



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00252

(22) Data de depozit: 22.03.2011

(41) Data publicării cererii:  
30.10.2012 BOPI nr. 10/2012

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE  
CONDENSATĂ,  
STR.DR.AUREL PĂUNESCU PODEANU  
NR.144, TIMIȘOARA, TM, RO

• LAZU CARMEN, STR. AEROPORT NR. 9,  
TIMIȘOARA, TM, RO;  
• BANDAS CORNELIA ELENA,  
STR. TRANSILVANIA, BL. NR.5, AP. 19,  
TIMIȘOARA, TM, RO;  
• SFIRLOAGA PAULA,  
STR. CRIZANTEMELOR NR. 62, AP. 4,  
TIMIȘOARA, TM, RO;  
• NOVACONI ȘTEFAN DĂNICĂ,  
STR.DUNĂREA NR.192, GHIRODA, TM,  
RO;  
• GROZESCU IOAN, STR. DUNAREA  
NR. 160, GHIRODA, TM, RO

(72) Inventatori:

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A ZEOLIȚILOR NATURALI  
FUNCȚIONALIZAȚI CU NANOCRISTALE DE TiO<sub>2</sub> NEDOPAT  
PRIN METODA HIDROTERMALĂ RAPIDĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor zeoliți naturali funcționalizați, utilizați pentru decontaminarea și purificarea apelor reziduale. Procedeu conform invenției constă din ultrasonarea zeolitului sodic și nanocristalelor de dioxid de titan, dopat sau nedopat, după care amestecul se imersează în apă distilată, sub agitare continuă pe agitator magnetic, timp de 4 h, suspensia se introduce apoi într-o incintă etanșă din cuarț care, la rândul său, se plasează pe o baie

termostată, cu ulei silionic, preîncălzită la o temperatură de 150...250°C, timp de 15...30 min, sub o presiune de 80...100 bari, iar după răcirea rapidă a incintei, zeolitul funcționalizat rezultat în urma tratamentului hidroteemal este spălat, filtrat și uscat în etuvă, timp de 6 h la 60°C.

Revendicări: 1



## Procedeu de obtinere a zeolitilor naturali functionalizati cu nanocristale de $TiO_2$ nedopat prin metoda hidrotermala rapida

Domeniul tehnic: Sinteza de materiale noi

Inventia se refera la un procedeu nou de obtinere a materialelor hibride prin functionalizarea zeolitilor naturali cu dioxid de titan nedopat prin metoda hidrotermala rapida.

Ultimele descoperiri în domeniul nanoștiinței și nanoingineriei sugerează faptul ca multe dintre problemele care privesc calitatea apei ar putea fi rezolvate, sau în mare parte ameliorate, utilizând nanomateriale de tipul nanoadsorbanti, nanocatalizatori, nanoparticule bioactive, membrane catalitice nanostructurate sau alte tipuri de nanoparticule care îmbunătățesc procesele de filtrare, descompunere și inactivare a contaminanților din apă, alături de alte produse și procese rezultate în urma dezvoltării nanotehnologiei.

În tehnologia de purificare a apei potabile se folosesc atât materiale cu proprietăți adsorbante cum sunt nanoparticule cu conținut metallic sau carbon, zeoliți și dendrimeri, dar și materiale cu proprietăți dezinfectante cum sunt dioxidul de titan ( $TiO_2$ ), argintul, etc. Zeolitul clinoptilolitic prezintă capacitate ridicată de retenere pentru unii micropoluanti organici, fapt care îl recomandă în procesul de tratare a apelor de suprafață în scopul potabilizării acestora.

Cele mai promitatoare structuri mezoporoase capabile sa incorporeze in porii lor materiale nanocristaline active fotocatalitic par a fi zeolitii, care din punct de vedere chimic, sunt aluminosilicati naturali hidratati si cristalini care se obtin din roci vulcanice numite tufuri vulcanice sau cinerite. Zăcământul de zeoliti este cantonat în tufurile vulcanice acide în mediul marin sau lacustru. Tuful vulcanic se prezintă sub forma unor depozite stratificate, lenticulare sau acumulări masive cu structură psamitică sau psamitic-psefitică si textură compactă, compact-poroasă, au duritatea mica pe scara Mohs (in medie 3-8), sunt relativ usoare ( $1500-2100 \text{ kg/m}^3$ ) porozitatea si permeabilitatea fiind mare, adsobtia de apa este de până la 15%, nu sunt atacate de acizi, nu sunt rezistente la intemperii mari, iar rezistenta de rupere la compresiune este de  $350-850 \text{ da N/cm}^2$ .

