



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00867

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

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

(71) Solicitant:
• 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

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material compozit cu proprietăți adsorbante și fotocatalitice manifestate la iradiere cu radiație în domeniile spectrale ultraviolet și vizibil, obținut pe bază de cenușă de termocentrală și oxid semiconductor cu proprietăți fotocatalitice, utilizat în procesul epurării avansate a apelor uzate industriale, cu încărcătură poluantă complexă, și la un procedeu de obținere a acestuia. Materialul conform invenției este compus dintr-o matrice micrometrică de cenușă zburătoare de termocentrală, spălată și umplută de pulberi nanometrice de TiO_2 , având o structură regulată de tip zeolitic, cu suprafața specifică de peste $100 \text{ m}^2/\text{g}$, cu cristalinitatea cuprinsă în intervalul 49,5...64,0%, cu suprafața specifică cuprinsă între 100 și $130 \text{ m}^2/\text{g}$, încărcarea superficială este pozitivă la valori ale pH-ului sub 3,65 și negativă la valori ale pH-ului peste 8,14; are puncte izoelectrice în domeniul 3,65...8,14, iar agregatele sunt uniforme, cu dimensiuni submicronice, fiind alcătuite din particule cu dimensiuni cuprinse între 500 și 900 nm, dispuse în aranjamente ordonate. Procedeu conform invenției începe cu fracționarea dimensională, prin clasare, a cenușii zburătoare, și separarea fracției cu dimensiuni de 20...40 μm , spălare cu apă distilată timp de 24 h, sub agitare mecanică, și separarea prin filtrare, uscarea fracției la o temperatură cuprinsă între 105 și 115°C, amestecarea la temperatură ambiantă a următoarelor materiale: fracția de cenușă de

termocentrală, TiO_2 - Degussa P25 și NaOH, mărunțirea acestora și amestecarea lor în raportul 1:1:1,2, tratamentul termic al amestecului în cuptor, timp de 1 h, la 500°C, urmat de răcire și mărunțire mecanică, sinteza hidrotermală în autoclavă respectând raportul 1 g materiale: 100 ml apă din Marea Neagră, sub agitare continuă 24 h, la 300...500 rpm, maturarea compozitului 4 zile, fără agitare, la 70°C, urmată de separarea prin filtrare și uscare la 105...115°C.

Revendicări: 3
Figuri: 2

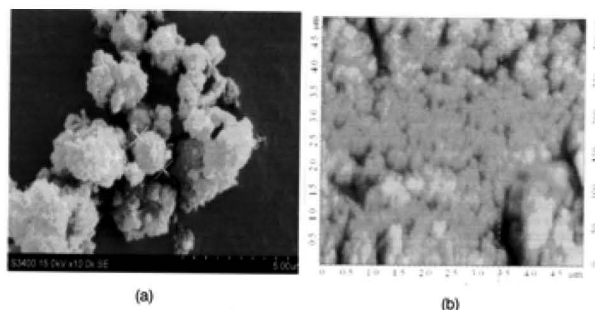
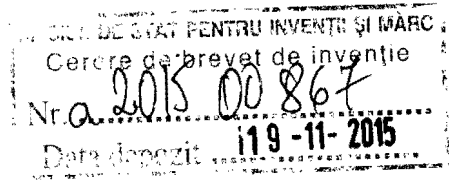


Fig. 2

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 invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



Nr. aut. BPI: 458/42.11.15



Material compozit cu proprietăți adsorbante/ fotocatalitice în domeniile spectrale ultraviolet și vizibil și procedeu de obținere a acestuia

Invenția se referă la un material compozit cu proprietăți adsorbante și fotocatalitice manifestate la iradiere cu radiație în domeniile spectrale ultraviolet (UV) și vizibil (VIS), 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 cu o încărcătură complexă, și la un procedeu de obținere a acestuia.

