



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00386

(22) Data de depozit: 27/06/2019

(41) Data publicării cererii:
29/11/2019 BOPI nr. 11/2019

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU PROTECȚIA
MEDIULUI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR. 294, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• BURLACU IASMINA FLORINA,
STR.PANDURI NR.3, BL.H13, SC.D, ET.1,
AP.5, CĂLĂRAȘI, CL, RO;
• DEAK GYORGY, STR. FLORILOR, BL. 43,
SC. 2, AP. 5, BĂLAN, HR, RO;

• MARCU ECATERINA, STR.RĂCARI,
NR. 10, BL.41, SC.1, ET.6, AP.36,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• CIMPOIERU CRISTINA, STR.GRĂDIȘTEA,
NR. 14, BL. B14, SC.H, ET.3, AP.97,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• PANAIT ANA MARIA, STR.REZERVELOR,
NR.70, BL.1, ET.3, AP.24, SAT ROȘU,
CHIAJNA, IF, RO

Această publicație include și modificările descrierii,
revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35
alin. (2) din HG nr. 547/2008.

(54) MATERIAL COMPOZIT SPONGIOS ACOPERIT CU OXID
DE ZINC, CU ACTIVITATE FOTOCATALITICĂ ÎN DOMENIUL
UV ȘI VIZIBIL, CU APLICABILITATE ÎN PROTECȚIA
MEDIULUI - SPONGEMAT/ZnO

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material compozit spongios MS/ZnO acoperit cu oxid de zinc, utilizat în domeniul protecției mediului, având o capacitate mare de degradare fotocatalitică a compușilor organici din apele uzate, cu eficiență > 97% în domeniul UV și > 43% în domeniul vizibil, și la un procedeu de obținere a acestuia. Materialul conform invenției este constituit dintr-un material suport cu următoarea compoziție exprimată în procente masice: 86...94% deșeu de sticlă, 5...10% deșeu de coji de ouă adăugate ca agent de spumare și 1...4% sare Epsom anhidră adăugată ca liant, iar pe suprafața materialului suport obținut este depusă și stabilizată pulberea oxidică de Zn într-un raport masic cuprins între 1/1000...5/1000. Procedeu conform invenției are următoarele etape:

1. obținerea materialului suport prin spălarea și uscarea sticlei și a cojilor de ouă, măcinarea acestora, împreună cu sarea Epsom, într-o moară planetară cu bile, până la trecerea întregii cantități de pulbere prin sita cu ochiuri de 63 μm, presarea pulberii la rece sub formă de capsule, uscarea capsulelor la o temperatură cuprinsă între 100...150°C timp de 24 h și apoi sinterizate la temperatura de 750°C cu palier de 1...3 h;

2. depunerea ZnO pe suprafața materialului spongios suport prin agitare orbitală a pulberii oxidice dispersate în prealabil în apă ultrapură, în raport masic cuprins între 1/1000...5/1000 și fixat ulterior prin autoclavizare la o temperatură cuprinsă între 110...150°C,

timp de până la 1 h, iar în final materialul compozit MS/ZnO este uscat la o temperatură cuprinsă între 90...150°C timp de 1...2 h.

Revendicări inițiale: 5
Revendicări amendate: 2
Figuri: 4

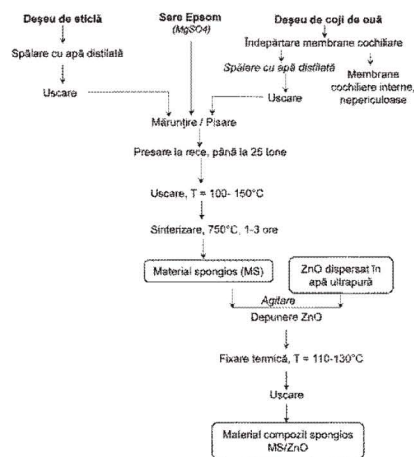


Fig. 1

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).



MATERIAL COMPOZIT SPONGIOS ACOPERIT CU OXID DE ZINC, CU ACTIVITATE FOTOCATALITICĂ ÎN DOMENIUL UV ȘI VIZIBIL, CU APLICABILITATE ÎN PROTECȚIA MEDIULUI - SpongeMat/ZnO

DESCRIEREA INVENȚIEI

Invenția se referă la un material compozit spongios, pe bază de deșeuri de sticlă provenită de la tuburi fluorescente, coji de ouă și îngrășământ agricol Sare Epsom ($MgSO_4$), acoperit cu un strat de ZnO cu proprietăți fotocatalitice. Materialul compozit MS/ZnO este un material spongios cu proprietăți fotocatalitice, cu potențial mare de a fi aplicat în domeniul protecției mediului. Atât materialul compozit sintetizat cât și procedeul de obținere au fost dezvoltate având la bază 2 principii convergente către bunele practici din domeniul protecției mediului:

- ⇒ procedeul nu generează componente secundari și presupune valorificarea unor deșeuri (sticlă de la tuburi fluorescente, coji de ouă, Sare Epsom) pentru obținerea materialului suport spongios (MS), contribuindu-se astfel la reducerea impactului asupra mediului generat de volumul de deșeuri depozitate necorespunzător;
- ⇒ materialul compozit MS/ZnO prezintă potențial de aplicabilitate în domeniul protecției mediului, având capacitate de degradare fotocatalitică a compușilor organici din ape uzate în domeniul UV (eficiență peste 97%) și în domeniul vizibil (eficiență de peste 43 %).

Creșterea gradului de valorificare a deșeurilor de sticlă reprezintă în prezent unul dintre obiectivele DIRECTIVEI (UE) 2018/852 a Parlamentului European și a Consiliului, din 30 mai 2018. În acest context este necesară dezvoltarea de noi tehnologii și materiale având la bază conceptul valorificării deșeurilor de sticlă.

Materialul propus spre brevetare reprezintă un material compozit spongios pe bază de deșeuri de sticlă (conținut de sticlă cuprins între 84-96%), valorificate în vederea obținerii materialului spongios suport pentru depunerea ZnO cu proprietăți fotocatalitice. Ca urmare a structurii poroase, materialele spongioase prezintă interes datorită suprafeței specifice mare ce poate fi funcționalizată cu diferiți oxizi metalici pentru utilizarea acestora drept materiale cu proprietăți fotocatalitice, în domeniul protecției mediului.

ZnO este un semiconductor utilizat pe scară largă ca fotocatalizator datorită costurilor reduse de obținere asociate cu proprietățile sale catalitice. Utilizarea lui sub formă de pulbere în suspensie necesită o etapă suplimentară de separare prin filtrare sau centrifugare [1], etapă consumatoare de timp și care determină creșterea prețului de cost. Așadar tendința este de găsire a unor soluții pentru fixarea oxidului de zinc pe suprafața unor materiale suport.

În prezent, există o serie de materiale compozite poroase (spongioase), cu aplicabilitate în epurarea apelor ca urmare a activității fotocatalitice a acestora. Invenția CN108654645 (A)/2018 descrie un procedeu de obținere prin electro-depunere a unui material compozit pe bază de nichel spongios (spumă), nano-folie de oxid de zinc și disulfura de molibden (Ni_2ZnO / MoS_2), pentru îndepărtarea poluanților din apă prin procese de fotocataliză și electrocataliză [2]. Invenția CN101502793 /2009 descrie o metodă de obținere a unui material spongios cu activitate fotocatalitică, pe bază de ZnO/CdO, prin procese de dizolvare / precipitare / oxidare termică [3].

