



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2020 00696**

(22) Data de depozit: **04/11/2020**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2022 BOPI nr. **5/2022**

(71) Solicitant:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **PREDESCU CRISTIAN,
STR. DR. PETRE GĂDESCU NR. 24A,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PREDESCU ANDRA MIHAELA,
STR. GLĂDIȚEI NR.42, BL.T7, ET.4, AP.405,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **MATEI ECATERINA,
BD.CONSTRUCTORILOR NR.3, BL.G3,
SC.B, ET.2, AP.30, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BERBECARU ANDREI CONSTANTIN,
STR.GLĂDIȚEI NR.42, BL.T7, SC.1, ET.1,
AP.105, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **COMAN GEORGE, STR.VALEA OLTULUI
NR.10, BL.A27, SC.F, AP.87, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **TARCEA CLAUDIA, DRUMUL FERMEI,
NR.101, BL.6, AP.1, POPEȘTI LEORDENI,
IF, RO;**
• **RÂPĂ MARIA, ALEEA GORNEȘTI, NR.3,
BL.52, SC.1, PARTER, AP.2, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A NANOCOMPOZITULUI DE TIP
 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ PRIN VALORIFICAREA UNUI DEȘEU FEROS**

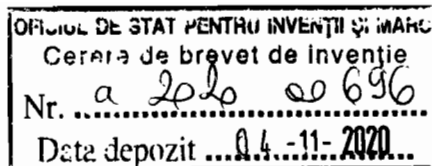
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de sinteză a unui nanocompozit de tip $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ prin valorificarea unui deșeu feros cum este țunderul care este compus în principal din 95% oxizi de fier, oxizi metalici, carbon și ulei. Procedeu conform invenției, într-o primă etapă, constă în utilizarea unui precursor de tip $\beta - \text{Fe}_4\text{S}_5\text{O}_{21}$ din deșeuri de țunder pentru obținerea magnetitei, urmată de obținerea nanocompozitului binar de tip $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{SiO}_2$ prin adăugarea unei soluții apoase de amoniac de concentrație 28% și ortosilicat de tetraetil TEOS, agitarea amestecului de reacție la temperatura camerei timp de 3 ore și apoi adăugarea de

izopropanol, în prezența dietilentriaminei și a isopropoxidului de titan, produsul final fiind uscat într-o etuvă la temperatura de 100°C timp de 4 ore, după care se tratează termic într-un cuptor de uscare la temperatura de 550°C timp de o oră, precursorul de tip $\beta - \text{Fe}_4\text{S}_5\text{O}_{21}$ fiind obținut din deșeuri de țunder provenite din procesul de laminare, prin măcinarea acestora până la o granulație de 4 μm , urmată de precipitare cu o soluție de NaOH de concentrație 40%, spălare și uscarea în etuvă la temperatura de 60°C.

Revendicări: 2





**PROCEDEU DE SINTEZĂ A NANOCOMPOZITULUI DE TIP $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ PRIN
VALORIFICAREA UNUI DEȘEU FEROS**

DESCRIEREA INVENȚIEI

Invenția se referă la procedeul de sinteză a unui nanocompozit de tip $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ prin valorificarea tunderului. Gestionarea deșeurilor cauzate de industria siderurgică a câștigat o atenție majoră ca urmare a noilor reglementări de mediu. Tunderul este o deșeu inevitabil în producția de oțel, deoarece acesta este rezultatul oxidării suprafeței oțelului în timpul proceselor de deformare termică și plastică. Tunderul este în mod regulat îndepărtat de pe suprafețele de oțel sub forma de particule mari și slam sub formă de particule fine. Datorită oxidării repetate în timpul reîncălzirii oțelului, tunderul este compus în principal din oxizi de fier (~95%), oxizi metalici, carbon și ulei [1]. Manipularea acestui tip de deșeu poate fi costisitoare și, în plus, instalațiile de prelucrare a mineralelor sunt incapabile să valorifice întregul conținut de fier [2]. Din acest motiv, reutilizarea acestor deșeuri ca nanomateriale ar putea fi o metodă fezabilă din punct de vedere economic și tehnic.

