



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00867**

(22) Data de depozit: **19/11/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/10/2019** BOPI nr. **10/2019**

(41) Data publicării cererii:  
**30/09/2016** BOPI nr. **9/2016**

(73) Titular:  
• **UNIVERSITATEA "TRANSILVANIA" DIN  
BRAȘOV, BD.EROILOR NR.29, BRAȘOV,  
BV, RO**

(72) Inventatori:  
• **VIȘA MARIA, STR. CLOȘCA NR.48,  
BRAȘOV, BV, RO;**  
• **DUȚĂ-CAPRĂ ANCA,  
STR. ALBATROSULUI NR. 8, AP. 17,  
BRAȘOV, BV, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**Y. S. HO & G. MCKAY, "COMPARATIVE  
SORPTION KINETIC STUDIES OF DYE  
AND AROMATIC COMPOUNDS ONTO FLY  
ASH", JOURNAL OF ENVIRONMENTAL  
SCIENCE AND HEALTH, PART A, VOL. 34,  
PP. 1179-1204, 1999; CN 101537341 (A);  
CN 102500329 (A); JONG HUN CHOI, SHIN  
DONG KIM, YOON JUNG KWON, WHA  
JUNG KIM, "ADSORPTION BEHAVIORS  
OF ETS-10 AND ITS VARIANT, ETAS-10  
ON THE REMOVAL OF HEAVY METALS,  
Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> AND Zn<sup>2+</sup> FROM A WASTE  
WATER", MICROPOROUS AND  
MESOPOROUS MATERIALS, VOL. 96,  
PP. 157-167, 2006**

(54) **MATERIAL COMPOZIT CU PROPRIETĂȚI  
ADSORBANTE/FOTOCATALITICE ÎN DOMENIILE  
SPECTRALE ULTRAVIOLET ȘI VIZIBIL, ȘI PROCEDEU  
DE OBȚINERE A ACESTUIA**



# RO 131390 B1

1 Inventția se referă la un material compozit cu proprietăți adsorbante și fotocatalitice  
manifestate la iradiere cu radiație în domeniile spectrale ultraviolet (UV) și vizibil (VIS),  
3 obținut pe bază de cenușă de termocentrală și un oxid semiconductor cu proprietăți  
fotocatalitice, care să fie valorificat în procesul epurării avansate a apelor uzate industriale  
5 cu o încărcătură complexă, și la un procedeu de obținere a acestuia.

Este cunoscut, din articolul "**Comparative sorption kinetic studies of dye and  
7 aromatic compounds onto fly ash**"- Y.S. Ho & G. McKay, **Journal of Environmental  
Science and Health, Part A, Volume 34, 1999, pp. 1179-1204**, faptul că adsorbția metalelor  
9 grele, mai ales a compușilor cu crom din apele uzate, este un proces endoterm care decurge  
după un mecanism al reacțiilor de ordinul II.

11 De asemenea, este cunoscut, din cererea de brevet **CN 101537341(A)**, faptul că la  
încărcarea unui agent de adsorbție pe cenușă modificată, agentul utilizează ca materie  
13 principală cenușa modificată la care se adaugă hidroxid de aluminiu, bicarbonat de sodiu,  
soluție de hidroxid de sodiu.

15 Din cererea de brevet **CN 102500329 (A)** se cunoaște o metodă de preparare a unui  
adsorbant compozit de chitosan modificat cu cenușă cu utilizarea deplină a chitosanului și  
17 a suprafeței mari a cenușii.

Este cunoscut, din articolul "**Adsorption behaviors of ETS-10 and its variant,  
19 ETAS-10 on the removal of heavy metals, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> și Zn<sup>2+</sup> from a waste water**" -  
**Jong Hun Choi, Shin Dong Kim, Yoon Jung Kwon, Wha Jung Kim, Microporous and  
21 Mesoporous Materials, Vol. 96, 2006, pp. 157-167**, studiul cinetic al mecanismelor de  
adsorbție a metalelor grele, în special Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> și Zn<sup>2+</sup>, cu ajutorul materialelor  
23 zeolitice cu silicat de titan.

