



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00386**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/07/2021** BOPI nr. **7/2021**

(41) Data publicării cererii:

**29/11/2019**

BOPI nr. **11/2019**

(73) Titular:

• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**CN 101502793 (A); CN 108654645 (A);  
J. N. HASNIDAWANI, H. N. AZLINA, H.  
NORITA, N. N. BONNIA, S. RATIM AND E.  
S. ALI, "SYNTHESIS OF ZnO  
NANOSTRUCTURES USING SOL-GEL  
METHOD", PROCEDIA CHEMISTRY,  
VOL. 19, PP. 211-216, 2016**

(54)

## MATERIAL COMPOZIT SPONGIOS ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTUIA



# RO 133710 B1

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

8           - procedeul nu generează componente secundari și presupune valorificarea unor  
9           deșeuri (sticlă de la tuburi fluorescente, coji de ouă, Sare Epsom) pentru obținerea materia-  
10           lului suport spongios (MS), contribuindu-se astfel la reducerea impactului asupra mediului  
11           generat de volumul de deșeuri depozitate necorespunzător;

12           - materialul compozit MS/ZnO prezintă potențial de aplicabilitate în domeniul pro-  
13           tecției mediului, având capacitate de degradare fotocatalitică a compușilor organici din ape  
14           uzate în domeniul UV (eficiență peste 97%) și în domeniul vizibil (eficiență de peste 43%).

15           Este cunoscută din cererea de brevet **CN101502793(A)-2009-08-12** o metodă de  
16           obținere a unui material spongios cu activitate fotocatalitică, pe bază de ZnO/CdO, prin  
17           procese de dizolvare/precipitare/oxidare termică.

18           De asemenea este cunoscut CN108654645 (A) un procedeu de obținere prin electro-  
19           depunere a unui material compozit pe bază de nichel spongios (spumă), nano-folie de oxid  
20           de zinc și disulfura de molibden ( $Ni_2ZnO/MOS_2$ ), pentru îndepărtarea poluanților din apă prin  
21           procese de fotocataliză și electrocataliză.

22           Este cunoscută din articolul "**Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel**  
23           **Method**" - J.N. Hasnidawani, H.N. Azlina, H. Norita, N.N. Bonnia, S. Ratim and E.S. Ali  
24           **Procedia Chemistry** ,19 ( 2016 ), pag. 211-216" sintetiza nanostructurilor de oxid de zinc  
25           prin utilizarea metodei sol-gel și caracterizarea nanostructurilor, metoda sol-gel este cea mai  
26           simplă metoda și are capacitatea de a controla dimensiunea particulelor și morfologia prin  
27           monitorizarea sistematică a parametrilor de reacție.

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

33           Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, așa cum reiese din prezentarea  
34           descrierii și a revendicărilor constă în obținerea unui material compozit spongios cu capaci-  
35           tate mare de degradare fotocatalitică a compușilor organici din apele uzate.

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

42           Materialul compozit spongios MS/ZnO prezintă activitate fotocatalitică în domeniul  
43           UV și VIZIBIL, obținut printr-o metodă simplă de depunere a ZnO și autoclavizare. Oportu-  
44           nitatea și necesitatea prezentei invenției rezultă din faptul că în raport cu alte tipuri de mate-  
45           riale sintetizate, acest material a fost obținut pe baza valorificării deșeurilor și prezintă efi-  
46           ciență ridicată de degradare a compușilor organici în domeniul UV (peste 97%), având în  
47           plus și activitate fotocatalitică în domeniul VIZIBIL (eficiență peste 43%). Materialul poate fi  
48           reutilizat de până la 7 ori consecutiv cu aceeași eficiență de degradare a compușilor organici,

# RO 133710 B1

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 - fig. 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 1, au fost mărunțite și măcinate fin în moară planetară cu bile, până la trecerea totală prin sita cu ochiuri de 63  $\mu m$ . 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 decarbonare 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 ( $\phi = 4-6$  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.