Aplicarea nanotehnologiei pentru tratarea apei, prin utilizarea nanoadsorbanților pentru îndepărtarea metalelor grele, rezolvă multe dintre problemele de mediu, iar nanoparticulele magnetice sunt foarte populare. Este bine cunoscut faptul că pentru sinteza magnetitei (Fe_3O_4) este obligatoriu să se utilizeze, ca precursori, compuși ai Fe, cum ar fi: FeCl_2 , FeCl_3 , FeSO_4 , ceea ce înseamnă un consum ridicat de reactivi [3-6].

În literatura de specialitate nu există multe informații cu privire la reciclarea și re folosirea compușilor de fier. Mai mult, unele dintre companiile siderurgice depozitează deșeurile în halde. Acesta este un mediu real amenințat de levigarea metalelor grele direct în sol și în apele subterane [7].

Într-o lume care se confruntă din ce în ce mai mult cu probleme de poluare a mediului, este crucială găsirea soluțiilor ecologice, cu beneficii economice pentru tratarea acestora. Reciclarea și conversia diferitelor deșeuri feroase în materiale ecologice pot fi soluția pentru îmbunătățirea mediului înconjurător.

O metodă de producere a nanoparticulelor de oxizi de fier rezultate din apele acide din industria miniera se bazează pe precipitarea selectivă a fierului ca hidroxid feric, dizolvarea fierului cu

acid, reducerea Fe^{3+} în Fe^{2+} și schimbarea hidroxizilor ferici / ferici în magnetita [8]. O altă metodă de recuperare a reziduurilor de minereu de fier din magnetit și caolinit se bazează pe sintetizarea nanoparticulelor de oxid de fier din steril rezidual de minereu de fier prin ajutorul leșierii acide, urmată de precipitarea hidroxidului feric [2].

Referitor la deseurile din industria metalurgică, literatura indică drept sursă de fier deseurile de tip Țunder provenite de la operațiile de finisare/curățare a produselor finite de la laminoare [9]. Cantitatea unor astfel de tipuri de deșeuri se ridică la cca 35 – 40 kg / t produs laminat. În aceste condiții, utilizarea acestuia ca precursor poate rezolva problema depozitării acestuia. De asemenea, din soluțiile de la decaparea suprafețelor oțelului [7] pot fi obținute ferite și săruri de fier (cloruri, sulfați).

În brevetul GB2530663A/2016 [10] se arată utilizarea Țunderului în procese metalurgice.

Dioxidul de titan (TiO_2) este utilizat ca fotocatalizator în procesul tradițional de tratare a apelor uzate, însă este dificil de reciclat și reutilizat. Procesul este complicat, eficiența este scăzută și problema poluării secundare este de actualitate.

Se cunoaște din brevetul RO 131970/B1/2019 [11] prepararea unui material compozit de tip TiO_2 -Pt/oxid de grafenă sau oxid de grafenă redus, având o eficiență de degradare avansată a coloranților azoici de 60,83...91,01% sub iradiere UV.

Se cunosc publicații privind doparea TiO_2 cu metale în vederea îmbunătățirii caracteristicii fotocatalitice a acestuia [12, 13] și utilizarea fotocatalizatorului magnetic pentru degradarea albastrului de metilen (MB) în lumină vizibilă [13].

Acoperirea nanoparticulelor magnetice de tip Fe_3O_4 cu nanoparticule fotocatalitice de TiO_2 prezintă următoarele avantaje: răspuns magnetic, suprafața se poate modifica chimic și nanocompozitul obținut este ecologic [13]. De asemeni, a fost obținut un compozit de tipul $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ prin utilizarea nanoparticulelor de Fe_3O_4 obținute din deșeuri de frunze din trandafir, ca agent de reducere [14].