Materialul compozit spongios MS/ZnO prezintă activitate fotocatalitică în domeniul UV și VIZIBIL, obținut printr-o metodă simplă de depunere a ZnO și autoclavizare. Oportunitatea și necesitatea prezentei invenției rezultă din faptul că în raport cu alte tipuri de materiale sintetizate, acest material a fost obținut pe baza valorificării deșeurilor și prezintă eficiență ridicată de degradare a compușilor organici în domeniul UV (peste 97%), având în plus și activitate fotocatalitică în domeniul VIZIBIL (eficiență peste 43%). Materialul poate fi reutilizat de până la 7 ori consecutiv cu aceeași eficiență de degradare a compușilor organici, evitându-se astfel problema recuperării dificile a catalizatorilor clasici, sub formă de pulbere.

Materialul, conform invenției, este un material spongios acoperit cu oxid de zinc, cu activitate fotocatalitică în domeniul UV și VIZIBIL, pentru degradarea compușilor organici din apele uzate și **este caracterizat prin aceea că se obține parcurgând două etape tehnologice, descrise după cum urmează.**

I. Sinteza materialului suport, spongios, în vederea acoperirii cu ZnO - Figura nr. 1

Pentru această etapă tehnologică au fost utilizate: deșeuri de sticlă provenite de la tuburi fluorescente pentru descărcări în gaze, de la sursele de iluminat, Sare Epsom (MgSO_4) anhidră și coji de ouă, provenite din ferme avicole. Sticla a fost spălată în

vederea îndepărtării pulberii fluorescente din interiorul tuburilor și ulterior uscată. Deșeurile de sticlă utilizate nu prezintă potențial toxic, analizele de fluorescență cu raze X arătând prezența elementelor chimice specifice sticlei - Si, Na, Ca, Mg, K, Ba, Al, și a unei proporții nesemnificative de elemente grele (suma concentrațiilor elementelor Pb, Sr, Cr, Mn este sub 0,5%). Cojile de ouă au fost pregătite prin îndepărtarea membranei internă cochiliară și ulterior spălate în jet de apă, în vederea eliminării urmelor organice (de albuș sau gălbenuș). Sarea Epsom anhidră, adăugată cu rol de liant, nu a necesitat o pregătire prealabilă. Componentele amestecului conform rețetei prezentată în *Tabelul nr. 1*, au fost mărunțite și măcinate fin în moară planetară cu bile, până la trecerea totală prin sita cu ochiuri de 63 μm . Cojile de ouă, ca urmare a conținutului ridicat de carbonat de calciu (CaCO_3), au fost utilizate în calitate de agent de spumare (AS). CaCO_3 din compoziția ouălelor determină formarea structurii spongioase a materialului deoarece prin decarbonatizare la temperaturi cuprinse între 600-750°C, CO_2 degajat determină formarea porilor caracteristici materialului. Pulberea obținută în urma măcinării a fost presată la rece cu ajutorul unei prese hidraulice (la o presiune de până la 25 tone), pentru obținerea materialului suport ($\phi = 4 - 6 \text{ cm}$), după care acesta a fost uscat într-un cuptor electric, la o temperatură cuprinsă între 100- 150°C, timp de până la 24 h. Structura spongioasă a fost obținută prin sinterizarea materialului la o temperatură de 750°C, palier 1-3 h.

II. Depunerea ZnO pe materialul spongiu suport - *Figura nr. 1*

MS, obținut în prima etapă, este utilizat ca suport pentru depunerea semiconductorului oxidic de ZnO, cu proprietăți fotocatalitice. În acest scop oxidul de zinc a fost dispersat în apă ultrapură, într-un raport masic de 1/1000 – 5/1000. În soluția obținută a fost imersat materialul spongiu și menținut sub agitare continuă timp de 1 - 2 h, utilizând un agitator orbital. Datorită flotabilității materialului suport, acesta a fost menținut complet imersat în soluție pe toată perioada agitării prin amplasarea unei contragreutăți pe suprafața acestuia. După finalizarea perioadei alocate depunerii stratului de ZnO, recipientul conținând soluția și materialul spongiu au fost supuse unui tratament termic de autoclavizare, pentru fixarea stratului oxidic, timp de până la 1h, la o temperatură de 110-150°C. Materialul compozit spongiu acoperit cu ZnO (MS/ZnO) a fost uscat la etuvă la o temperatură cuprinsă între 90-150°C, timp de până la 1-2h.

În *Figura nr. 2* este prezentat modul de obținere al MS/ZnO. Cercetările privind obținerea materialului compozit spongios MS/ZnO au fost desfășurate în cadrul Proiectului Nucleu PN 18 26 02 03 cu titlul: „Contribuții privind îmbunătățirea calității apelor reziduale prin utilizarea unor tehnologii moderne în scopul eliminării unor compuși organici periculoși”. Acestea au presupus determinări de laborator pentru obținerea unui material inovativ cu proprietăți fotocatalitice, cu aplicabilitate în protecția mediului.

Materialul compozit MS/ZnO a fost caracterizat microstructural prin microscopie electronică de baleiaj și testat în laborator pentru evaluarea eficienței de degradare a compușilor organici, în domeniul UV și VIZIBIL. În *Figura nr. 3* este prezentată structura poroasă a materialului compozit MS/ZnO la nivel microscopic (poziția *a*) și macroscopic (pozițiile *b* și *c*). Prezența porilor deschiși cu dimensiuni variate (micropori și macropori), determină creșterea suprafeței de depunere a ZnO și prin urmare a “suprafeței active” a materialului compozit cu proprietăți fotocatalitice. Totodată, pentru a evalua potențialul de aplicabilitate a MS/ZnO în protecția mediului, MS/ZnO a fost supus unor teste de eficiența de degradare a compusului organic Acid Clofibrin (adăugat în concentrație de 5 mg/L în apă ultrapură) în domeniul UV și VIZIBIL. În plus a fost determinat numărul cicluri de reutilizare a MS/ZnO pentru care eficiența de degradare a înregistrat valori peste 90%. Astfel, conform *Figurii nr. 4*, eficiența de descompunere a acidului clofibrin este de peste 97% în domeniul UV și peste 43 % în domeniul VIZIBIL. După un număr de 7 cicluri eficiența de descompunere se păstrează la valori mari, de peste 92%.

Referințe

- [1] C. Hariharan, "Photocatalytic degradation of organic contaminants," [Online].
- [2] China Patent 108654645, 16 Oct 2018.
- [3] G. Pang, S. Sun and S. Feng, "Method for preparing ZnO and CdO heterostructure nanostructure oxide materials". China Patent 101502793, 12 Aug 2009.