Sunt cunoscute materiale și procese de epurare consacrate, dar, ținând cont de  
25 compoziția complexă a apelor uzate din industrie (compuși anorganici și/sau organici  
biodegradabili sau ne-biodegradabili), aceste procese de epurare tradiționale au eficiențe și,  
27 deci, aplicații limitate. Utilizarea acestor metode prezintă dezavantajul că sunt în general  
limitate numai la o clasă de poluanți, sunt scumpe și nu se poate realiza o epurare avansată  
29 care să conducă la ape epurate care pot fi reintroduse în circuitul natural.

Ca alternativă la procesele convenționale de tratare a apei, sunt cunoscute procesele  
31 de adsorbție și de oxidare avansată, care prezintă avantajul aplicării în condiții obișnuite de  
temperatură, nu necesită aparatură foarte complicată și substraturile cu proprietăți  
33 adsorbante și fotocatalitice se pot obține și din deșeuri solide reciclate. Schimbătorii de ioni,  
cărbunele activ pulbere sau granular sunt adsorbantți eficienți, dar foarte scumpi, care  
35 necesită și o regenerare costisitoare.

Sunt cunoscute încercări privind utilizarea unor deșeuri care să poată fi utilizate ca  
37 substraturi adsorbante eficiente. Un deșeu foarte răspândit este cenușa de termocentrală,  
iar problema rezolvării în conceptul dezvoltării durabile a problemelor legate de aceasta a  
39 condus la numeroase cercetări care vizează fie neutralizarea efectului nociv al acesteia  
asupra mediului (aer, apă, sol), fie utilizarea acesteia ca materie primă secundară în dezvoltarea  
41 de noi produse și tehnologii. Totuși, literatura de specialitate cunoaște un număr relativ  
redus de lucrări (articole, monografii, brevete etc.) care tratează subiectul reutilizării cenușii  
43 în general.

Utilizarea cenușii pentru îndepărtarea metalelor grele, a coloranților, surfactanților,  
45 compușilor fenolici, pesticidelor, glucidelor etc. reprezintă un domeniu nou, intens abordat  
de diverse grupuri de cercetare din întreaga lume; un aspect important este ca soluțiile  
47 identificate să poată fi transferate tehnologic, pentru cantități mari de ape uzate. De aceea,  
utilizarea unui adsorbant ieftin (un deșeu) cum este cenușa de termocentrală, conduce la  
49 scăderea costurilor proceselor de epurare și la valorificarea acestui deșeu aflat în cantități  
foarte mari și rezolvarea a două probleme importante ale depoluării, apei, solului și a aerului.