S-a demonstrat că încorporarea unui strat, de exemplu oxid de siliciu, între miezul magnetic și stratul exterior fotocatalitic are ca efecte menținerea proprietăților magnetice, protecția Fe_3O_4 la oxidare și îmbunătățirea eficienței la îndepărtarea poluanților [13], iar fotocatalizatorul de tip $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ prezintă activitate fotocatalitică mai mare față de TiO_2 comercial (Degussa-25) [15]. Activitatea fotocatalitică a nanocompozitului de tip $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ a fost raportată prin decolorarea soluției de metil orange [16], a soluției de albastru de metilen [17].

Se cunoaște din brevetul CN110314704A/2019 [18] obținerea unei structuri de tip $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ modificată chimic prin introducerea secvențială a unui agent de cuplare de tip aminopropiltriethoxisilan și anhidridă maleică și a tetraaminofenil porfirinei prin reacție de esterificare, pentru care magnetita se obține din clorură ferică ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) și sulfat de fier ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în valorificarea țănderului prin transformarea acestuia în materiale magnetice nanostructurate care își găsesc aplicabilitatea în procesele de epurare a apelor. Deșeurile de țănder pot fi integrate în sisteme ternare complexe cu rol fotocatalitic. După degradarea poluanților perisistenți, acestea pot fi îndepărtate cu ușurință prin aplicarea unui câmp magnetic pe direcția de curgere a apei.

Procedul de sinteză a nanocompozitului de tip $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, conform invenției constă din patru etape:

Etapa 1. Tratarea țănderului.

Etapa 2. Sinteza Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) (magnetită).

Etapa 3. Prepararea compozitului binar de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

Etapa 4. Prepararea compozitului ternar de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$.

Prezența invenției prezintă următoarele avantaje:

- Se valorifică deșeurile de țănder prin sinteza unui nanocompozit ternar
- Procesul de obținere a nanocompozitului ternar este economic, fără consum de reactivi chimici toxici
- Se aplică pentru degradarea substanțelor poluante din ape prin metoda de fotocataliză; astfel se elimină problema de poluare secundară datorată eliminării poluanților prin metoda de adsorbție
- Se utilizează nanoparticule de TiO_2 care prezintă activitate fotocatalitică, în detrimentul absorberilor UV de origine organică, ce prezintă toxicitate;

- Se înlătură dezavantajelor metodelor clasice privind precipitarea TiO_2 și recuperarea fotocatalizatorului prin separarea nanocompozitului de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ de mediul de reacție cu ajutorul unui câmp magnetic extern.

Se prezintă în continuare modalitatea de realizare a invenției:

