



(11) **RO 127885 B1**

(51) **Int.Cl.**

B01J 20/18 (2006.01),
B01J 29/06 (2006.01),
B01J 35/02 (2006.01),
B01J 37/00 (2006.01),
B01J 37/04 (2006.01),
C01B 39/46 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00252**

(22) Data de depozit: **22/03/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/07/2016** BOPI nr. **7/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/10/2012 BOPI nr. **10/2012**

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

(72) Inventatori:
• **LĂZĂU CARMEN, STR. AEROPORT NR. 1,
BL. 9, SC. A, ET. 4, AP. 13, TIMIȘOARA, TM,
RO;**

• **BANDAS CORNELIA ELENA,
STR. TRANSILVANIA, BL. NR. 5, AP. 19,
TIMIȘOARA, TM, RO;**
• **SFÎRLOAGA PAULA,
STR. CRIZANTEMELOR NR. 62, AP. 4,
TIMIȘOARA, TM, RO;**
• **NOVACONI ȘTEFAN DĂNICĂ,
STR. DUNĂREA NR. 192, GHIRODA, TM,
RO;**
• **GROZESCU IOAN, STR. DUNĂREA
NR. 160, GHIRODA, TM, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**RO 125169 A0; KR 20030084177 A;
JP 2005287913 A**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A ZEOLIȚILOR NATURALI
FUNCȚIONALIZAȚI CU NANOCRISTALE DE TiO₂ NEDOPAT
SAU DOPAT PRIN METODA HIDROTERMALĂ RAPIDĂ**



1 Inventția se referă la un procedeu nou de obținere a materialelor hibride prin funcțio-
nalizarea zeoliților naturali cu dioxid de titan nedopat prin metoda hidrotermală rapidă.

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

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

15 Cele mai promițătoare structuri mezoporoase capabile să încorporeze în porii lor
materiale nanocristaline active fotocatalitic par a fi zeoliții, care, din punct de vedere chimic,
17 sunt aluminosilicați naturali hidratați și cristalini, care se obțin din roci vulcanice numite tufuri
vulcanice sau cinerite. Zăcămintul de zeoliți este cantonat în tufurile vulcanice acide în
19 mediul marin sau lacustru. Tuful vulcanic se prezintă sub forma unor depozite stratificate,
lenticulare sau acumulări masive, cu structură psamitică sau psamitic-psefitică și textură
21 compactă, compact-poroasă, au duritatea mică pe scara Mohs (în medie 3...8), sunt relativ
ușoare ($1500...2100 \text{ kg/m}^3$), porozitatea și permeabilitatea fiind mare, adsorbția de apă este
23 de până la 15%, nu sunt atacate de acizi, nu sunt rezistente la intemperii mari, iar rezistența
de rupere la compresiune este de $350...850 \text{ de N/cm}^2$.

25 Zeoliții au sarcină structurală negativă, care asigură o afinitate puternică pentru
cationii metalici, conferindu-le acestora proprietăți adsorbante. Atomii de titan încorporați în
27 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
29 este cel mai bun fotocatalizator identificat până acum. Acesta este unul dintre
nanomaterialele cele mai studiate și relativ ușor de obținut, cu vaste aplicații în domeniile
31 enumerate mai sus. S-au făcut mai multe încercări pentru a îmbunătăți fotoeficiența acestuia,
prin adăugarea adsorbantilor cum ar fi alumina, zeoliții, nămolurile și carbonul activ. Faptul
33 că este biologic inactiv, costul de obținere redus și toxicitatea inexistentă fac din dioxidul de
titan unul dintre cele mai importante materiale cu aplicații în fotocataliză. Calitatea de
35 excelent fotocatalizator sub acțiunea razelor UV a materialului semiconductor pur, sau sub
lumina vizibilă, în cazul dioxidului de titan nanocristalin dopat, având dimensiuni cuprinse
37 între 5...100 nm, se datorează în primul rând suprafeței specifice enorme a acestora (până
la circa $80 \text{ m}^2/\text{g}$ de substanță).

39 Pentru obținerea unui material care să prezinte o mai bună eficiență și funcționare
în decontaminarea și purificarea apelor reziduale, s-au cuplat calitatea de fotocatalizator a
41 dioxidului de titan cu cea de absorbant a zeoliților. S-au obținut zeoliți funcționalizați doar cu
dioxid de titan nedopat, hibridul obținut având dezavantajul că este activ doar la lumina UV.
43 Acest neajuns poate fi înlăturat prin doparea dioxidului de titan cu ioni metalici (Au, Ag, Pt,
Fe), nemetalici (N), obținându-se nanocristale active în lumina vizibilă.

