



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00755**

(22) Data de depozit: **07/12/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2023 BOPI nr. **6/2023**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR,
BD.BIRUIȚEI NR.102, PANTELIMON, IF,
RO**

(72) Inventatori:
• **PITICESCU RADU ROBERT,
ȘOS. NICOLAE TITULESCU NR. 155,
BL.21, SC. C, ET. 2, AP. 90, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **CURSARU LAURA MĂDĂLINA,
ALEEA ISTRU, NR.2B, BL.A14C, SC.5,
ET.4, AP.75, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **CHIRIAC ȘTEFANIA, STR.BRUTĂRIEI,
NR.19, SAT JIJILA, COMUNA JIJILA, TL,
RO;**
• **PUSCASU MARIA ELIZA,
BD.RÂMNICU SĂRAT, NR.8, BL.21A, SC.1,
ET.1, AP.11, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNEI MEMBRANE HIBRIDE
PE BAZĂ DE OXID DE ZINC NANOSTRUCTURAT
ȘI NANOTUBURI DE CARBON CU APLICAȚII POTENȚIALE
ÎN PURIFICAREA APELOR REZIDUALE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor membrane hibride pe bază de oxid de zinc nanostructurat și nanotuburi de carbon (CNT) utilizate în tratarea apelor uzate industriale. Procedeu, constă în etapele de sinteză hidrotermală *in situ* la temperaturi și presiuni medii a unor pulberi hibride pe bază de ZnO și CNT cu stabilitate chimică ridicată, amestecarea CNT-ZnO sintetizate hidrotermal cu aditivii organici comerciali cu omogenizare și degazare, extrudarea cu aer a pastei pe

bază de CNT-ZnO prin tehnica de printare 3D utilizând un sistem computerizat, rezultând structuri 3D utilizate ca membrane hibride conținând 99...99.9% masic ZnO nanostructurat, cu forme și dimensiuni personalizate conform modelului virtual proiectat pe calculator.

Revendicări: 1
Figuri: 3

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).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2021 00755
Data depozit 07-12-2021

30

Procedeu de obținere a unei membrane hibride pe bază de oxid de zinc nanostructurat și nanotuburi de carbon cu aplicații potențiale în purificarea apelor reziduale

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei membrane hibride pe bază de oxid de zinc nanostructurat (n-ZnO) și nanotuburi de carbon (CNTs) cu dimensiuni personalizate utilizând printarea 3D prin extrudare cu jet de aer.

Utilizarea membranelor pentru tratarea apelor reziduale a crescut semnificativ în ultimele decenii, iar procesele de purificare utilizând membranele sunt utilizate în tratarea apelor uzate industriale, desalinizarea apei de mare, la obținerea produselor alimentare și a produselor farmaceutice [1]. Cele mai frecvente materiale utilizate pentru membranele de ultrafiltrare sunt polietersulfona (PES) și fluorura de poliviniliden (PVDF). Pentru nanofiltrare se folosesc poliacrilamidă (PA) compozit cu peliculă subțire (TFC), acetat de celuloză (CA), polipiperazin amidă și PES sulfonat. Utilizarea nanoparticulelor anorganice, cum ar fi nanoparticulele sau nanotuburile de carbon (CNT) încorporate fie în matricea polimerică, fie la suprafața membranelor polimerice au rolul de a îmbunătăți rezistența mecanică, permeabilitatea, selectivitatea sau să asigure proprietăți de autocurățire [2, 3].

Mai multe articole au menționat necesitatea modificării suprafeței specifice a CNT-ului cu grupuri funcționale pentru a obține o bună compatibilitate cu matricea polimerică [4-6]. Au fost încercate mai multe rețete, care implică o varietate de soluții de turnare, tipuri de nanoparticule, concentrații ale acestora [7, 8].

Principala problemă în cazul fabricării membranelor hibride CNTs-polimerice este dispersia slabă a CNTs în matricea polimerică, ceea ce duce la dislocarea particulelor din matrice și trecerea acestora în mediul apos, cu efecte dăunătoare asupra mediului și a calității apelor tratate.

Prezenta invenție elimină aceste dezavantaje prin utilizarea unei metode de sinteză hidrotermală in-situ la temperaturi și presiuni medii a unor pulberi hibride nanostructurate pe bază de ZnO și CNTs, cu stabilitate chimică ridicată și utilizarea acestora la obținerea de paste hibride care sunt apoi printate 3D prin extrudare sub presiune de aer sub formă de membrane cu diametre și grosimi personalizate, utilizând un model virtual realizat pe calculator.

Tabelul 1 prezintă etapele de obținere a pastei printabile de CNT-ZnO.