Sunt cunoscute materiale și procese de epurare consacrate dar, ținând cont de compoziția complexă a apelor uzate din industrie (compusi anorganici și/sau organici biodegradabili sau ne-biodegradabili), aceste procese de epurare tradiționale au eficiențe și deci aplicații limitate. Utilizarea acestor metode prezintă dezavantajul ca sunt în general limitate numai la o clasă de poluanți sunt scumpe și nu se poate realiza o epurare avansată 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 de adsorbție, oxidare avansată, care prezintă avantajul aplicării în condiții obișnuite de temperatură, nu necesită aparatură foarte complicată și substraturile cu proprietăți adsorbante și fotocatalitice se pot obține și din deșeuri solide reciclate. Schimbătorii de ioni, cărbunele activ pulbere sau granular sunt adsorbanti eficienți dar foarte scumpi, care necesită și o regenerare costisitoare.

Sunt cunoscute încercări privind utilizarea unor deșeuri care să poată fi utilizate ca substraturi adsorbante eficiente. Un deșeu foarte răspândit este cenușa de termocentrală iar problema rezolvării în conceptul dezvoltării durabile a problemelor legate de ea a condus la numeroase cercetări care vizează fie neutralizarea efectului ei nociv asupra mediului (aer, apă, sol) fie utilizarea ei ca materie primă secundară în dezvoltarea 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 în general.

Utilizarea cenușii pentru îndepărtarea metalelor grele, a coloranților, surfactanților, 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 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 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. Funcție de combustibilul supus arderii, funcție de temperatura de ardere, tipul de cuptor cenușa are compoziție variabilă, mai bogată în compuși anorganici în special în oxizi.

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 produsului dorit.

Sunt cunoscute cercetări privind utilizarea cenușii și în alte scopuri, ca de exemplu: recuperarea dioxidului de siliciu, a carbonului nears folosit ca adsorbant foarte ieftin pentru albastru de metilen, conținut în apele uzate provenite din industria textilă.

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 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 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 apelor radioactive, adsorbția coloranților [Dizge, N., Aydiner, C., Dimirbas, E., Kobya, M., Kara, S., *J. of Hazardous Materials*, 150 (3), (2008) 737-746 sau pentru reținerea prin adsorbție a metalelor grele [S.B. Wang, Y. Boyjoo, A. Choueib, Ng, E., HW. Wu, Z.H. Zhu, *J. of Chem. Tech. and Biotech.* 80 (2005) 1204-1209]]. Dezavantajul acestui tratament constă în concentrația excesiv de mare a soluției de NaOH care duce la creșterea alcalinității apelor respectiv a pH-ului în emisar.

Un alt dezavantaj îl reprezintă heterogeneitatea accentuată a amestecului de substraturi care conduce la dificultatea modelării unitare a adsorbției. Existența mai multor mecanisme de adsorbție a metalelor grele pe cenușile studiate este confirmată de studiul cinetic care confirmă pseudo-cinetici de ordinul I și II [J.H.

Choi, S.D. Kim, Y.J. Kwon, W.J. Kim, , Micro. and Meso. Mater., 96 (1-3) (2006) 157-167.;, Y.S. Ho, G.J. Mc Kay, J. of Envir. Sci. Health, 34 (1999) 1179-1204] și respectiv difuzie inter-particule [S.J. Allen, G. Mc Kay, K.Z.H. Khader, J. Environ. Pollut. 56 (1999) 39–50]

Asocierea cenușii de termocentrală cu sisteme fotocatalitice omogene (ex. Fenton) și/sau heterogene (ex. fotocatalizatori de tip semiconductor) reprezintă metoda de epurare avansată, prin mineralizare a unei game largi de poluanți recalcitranti sau toxici (coloranți, pesticide, compuși fenolici, compuși clorurați – asociați cu metale grele, cu surfactanți, cu agenți de control al suprafeței).

La nivel de aplicații industriale, epurarea prin adsorbție este un proces cunoscut dar prezintă dezavantajul ca se poate utiliza numai ca proces de pre-epurare deoarece apele epurate nu pot atinge nivelul de calitate impus de condițiile de deversare (concentrațiile finale în urma proceselor tradiționale de epurare sunt peste concentrațiile admisibile).

