنی، در ابتدا مقادیر مشخصی از ترکیبات انیدریدی و ترکیبات دارای خاصیت بازی نظیر تری‌آکیل آمین در حلال اتری حل شدند. سپس عامل تیول با سرعت معین به سیستم مخلوط تحت هم خوردن در دمای مشخص، اضافه گشت. پس از گذشت مدت زمان لازم، حلال مخلوط از سیستم حذف گردید تا ترکیبی ویسکوز در ظرف باقی ماند. ساختار شیمیایی ترکیب سیلانی تهیه شده به کمک روش‌های طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ¹H NMR و طیف سنجی مادون قرمز FTIR شناسایی و اثبات گردید. ترکیب به دست آمده در مرحله‌ی پیش، تحت حرارت با دمای بالا و مدت زمان معین با محلول آبی سدیم آلجینات با غلظت مشخص ترکیب شده و در ظرف واکنش هم خوردند. در مرحله‌ی نهایی به منظور ایجاد ساختار هیبریدی مورد نظر، محلول حاوی کاتیون‌های فلزات قلیایی خاکی از جمله کلسیم با غلظت مشخص در مدت زمان معینی به ظرف واکنش اضافه شدند. هیبرید سنتز شده با روش طیف سنجی مادون قرمز FTIR و روش عکسبرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد آنالیز و شناسایی قرار گرفت. حداکثر میزان توانایی جذب آلاینده‌های سیستم‌های آبی از طریق جذب آلاینده‌های رنگی ترکیبات آلی مختلف از جمله مالاشیت گرین و بررسی میزان غلظت جذب آلاینده به کمک دستگاه طیف‌سنج نوری UV انجام گرفت. جهت حصول شرایط بهینه در جذب آلاینده، عوامل مختلف مؤثر بر سنتز نوع ترکیب هیبرید و میزان جذب آن شامل نوع انیدرید و باز به کار رفته در سنتز جاذب معدنی، نوع عامل تیول و گروه‌های متصل به آن، نسبت مواد مورد استفاده برای تهیه‌ی جاذب معدنی، روش و میزان اختلاط مؤثر میان جاذب ترکیبات آلی و بستر پلیمری، دمای اختلاط، غلظت هر کدام از عوامل جاذب معدنی، سدیم آلجینات و محلول حاوی یون‌های فلزات قلیایی خاکی، نوع و غلظت آلاینده‌ی رنگی تغییر داده شد و نقش هر کدام از این عوامل بررسی گردید. در جدول زیر فرمولاسیون برخی از آزمایش‌ها و میزان غلظت آلاینده‌ی جذب شده آمده است.

ز) بیان واضح و دقیق مزایای اختراع ادعایی.

تهیه‌ی نسل جدیدی از جاذب‌های هیبرید معدنی / پلیمری با ابعاد میلی‌متری، هزینه‌ی کمتر تولید جاذب‌های مورد اختراع نسبت به جاذب‌های تجاری معمول، میزان جذب بسیار عالی هیبرید سنتز شده نسبت به

جاذب‌های موجود، ارائه‌ی روش سنتزی جدید جهت ایجاد هیبرید میان اجزای امتزاج ناپذیر هیبرید معدنی/ پلیمری تهیه شده، استفاده از پلیمرهای زیست سازگار و زیست تخریب‌پذیر برای تهیه‌ی جاذب‌های هیبریدی و قابلیت جذب انواع آلاینده‌های زیست- محیطی (ترکیبات با خاصیت یونی، خنثی و ترکیبات حاوی فلز) از جمله مزایای این اختراع محسوب می‌شوند.

ح (ذکر صریح کاربرد.

با توجه به درصد حذف بالاتر رنگدانه توسط این جاذب نسبت به سایر جاذب‌های هیبریدی تهیه شده، می‌توان انتظار داشت که این جاذب‌ها بتوانند در تصفیه آب‌های آلوده شده به رنگدانه‌های آلی، صنایع مرتبط با نساجی و کارخانجات رنگرزی، شرکت‌های تولیدی رنگدانه و مواد رنگی و سایر آلودگی‌های مشابه به کار گرفته شوند.