Zeoliții au sarcină structurală negativă care asigură o afinitate puternică pentru cationii metalici conferindu-le acestora proprietăți adsorbante. Atomii de titan încorporați în structura zeolitului servesc ca și poziții catalitice și, astfel, conținutul de titan determină creșterea activității în scopul realizării unor reacții catalitice. Dioxidul de titan în faza anatas este cel mai bun fotocatalizator identificat până acum. El este unul dintre nanomaterialele cele mai studiate si relativ usor de obtinut, cu vaste aplicatii in domeniile enumerate mai sus. S-au

făcut mai multe încercări pentru a îmbunătăți fotoeficiența acestuia prin adăugarea adsorbanților cum ar fi alumina, zeoliții, nămolurile și carbonul activ. Faptul ca este biologic inactiv, costul de obtinere redus si toxicitatea inexistentă, fac din dioxidul de titan unul din cele mai importante materiale cu aplicatii in fotocataliza. Calitatea de excelent fotocatalizator sub actiunea razelor UV a materialului semiconductor pur sau sub lumina vizibila in cazul dioxidului de titan nanocristalin dopat avand dimensiuni cuprinse intre 5-100nm se datoreaza in primul rand suprafetei specifice enorme a acestora (pana la cca 80m<sup>2</sup>/g de substanta)

Pentru obtinerea unui material care sa prezinte o mai bună eficiență și funcționare în decontaminare și purificare a apelor reziduale, s-au cuplat calitatea de fotocatalizator a dioxidului de titan cu cea de absorbant a zeoliților. S-au obținut zeoliți funcționalizați doar cu dioxid de titan nedopat, hibridul obtinut avand dezavantajul ca este activ doar la lumina UV. Acest neajuns poate fi înlăturat prin doparea dioxidului de titan cu ioni metalici (Au, Ag, Pt, Fe) / nemetalici (N) obtinanduse nanocristale active în lumina vizibila.

Unul dintre procedeele actuale utilizate pentru cuplarea nanocristalelor de dioxid de titan cu zeoliti este de natura fizico-chimica clasic, ca de exemplu evaporarea / calcinarea unei suspensii de amestec TiO<sub>2</sub> - zeoliti in apa sau solutii tensioactive, si tratarea hidrotermala a suspensiei respective.

O metoda moderna de cuplare a celor doua materiale, avantajoasa din punct de vedere al calitatii materialului hybrid obtinut, este metoda hidrotermala care prezinta avantajul ca procesul se realizeaza in incinte inchise ermetic, la temperaturi de ordinul a 200-250<sup>0</sup>C si presiuni de ordinal zecilor de bari, presiunea si temperatura ridicata facilitand intrarea nanocristalelor de TO<sub>2</sub> in porii si microcanalele structurii mezoporoase a zeolitului. Avantajul evident al acestei asocieri este ca se obtin structuri macroscopice care au comportamentul fotocatalitic al structurilor sub-microscopice al nanocristalelor de dioxid de titan, din punct de vedere al eficientei fotocatalitice hibridul fiind net superior datorita efectului sinergic al zeolitului. Metoda hidrotermala clasica implica o incinta inchisa ermetic in care se introduce amestecul zeolit-nanocristale-solutie si care se incalzeste intr-un cuptor clasic cu incalzire rezistiva, se mentine cateva ore la tempratura si presiunea prestabilite si apoi se raceste in aer.

Metoda hidrotermala clasica, cu incalzire rezistiva, are o serie de dezavantaje majore:

- este dificila procesarea unor cantitati mici de substanta datorita necesitatii tehnologice de a asigura un anumit volum de lichid in incinta de lucru ceea ce presupune un consum inutil de precursori, in special in activitatea de cercetare, cand se elaboreaza tehnologii optime de obtinere a unui anumit produs si sunt necesare multe experimente de laborator preliminarii, intr-un timp cat mai scurt si cu consumuri minime;

- durata procesului este foarte mare datorita inertiei termice a ansamblului cuptor-incinta de crestere;

- deoarece cuplarea eficace a nanocristalelor de dioxid de titan cu structura mezoporoasa a zeolitului are loc la temperatura si presiune bine definite a solutiei si avand in vedere viteza mica de crestere a temperaturii in incinta, apar fenomene tranzitorii nedorite, intre care cea mai daunatoare este conglomerarea particulelor de dioxid de titan, ceea ce conduce la scaderea suprafetei active a materialului nanocristalin.

