

(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00812

(22) Data de depozit: 14/12/2022

(41) Data publicării cererii:  
28/06/2024 BOPI nr. 6/2024

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

(72) Inventatori:  
• 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;  
• PITICESCU RADU ROBERT,  
ȘOS. NICOLAE TITULESCU NR. 155,  
BL.21, SC. C, ET. 2, AP. 90, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• STANCIU PAUL, STR.RĂCARI NR.10,  
BL.41, AP.48, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• LICU LIDIA, STR.CRINILOR, NR.4,  
BOLDEȘTI-SCĂIENI, PH, RO

(54) **PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE PROTOTIP DE TRATARE A APEI  
UTILIZÂND MEMBRANE PE BAZĂ DE CNT ȘI ZnO**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a membranelor hibride din nanotuburi de carbon CNT și ZnO și la o instalație prototip pentru tratarea apelor reziduale care utilizează un corp filtrant conținând aceste membrane. Procedeu de obținere conform invenției a membranelor hibride cu o compoziție de 1% CNT - 90% ZnO din pulberi sintetizate hidrotermal la 200°C și 100 atm., utilizând ca precursori pulberea comercială de CNT funcționalizată cu grupări carboxil, soluție de NaOH 10M și soluție de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  2M, omogenizate cu aditivi organici comerciali (polietilenglicol - PEG și Baymedix FD 103 - dispersie apoasă de poliuretan) până la obținerea unei paste și utilizarea acestei paste pentru fabricarea unor membrane de CNT - ZnO de formă cilindrică, prin printare 3D bazată pe extrudare cu aer sub presiune de 2,5 bari și viteza de extrudare cuprinsă între 30...33 mm/s printr-o duză de 0,6 mm. Instalația prototip conform invenției utilizează un corp filtrant care este proiectat astfel încât să poată fi realizat dintr-un număr variabil de inele din material plastic, permițând reglarea numărului și a grosimii membranelor realizate prin fabricare aditivă, elementele componente ale cartușului filtrant fiind fabricate pe imprimanta 3D Zortax M200 utilizându-se un material ABS dur, denumit Z-ULTRAT.

Revendicări: 2  
Figuri: 3

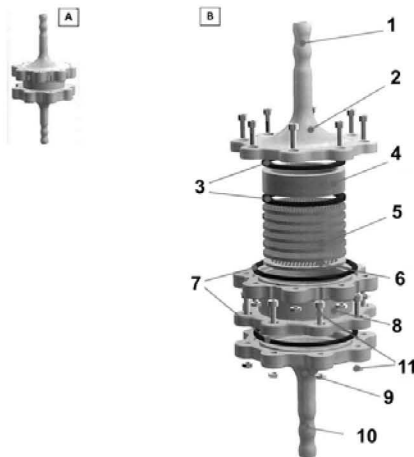


Fig. 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, 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).



## Procedeu și instalație prototip de tratare a apei utilizând membrane pe bază de CNT și ZnO

Invenția se referă la tratarea apelor reziduale și testarea diferitelor tipuri de membrane pe bază de CNT și ZnO cu ajutorul unei instalații prototip de laborator.

Tehnologia membranară contribuie cu până la 53% din totalul proceselor mondiale de producere a apei curate și reprezintă o abordare eficientă pentru tratarea apei datorită simplității sale în funcționare, fără adăugare de aditivi chimici (sau prezenți în cantități mici), rentabila, fără schimbări de fază, cu productivitate ridicată, scalare ușoară și capacitate mare de îndepărtare. Datorită caracteristicilor menționate mai sus, tehnologia membranară joacă un rol important în tratarea apelor uzate, desalinizarea apei de mare (refolosirea în scopuri de consum), industria laptelui pentru prelucrarea laptelui și tratarea efluenților etc.

Tehnologiile membranare sunt mai puțin robuste și incapabile de auto-curățare, necesitând tratamente chimice de curățare și reciclare.

Acest lucru a condus la apariția membranelor pe baza de materiale carbonice (nanotuburi de carbon, grafenă nanoporoasă - NPG, oxid de grafenă - GO), datorită proprietăților excepționale de transport al apei.