ط (توضیح حداقل یک روش اجرایی برای به کارگیری اختراع.

جهت تهیه‌ی جاذب هیبرید معدنی/ پلیمری در ابتدا ۰/۴ مول مالئیک انیدرید و ۰/۲ مول تری اتیل آمین در مقدار کافی حلال تتراهیدروفوران حل شدند. تحت هم خوردن در دمای اتاق ۰/۴ مول ترکیب ۴-(تری‌اتوکسی سیلیل) پروپان-۱- تیول با سرعت مشخص به مخلوط در حال هم خوردن اضافه شد. مخلوط حاصل بیش از ۶ ساعت هم خورد و سپس تحت فشار کاهش یافته، حلال آن حذف شد. ترکیب به دست آمده در قسمت قبل در دی‌کلرومتان حل شد و با سیلیکاژل خالص گردید. سپس ترکیب حاصل تحت شرایط گرمایی با محلول ۶٪ سدیم آلجینات ترکیب شد. پس از گذشت مدت زمان مورد نظر، محلول ۲٪ وزنی حاوی یون‌های کلسیم به مخلوط ذکر شده اضافه شد. در نهایت، ترکیب حاصل خشک و جاذب خشک هیبرید معدنی/ پلیمری به دست آمد. شناسایی ترکیبات سنتز شده در هر مرحله با روش‌های طیف سنجی مادون قرمز FTIR، طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ¹HNMR و روش عکسبرداری SEM انجام گرفت.

و) توضیح اشکال، نقشه و نمودارها

اشکال مربوط به ساختار پلیمر طبیعی آلجینات و میزان جذب رنگدانه‌های آلی در زیر نمایش داده شده است.

شکل ۱. برخی از آلاینده‌های مهم در صنایع رنگ: (الف). رنگ زرد آزو (ب) کنگو قرمز (ج) مالاویت گرین

شکل ۲. ساختار شیمیایی پلی‌انیون آلجینات

شکل ۳. هیبرید معدنی / پلیمری سنتز شده

شکل ۴. تصویر محلول حاوی آلاینده‌ی مالاویت گرین پس از عمل جذب توسط هیبرید سنتز شده

شکل ۵. تصویر EDX جاذب هیبرید معدنی / پلیمری پس از جذب آلاینده‌ی مالاویت گرین

۳- نتایج

- (۱) نتایج حاصله از دستگاه FTIR وجود پیک‌های مشخصه‌ی جاذب معدنی و هیبرید پلیمری را به خوبی به اثبات رسانید.
- (۲) نتایج حاصله از دستگاه $^1\text{H-NMR}$ تشکیل محصول جاذب معدنی را از مواد اولیه‌اش با پیک‌های مشخصه‌ی انیدرید و گروه‌های آلکانی اثبات کرد.
- (۳) تصاویر حاصله از تست EDX از دستگاه SEM نشان می‌دهد که هیبریدهای تهیه شده قابلیت جذب قابل توجهی نشان می‌دهند.
- (۴) مقادیر جذب اندازه‌گیری شده توسط طیف‌سنج نوری UV، قابلیت جذب بسیار خوب آلاینده‌ها توسط هیبرید تهیه شده را نشان داد.

۴- خلاصه‌ای از توصیف اختراع؛

در این اختراع، برای تهیه‌ی جاذب معدنی، در ابتدا مقادیر مشخصی از ترکیبات انیدریدی و ترکیبات دارای خاصیت بازی نظیر تری‌آلکیل آمین در حلال اتری حل شدند. سپس عامل تیول با سرعت معین به مخلوط در دمای مشخص، اضافه گشت. پس از گذشت مدت زمان لازم، حلال مخلوط از سیستم حذف گردید تا ترکیبی ویسکوز در ظرف باقی ماند. ترکیب به دست آمده در مرحله‌ی پیش، تحت حرارت با دمای بالا با محلول آبی سدیم آلجینات مخلوط شد. در مرحله‌ی نهایی به منظور ایجاد ساختار هیبریدی مورد نظر، محلول حاوی کاتیون‌های فلزات چند ظرفیتی از جمله کلسیم با غلظت مشخص به ظرف واکنش اضافه شدند.