## *Compoziția materialului spongios suport (MS), pe bază de sticlă*

*Tabelul 1*

Deșeu de sticlă (%)	Deșeu de coji de ouă (%)	Sare Epsom (%)
86-94	43960	43833

## *II. Depunerea ZnO pe materialul spongios suport - fig. 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 spongios 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 spongios au fost supuse unui tratament termic de autoclavizare, pentru fixarea stratului oxidic, timp de până la 1 h, la o temperatură de 110-150°C. Materialul compozit spongios acoperit cu ZnO (MS/ZnO) a fost uscat la etuvă la o temperatură cuprinsă între 90-150°C, timp de până la 1-2 h.

# RO 133710 B1

1           În fig. 2 este prezentat modul de obținere al MS/ZnO. Materialul compozit MS/ZnO  
a fost caracterizat microstructural prin microscopie electronică de baleiaj și testat în laborator  
3 pentru evaluarea eficienței de degradare a compușilor organici, în domeniul UV și VIZIBIL.

5           În fig. 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 dimen-  
siuni variate (micropori și macropori), determină creșterea suprafeței de depunere a ZnO și  
7 prin urmare a "suprafeței active" a materialului compozit cu proprietăți fotocatalitice.  
Totodată, pentru a evalua potențialul de aplicabilitate a MS/ZnO în protecția mediului,  
9 MS/ZnO a fost supus unor teste de eficiența de degradare a compusului organic Acid Clofi-  
bric (adăugat în concentrație de 5 mg/L în apă ultrapură) în domeniul UV și VIZIBIL. În plus  
11 a fost determinat numărul cicluri de reutilizare a MS/ZnO pentru care eficiența de degradare  
a înregistrat valori peste 90%. Astfel, conform fig. 4, eficiența de descompunere a acidului  
13 clofibric 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%.

# RO 133710 B1

## Revendicări

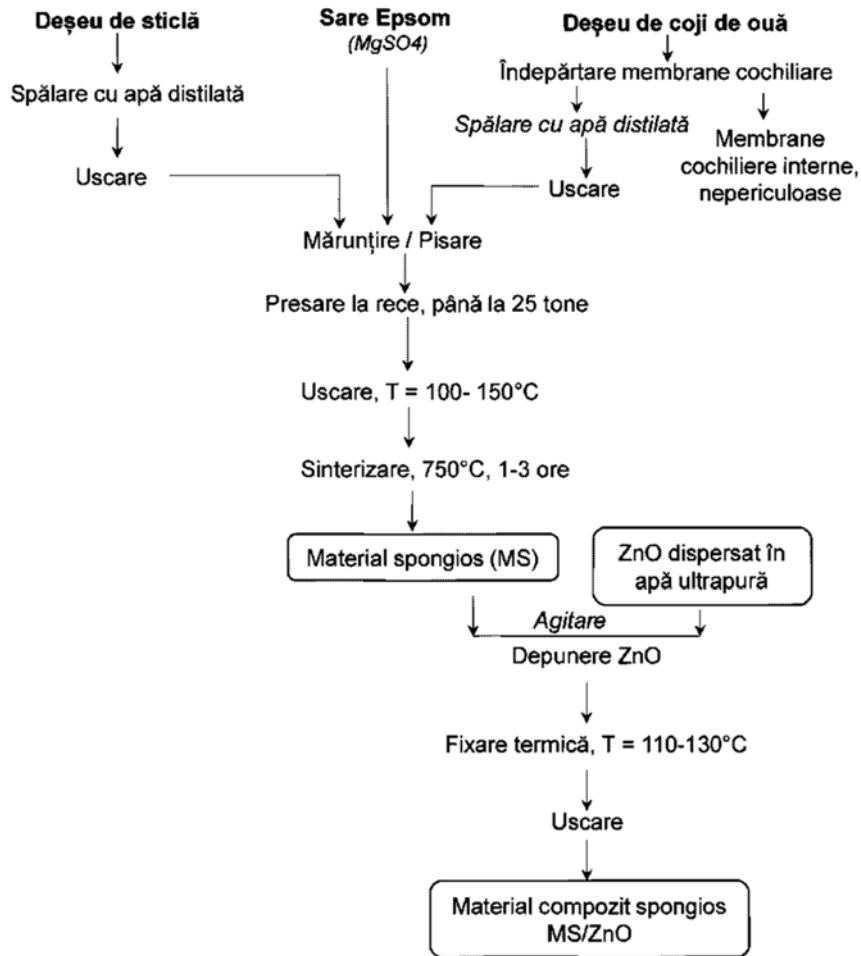
1. Materialul compozit spongios, **caracterizat prin aceea că**, este constituit dintr-un material spongios suport pe care se depune ZnO, realizat din deșeu de sticlă 86-94%, deșeu de coji de ouă 5-10% ca agent de spumare și MgSO<sub>4</sub> anhidră 1-4% în calitate de liant, materialul compozit astfel obținut având proprietăți fotocatalitice în domeniul UV și vizibil. 3 5
2. Procedeu de obținere a produsului definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele etape: 7
- obținerea materialului suport prin spălarea și uscarea sticlei și a cojilor de ouă, măcinarea acestora împreună cu MgSO<sub>4</sub> anhidră într-o moară planetară cu bile până la trecerea totală a pulberii prin sita cu ochiuri de 63 μm, pulberea obținută este presată la rece sub formă de capsule, apoi capsulele obținute sunt uscate la o temperatură cuprinsă între 100-150°C, timp de 24 h și apoi sinterizate la o temperatură de 750°C, cu palier 1-3 h; 9 11 13
  - depunerea pe materialul suport prin agitare orbitală ZnO dispersat în prealabil în apă ultrapură, într-un raport masic cuprins între 1/1000-5/1000 și fixare ulterioară prin autoclavizare la o temperatură cuprinsă între 110...150°C, timp de până la 1 h, materialul compozit obținut fiind uscat la o temperatură cuprinsă între 90...150°C, timp de până la 1...2 h. 15 17