MATERIAL COMPOZIT SPONGIOS ACOPERIT CU OXID DE ZINC, CU ACTIVITATE FOTOCATALITICĂ ÎN DOMENIUL UV ȘI VIZIBIL, CU APLICABILITATE ÎN PROTECȚIA MEDIULUI - SpongeMat/ZnO

REVEDICĂRI

1. Materialul compozit spongios MS/ZnO **este caracterizat prin aceea că** prezintă activitate fotocatalitică în domeniul UV și VIZIBIL și are aplicabilitate în protecția mediului.
2. Materialul compozit spongios MS/ZnO **este caracterizat prin aceea că** materialul suport de depunere a ZnO a fost obținut pe baza rețetei conform căreia componentele au fost adăugate în următoarele proporții masice: deșeu de sticlă – 86-94 %, deșeu de coji de ouă – 5-10%, adăugate în calitate de agent de spumare și Sare Epsom anhidră – 1-4%, adăugată în calitate de liant.
3. Materialul compozit MS/ZnO **este caracterizat prin aceea că** presupune utilizarea unui material spongios suport, în vederea depunerii stratului de ZnO. Materialul spongios suport este sintetizat pe bază de deșeuri și a Sării Epsom, *conform revendicării 2*, care au fost pregătite în prealabil prin spălare și uscare (în cazul sticlei și a cojilor de ouă) și măcinate în moară planetară cu bile până la trecerea totală a pulberii prin sita cu ochiuri de 63 μm. Pulberea obținută este presată la rece, capsulele rezultate fiind uscate la o temperatură cuprinsă între 100- 150°C, timp de până la 24 h și apoi sinterizate la 750 °C, cu palier 1-3 h.
4. Materialul compozit MS/ZnO **este caracterizat prin aceea că** pe suprafața materialului spongios suport obținut *conform revendicării 3*, a fost depus prin agitare orbitală ZnO disperat în prealabil în apă ultrapură, într-un raport masic cuprins între 1/1000 – 5/1000 și fixat ulterior prin autoclavizare la o temperatură cuprinsă între 110-150°C, timp de până la 1 h. La final materialul compozit MS/ZnO a fost uscat la o temperatură cuprinsă între 90-150°C, timp de până la 1-2h.
5. Materialul compozit spongios MS/ZnO **este caracterizat prin aceea că** prezintă eficiență de degradare fotocatalitică, *conform revendicării 1*, a compușilor organici din ape în domeniul UV – peste 97% și VIZIBIL - peste 43%, putând fi reutilizat de până la 7 ori cu păstrarea eficienței de descompunere a compușilor organici la valori mari, de peste 92%.

6

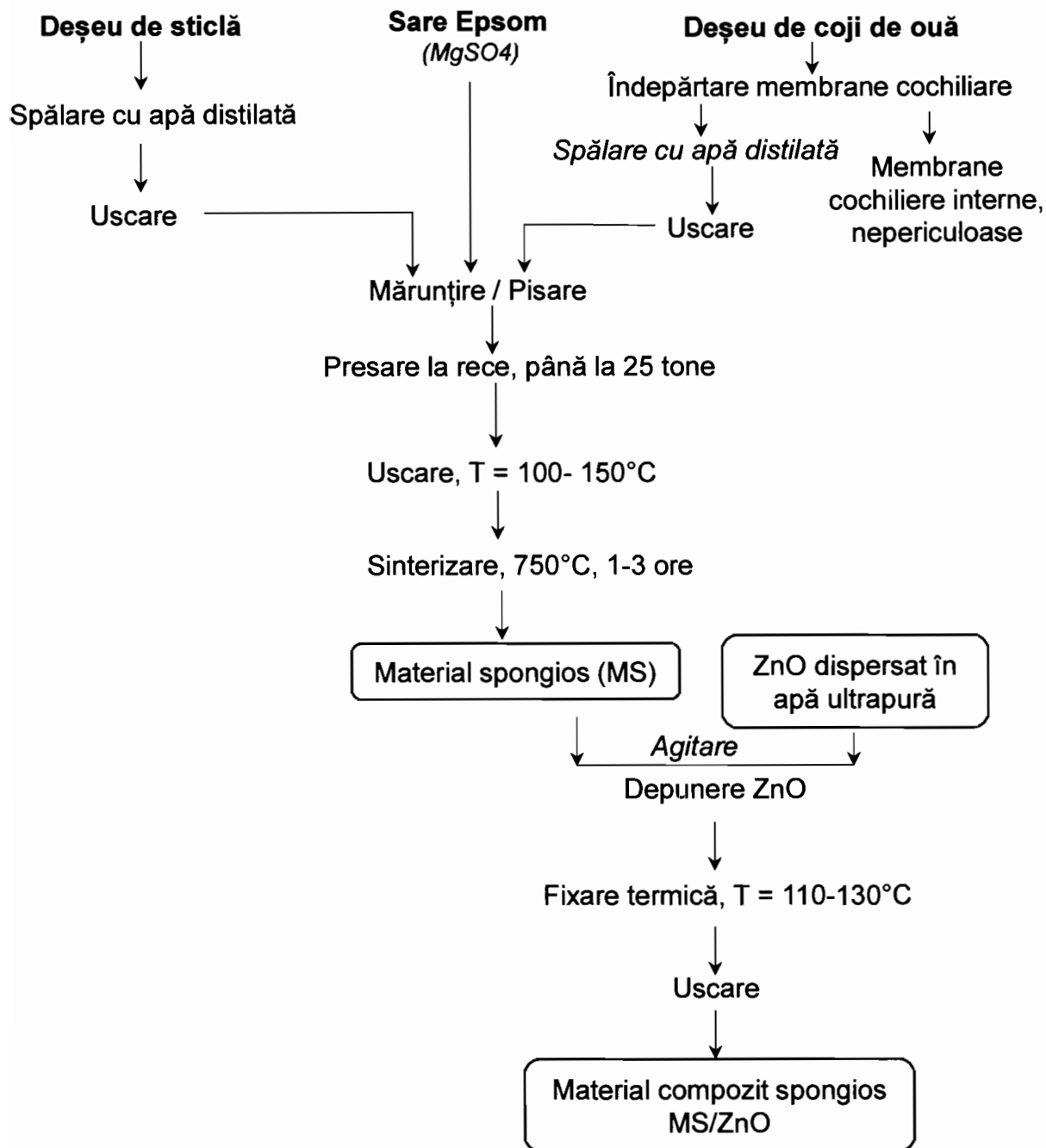


Figura nr. 1 – Proces tehnologic de obținere a materialului compozit spongios MS/ZnO, propus spre brevetare