# RO 131390 B1

În funcție de combustibilul supus arderii, în funcție de temperatura de ardere și de tipul de	1
cuptor, cenușa are compoziție variabilă, mai bogată în compuși anorganici, în special în	
oxizi.	3
Ca urmare, tratamentele de modificare a compoziției, de activare a cenușii, ca și	
domeniile de aplicație, sunt diferite și trebuie optimizate în funcție de caracteristicile	5
produsului dorit.	
Sunt cunoscute cercetări privind utilizarea cenușii și în alte scopuri, ca, de exemplu:	7
recuperarea dioxidului de siliciu, a cărbunelui nears folosit ca adsorbant foarte ieftin pentru	
albastru de metilen, conținut în apele uzate provenite din industria textilă.	9
Cenușa poate fi transformată în materiale mezoporoase cu structură hexagonală cu	
un conținut ridicat de aluminiu sau siliciu care pot fi folosiți în reacțiile catalitice. Compoziția	11
și morfologia cenușii o recomandă ca bun adsorbant în epurarea avansată a apelor uzate.	
Sunt cunoscute numeroase studii care s-au axat pe obținerea de materiale	13
adsorbante, prin modificarea superficială a suprafeței cenușii, formării de structuri zeolitice	
prin tratare cu soluții puternic alcaline (de exemplu NaOH 8N) cu aplicații în decontaminarea	15
apelor radioactive sau în adsorbția coloranților [ <b>Dizge, N., Aydiner, C, Dimirbas, E., Kobya,</b>	
<b>M., Kara, S., J. of Hazardous Materials, 150 (3), (2008), 737-746]</b> sau pentru reținerea prin	17
adsorbție a metalelor grele [ <b>S.B. Wang, Y. Boyjoo, A. Choueib, Ng, E, HW. Wu, Z.H. Zhu,</b>	
<b>J. of Chem. Tech. and Biotech. 80 (2005) 1204-1209].</b> Dezavantajul acestui tratament	19
constă în concentrația excesiv de mare a soluției de NaOH care duce la creșterea alcalinității	
apelor, respectiv a pH-ului în emisar.	21
Un alt dezavantaj îl reprezintă heterogeneitatea accentuată a amestecului de	
substraturi care conduce la dificultatea modelării unitare a adsorbției. Existența mai multor	23
mecanisme de adsorbție a metalelor grele pe cenușile studiate este confirmată de studiul	
cinetic care confirmă pseudo-cinetici de ordinul I și II [ <b>J.H. Choi, S.D. Kim, Y. J. Kwon, W.</b>	25
<b>J. Kim, , Micro, and Meso. Mater., 96 (1-3) (2006) 157-167.;</b> , <b>Y.S. Ho, G. J. Mc Kay, J. of</b>	
<b>Envir. Sci. Health, 34 (1999) 1179-1204],</b> și, respectiv, difuzie inter-particule [ <b>S. J. Allen,</b>	27
<b>G. Mc Kay, K.Z.H. Khader, J. Environ. Pollut. 56 (1999), 39-50].</b>	
Asocierea cenușii de termocentrală cu sisteme fotocatalitice omogene (exemplu:	29
Fenton) și/sau heterogene (exemplu: fotocatalizatori de tip semiconductor) reprezintă metoda	
de epurare avansată, prin mineralizare, a unei game largi de poluanți recalcitranți sau toxici	31
(coloranți, pesticide, compuși fenolici, compuși clorurați - asociați cu metale grele, cu	
surfactanți, cu agenți de control al suprafeței).	33
La nivel de aplicații industriale, epurarea prin adsorbție este un proces cunoscut, dar	
prezintă dezavantajul că se poate utiliza numai ca proces de pre-epurare, deoarece apele	35
epurate nu pot atinge nivelul de calitate impus de condițiile de deversare (concentrațiile finale	
în urma proceselor tradiționale de epurare sunt peste concentrațiile admisibile).	37
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui material	
compozit cu proprietăți adsorbante și fotocatalitice obținut din cenușă de termocentrală și	39
umplutură de pulberi nanometrice de dioxid de titan destinat epurării avansate a apelor uzate	
industrial cu o încărcătură complexă.	41
Materialul compozit conform invenției este un material cu matrice micrometrică	
alcătuită dintr-un compus poli-oxidic de tip deșeu (cenușa zburătoare de termocentrală) și	43
umplutură/filler din semiconductor cu bandă interzisă largă de dimensiuni nanometrice, cu	
proprietăți de adsorbție și fotocatalitice, datorate încărcării superficiale controlate și	45
suprafeței specifice ridicate.	

# RO 131390 B1

1 Materialul compozit adsorbant și fotocatalitic conform invenției este obținut din  
matrice micrometrică de cenușă zburătoare de termocentrală spălată și umplutură de pulberi  
3 nano-metrică de dioxid de titan (amestec de polimorfi anatas: rutil cu proprietăți de  
adsorbant al speciilor cationice și de fotocatalizator activ sub iradiere în Vis și în UV pentru  
5 mineralizarea poluanților organici. Procesul de obținere a compozitului descris, prin sinteza  
hidrotermală în condiții prietenoase mediului.

7 Condiții de control ale proprietăților materialului compozit micro-nano-structurat,  
capabile să asigure capacitate ridicată de adsorbție și proprietăți fotocatalitice sub iradiere  
9 în UV și în VIS.