45 Unul dintre procedeele actuale utilizate pentru cuplarea nanocristalelor de dioxid de
titan cu zeoliții este de natură fizico-chimică, clasic, ca, de exemplu, evaporarea/calcinarea
47 unei suspensii de amestec TiO_2 - zeoliți în apă sau soluții tensioactive, și tratarea hidroter-
mală a suspensiei respective.

RO 127885 B1

O metodă modernă de cuplare a celor două materiale, avantajoasă din punct de vedere al calității materialului hibrid obținut, este metoda hidrotermală, care prezintă avantajul că procesul se realizează în incinte închise ermetic, la temperaturi de ordinul a 200...250°C și presiuni de ordinul zecilor de bari, presiunea și temperatura ridicată facilitând intrarea nanocristalelor de TiO_2 în porii și microcanalele structurii mezoporoasă a zeolitului. Avantajul evident al acestei asocieri este că se obțin structuri macroscopice care au comportamentul fotocatalitic al structurilor sub-microscopice al nanocristalelor de dioxid de titan, din punct de vedere al eficienței fotocatalitice hibridul fiind net superior, datorită efectului sinergic al zeolitului. Metoda hidrotermală clasică implică o incintă închisă ermetic, în care se introduce amestecul zeolit-nanocristale-soluție, și care se încălzește într-un cuptor clasic cu încălzire rezistivă, se menține câteva ore la temperatura și presiunea prestabilite, și apoi se răcește în aer.

Este cunoscut, din brevetul **RO 125169 A0**, un procedeu de obținere a unui material hibrid zeolit nanocristale de TiO_2 , cu aplicații în decontaminarea apei, și constă în încălzirea unei soluții hidrotermale, ce conține un amestec de zeolit și nanocristale de dioxid de titan nedopate sau dopate, într-un câmp de microunde la o temperatură de 25...250°C, timp de 20...30 min, din care rezultă un material hibrid funcționalizat, care se spală cu apă distilată, se filtrează și se usucă la temperatura de 60°C.

De asemenea, se cunoaște, din brevetul **KR 20030084177 A**, o metodă de preparare prin iradiere cu microunde sau reacție hidrotermală a unui fotocatalizator pe bază de zeolit imobilizat cu nanoparticule de dioxid de titan, prin sinteză hidrotermală.

Se cunoaște, din brevetul **JP 2005287913 A**, un procedeu de obținere a unui material hibrid, prin amestecarea unui absorbant anorganic, compus din zeolit natural de tip clinoptilolit și un agent care se descompune sub acțiunea luminii, preferabil oxid de titan tip anatas.

Metoda hidrotermală clasică, având încălzire rezistivă, prezintă o serie de dezavantaje majore:

- este dificilă procesarea unor cantități mici de substanță, din cauza necesității tehnologice de a asigura un anumit volum de lichid în incinta de lucru, ceea ce presupune un consum inutil de precursori, în special în activitatea de cercetare, când se elaborează tehnologii optime de obținere a unui anumit produs, și sunt necesare multe experimente de laborator preliminarii, într-un timp cât mai scurt și cu consumuri minime;

- durata procesului este foarte mare, din cauza inerției termice a ansamblului cuptor-incintă de creștere;

- deoarece cuplarea eficace a nanocristalelor de dioxid de titan cu structura mezoporoasă a zeolitului are loc la temperatură și presiune bine definite ale soluției, și având în vedere viteza mică de creștere a temperaturii în incintă, apar fenomene tranzitorii nedorite, între care cel mai dăunător este conglomerarea particulelor de dioxid de titan, ceea ce conduce la scăderea suprafeței active a materialului nanocristalin.

Problema tehnică este aceea că se urmărește creșterea suprafeței active a materialului nanocristalin, eliminarea fenomenelor tranzitorii de conglomerare a particulelor de dioxid de titan în timpul procesului de sinteză, datorate vitezei mici de creștere a temperaturii în incinta de reacție.

Invenția se referă la un procedeu nou de obținere a materialelor hibride prin funcționalizarea zeoliților naturali cu dioxid de titan nedopat prin metoda hidrotermală rapidă, care elimină dezavantajele de mai sus.