T. Ionescu

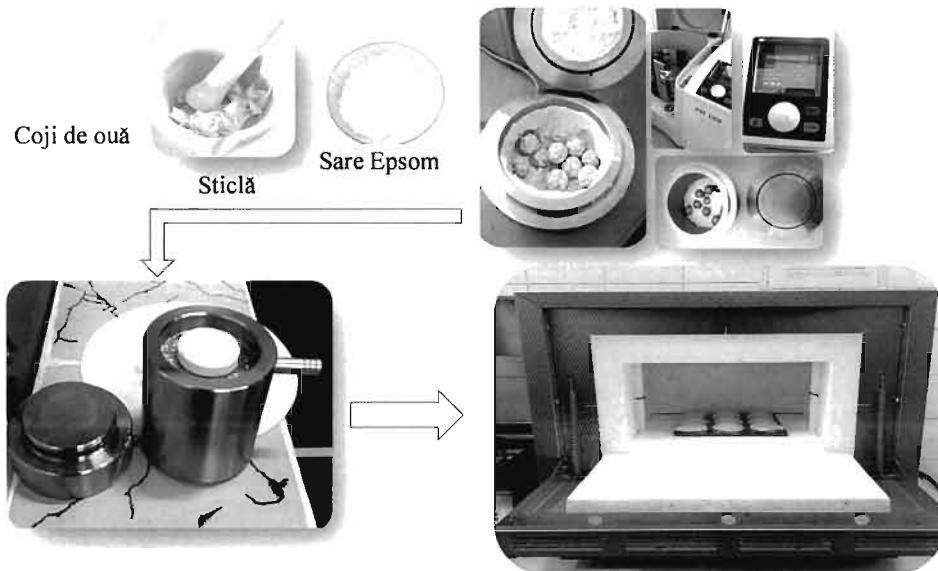


Tabelul nr. 1 – Compoziția materialului spongios suport (MS), pe bază de sticlă

Deșeu de sticlă (%)	Deșeu de coji de ouă (%)	Sare Epsom (%)
86-94	5-10	1-4

Etapa I. Sinteza materialului spongios suport, MS

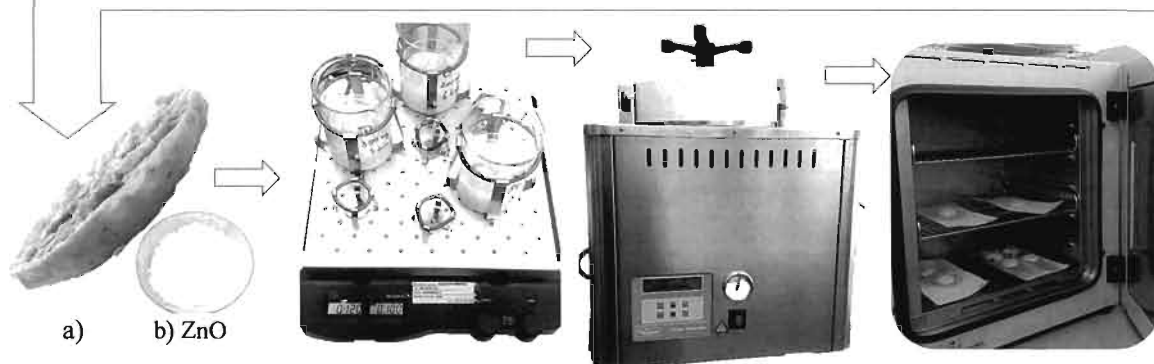
I.1. Procesul de măcinare al amestecului de deșeu de sticlă, deșeu de coji de ouă și Sare Epsom



I.2. Capsule presate la rece

I.3. Sinterizare la $T = 750^{\circ}\text{C}$, $t = 1-3$ h

Etapa II. Depunerea ZnO pe suprafața materialului spongios (MS) suport



II.1.a) MS
b) pulbere de ZnO

II.2. Depunere ZnO pe suprafața MS, sub agitare continuă, $t = 1-2$ h

II.3. Autoclavizare MS/ZnO
 $T = 110-130^{\circ}\text{C}$, $t = 15-30$ min

II.4. Uscare MS/ZnO,
 $T = 90-150^{\circ}\text{C}$, $t = 1-2$ h



II.5. Materialul compozit spongios MS/ZnO

Figura nr. 2 – Mod de obținere al materialului compozit spongios MS/ZnO, propus spre brevetare

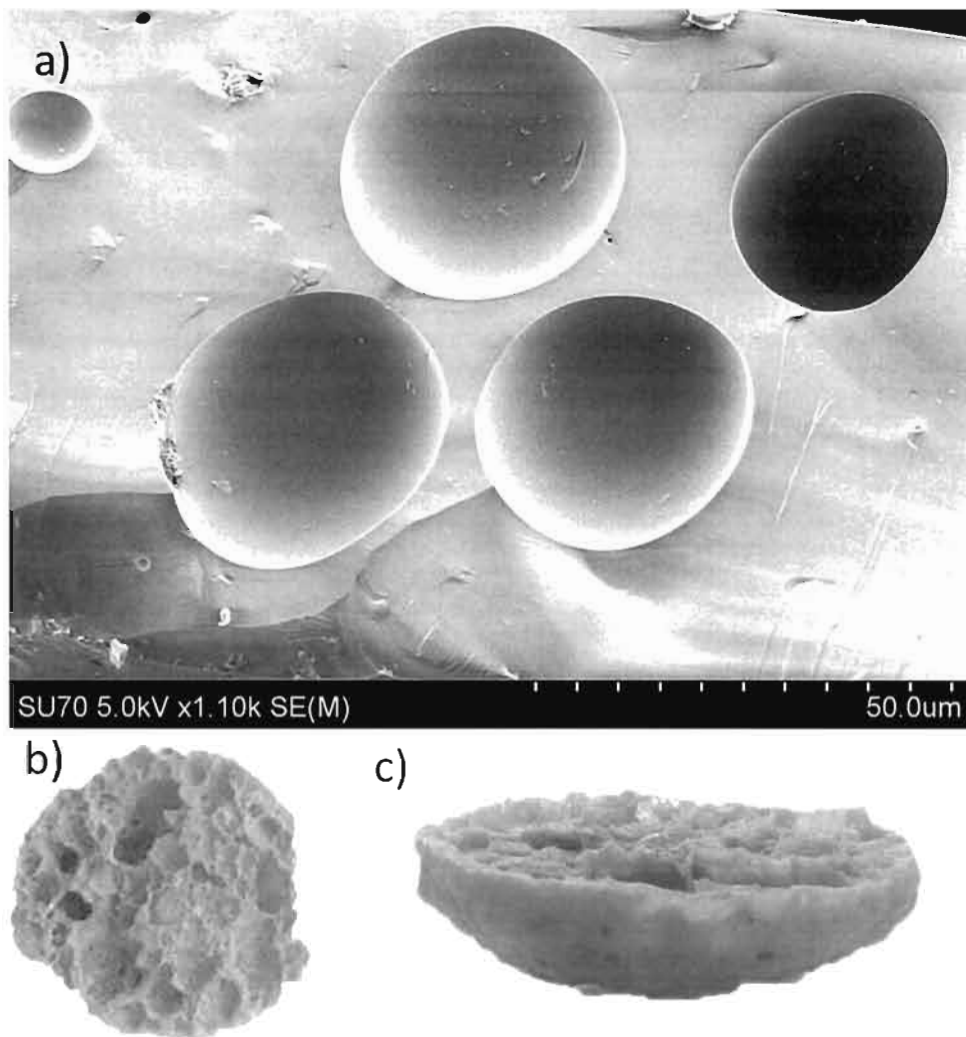
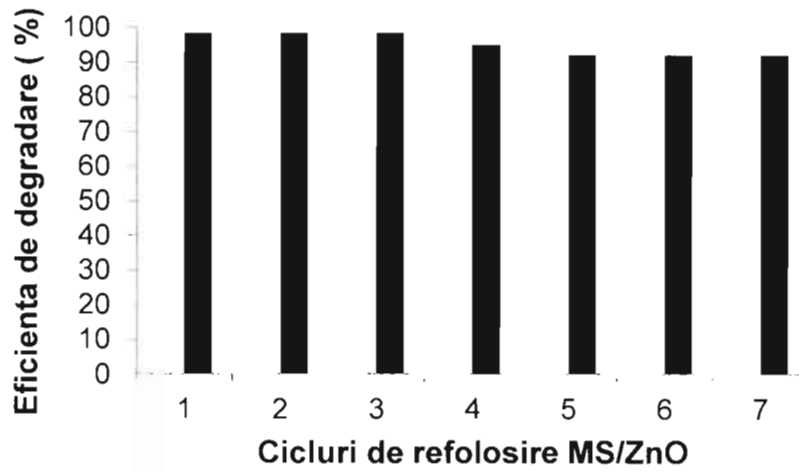
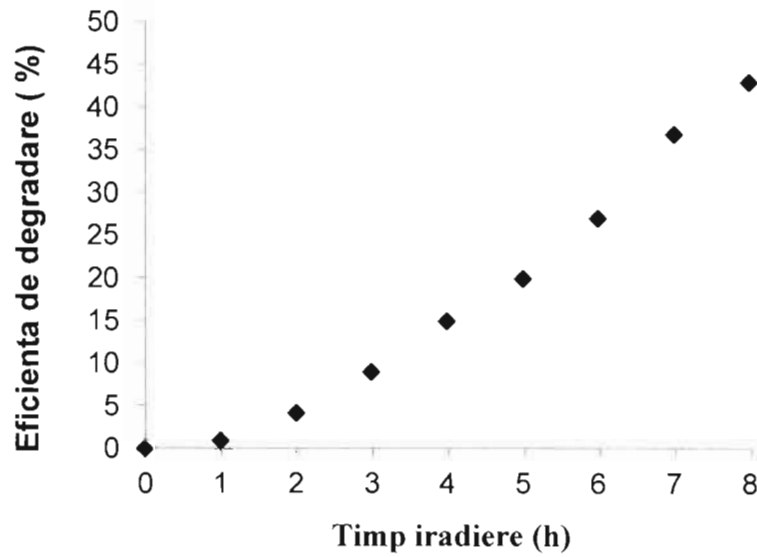