11 Materialul compozit și metoda de obținere a acestuia, conform invenției, prezintă  
următoarele avantaje:

13 - materialul compozit este versatil și permite îndepărtarea simultană a mai multor  
clase de poluanți (metale grele, coloranți, surfactanți etc.);

15 - materialul compozit obținut prin sinteză hidrotermală are suprafața specifică mare  
(peste 100 m<sup>2</sup>/g) și este, deci, funcțional ca: (a) adsorbant la întuneric sau sub iradiere, când  
17 permite îndepărtarea prin concentrare a cationilor metalelor grele; (b) ca fotocatalizator în  
procese omogene sub iradiere în UV și în Vis pentru degradarea oxidativă completă  
(mineralizarea) poluanților organici de tip coloranți, surfactanți, fenoli; (c) ca sursă de ioni de  
19 fier în procese fotocatalitice omogene, pentru degradarea oxidativă a compușilor organici de  
tip fenol, coloranți, surfactanți;

21 - procedeul de obținere al materialului compozit este simplu și condițiile de proces  
sunt prietenoase cu mediul;

23 - materialul compozit conform invenției are cost scăzut, fiind obținut utilizând ca  
materie primă un deșeu, cenușa zburătoare de termocentrală;

25 - prezintă un nou material compozit ca substrat pentru procese simultane de  
fotocataliză și adsorbție;

27 - utilizează un deșeu, cenușa zburătoare de termocentrală pentru obținerea unui  
material capabil să realizeze procese simultane de adsorbție și fotocataliză activată în Vis  
29 sau UV;

31 - propune sinteza hidrotermală în condiții blânde ca proces sustenabil și simplu  
tehnologic de obținere a materialului compozit;

33 - prezintă un set de parametri de sinteză hidrotermală care conduc la obținerea de  
material compozit cu suprafață specifică peste 100 m<sup>2</sup>/g și structură de tip zeolitic, cu matrice  
de cenușă zburătoare de termocentrală și umplutură de semiconductor cu banda interzisă  
35 largă și suprafețe specific mari.

37 Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției în legătură cu fig. 1 și 2,  
care reprezintă:

- fig. 1, schema tehnologică de obținere a materialului compozit;

39 - fig. 2, imagini de (a) microscopie electronică de baleiaj și (b) microscopie de forță  
atomică ale materialului.

41 Materialul compozit adsorbant și fotocatalitic se obține din matrice micrometrică de  
cenușă zburătoare de termocentrală spălată și umplutura de pulberi nano-metrică de dioxid  
43 de titan (amestec de polimorfi anatas: rutil cu proprietăți de adsorbant al speciilor cationice  
și de fotocatalizator activ sub iradiere în Vis și în UV pentru mineralizarea poluanților  
45 organici.

47 Procedeul de obținere a materialului compozit adsorbant și fotocatalitic, prin sinteză  
hidrotermală cu controlul parametrilor, constă din parcurgerea următoarelor etape prezentate  
și în fig. 1:

49 - fracționarea dimensională prin clasare a cenușii zburătoare și separarea fracției cu  
dimensiuni de 20...40 μm;

# RO 131390 B1

- spălarea fracției selectate de cenușă cu apă bidistilată prin agitare mecanică, timp de 24 h și separarea prin filtrare;	1
- uscarea fracției spălate de cenușă de termocentrală prin uscare la 105...115°C;	3
- amestecarea la temperatura ambientală a materiilor principale: (a) fracția de cenușă de termocentrală spălată și uscată; (b) TiO <sub>2</sub> (Degussa P25); (c) NaOH; cei trei componenți sunt mărunțiți și se amestecă în raport 1:1:1,2;	5
- tratament termic al amestecului de materiale pulverulente în cuptor la 500°C timp de 1 h, urmat de răcire și mărunțire mecanică;	7
- sinteza de tip hidrotermal în condiții sustenabile, în autoclavă, utilizând ca mediu de dispersie apă din Marea Neagră în raport 1 g materiale:100 ml mediu de dispersie;	9
- condițiile de proces sunt: temperatura: 70...80°C; agitare continuă: 300...500 rpm; timpul de agitare: 24 h;	11
- maturarea compozitului, în autoclavă, fără agitare, la 70°C timp de 4 zile;	13
- separarea materialului compozit prin filtrare și uscarea la 105...115°C;	
- divizarea materialului compozit prin măcinare mecanică.	15
Materialul compozit astfel obținut are următoarele proprietăți:	
- cristalinitate (evaluate prin difracție de raze X): 49,5...64,00%	17
- suprafața specifică: 100...130 m <sup>2</sup> /g.	
Încărcarea superficială: pozitivă la valori ale pH-ului sub 3,65 și negativă la valori ale pH-ului peste 8,14. Materialul compozit prezintă mai multe puncte izoelectrice, în intervalul 3,65...8,14.	19
Materialul compozit conform invenției are în compoziție anatassyn, rutil și aluminosilicați de tipul Na <sub>6</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>32</sub> 10 H <sub>2</sub> O, maghenite Q, alți aluminosilicați.	23
Structura este de tip zeolitic/compozit, evidențiată prin spectroscopie FT-IR, prin pikurile 950...990 cm <sup>-1</sup> , vibrații de întindere asimetrică a legăturilor: Ti-O, Ti-O-Si. Pikurile 400...500 cm <sup>-1</sup> , vibrații în pori deschiși banda O-Si-O. Pikurile 1400...1500 vibrații de întindere asimetrică Ti-O și pikurile 3000...3650 cm <sup>-1</sup> , vibrație H-O, respectiv H-OH din producția de reacție hidroalumino-silicatici.	25
Agregatele sunt uniforme cu dimesniuni sub-micronice, alcătuite din particule cu dimensiuni de 500...900 nm, dispuse în aranjamente ordonate, fig. 2: rugozitatea materialului este cuprinsă între 40...60 nm.	27
	29
	31