Scopul invenției este de a realiza un material compozit cu proprietăți adsorbante și fotocatalitice destinat epurării avansate a apelor uzate la nivelul de calitate impus de condițiile de deversare.

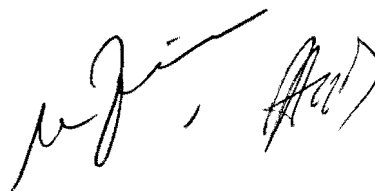
Un alt scop al invenției este de a realiza materiale cu proprietăți adsorbante și fotocatalitice bazate pe cenuși la un preț de cost cât mai mic, prin modificarea încărcării specifice utilizând adaosuri de TiO_2 , WO_3 , capabile să îmbunătățească capacitatea de adsorbție /fotodegradare a substraturilor;

Un alt scop al invenției este identificarea de noi substraturi care în procesul de epurare să asocieze adsorbția cationilor metalelor grele și a coloranților cu procesele oxidative a coloranților și surfactanților, de epurare avansată **într-o singură etapă** (adsorbție și fotodegradare)

Un alt scop al invenției este de a stabili o metodă industrializabilă de obținere a materialului compozit destinat epurării avansate a apelor uzate.

Invenția se refera la:

Materialul compozit conform invenției este un material cu matrice micrometrică alcătuită dintr-un compus poli-oxidic de tip deșeu (cenușa zburătoare de termocentrala) și umplutura/filler din semiconductor cu bandă interzisă largă de dimensiuni nanometrice, cu proprietăți de



adsorbție și fotocatalitice, datorate încărcării superficiale controlate și suprafeței specifice ridicate;

- Materialul compozit adsorbant și fotocatalitic conform invenției este obținut din matrice micrometrică de cenușă zburătoare de termocentrală spălată și umplutura de pulberi nano-metrică de dioxid de titan (amestec de polimorfi anatas: rutil de tip degussa P25), cu proprietăți de adsorbant al speciilor cationice și de fotocatalizator activ sub iradiere în Vis și în UV pentru mineralizarea poluanților organici. Procesul de obținere a compozitului descris, prin sinteza hidrotermală în condiții prietenoase mediului;
 - Condiții de control al proprietăților materialului compozit micro-nano-structurat, capabile să asigure capacitate ridicată de adsorbție și proprietăți fotocatalitice sub iradiere în UV și în VIS.

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

- Materialul compozit este versatil și permite îndepărtarea simultană a mai multor clase de poluanți (metale grele, coloranți, surfactant, etc.);
- Materialul compozit obținut prin sinteză hidrotermală are suprafața specifică mare (peste 100 m²/g) și este deci funcțional ca: (a) adsorbant la întuneric sau sub iradiere, când permite îndepărtarea prin concentrare: (a) a cationilor metalelor grele (b) ca și 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 fier în procese fotocatalitice omogene, pentru degradarea oxidativă a compușilor organici de tip fenoli, coloranți, surfactanți.
 - Procedul de obținere al materialului compozit este simplu și condițiile de proces sunt prietenoase cu mediul.
 - Materialul compozit conform invenției are cost scăzut fiind obținut utilizând ca materie primă un deșeu, cenușa zburătoare de termocentrală.
- Prezintă un nou material compozit ca substrat pentru procese simultane de fotocataliză și adsorbție;
- Utilizează un deșeu, cenușa zburătoare de termocentrală pentru obținerea unui material capabil să realizeze procese simultane de adsorbție și fotocataliză activată în Vis sau UV;

- Propune sinteza hidrotermală în condiții blânde ca proces sustenabil și simplu tehnologic de obținere a materialului compozit;
- Prezintă un set de parametri de sinteză hidrotermală care conduc la obținerea de material compozit cu suprafață specifică peste 100 m²/g și structură de tip zeolitic, cu matrice de cenușă zburătoare de termocentrală și umplutură de semiconductor cu banda interzisă largă și suprafețe specific mari.