Figura nr. 3 – Imagini structurale ale materialului compozit spongios MS/ZnO:
a) micrografie; b) vedere de sus structură macroscopică; c); vedere din lateral
structură macroscopică



a)



b)

Figura nr. 4 – Eficiența MS/ZnO de degradare a Acidului Clofibric (concentrație de 5mg/L în apă ultrapură: a) în domeniul UV, după diferite cicluri de reutilizare; b) în domeniul VIZIBIL

**MATERIAL COMPOZIT SPONGIOS ACOPERIT CU OXID DE ZINC ȘI
PROCEDEUL DE OBTINERE A ACESTUIA****DESCRIEREA INVENȚIEI**

Invenția se referă la un material compozit spongios acoperit cu oxid de zinc și procedeul de obținere a acestuia, materialul prezentând potențial de aplicabilitate în domeniul protecției mediului, având o capacitate mare de degradare fotocatalitică a compușilor organici din apele uzate, cu eficiență de peste 97% în domeniul UV și eficiență de peste 43% în domeniul vizibil. Materialul compozit spongios, pe bază de deșeuri de sticlă provenită de la tuburi fluorescente, coji de ouă și îngrășământ agricol Sare Epsom ($MgSO_4$), este acoperit cu un strat de ZnO ce îi conferă proprietăți fotocatalitice. Atât materialul compozit sintetizat cât și procedeul de obținere au fost dezvoltate având la bază 2 principii convergente către bunele practici din domeniul protecției mediului:

- ⇒ procedeul nu generează componenți secundari și presupune valorificarea unor deșeuri (sticlă de la tuburi fluorescente, coji de ouă, Sare Epsom) pentru obținerea materialului suport spongios (MS), contribuindu-se astfel la reducerea impactului asupra mediului generat de volumul de deșeuri depozitate necorespunzător;
- ⇒ materialul compozit MS/ZnO prezintă potențial de aplicabilitate în domeniul protecției mediului, având capacitate de degradare fotocatalitică a compușilor organici din ape uzate în domeniul UV (eficiență peste 97%) și în domeniul vizibil (eficiență de peste 43 %).

Creșterea gradului de valorificare a deșeurilor de sticlă reprezintă în prezent unul dintre obiectivele DIRECTIVEI (UE) 2018/852 a Parlamentului European și a Consiliului, din 30 mai 2018. În acest context este necesară dezvoltarea de noi tehnologii și materiale având la bază conceptul valorificării deșeurilor de sticlă.

Materialul propus spre brevetare reprezintă un material compozit spongios pe bază de deșeuri de sticlă (conținut de sticlă cuprins între 84-96%), valorificate în vederea obținerii materialului spongios suport pentru depunerea ZnO cu proprietăți fotocatalitice. Ca urmare a structurii poroase, materialele spongioase prezintă interes datorită suprafeței specifice mare ce poate fi funcționalizată cu diferiți oxizi metalici

pentru utilizarea acestora drept materiale cu proprietăți fotocatalitice, în domeniul protecției mediului.

ZnO este un semiconductor utilizat pe scară largă ca fotocatalizator datorită costurilor reduse de obținere asociate cu proprietățile sale catalitice. Utilizarea lui sub formă de pulbere în suspensie necesită o etapă suplimentară de separare prin filtrare sau centrifugare [1], etapă consumatoare de timp și care determină creșterea prețului de cost. Așadar tendința este de găsire a unor soluții pentru fixarea oxidului de zinc pe suprafața unor materiale suport.

În prezent, există o serie de materiale compozite poroase (spongioase), cu aplicabilitate în epurarea apelor ca urmare a activității fotocatalitice a acestora. Invenția CN108654645 (A)/2018 descrie un procedeu de obținere prin electro-depunere a unui material compozit pe bază de nichel spongios (spumă), nano-folie de oxid de zinc și disulfura de molibden ($\text{Ni}_2\text{ZnO} / \text{MoS}_2$), pentru îndepărtarea poluanților din apă prin procese de fotocataliză și electrocataliză [2]. Invenția CN101502793 /2009 descrie o metodă de obținere a unui material spongios cu activitate fotocatalitică, pe bază de ZnO/CdO, prin procese de dizolvare / precipitare / oxidare termică [3].

Materialul compozit spongios MS/ZnO prezintă activitate fotocatalitică în domeniul UV și VIZIBIL, obținut printr-o metodă simplă de depunere a ZnO și autoclavizare. Oportunitatea și necesitatea prezentei invenției rezultă din faptul că în raport cu alte tipuri de materiale sintetizate, acest material a fost obținut pe baza valorificării deșeurilor și prezintă eficiență ridicată de degradare a compușilor organici în domeniul UV (peste 97%), având în plus și activitate fotocatalitică în domeniul VIZIBIL (eficiență peste 43%). Materialul poate fi reutilizat de până la 7 ori consecutiv cu aceeași eficiență de degradare a compușilor organici, evitându-se astfel problema recuperării dificile a catalizatorilor clasici, sub formă de pulbere.

Materialul, conform invenției, este un material spongios acoperit cu oxid de zinc, cu activitate fotocatalitică în domeniul UV și VIZIBIL, pentru degradarea compușilor organici din apele uzate și este caracterizat prin aceea că se obține parcurgând două etape tehnologice, descrise după cum urmează.