# RO 131390 B1

## Revendicări

1  
3  
5  
7  
9  
11  
13  
15  
17  
19  
21  
23  
25  
27  
29  
31

1. Material compozit adsorbant și fotocatalitic din cenușă de termocentrală și umplutură de pulberi nanometrice de dioxid de titan, **caracterizat prin aceea că** este constituit din matrice micrometrică de cenușă de termocentrală spălată și umplutură de pulberi nanometrice de dioxid de titan formată din amestec de anatas:rutil cu proprietăți de adsorbant al speciilor cationice de metale grele și de fotocatalizator activ sub iradiere în Vis și în UV pentru mineralizarea poluanților organici.

2. Material compozit conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** are structură regulată de tip zeolitic și cu o suprafața specifică de peste 100 m<sup>2</sup>/g, o cristalinitate cuprinsă între 49,5...64%, o suprafață specifică 100...130 m<sup>2</sup>/g, încărcarea superficială pozitivă la valori ale pH-ului sub 3,65 și negativă la valori ale pH-ului peste 8,14, puncte izoelectrice în domeniul 3,65...8,14, agregatele sunt uniforme cu dimensiuni cuprinse între 500...900 nm, dispuse în aranjamente ordonate.

3. Procedeu de obținere a materialului compozit adsorbant și fotocatalitic prin sinteză hidrotermală, **caracterizat prin aceea că** va cuprinde următoarele etape:

- fracționarea dimensională prin clasare a cenușii și separare a fracției cu dimensiuni cuprinse între 20...40 μm;

- spălarea fracției selectate din cenușă prin agitare mecanică, timp 24 h și separarea prin filtrare;

- uscarea fracției spălate de cenușă de termocentrală prin uscare la 105...115°C;  
- amestecarea la temperatura ambientală a materialelor principale: a) fracția de cenușă de termocentrală spălată și uscată; b) TiO<sub>2</sub>; c) NaOH; cele trei componente sunt mărunțite și amestecate în raport 1:1:1,2;

- tratament termic al amestecului la o temperatură de 550°C, timp de 1 h, urmat de răcire și mărunțire mecanică;

- sinteza de tip hidrotermal în autoclavă, respectând raportul 1 g material : 100 ml apă din Marea Neagră, sub agitare continuă 24 h la 300...500 rot/min;

- maturarea compozitului fără agitare, la 70°C timp de 4 zile;  
- separarea materialului compozit prin filtrare și uscarea la 105...115°C;  
- mărunțirea materialului compozit.