Inventia se refera la un procedeu nou de obtinere a materialelor hibride prin functionalizarea zeolitilor naturali cu dioxid de titan nedopat prin metoda hidrotermala rapida, care elimina dezavantajele de mai sus.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in aceea ca, datorita incalzirii rapide a incintei, se reduce considerabil timpul de procesare necesar functionalizarii zeolitului natural cu nanocristalele de dioxid de titan, de la cateva zile la cel mult 30 minute.

Procedeu de obtinere a zeolitilor naturali functionalizati cu nanocristale de  $TiO_2$  nedopat prin metoda hidrotermala rapida rezolva aceasta problema tehnica prin aceea ca, pentru atingerea rapida a parametrilor fizici de presiune si temperatura necesari, se utilizeaza un procedeu de incalzire rapida care consta in imersarea unei incinte de procesare din cuarț ce contine in solutie apoasa zeolitul si nanocristalele de dioxid de titan intr-o baie termostata preincalzita la  $150-250^{\circ}C$ , in functie de parametri proiectati ai procesului. Lichidul din baie termostata poate fi ulei siliconic rezistent la temperatura si oxidare. Datorita contactului direct dintre lichidul din baie termostata si peretele incintei din cuarț, transferul de caldura catre solutie este foarte rapid, temperatura de lucru in interiorul acesteia atingandu-se dupa 1-2 minute de la imersare. Se mentine autoclava in baie cca 10-20 minute in functie de dimensiunea nanocristalelor de dioxid de titan, timp suficient ca sa aiba loc functionalizarea zeolitului. Odata terminat procesul de functionalizare, autoclava se scoate din baie si se imerseaza in apa rece pentru o racire rapida a solutiei. Baie, ramanand fierbinte, este gata sa primeasca o noua autoclava, cu o noua sarja, sau se pot procesa mai multe autoclave odata in functie de marimea baii termostate.

Avantajele metodei hidrotermale rapide de functionalizare a zeolitilor naturali cu dioxid de titan nedopat constau in:

- procesul de functionalizare a zeolitului cu dioxid de titan se desfasoara rapid, timpul necesar procesului este sub 30 minute in functie de parametri fizici stabiliti,
- se pot efectua un numar mare de procesari intr-o singura zi,

- incalzirea/racirea se realizeaza foarte rapid fata de metodele clasice, iar procesele tranzitorii sunt eliminate,
- procesul poate fi urmarit vizual *in situ*, lucru imposibil in procedeele hidrotermale clasice;
- consumul de energie este considerabil redus datorita timpului de sinteza foarte mic.

Se da in continuare un exemplu de realizare a inventiei:

Conform inventiei, pentru functionalizarea zeolitilor naturali cu dioxid de titan prin metoda hidrotermala rapida se procedeaza astfel:

Intr-un pahar Berzelius se adauga o anumita cantitate (in functie de raportul masic stabilit) de zeolit sodic si dioxid de titan nedopat, ultrasonat in prealabil pentru o dispersare cat mai buna a materialului, in 50 ml de apa distilata sub agitare continua pe agitatorul magnetic timp de patru ore. Dupa amestecare, materialele sunt introduse in autoclava de quart care, la randul ei este introdusa in camasa metalica de rezistenta mecanica. Inainte de introducerea autoclavei de quart in baia termostata, uleiul siliconic este incalzit la o temperatura de lucru prestabilita, functie de natura experimentului proiectat. Parametri de lucru, respectiv temperatura si timpul, pot fi variati intre 150<sup>0</sup>C- 200<sup>0</sup>C, respectiv 15 minute - 30 minute. După tratarea hidrotermala, probele sunt spalate, filtrate si uscate in etuva la o temperatura de 60<sup>0</sup>C timp de 6 ore si ambalate.

### Revendicare:

Procedeu nou de obtinere a compusilor hibridi zeoliti-nanocristale de dioxid de titan nedopat prin metoda hidrotermala rapida **caracterizat prin aceea ca**, o incinta de cuarț ce contine solutia apoasa, zeolitul si nanocristalele de dioxid de titan, este imersata si incalzita rapid intro baie termostata preincalzita la 150-250<sup>0</sup>C pentru a reduce timpul de procesare si consumul energetic (pana la 40%) si pentru a elimina posibilitatea de formare a conglomeratelor de nanocristale prin eliminarea temperaturilor intermediare stationare, favorizand astfel, sub influenta presiunii si temperaturii, cuplarea in porii zeolitului a nanocristalelor de dioxid de titan ceea ce determina cresterea eficientei fotocatalitice a hibrizilor obtinuti. Procesul de racire este de asemenea rapid pentru a impiedeca formarea altor faze fizice si are loc prin imersarea fiolei de cuarț intrun vas cu apa rece.