Membranele compozite pe bază de CNT reprezintă un tip popular de membrane de separare pentru tratarea apei, deoarece combină performanțele excelente ale membranelor tradiționale cu cele ale CNT. În prezent, unele aplicații emergente de tratare a apei, cum ar fi desalinizarea apei, separarea ulei-apă, îndepărtarea ionilor de metale grele și a poluanților emergenți din apă au fost din ce în ce mai mult studiate folosind membrane compozite bazate pe CNT [1].

Procedeul conform invenției constă în aceea că: membranele pe bază de CNT și ZnO sunt fabricate prin tehnica 3D printing bazată pe extrudare, sub forma unor corpuri rotunde cu diametru 27 mm și înălțimea 3-5 mm (fig. 1). Pentru testarea funcționalității membranelor printate 3D, se prepară o soluție sintetică de Cu având o concentrație de 1mg /L, apoi se proiectează și se realizează o instalație prototip de laborator pentru filtrarea soluției de Cu prin membranele de CNT-ZnO, utilizate ca element filtrant al acestei instalații.

Membranele pe bază de CNT-ZnO (cu diametru de 27 mm și înălțimea de 3-5 mm) au fost obținute prin tehnica 3D printing bazată pe extrudare cu ajutorul sistemului 3D-BioPlotter Starter (EnvisionTEC GmbH, Germania), conectat la un computer pe care este instalat software-ul pentru importul datelor STL și pentru controlul imprimantei. După importarea

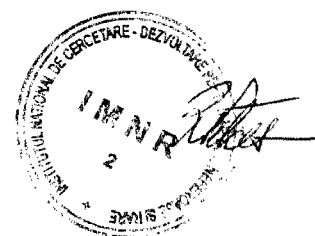
datelor STL și crearea numărului de straturi dorite, se selectează din softul echipamentului forma dorită (cub, paralelipiped, cilindru, etc) și modelul structurii 3D (distanța între fire, unghiul dintre straturi), se alege diametrul acului și se fixează seringă umplută cu pastă de CNT-ZnO în capul de imprimare corespunzător. Echipamentul se calibrează în conformitate cu instrucțiunile de lucru, după care se începe imprimarea propriu-zisă.

Fabricarea prin 3D printing a membranelor de CNT-ZnO s-a realizat 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.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția se referă la faptul că utilizarea tehnicilor de fabricare aditivă (tehnica 3D printing) ar putea oferi mai mult control asupra proiectării sistemelor de membrane de separare și oferă un nou concept de preparare a membranei, fabricarea aditivă fiind capabilă să producă membrane de diferite forme, tipuri și modele care nu pot fi făcute utilizând tehnici convenționale, cum ar fi metoda inversiei de fază sau sinterizarea [2].

Prin aplicarea invenției, se înlătură dezavantajul utilizării membranelor polimerice ca suport pentru tratarea apei și reținerea ionilor metalici, membranele de CNT-ZnO fabricate prin tehnica 3D printing fiind testate ca membrane de sine stătătoare.

Membranele pe bază de CNT-ZnO au fost obținute prin tehnica 3D printing (fabricare aditivă bazată pe extrudare) cu ajutorul sistemului 3D-BioPlotter Starter (EnvisionTEC GmbH, Germania), utilizând paste stabile pe bază de CNT-ZnO în procesul de printare. Pentru prepararea pastelor au fost utilizate pulberi hibride sintetizate hidrotermal, pe bază de ZnO-CNT cu 10% CNT și polimeri cu rol de liant (polietilenglicol – PEG și Baymedix FD 103-dispersie apoasă de poliuretan). Pulberile hibride și lianții organici au fost amestecate, omogenizate și degazate cu un mixer planetar centrifugal Thinky-ARE 250, rezultând o pastă omogenă care se introduce în seringă imprimantei 3D BioPlotter. Imprimanta este conectată 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, se selectează din softul echipamentului forma dorită (cub, paralelipiped, cilindru, etc) și modelul structurii 3D (distanța între fire, unghiul dintre straturi), se alege diametrul acului și se fixează seringă



umplută cu pastă în capul de imprimare corespunzător. Echipamentul se calibrează în conformitate cu instrucțiunile de lucru, după care se începe imprimarea propriu-zisă.