(51) Int.Cl.  
**B01J 20/06** (2006.01);  
**B01J 29/06** (2006.01);  
**B01J 39/14** (2006.01)

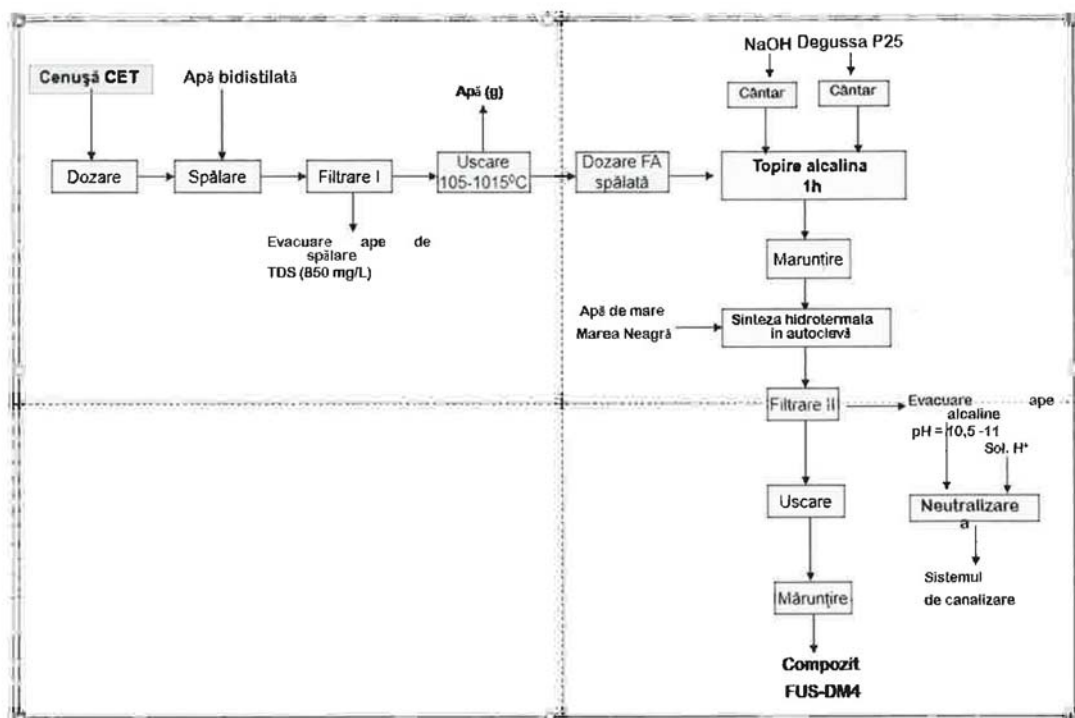


Fig. 1

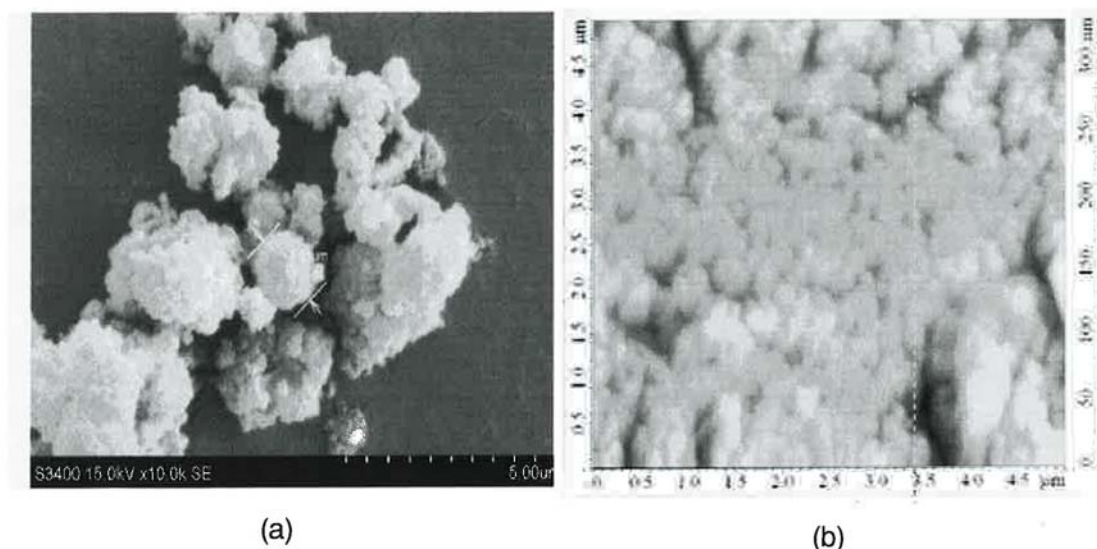


Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
 sub comanda nr. 448/2019