(51) Int.Cl.

**B01J 23/06** (2006.01);

**B01J 37/02** (2006.01);

**B01J 35/10** (2006.01)



**Fig. 1**

(51) Int.Cl.

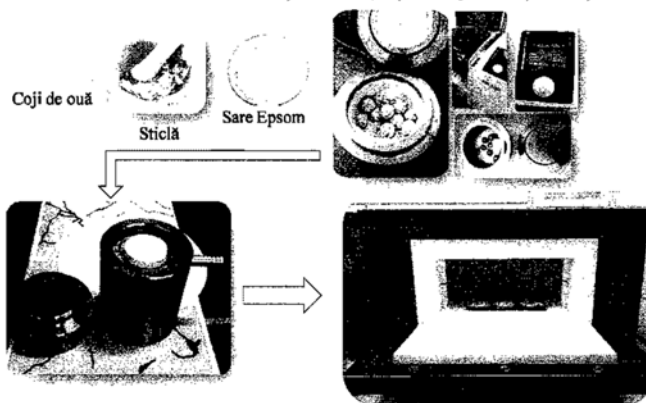
**B01J 23/06** (2006.01);

**B01J 37/02** (2006.01);

**B01J 35/10** (2006.01)

## Etapa I. Sinteza materialului spongios suport, MS

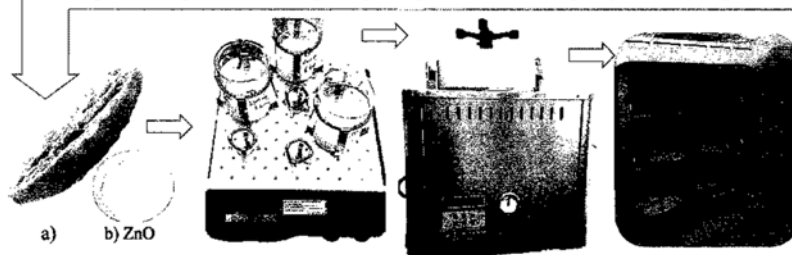
I.1. Procesul de măcinare al amestecului de deșeu de sticlă, deșeu de coji de ouă și Sare Epsom



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

Fig. 2

(51) Int.Cl.