Figurile atașate reprezintă:

Figura 1 prezintă exemple de membrane pe bază de CNT-ZnO obținute prin printare 3D;

Figura 2 prezintă microscopia electronică de baleiaj (SEM) a membranei pe bază de CNT-ZnO obținută prin printare 3D

Figura 3 prezintă spectrul EDS pentru membrana pe bază de CNT-ZnO obținută prin printare 3D
Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției fără ca acesta să limiteze utilizarea acestui procedeu în domeniul tehnic propus.

Exemplul 1.

Materialele hibride pe bază de CNT și ZnO au fost obținute prin procedeul hidrotermal utilizând ca precursori pulberea comercială de CNT funcționalizat cu grupări carboxil, soluție de NaOH cu concentrația 10 M și soluție de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ concentrație 2M.

Astfel, pentru a obține 10 g de pulbere hibridă, au fost cântărite 0,1g CNT comercial funcționalizat și apoi dispersate în apă distilată prin ultrasonare timp de 15 min. Un volumul de 61,76 mL soluție de azotat de zinc cu concentrație de 128,72 g/L Zn a fost adăugat treptat, sub agitare magnetică în soluția de CNT încălzită la 50°C. După precipitare cu soluție de NaOH 10M până la pH= 9,1-9,2, suspensia obținută a fost introdusă în vasul de Teflon al autoclavei și adusă la temperatura de lucru de 200°C și presiunea de 100 atm. După 2 h de tratament hidrotermal, pulberea nanostructurată hibridă a fost filtrată și spălată cu apă distilată până la pH=7, apoi uscată la 100°C într-o etuva programabilă, până la greutate constantă.

Pulberile hibride CNT-ZnO sintetizate hidrotermal împreună cu diferiți aditivi organici comerciali (PAAS- sarea de sodiu a poliacidului acrilic și Baymedix FD 103-dispersie apoasă de poliuretan) au fost omogenizate și degazate cu ajutorul unui mixer planetar și apoi au fost utilizate la obținerea unor paste cu viscozitate corespunzătoare. Compoziția pastei și etapele de obținere a acesteia sunt prezentate în tabelul 1.

Structurile 3D au fost obținute prin tehnica de printare 3D bazată pe extrudarea pastei obținute anterior cu ajutorul unui sistem conectat la un computer pe care este instalat software-ul pentru importul datelor STL și pentru controlul imprimantei. Acesta cuprinde două module individuale:

- a) Programul RP Perfactory pentru importarea datelor STL și pentru crearea straturilor (feliere);
- b) Programul VisualMachines pentru setarea parametrilor materialului, proiectarea modelului și

controlul mașinii. După importarea datelor STL și crearea numărului de straturi dorite, s-au selectat cu ajutorul software:

- forma dorită = cilindru, $\varnothing = 30$ mm
- distanța între fire = 1,4 mm
- distanța față de contur = 0,6 mm
- unghiul dintre straturi/pattern = 0° - 45° - 90° - 135°
- diametrul interior al duzei = 0,6 mm
- presiunea de extrudare = 2,5 bari
- viteza de extrudare = 30-33 mm/s

După fixarea seringii umplută cu pastă în capul de imprimare corespunzător, echipamentul se calibrează în conformitate cu instrucțiunile de lucru, după care se începe imprimarea propriu-zisă, obținându-se membranele cu dimensiuni programate (figura 1).

În figura 2 se poate observa atât distanța dintre firele depuse (d) cât și grosimea acestora (g). Distanța (d) este de 1.36-1.45 mm, în conformitate cu distanța de 1,4 mm setată din softul imprimantei iar grosimea firului variază în intervalul 556-611 μm , în concordanță cu dimensiunea diametrului interior al duzei de 600 μm utilizată pentru extrudarea pastei pe bază de CNT-ZnO.

În figura 3 sunt prezentate rezultatele analizei EDS efectuate pentru acest tip de membrană care confirmă prezența elementelor principale Zn, C și O. După cum se observă, C este majoritar și se poate datora atât nanotuburilor de carbon cât și lianților organici din structura 3D.

Tabelul 1. Etapele de obținere a pastei printabile de CNT-ZnO

Obținerea pastei	Pulbere CNT-ZnO (g)	PAAS (mL)	Baymedix (mL)	Omogenizare	Degazare
Etapa 1	3	-	-	-	-
Etapa 2	-	0,7	-	2 min/2000 rpm	-
Etapa 3	-	-	4	2 min/2000 rpm	-
Etapa 4	-	-	-	-	4 min/2000 rpm

Bibliografie

1. Mohammad, A.W., et al., *Desalination*, 2015. 356: p. 226-254.
2. Qu, X.L., P.J.J. Alvarez, and Q.L. Li, *Water Research*, 2013. 47(12): p. 3931-3946.
3. Muntha, S.T., A. Kausar, and M. Siddiq, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2017. 56(8): p. 841-856.
4. Kim, S.W., et al., *Carbon*, 2012. 50(1): p. 3-33.
5. Ma, P.-C., et al., *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010. 41(10): p. 1345-1367.
6. Sahoo, N.G., et al., *Progress in Polymer Science*, 2010. 35(7): p. 837-867
7. Kang, G.-d. and Y.-m. Cao, *Water Research*, 2012. 46(3): p. 584-600.
8. Kim, J. and B. Van der Bruggen, *Environ Pollut*, 2010. 158(7): p. 2335-2349.