Proiectarea instalației prototip de laborator (fig.2) a presupus parcurgerea următoarelor etape: a) proiectarea elementelor componente ale cartușului filtrant; b) realizarea elementului filtrant; c) asamblarea componentelor instalației; d) verificarea funcționalității.

Conform invenției, instalația prototip pentru tratarea apelor este alcătuită din: cartuș filtrant, pompă peristaltică, sistem din material plastic pentru circularea și recircularea soluției de analizat cu ajutorul pompei peristaltice. Elementele componente ale cartușului filtrant au fost proiectate în softul SolidWorks 2019. Cartușul filtrant prezentat este un ansamblu format dintr-un corp superior cu ștuț cu olive pentru recircularea soluției la pompa peristaltică, un corp cilindric în care se găsește elementul filtrant și un corp inferior cu ștuț cu olive pentru alimentarea soluției de la pompa peristaltică. Corpul filtrant este proiectat astfel încât să poată fi realizat dintr-un număr variabil de inele din material plastic, permițând reglarea numărului și grosimii membranelor realizate prin fabricare aditivă. Cele trei corpuri sunt asamblate cu șuruburi M3x12, din inox, fiind etanșate cu inele o-ring din cauciuc. Elementul filtrant este format din mai multe straturi filtrante, suprapuse. Acesta se sprijină pe un suport rigid, perforat, care asigură integritatea elementului filtrant (nu se deformează) și permite circulația soluției prin acesta.

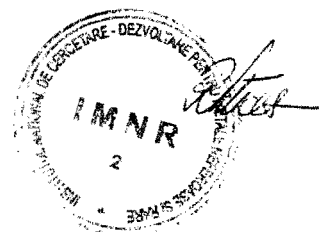
Elementele componente ale cartușului filtrant au fost fabricate pe imprimanta 3D Zortrax M200 utilizându-se un material ABS dur, denumit Z-ULTRAT, cu un bun comportament mecanic ce poate asigura rezistența componentelor. Instalația de laborator realizată este prezentată în fig.3.

Experimentele au evidențiat faptul că fabricarea aditivă poate fi folosită cu succes în fabricarea membranelor pentru tratarea apei.

Figurile atașate reprezintă :

- Figura 1. Membrane pe bază de CNT-ZnO obținute prin 3D printing.
- Figura 2. Proiectarea instalației prototip de laborator.
- Figura 3. Instalația prototip de laborator pentru testarea membranelor pe bază de CNT-ZnO obținute prin tehnica 3D printing bazată pe extrudare.

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 CNT-ZnO cu o compoziție de 10% CNT-90% ZnO au fost obținute prin procedeul hidrotermal la 200°C și 100 atm., utilizând ca precursori pulbere comercială de CNT funcționalizat cu grupări carboxil, soluție de NaOH 10 M și soluție de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  2M. Pulberea astfel obținută a fost omogenizată cu aditivi organici comerciali (polietilenglicol – PEG și Baymedix FD 103-dispersie apoasă de poliuretan) rezultând o pastă cu vâscozitate corespunzătoare tehnicii 3D printing.

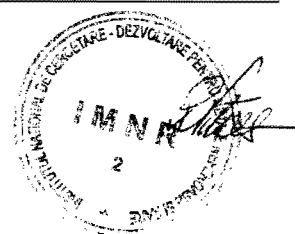
Pasta pe bază de CNT-ZnO a fost utilizată pentru fabricarea unor membrane de CNT-ZnO de formă cilindrică, având diametru  $\phi=27$  mm și înălțime  $h=3$  mm, prin tehnica 3D printing bazată pe extrudare cu aer sub presiune de 2,5 bari și viteza de extrudare de 30-33 mm/s printr-o duză de 0,6 mm (diametru ac).

S-au fabricat 6 membrane de acest tip și s-au introdus în cartușul filtrant al instalației prototip de laborator. Înălțimea totală a acestora a fost de 13.47 mm. Dimensiunile maxime ale corpului filtrant utilizat au fost: diametru 45 mm și înălțime 25 mm.