I. Sinteza materialului suport, spongios, în vederea acoperirii cu ZnO - Figura nr. 1

Pentru această etapă tehnologică au fost utilizate: deșeuri de sticlă provenite de la tuburi fluorescente pentru descărcări în gaze, de la sursele de iluminat, Sare Epsom

(MgSO₄) anhidră și coji de ouă, provenite din ferme avicole. Sticla a fost spălată în vederea îndepărtării pulberii fluorescente din interiorul tuburilor și ulterior uscată. Deșeurile de sticlă utilizate nu prezintă potențial toxic, analizele de fluorescență cu raze X arătând prezența elementelor chimice specifice sticlei - Si, Na, Ca, Mg, K, Ba, Al, și a unei proporții nesemnificative de elemente grele (suma concentrațiilor elementelor Pb, Sr, Cr, Mn este sub 0,5%). Cojile de ouă au fost pregătite prin îndepărtarea membranei internă cochiliară și ulterior spălate în jet de apă, în vederea eliminării urmelor organice (de albuș sau gălbenuș). Sarea Epsom anhidră, adăugată cu rol de liant, nu a necesitat o pregătire prealabilă. Componentele amestecului conform rețetei prezentată în *Tabelul nr. 1*, au fost mărunțite și măcinate fin în moară planetară cu bile, până la trecerea totală prin sita cu ochiuri de 63 μm. Cojile de ouă, ca urmare a conținutului ridicat de carbonat de calciu (CaCO₃), au fost utilizate în calitate de agent de spumare (AS). CaCO₃ din compoziția ouălelor determină formarea structurii spongioase a materialului deoarece prin decarbonare la temperaturi cuprinse între 600-750°C, CO₂ degajat determină formarea porilor caracteristici materialului. Pulberea obținută în urma măcinării a fost presată la rece cu ajutorul unei prese hidraulice (la o presiune de până la 25 tone), pentru obținerea materialului suport (φ = 4 - 6 cm), după care acesta a fost uscat într-un cuptor electric, la o temperatură cuprinsă între 100- 150°C, timp de până la 24 h. Structura spongioasă a fost obținută prin sinterizarea materialului la o temperatură de 750°C, palier 1-3 h.

II. Depunerea ZnO pe materialul spongiu suport - Figura nr. 1

MS, obținut în prima etapă, este utilizat ca suport pentru depunerea semiconductorului oxidic de ZnO, cu proprietăți fotocatalitice. În acest scop oxidul de zinc a fost dispersat în apă ultrapură, într-un raport masic de 1/1000 – 5/1000. În soluția obținută a fost imersat materialul spongiu și menținut sub agitare continuă timp de 1 - 2 h, utilizând un agitator orbital. Datorită flotabilității materialului suport, acesta a fost menținut complet imersat în soluție pe toată perioada agitării prin amplasarea unei contragreutăți pe suprafața acestuia. După finalizarea perioadei alocate depunerii stratului de ZnO, recipientul conținând soluția și materialul spongiu au fost supuse unui tratament termic de autoclavizare, pentru fixarea stratului oxidic, timp de până la 1h, la o temperatură de 110-150°C. Materialul compozit spongiu acoperit cu ZnO (MS/ZnO) a fost uscat la etuvă la o temperatură cuprinsă între 90-150°C, timp de până la 1-2h.

În *Figura nr. 2* este prezentat modul de obținere al MS/ZnO. Cercetările privind obținerea materialului compozit spongios MS/ZnO au fost desfășurate în cadrul Proiectului Nucleu PN 18 26 02 03 cu titlul: „Contribuții privind îmbunătățirea calității apelor reziduale prin utilizarea unor tehnologii moderne în scopul eliminării unor compuși organici periculoși”. Acestea au presupus determinări de laborator pentru obținerea unui material inovativ cu proprietăți fotocatalitice, cu aplicabilitate în protecția mediului.

Materialul compozit MS/ZnO a fost caracterizat microstructural prin microscopie electronică de baleiaj și testat în laborator pentru evaluarea eficienței de degradare a compușilor organici, în domeniul UV și VIZIBIL. În *Figura nr. 3* este prezentată structura poroasă a materialului compozit MS/ZnO la nivel microscopic (poziția a) și macroscopic (pozițiile b și c). Prezența porilor deschiși cu dimensiuni variate (micropori și macropori), determină creșterea suprafeței de depunere a ZnO și prin urmare a “suprafeței active” a materialului compozit cu proprietăți fotocatalitice. Totodata, pentru a evalua potențialul de aplicabilitate a MS/ZnO în protecția mediului, MS/ZnO a fost supus unor teste de eficiența de degradare a compusului organic Acid Clofibrice (adăugat în concentrație de 5 mg/L în apă ultrapură) în domeniul UV și VIZIBIL. În plus a fost determinat numărul cicluri de reutilizare a MS/ZnO pentru care eficiența de degradare a înregistrat valori peste 90%. Astfel, conform *Figurii nr. 4*, eficiența de descompunere a acidului clofibrice este de peste 97% în domeniul UV și peste 43 % în domeniul VIZIBIL. După un număr de 7 cicluri eficiența de descompunere se păstrează la valori mari, de peste 92%.

Referințe

- [1] C. Hariharan, "Photocatalytic degradation of organic contaminants," [Online].
- [2] China Patent 108654645, 16 Oct 2018.
- [3] G. Pang, S. Sun and S. Feng, "Method for preparing ZnO and CdO heterostructure nanostructure oxide materials". China Patent 101502793, 12 Aug 2009.

**MATERIAL COMPOZIT SPONGIOS ACOPERIT CU OXID DE ZINC ȘI
PROCEDEUL DE OBTINERE A ACESTUIA****REVENDICĂRI**

1. Materialul compozit spongios MS/ZnO, **caracterizat prin aceea că**, este constituit dintr-un material suport acoperit cu ZnO, obținut pe baza rețetei conform căreia componentele au fost adăugate în următoarele proporții masice: 86- 94 % deșeu de sticlă, 5- 10% deșeu de coji de ouă adăugate în calitate de agent de spumare și 1-4% Sare Epsom anhidră adăugată în calitate de liant; pe suprafața materialului suport obținut este depusă și stabilizată pulberea oxidică de Zn într-un raport masic cuprins între 1/1000 – 5/1000.

2. Procedeu de obținere a materialului compozit spongios MS/ZnO, **caracterizat prin aceea că**, are următoarele etape:

Etapa I - Obținerea materialului spongios suport, în vederea depunerii stratului de ZnO. În acest scop componentele, *conform revendicării 1*, au fost pregătite în prealabil prin spălare și uscare (în cazul sticlei și a cojilor de ouă) și măcinate împreună cu sarea Epsom, în moară planetară cu bile până la trecerea totală a pulberii prin sita cu ochiuri de 63 μm. Pulberea obținută este presată la rece, capsulele rezultate fiind uscate la o temperatură cuprinsă între 100- 150°C, timp de până la 24 h și apoi sinterizate la 750 °C, cu palier 1-3 h.

Etapa II - Depunerea ZnO pe suprafața materialului spongios suport obținut în *Etapa I*, prin agitare orbitală a pulberii oxidice disperată în prealabil în apă ultrapură, într-un raport masic cuprins între 1/1000 – 5/1000 și fixat ulterior prin autoclavizare la o temperatură cuprinsă între 110-150°C, timp de până la 1 h. La final, materialul compozit MS/ZnO a fost uscat la o temperatură cuprinsă între 90-150°C, timp de până la 1-2h.