Revendicări:

1. Procedeu de obținere a membranelor hibride conținând 99,9-99 %gr. ZnO nanostructurat și 0.1-1% gr. nanotuburi de carbon, caracterizat prin aceea că materialul hibrid este obținut in-situ prin precipitarea ZnO dintr-o soluție de concentrație 2M cu soluție 10M NaOH la pH=9.1-9.2 într-o dispersie apoasă de CNTs, urmate de tratamentul hidrotermal timp de 2 ore la temperaturi de 200⁰C și 100 atm., spălare cu apă distilată la pH=7 și uscare la greutate constantă la cca. 100⁰C. Pulberea astfel obținută este omogenizată cu aditivi organici comerciali (PAAS- sarea de sodiu a poliacidului acrilic și Baymedix FD 103-dispersie apoasă de poliuretan) și degazată utilizând un mixer planetar, rezultând o pastă care este printată 3D prin extrudare cu aer sub presiune de 2,5 bari și viteza de extrudare de 30-33 mm/s printr-o duza de 0,6 mm, la forme, grosimi și suprafețe personalizate conform modelului virtual proiectat pe calculator.

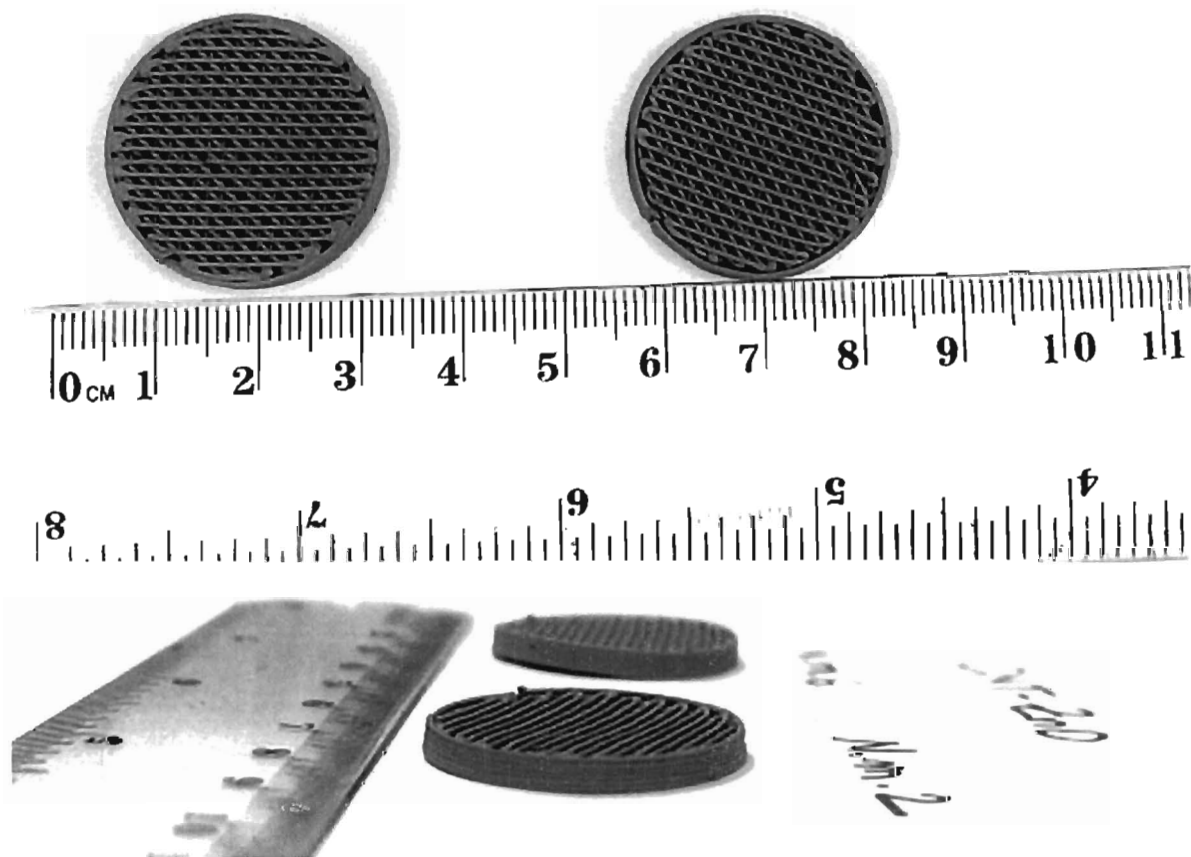


Figura 1. Exemple de membrane pe bază de CNT-ZnO obținute prin printare 3D

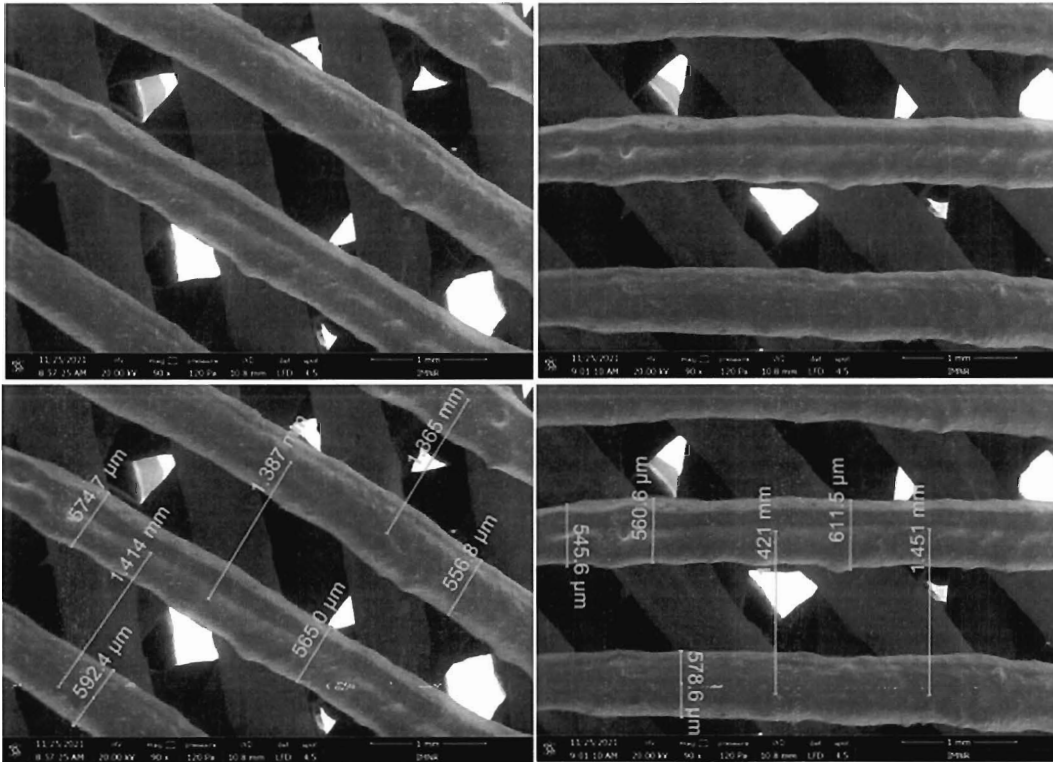


Figura 2. Imagine SEM a membranei pe bază de CNT-ZnO obținută prin printare 3D

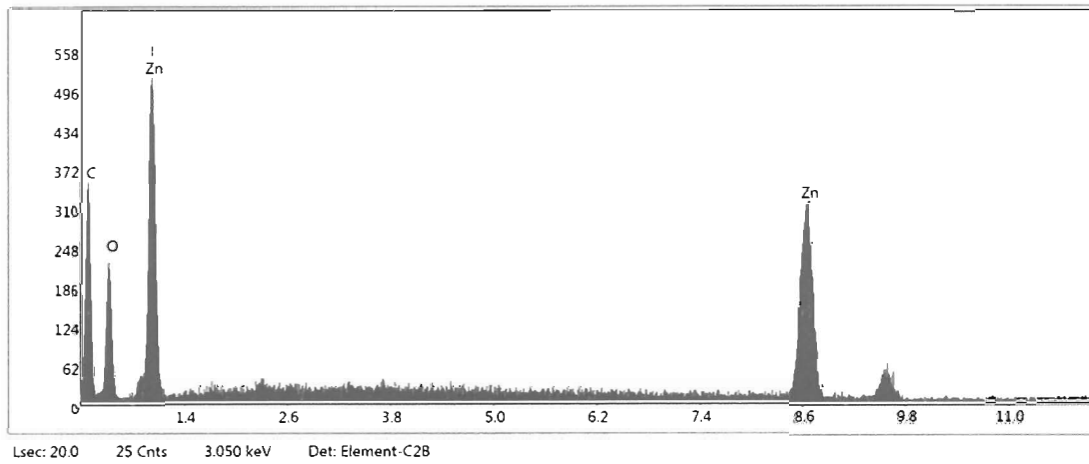


Figura 3. Spectrul EDS pentru membrana pe bază de CNT-ZnO obținută prin 3D printing