- (a) 30 g de ținder provenit din procesul de laminare, caracterizate de un conținut mediu de Fe 92,66%, Ca 4,50%, Si 1,90% și Mn 0,93% se macină cu ajutorul unei mori cu bile cu creuzet și bile din carbură de W, tip Retsch, până la o granulație de cca. 4 μm . Țunderul măcinat este caracterizate de o dimensiune medie de cristalit a particulelor de cca. 130 nm. Țunderul măcinat se tratează cu acid sulfuric concentrat în raport masic de 1:9, se menține la temperatura de 100 °C, până la evaporarea acidului. Rezultă 40 g amestec de sulfat feros de tip $\beta\text{-Fe}_4\text{S}_5\text{O}_{21}$ (precursor).
- (b) 40 g din precursorul obținut se dizolvă în 250 ml apă distilată, la fierbere, apoi proba obținută se răcește, se filtrează, pentru îndepărtarea particulelor de Fe_2O_3 , după care se adaugă 60 ml soluție NaOH de concentrație 40%. Precipitatul format se spală cu apă distilată, până la obținerea unui pH 7. La final, se adaugă 10 ml de alcool etilic. Proba se usucă în etuvă, la temperatura de 60 °C. Se obțin 10 g de oxizi de fier nanostructurați (magnetită). Bilanțul de materiale indică faptul că din 1 kg de ținder se pot obține cca 250 g oxizi de Fe nanomagnetici.
- (c) Într-un pahar Berzelius se introduc la ultrasunete, 0,5 g magnetită în 100 ml soluție formată din 80 ml alcool etilic de concentrație 96% și 20 ml apă distilată. Se adaugă 9 ml soluție apoasă de amoniac de concentrație 28% și 0,5 ml ortosilicat de tetraetil (TEOS). Amestecul de reacție se agită la temperatura camerei timp de 3 h, după care are loc separarea precipitatului cu ajutorul unui magnet extern. Precipitatul obținut se spală cu 2500 ml soluție apoasă formată din alcool etilic și apă distilată (în raport volumetric 80:20). Materialul sintetizat este notat în continuare $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.
- (d) Într-un pahar Berzelius se introduc 0,5 g nanocompozit binar de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, peste care se adaugă 30 ml isopropanol, în prezența a 1,5 mL dietilentriamină (DETA), cu rol de agent de stabilizare. Peste amestecul de reacție se adaugă în picatura 9 ml de isopropoxid de titan, amestecul fiind apoi menținut pe baia de ultrasunete timp de 3h. Produsul final usucă în etuvă la temperatura de 100°C, timp de 4h, după care se tratează termic într-un

cuptor de uscare la temperatura de 550°C, timp de 1h, pentru obtinerea formei anatas a TiO₂, din structura nanocompozitului ternar de tip Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂.



BIBLIOGRAFIE

- [1] N. Ma, J. B. Houser, and L. A. Wood, "Production of cleaner mill scale by dynamic separation of the mill scale from the fast-moving flume water at a hot rolling mill," *Journal of Cleaner Production*, vol. 176, pp. 889-894, 2018/03/01/ 2018.
- [2] S. K. Giri, N. N. Das, and G. C. Pradhan, "Magnetite powder and kaolinite derived from waste iron ore tailings for environmental applications," *Powder Technology*, vol. 214, pp. 513-518, Dec 2011.
- [3] B. J. Tabares, A. A. Z. Gil, and F. J. Isaza, "Effects of the synthetic method on the particle size and purity of magnetite," *Revista Facultad De Ingenieria-Universidad De Antioquia*, pp. 9-16, Dec 2009.
- [4] C. C. Hua, S. Zakaria, R. Farahiyah, L. T. Khong, K. L. Nguyen, M. Abdullah, *et al.*, "Size-controlled Synthesis and Characterization of Fe₃O₄ Nanoparticles by Chemical Coprecipitation Method," *Sains Malaysiana*, vol. 37, pp. 389-394, Dec 2008.
- [5] U. S. Khan, N. S. Khattak, A. Rahman, and F. Khan, "Historical Development of Magnetite Nanoparticles Synthesis," *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, vol. 33, pp. 793-804, Dec 2011.
- [6] A. Khodabakhshi, M. M. Amin, and M. Mozaffari, "Synthesis of magnetite nanoparticles and evaluation of its efficiency for arsenic removal from simulated industrial wastewater," *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, vol. 8, pp. 189-200, Sum 2011.
- [7] Eissa, M., Ahmed A., El-Fawkry, M., "Conversion of mill scale waste into valuable products viacarbothermic reduction", in *Journal of Metallurgy*, 2015, vol. 2015, article ID 926028.
- [8] Rodrigo, A.S., C. Castro, M. Vigânico, C. Otávio Petter and I.A. Homrich Schneider, "Selective precipitation / UV production of magnetite particles obtained from the iron recovered from acid mine drainage" *Jurnal of Mineng*, 2011, 12.013.
- [9] Yuan P., Fan M., Yang D., He H., Liu D., Yuan A., Zhu J. X., Chen T.H (2009), "Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions", *Journal of Hazardous Materials*, 166, 821 – 829.
- [10] GB2530663A/2016 - Reuse of by-products from metallurgical processes.
- [11] RO 131970/B1/2019 - Materiale compozite pe bază de TiO₂-Pt/oxid de grafenă și TiO₂-Pt/oxid de grafenă redus pentru fotodegradarea coloranților de tip azoic din ape.