S-a preparat o soluție de Cu de concentrație 1mg/L și pH=8.61. 1L de soluție de Cu ( $c=1$ mg/L) a fost circulat și recirculat de 7 ori prin instalație. S-au prelevat probe pentru analize după 1h, 3h și 5h (~ 50 mL/probă). Concentrația de Cu din soluțiile filtrate s-a determinat prin metode chimice de analiză (spectroscopie de emisie optică în plasmă cuplată inductiv, ICP-OES). Soluția de Cu având un volum de 1L a fost trecută prin instalația prototip cu ajutorul pompei peristaltice, cu viteza de 5 rpm, timp de 5h. Soluția a fost circulată și recirculată de 7 ori prin instalație. S-au prelevat probe pentru analize după 1h, 3h și 5h (~ 50 mL/probă). Rezultatele obținute la analiza chimică după recircularea acestei soluții sunt prezentate în tabelul 1.

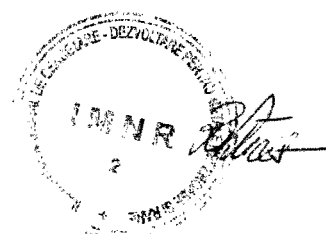
**Tabel 1.** Exemplu de elemente chimice identificate pentru o soluție de Cu înainte și după recircularea prin membranele filtrante din instalația prototip

Cod probă	Denumire probă	Cu, mg/L	Zn, mg/L
S <sub>0</sub> -Cu	Soluție inițială de Cu ( $c=1$ mg/L)	0.85	<0.5
S <sub>1</sub> -Cu	Soluție Cu filtrată 1h	0.677	1.079
S <sub>2</sub> -Cu	Soluție Cu filtrată 3h	0.553	0.96
S <sub>3</sub> -Cu	Soluție Cu filtrată 5h	0.597	1.408



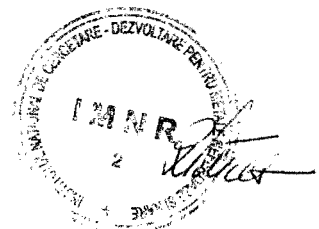
7

Conținutul de Cu și Zn din soluțiile rezultate în urma recirculării prin instalația pilot a fost determinat prin metoda ICP-OES. După cum se poate observa, conținutul de Zn a crescut după 5 h de recirculare a soluției de Cu. Acest lucru se datorează probabil saturării membranelor utilizate, fiind necesară regenerarea acestora. Conținutul de Cu scade după 3 h de recirculare a soluției, confirmând necesitatea regenerării membranelor sau utilizarea unei instalații în serie (alcătuită din cel puțin 3 cartușe filtrante legate în serie) [3].



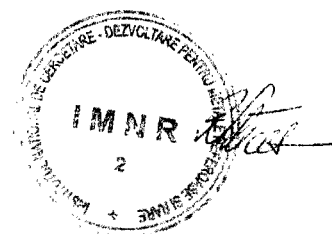
**Bibliografie**

1. L. Ma, X. Dong, M. Chen, L. Zhu, C. Wang, F. Yang, Y. Dong, Fabrication and Water Treatment Application of Carbon Nanotubes (CNTs)-Based Composite Membranes: A Review, *Membranes* 7 (2017) 16.
2. Z.X. Low, Y.T. Chua, B.M. Ray, D. Mattia, I. S. Metcalfe, D.A. Patterson, Perspective on 3D printing of separation membranes and comparison to related unconventional fabrication techniques, *Journal of Membrane Science* 523 (2017) 596-613.
3. Ervin Dutkai, *Coloane cu umplutură în Tehnologia Chimică*, Editura Tehnică, București, 1977.