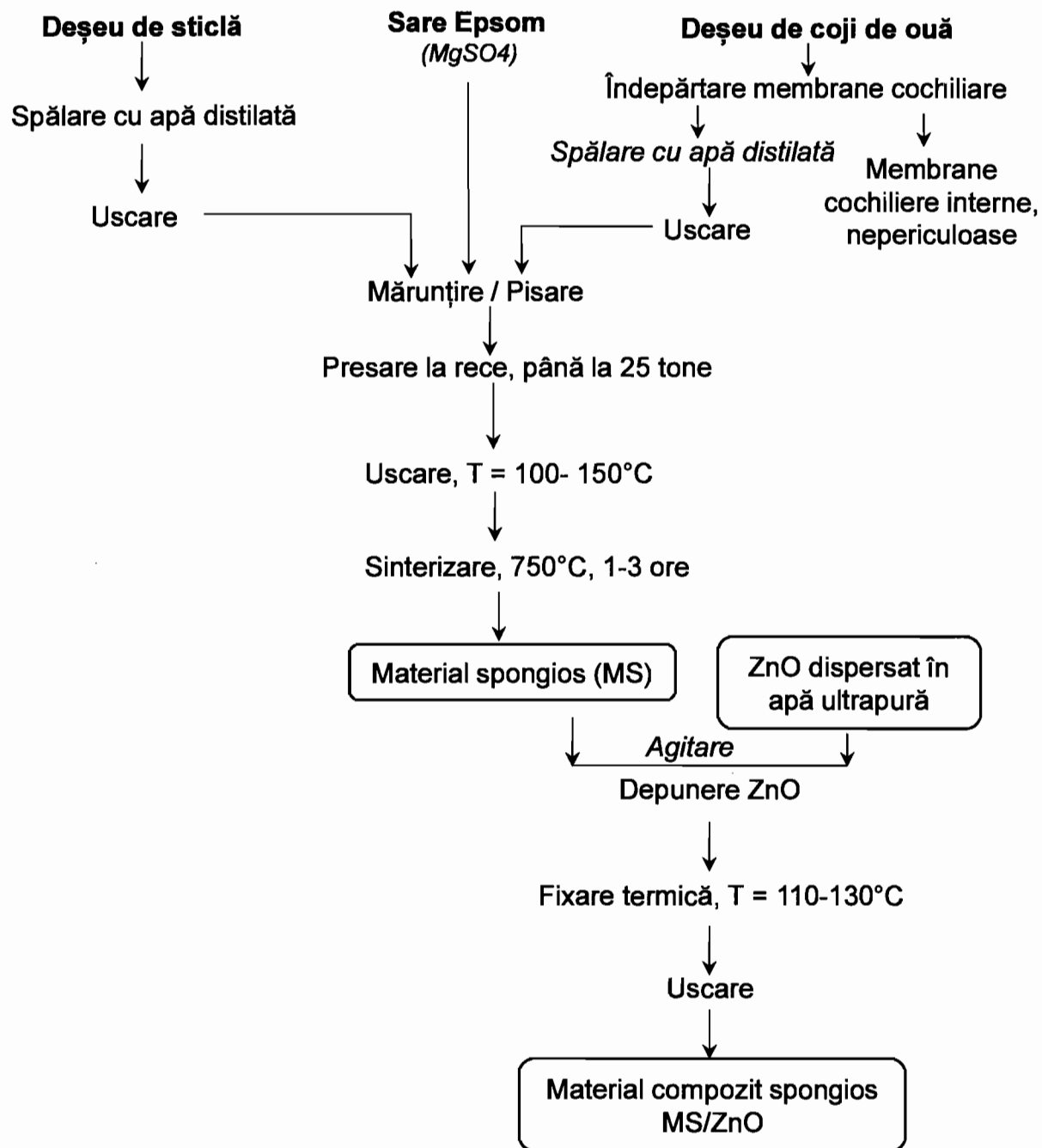


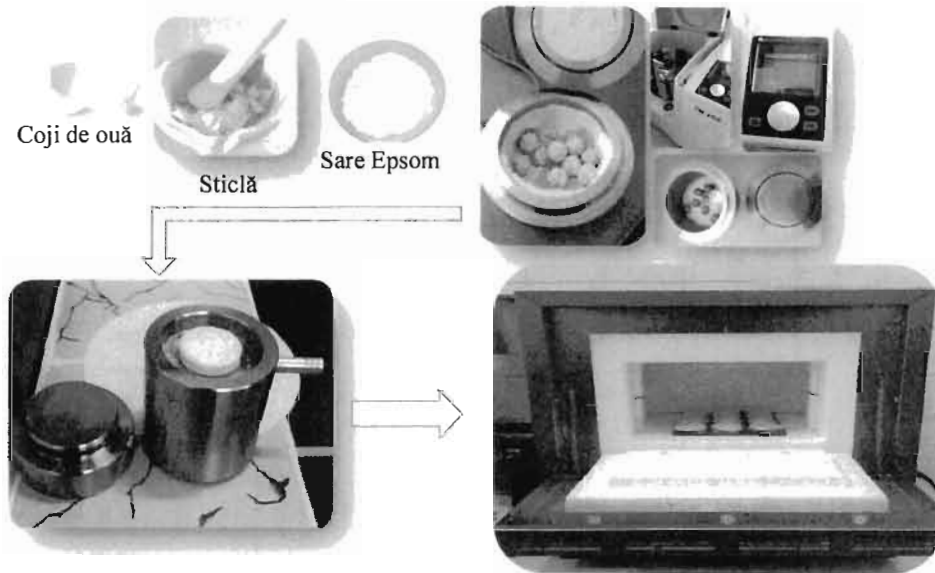
Figura nr. 1 – Proces tehnologic de obținere a materialului compozit spongios MS/ZnO, propus spre brevetare

Tabelul nr. 1 – Compoziția materialului spongios suport (MS), pe bază de sticlă

Deșeu de sticlă (%)	Deșeu de coji de ouă (%)	Sare Epsom (%)
86-94	5-10	1-4

Etapa I. Sinteza materialului spongios suport, MS

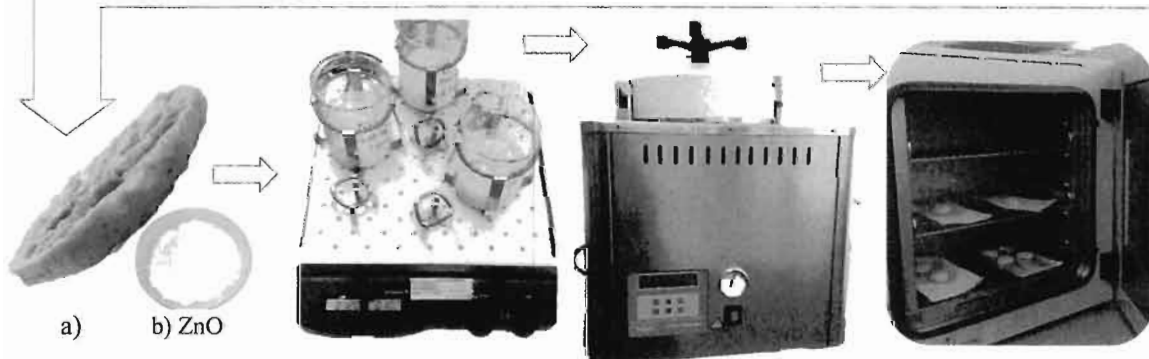
I.1. Procesul de măcinare al amestecului de deșeu de sticlă, deșeu de coji de ouă și Sare Epsom