- [12] Congzhi Fu, Xijun Liu, Yuwei Wang, Li Li and Zihao Zhang. "Preparation and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Co/rGO}$ magnetic visible light photocatalyst for water treatment". *RSC Adv.*, 2019, 9, 20256–20265. DOI: 10.1039/c9ra04002a.
- [13] Marsooli MA, Rahimi-Nasrabadi M, Fasihi-Ramandi M, Adib K, Eghbali-Arani M, Ahmadi F, Sohoul E, Sobhani nasab A, Mirhosseini SA, Gangali MR, Ehrlich H and Joseph Y (2020) „Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{CeVO}_4$ Nanocomposites: Investigation of Photocatalytic Effects on Organic Pollutants, Bacterial Environments, and New Potential Therapeutic Candidate Against Cancer Cells". *Front. Pharmacol.* 11:192. doi: 10.3389/fphar.2020.00192.
- [14] E. Matei, C. I. Covaliu, A. Predescu, G. Coman, C. Drăgan, C. V. Nitu, C. Predescu, "Sinteza unui compozit magnetic aplicat în ingineria mediului synthesis of a magnetic composite for environmental engineering application", *Revista Romana de Materiale* 2019, 49 (4), 475 – 482.
- [15] H. Kiziltaş, T. Tekin, D. Tekin. "Preparation and characterization of recyclable $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ composite photocatalyst, and investigation of the photocatalytic activity". *Chemical Engineering Communications* 2020. <https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1743694>.
- [16] C. Xue, Q. Zhang, J. Li, X. Chou, W. Zhang, H. Ye, Z. Cui, and P.J. Dobson. "High Photocatalytic Activity of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ Functional Particles with Core-Shell Structure". *Journal of Nanomaterials*, Volume 2013 |Article ID 762423 | <https://doi.org/10.1155/2013/762423>.
- [17] R. Wang, X. Wang, X. Xi, R.Hu, and G. Jiang. "Preparation and Photocatalytic Activity of Magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ Composites". *Advances in Materials Science and Engineering*, Volume 2012 |Article ID 409379 | <https://doi.org/10.1155/2012/409379>.
- [18] CN110314704A/2019 - Composite photocatalyst $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-TPAPP}$.

REVENDICĂRI

1. Procedeu de sinteză a nanocompozitului ternar de tip $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, **caracterizat prin aceea că**, într-o primă etapă, se utilizează un precursor de tip $\beta\text{-Fe}_4\text{S}_5\text{O}_{21}$ obținut din deșeuri de țunder pentru obținerea magnetitei, urmată de obținerea nanocompozitului binar de tip $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ prin adăgarea unei soluții apoase de amoniac de concentrație 28% și ortosilicat de tetraetil (TEOS), agitarea amestecului de reacție la temperatura camerei timp de 3h și apoi, în final, adăugarea de isopropanol, în prezența de dietilentriamină și isopropoxid de titan, produsul final fiind uscat în etuvă la temperatura de 100°C , timp de 4h, după care se tratează termic într-un cuptor de uscare la temperatura de 550°C , timp de 1h.
2. Procedeu de sinteză a nanocompozitului ternar de tip $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, precursorul de tip $\beta\text{-Fe}_4\text{S}_5\text{O}_{21}$ este obținut din deșeuri de țunder provenite din procesul de laminate, prin măcinarea acestora până la o granulație de cca. $4\ \mu\text{m}$ urmată de precipitarea cu o soluție de NaOH de concentrație 40%, spălarea și uscarea în etuvă la temperatura de 60°C .