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

Fig. 2 Imagini de (a) microscoapie electronica de baleaj și (b) microscopie de forță atomică ale materialului.

Materialul compozit adsorbant și fotocatalitic se obține din matrice micrometrică de cenușă zburătoare de termocentrală spălată și umplutura de pulberi nano-metrică de dioxid de titan (amestec de polimorfi anatas: rutil de tip degussa P25), cu proprietăți de adsorbant al speciilor cationice și de fotocatalizator activ sub iradiere în Vis și în UV pentru mineralizarea poluanților organici.

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

- Fracționarea dimensională prin clasare a cenușii zburătoare și separarea fracției cu dimensiuni de 20...40 μm.;
- Spălarea fracției selectate de cenușă cu apă bidistilată prin agitare mecanică, timp de 24 ore. și separarea prin filtrare;
- Uscarea fracției spălate de cenușă de termocentrală prin uscare la 105 -115⁰C;
- Amestecarea la temperatura ambientală a materiilor principale: (a) fracția de cenușă de termocentrală spălată și uscată, (b) TiO₂ (Degussa P25) și (c) NaOH; cei trei componente sunt marunțiți și se amestecă în raport 1:1:1,2;
- Tratament termic al amestecului de materiale pulverulente în cuptor la 500⁰C timp de 1ora, urmat de răcire și marunțire mecanică;
- Sinteza de tip hidrotermal în condiții sustenabile, în autoclavă, utilizând ca mediu de dispersie apă din Marea Neagră în raport 1g materiale : 100mL mediu de dispersie.

Condițiile de proces sunt: Temperatura: 70 -80°C; agitare continuă: 300...500 rpm; timpul de agitare: 24h.;

-Maturarea compozitului, în autoclavă, fără agitare, la 70°C timp de 4 zile.

-Separarea materialului compozit prin filtrare și uscarea la 105 - 115°C;

-Divizarea materialului compozit prin măcinare mecanică.

Materialul compozit astfel obținut are următoarele proprietăți:

- Cristalinitate (evaluate prin difracție de raze X): 49,564,00%
- Suprafața specifică: 100.....130m²/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.

Materialului compozit revendicat are în compoziție anatas syn, rutil și aluminosilicați de tipul Na₆Al₆Si₁₀O₃₂ 10 H₂O, maghenite Q, alți aluminosilicati.

Structura este de tip zeolitic/compozit, evidențiată prin spectroscopie FT-IR, prin pikurile 950 -990cm⁻¹, vibrații de întindere asimetrică a legăturilor: Ti – O, Ti-O-Si. Pikurile 400- 500cm⁻¹, vibrații în pori deschiși banda O–Si–O. Pikurile 1400- 1500 vibrații de întindere asimetrică Ti – O. și pikurile 3000 - 3650cm⁻¹, vibrație H – O, respectiv H – OH din produșii de reacție hidroalumino-silicatici.

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 – 60nm.

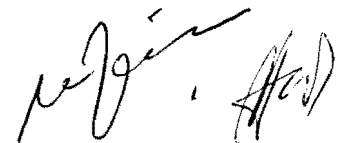
Revendicări

1. **Material compozit adsorbant și fotocatalitic** caracterizat prin aceea că se compune din matrice micrometrică de cenușă zburătoare de termocentrală spălată și umplutură de pulberi nano-metrică de dioxid de titan (amestec de polimorfi anatas: rutil de tip degussa P25), 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 ca are structură regulată de tip zeolitic și cu suprafața specifică de peste $100 \text{ m}^2/\text{g}$., are cristalinitate (evaluata prin difracție de raze X): 49,564,00%, are suprafața specifică: $100\text{.....}130\text{m}^2/\text{g}$, are încărcarea superficială: pozitivă la valori ale pH-ului sub 3,65 și negativă la valori ale pH-ului peste 8,14., are puncte izoelectrice în domeniul 3,65 - 8,14, agregatele sunt uniforme cu dimensiuni sub-micronice, alcătuite din particule cu dimensiuni de 500...900 nm, dispuse în aranjamente ordonate (Fig2).