I.2. Capsule presate la rece

I.3. Sinterizare la $T = 750^{\circ}\text{C}$, $t = 1-3$ h

Etapa II. Depunerea ZnO pe suprafața materialului spongios (MS) suport



II.1.a) MS
b) pulbere de ZnO

II.2. Depunere ZnO pe suprafața MS, sub agitare continuă, $t = 1-2$ h

II.3. Autoclavizare MS/ZnO
 $T = 110-130^{\circ}\text{C}$, $t = 15-30$ min

II.4. Uscare MS/ZnO,
 $T = 90-150^{\circ}\text{C}$, $t = 1-2$ h



II.5. Materialul compozit spongios MS/ZnO

Figura nr. 2 – Mod de obținere al materialului compozit spongios MS/ZnO, propus spre brevetare

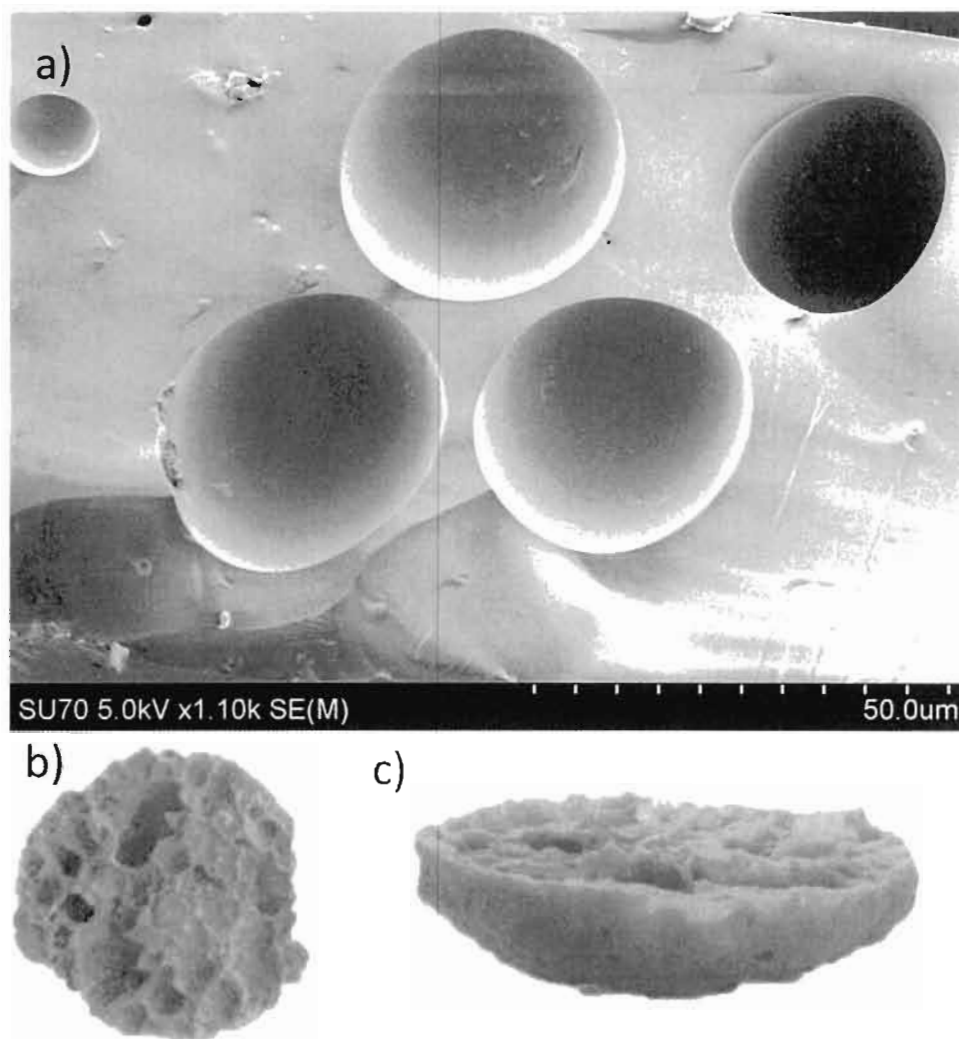
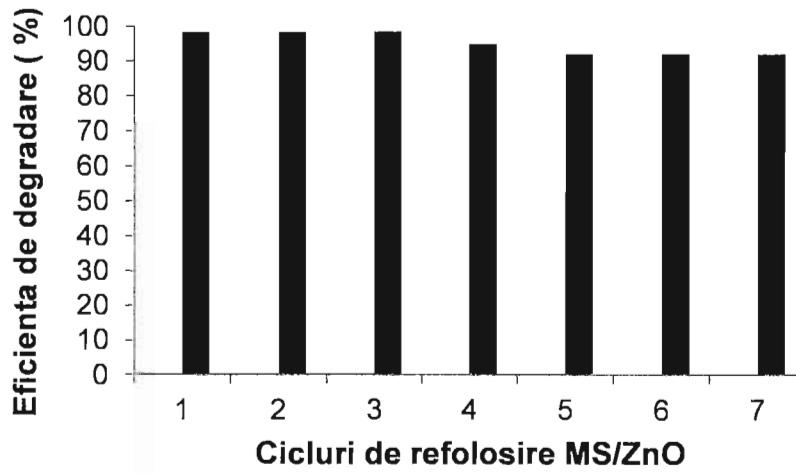
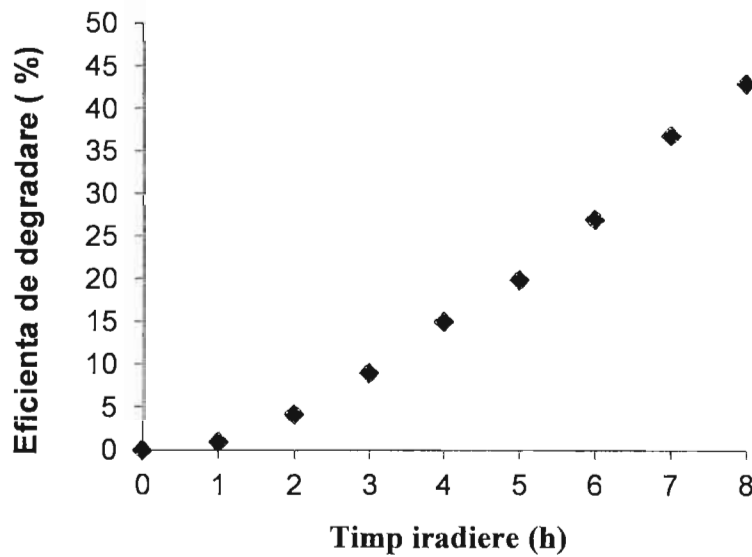


Figura nr. 3 – Imagini structurale ale materialului compozit spongios MS/ZnO: a) micrografie; b) vedere de sus structură macroscopică; c); vedere din lateral structură macroscopică



a)



b)

Figura nr. 4 – Eficiența MS/ZnO de degradare a Acidului Clofibrice (concentrație de 5mg/L în apă ultrapură: a) în domeniul UV, după diferite cicluri de reutilizare; b) în domeniul VIZIBIL