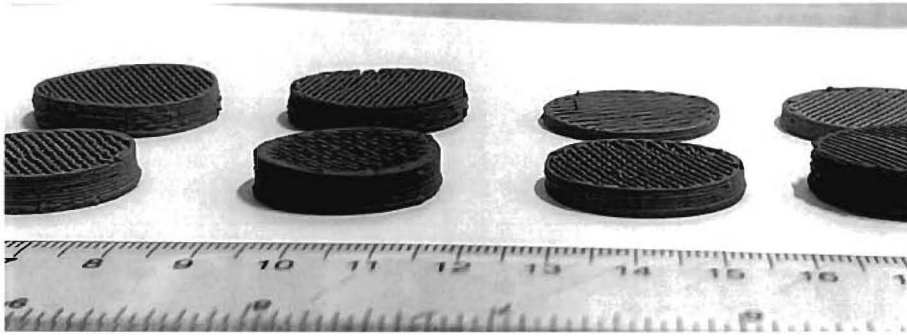
## Revendicări

1. Procedeu de obținere a membranelor din materialele hibride CNT-ZnO cu o compoziție de 10% CNT-90% ZnO din pulberi sintetizate hidrotermal la 200°C și 100 atm., utilizând ca precursori pulbere comercială de CNT funcționalizat cu grupări carboxil, soluție de NaOH 10 M și soluție de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  2M, omogenizate cu aditivi organici comerciali (polietilenglicol – PEG și Baymedix FD 103-dispersie apoasă de poliuretan) și utilizarea pastei astfel obținută pentru fabricarea unor membrane de CNT-ZnO de formă cilindrică, prin tehnica 3D printing bazată pe extrudare cu aer sub presiune de 2,5 bari și viteza de extrudare de 30-33 mm/s printr-o duză de 0,6 mm.
2. Instalație prototip de laborator pentru tratarea apei, **caracterizată prin aceea că:** elementele componente ale cartușului filtrant au fost fabricate pe imprimanta 3D Zortrax M200 utilizându-se un material ABS dur, denumit Z-ULTRAT; corpul filtrant este proiectat astfel încât să poată fi realizat dintr-un număr variabil de inele din material plastic, permițând reglarea numărului și grosimii membranelor realizate prin fabricare aditivă.