**B01J 23/06** (2006.01);

**B01J 37/02** (2006.01);

**B01J 35/10** (2006.01)

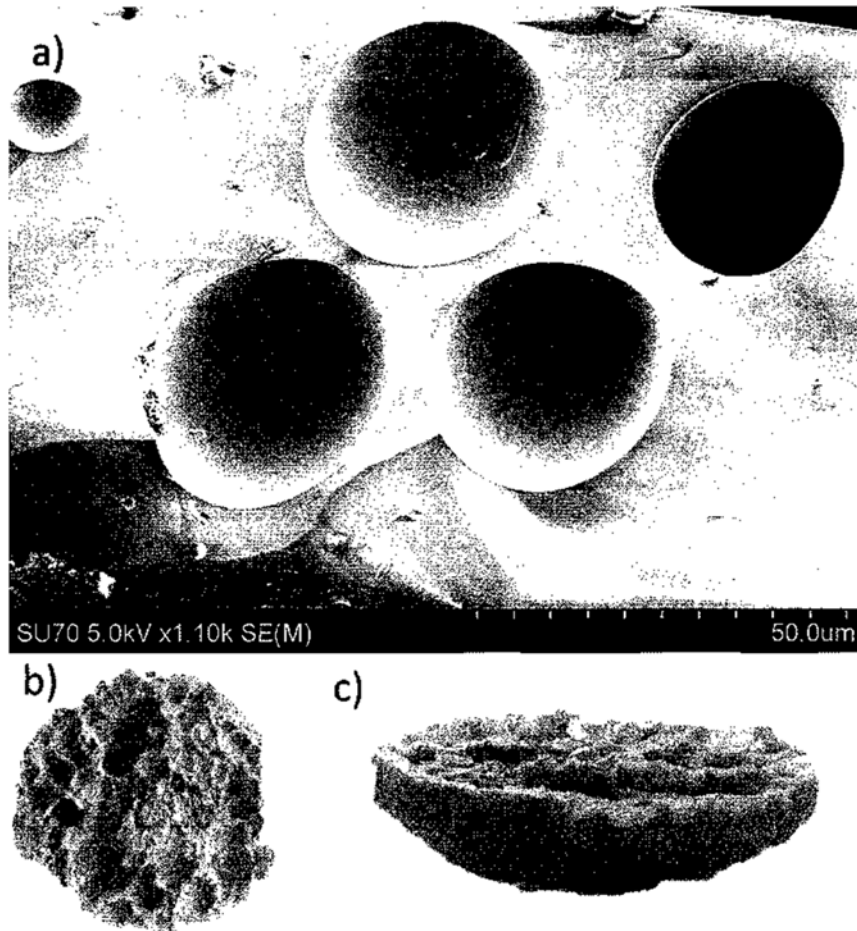


Fig. 3

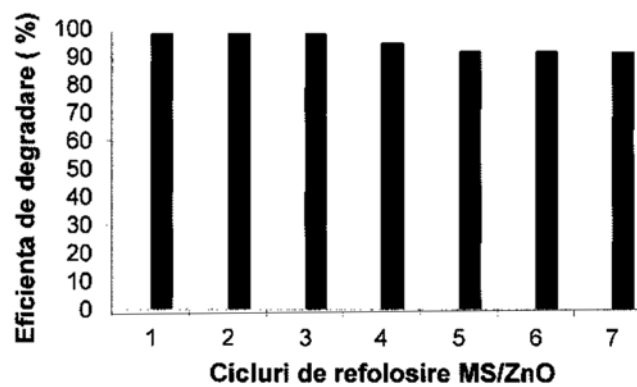


(51) Int.Cl.

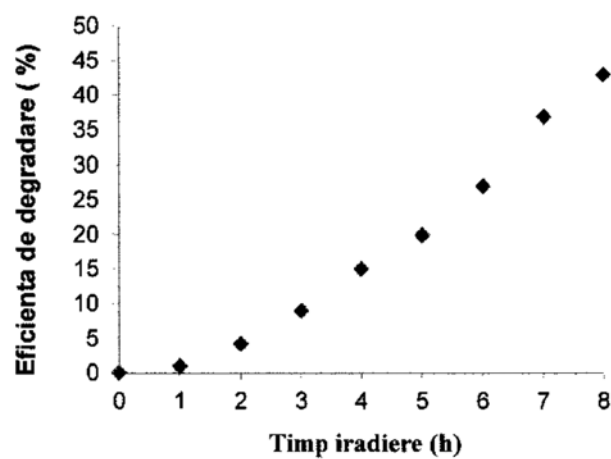
**B01J 23/06** (2006.01);

**B01J 37/02** (2006.01);

**B01J 35/10** (2006.01)



a)



b)

Fig. 4