3. **Procedeu de obținere a materialului compozit adsorbant și fotocatalitic**, prin sinteză hidrotermală cu controlul parametrilor, caracterizat, constă în parcurgerea următoarelor etape (fig.1):

- Fraționarea dimensională prin clasare a cenușii zburătoare și separarea fracției cu dimensiuni de 20...40 μm .;
- Spălarea fracției selectate de cenușa cu apă bidistilată prin agitare mecanică, timp de 24 ore. și separarea prin filtrare;
- Uscarea fracției spălate de cenușa de termocentrală prin uscare la $105 - 115^{\circ}\text{C}$;
- Amestecarea la temperatura ambientală a materialelor principale: (a) fracția de cenușă de termocentrală spălată și uscată, (b) TiO_2 (Degussa P25) și (c) NaOH; cei trei componente sunt marunțiți și se amestecă în raport 1:1:1,2;
- Tratament termic al amestecului de materiale pulverulente în cuptor la 500°C timp de 1ora, urmat de răcire și marunțire mecanică;
- Sinteza de tip hidrotermal în condiții sustenabile, în autoclavă, utilizând ca mediu de dispersie apă din Marea Neagră în raport 1g materiale : 100mL mediu de



dispersie. Condițiile de proces sunt: temperatura: 70 -80°C; agitare continuă: 300...500 rpm; timpul de agitare: 24h.;

- Maturarea compozitului, în autoclavă, fără agitare, la 70°C timp de 4 zile.
- Separarea materialului compozit prin filtrare și uscarea la 105 - 115°C;
- Divizarea materialului compozit prin măcinare mecanică;
- Stocarea materialului compozit revendicat în vase închise.