Procedeu de obținere a zeoliților naturali funcționalizați cu nanocristale de TiO_2 nedopat prin metoda hidrotermală rapidă, conform invenției, rezolvă problema tehnică prin aceea că, pentru atingerea rapidă a parametrilor fizici de presiune și temperatură necesari, se utilizează un procedeu de încălzire rapidă, care constă în imersarea unei incinte de

RO 127885 B1

1 procesare din cuarț, ce conține în soluție apoasă zeolitul și nanocristalele de dioxid de titan
într-o baie termostată preîncălzită la 150...250°C, în funcție de parametrii proiectați ai
3 procesului. Lichidul din baia termostată poate fi ulei siliconic rezistent la temperatură și
oxidare. Datorită contactului direct dintre lichidul din baia termostată și peretele incintei din
5 cuarț, transferul de căldură către soluție este foarte rapid, temperatura de lucru în interiorul
acesteia atingându-se după 1...2 min de la imersare. Se menține autoclava în baie circa
7 10...20 min, în funcție de dimensiunea nanocristalelor de dioxid de titan, timp suficient ca să
aibă loc funcționalizarea zeolitului. Odată terminat procesul de funcționalizare, autoclava se
9 scoate din baie și se imersează în apă rece, pentru o răcire rapidă a soluției. Baia, rămânând
fierbinte, este gata să primească o nouă autoclavă, cu o nouă șarjă, sau se pot procesa mai
11 multe autoclave odată, în funcție de mărimea băii termostate.

Avantajele metodei hidrotermale rapide de funcționalizare a zeoliților naturali cu
13 dioxid de titan nedopat constau în:

- procesul de funcționalizare a zeolitului cu dioxid de titan se desfășoară rapid, timpul
15 necesar procesului este sub 30 min, în funcție de parametrii fizici stabiliți;

- se pot efectua un număr mare de procesări într-o singură zi;

17 - încălzirea/răcirea se realizează foarte rapid față de metodele clasice, iar procesele
tranzitorii sunt eliminate;

19 - procesul poate fi urmărit vizual *in situ*, lucru imposibil în procedeele hidrotermale
clasice;

21 - consumul de energie este considerabil redus, datorită timpului de sinteză foarte mic.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției.

23 Conform invenției, pentru funcționalizarea zeoliților naturali cu dioxid de titan prin
metoda hidrotermală rapidă, se procedează astfel:

25 Într-un pahar Berzelius se adaugă o anumită cantitate (în funcție de raportul masic
stabilizat) de zeolit sodic și dioxid de titan nedopat, ultrasonat în prealabil, pentru o dispersare
27 cât mai bună a materialului, în 50 ml de apă distilată, sub agitare continuă, pe agitatorul
magnetic, timp de 4 h. După amestecare, materialele sunt introduse în autoclava de cuarț
29 care, la rândul ei, este introdusă în cămașa metalică de rezistență mecanică. Înainte de intro-
ducerea autoclavei de cuarț în baia termostată, uleiul siliconic este încălzit la o temperatură
31 de lucru prestabilită, în funcție de natura experimentului proiectat. Parametrii de lucru,
respectiv, temperatura și timpul, pot fi variați între 150°C...200°C, respectiv, 15...30 min.
33 După tratarea hidrotermală, probele sunt spălate, filtrate și uscate în etuvă la o temperatură
de 60°C, timp de 6 h, și ambalate.

Procedeu de obținere a zeoliților naturali funcționalizați cu nanocristale de dioxid de titan dopat sau nedopat prin metoda hidrotermală, caracterizat prin aceea că se amestecă	3
zeolitul sodic cu dioxid de titan dopat sau nedopat, ultrasonat în prealabil cu 50 ml apă distilată,	5
sub agitare continuă, timp de 4 h, după care amestecul este introdus într-o incintă de cuarț etanșă, care, la rândul ei, este introdusă într-o baie de încălzire termostată, ce conține ulei	7
siliconic încălzit la o temperatură cuprinsă în intervalul 150...250°C și o presiune de	9
80...100 atm, temperatura de lucru în incintă atingându-se după 1...2 min și menținându-se	9
pentru un timp de sinteză de 15...30 min, după care hibridul obținut este spălat, filtrat și uscat	11
la o temperatură de 60°C, timp de 6 h.	11