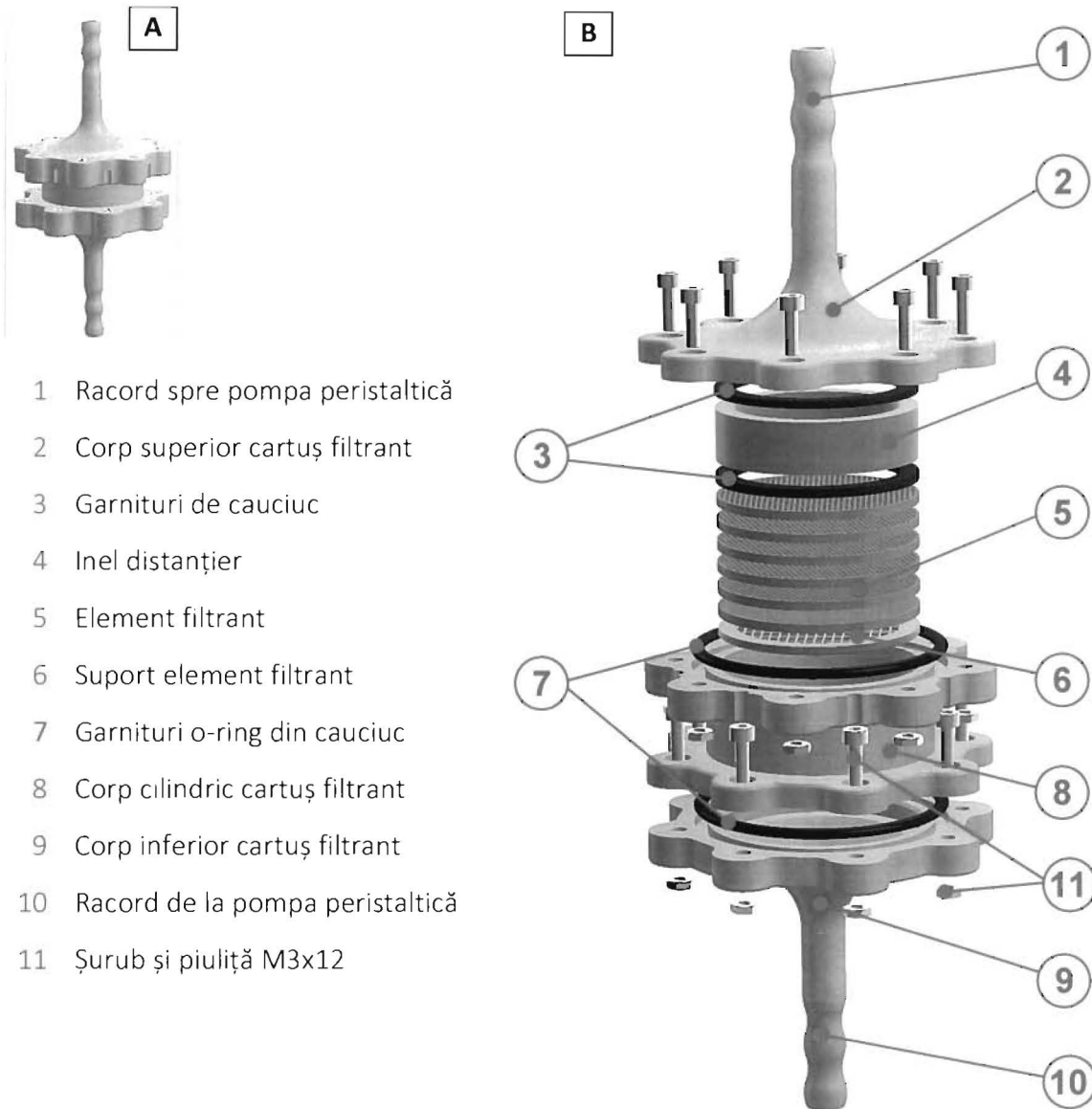


## Figuri



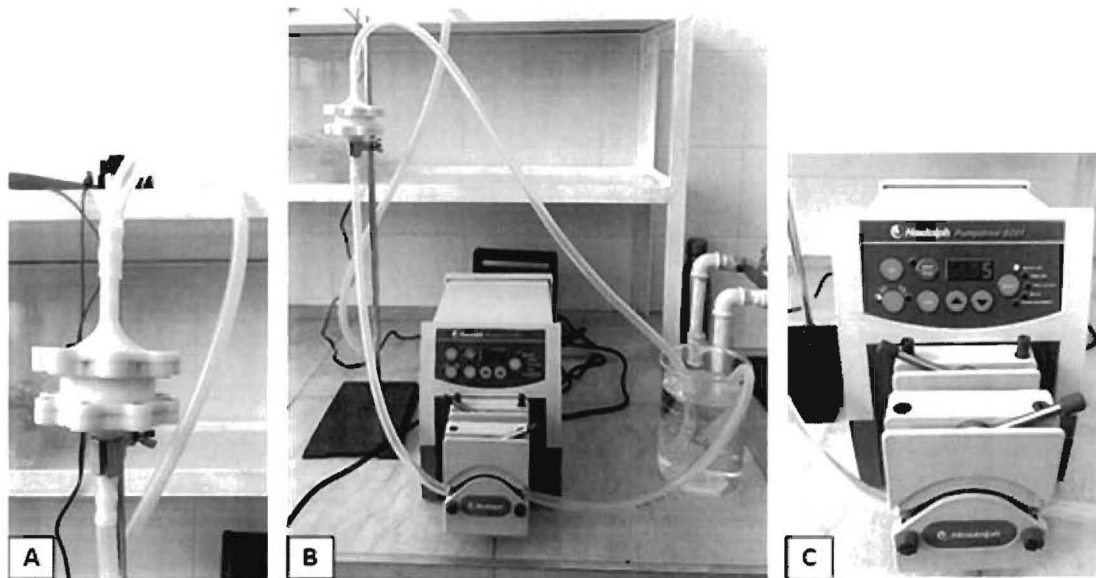
**Figura 1.** Membrane pe bază de CNT-ZnO obținute prin 3D printing.

3



- 1 Racord spre pompa peristaltică
- 2 Corp superior cartuş filtrant
- 3 Garnituri de cauciuc
- 4 Inel distanţier
- 5 Element filtrant
- 6 Suport element filtrant
- 7 Garnituri o-ring din cauciuc
- 8 Corp cilindric cartuş filtrant
- 9 Corp inferior cartuş filtrant
- 10 Racord de la pompa peristaltică
- 11 Şurub şi piuliţă M3x12

**Figura 2.** Proiectarea instalaţiei prototip de laborator.



**Figura 3.** Instalația prototip de laborator pentru testarea membranelor pe bază de CNT-ZnO obținute prin tehnica 3D printing bazată pe extrudare.