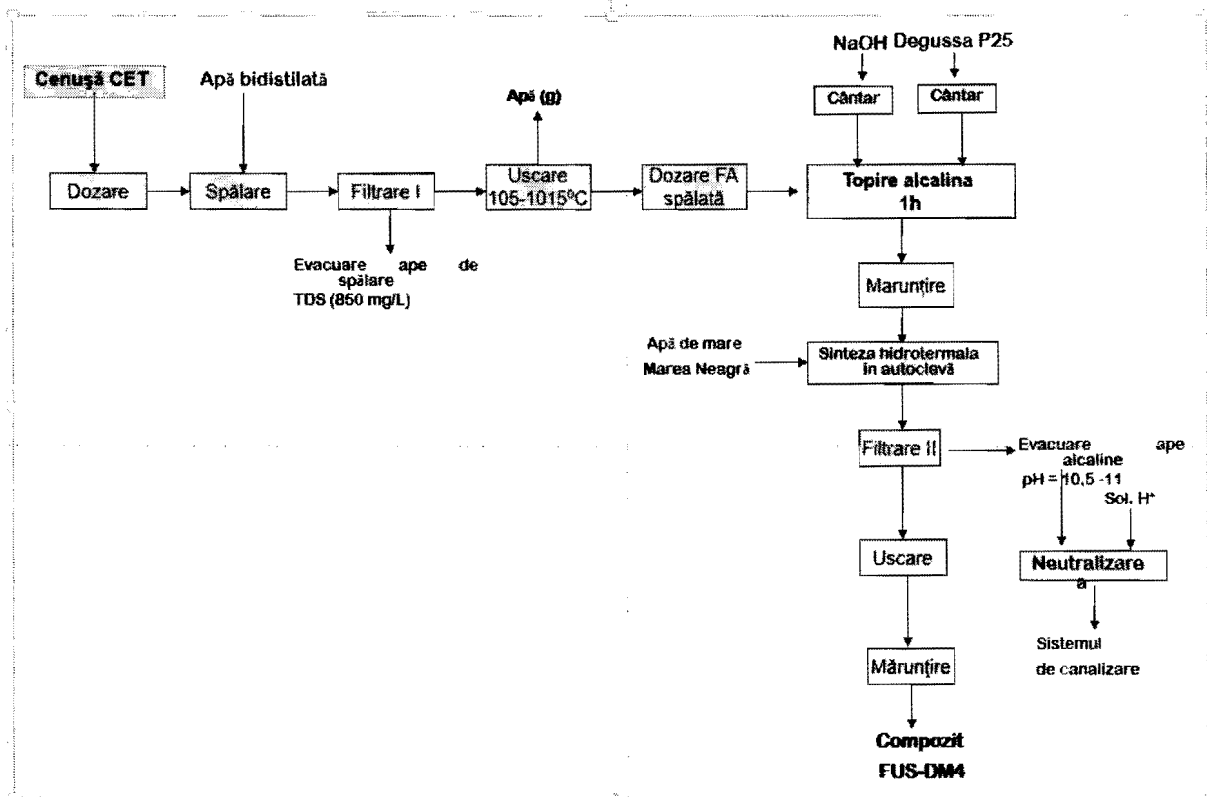


Fig.1. Schema tehnologică de obținere a materialului compozit

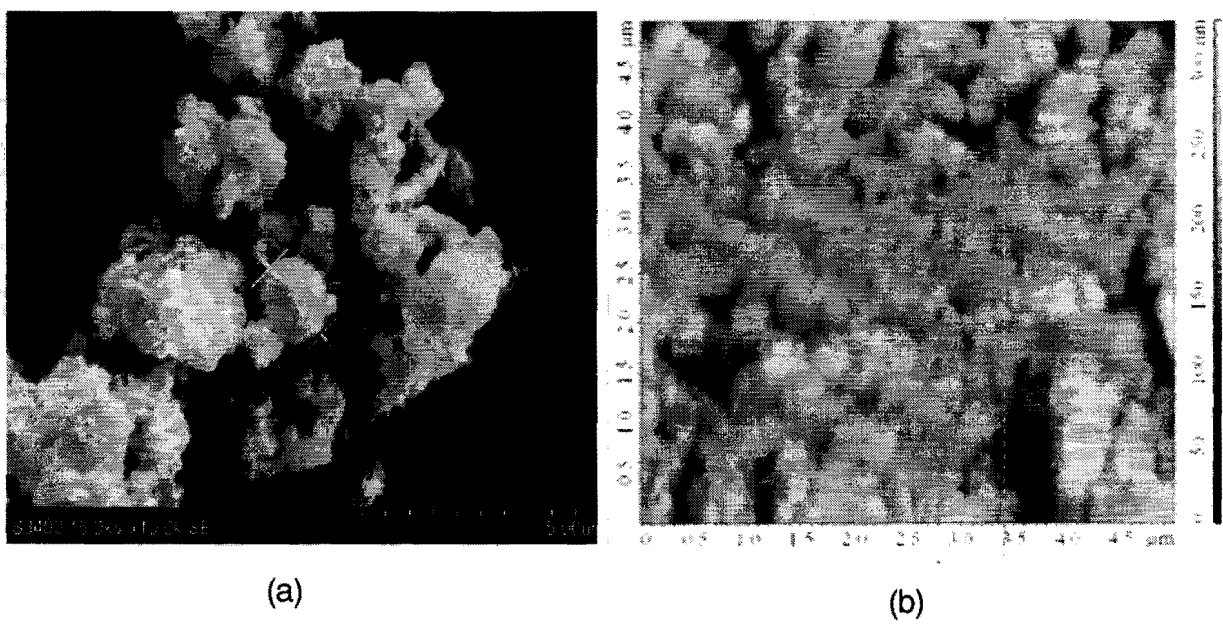


Fig. 2 Imagini de (a) microscopie electronica de baleaj si (b) microscopie de forta atomica ale materialului