



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00916**

(22) Data de depozit: **28/11/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/06/2019** BOPI nr. **6/2019**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2018 BOPI nr. **5/2018**

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

(72) Inventatori:
• **GĂREA SORINA ALEXANDRA,
STR. PRAȘILEI NR. 8, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **VOICU ANDA IONELIA, STR. BORȘA
NR. 54, BL. 5F, SC. 1, AP. 17, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **GHEBAUR ADI, STR. PONTONIERILOR
NR. 51, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **IOVU HORIA, STR.MARIA TĂNASE NR.3,
BL. 13, SC.B, ET.4, AP.49, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **SÂRBU ANDREI, STR.VALEA OLTULUI
NR.16, BL.A 28, SC.C, ET.2, AP.37,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **NISTOR CRISTINA LAVINIA,
ȘOS. ALEXANDRIA NR. 16, BL. L4, ET. 1,
AP. 41, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **VASILE EUGENIU, STR.NADA FLORILOR
NR.2, BL.2, SC.2, ET.7, AP.74, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PĂDURARU CATRINEL FLORENTINA,
STR. AUROREI NR. 1, BL. B1, AP. 27,
PIATRA NEAMȚ, NT, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 5834391 (A); CN 102198944 B

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A ARGILELOR POROASE
HETEROSTRUCTURATE, UTILIZÂND HALOISITUL**



1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui nou tip de argilă poroasă hetero-
2 structurată, utilizând un nou tip de precursor din clasa argilelor cationice de tip halosit (HNT),
3 argilă cu o morfologie tubulară și o structură chimică similară cu cele ale caolinului
4 ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH}) \cdot 4n \text{H}_2\text{O}$).

5 Obținerea argilelor poroase heterostructurate (PCHs) este un subiect atractiv datorită
6 proprietăților superioare ce combină structurile microporoase cu cele mezoporoase.

7 Este cunoscut, din cererea de brevet **US 5834391 (A)**, un procedeu de sinteză a
8 argilelor poroase heterostructurate (PCHs) printr-o reacție *in situ*, în interiorul galeriei argilei,
9 utilizând un oxid anorganic, un surfactant din clasa sărurilor cuaternare de alchilamoniu, și
10 un co-surfactant din clasa aminelor. Îndepărtarea fracției organice s-a realizat printr-un trata-
11 ment de calcinare. Procedeu de obținere a PCHs are la bază trei etape principale, și anume:

12 1. Organofilizarea silicatului stratificat inițial cu un compus din clasa surfactanților,
13 printr-o reacție de schimb ionic. Rolul acestei etape presupune mărirea distanței interplanare
14 a silicaților stratificați, utilizați ca și precursori pentru obținerea PCH-ului.

15 2. Generarea de nanosilice între straturile silicatului modificat în prezența unui co-
16 surfactant (amină).

17 3. Realizarea unui tratament termic de calcinare, sau a unei extracții în vederea
18 îndepărtării fracțiilor organice.

19 De asemenea, este cunoscut, din brevetul **CN 102198944 (B)**, faptul că la sinteza
20 argilelor poroase heterostructurate (PCHs) sunt utilizați numeroși precursori naturali sau
21 sintetici, cu diferite compoziții și încărcări ale straturilor (anionice sau cationice), precum
22 montmorillonitul, beidelitele, vermiculitul, laponitele, saponitele și magadiitele.

23 Sinteza și proprietățile acestor argile sunt influențate considerabil de o serie de factori
24 precum:

25 - raportul dintre reactanți (argila inițială organofilizată:co-surfactant:precursor de
26 silice);

27 - tipul co-surfactantului;

28 - prezența heteroatomilor (Zr, Al, Ti) în structura PCH;

29 - metoda de îndepărtare a fracțiilor organice (tratament termic (calinare) sau metoda
30 extracției).

31 Datorită proprietăților excelente (suprafață specifică mare, porozitate reglabilă din
32 sinteză, caracter heterogen al porilor în domeniul micro-mezo, capacitate mare de adsorbție
33 a compușilor organici volatili (VOCs) și capacitate mare de schimb cationic), PCHs prezintă
34 un interes deosebit în numeroase aplicații precum catalizatori heterogeni, agenți adsorbanți,
35 senzori pentru înlăturarea H_2S , adsorbanți pentru înlăturarea metalelor grele din apele rezidu-
36 duale, și gazde pentru încapsularea de medicamente [**US 5726113, S. A. Gârea, A. I. Mihai,**
37 **A. Ghebur, C. Nistor, A. Sârbu, "Porous clay heterostructures: A new inorganic host**
38 **for 5-fluorouracil encapsulation", International Journal of Pharmaceutics, 491 (1-2),**
39 **299309, 2015]**.

40 Până în prezent, HNT-ul a fost implicat în obținerea mai multor tipuri de materiale
41 poroase organice sau anorganice, caracterizate de proprietăți texturale și fizico-chimice
42 superioare alumino-silicatului inițial, precum [**H. Liu, P. Chu, H. Li, H. Zhang, J. Li, "Novel**
43 **three-dimensional halloysite nanotubes/silica composite aerogels with enhanced**
44 **mechanical strength and low thermal conductivity prepared at ambient pressure",**
45 **Journal of Sol-Gel Science and Technology, DOI 10.1007/s 10971-016-4154-5; Z. Shu,**
46 **Y. Chen, J. Zhou, T. Li, Dongxue Yu, Y. Wang, "Nanoporous-walled silica and alumina**
47 **nanotubes derived from halloysite: controllable preparation and their dye", Applied**

Clay Science, 2015, 112-113, 17-24; A. Xie, J. Dai, X. Chen, T. Zou, J. He, Z. Chang, C. Li and Y. Yan, “Hollow imprinted polymer nanorods with a tunable shell using halloysite nanotubes as a sacrificial template for selective recognition and separation of chloramphenicol”, RCS Advances, 2016, 6, 51014]:	1 3
- structuri poroase 3D ce constau într-o fază continuă (silice aerogel) și o fază discontinuă (haloisit), formând o rețea interpenetrată. Această rețea interpenetrată este caracterizată de o porozitate superioară, suprafață specifică ridicată, densitate scăzută și o rezistență la compresiune mare;	5 7
- nanotuburi anorganice obținute prin tratarea selectivă a haloisitului. Într-o primă etapă, argila este activată prin tratament termic, urmând ca, în a doua etapă, haloisitul să fie tratat selectiv cu acizi puternici sau baze, pentru a sintetiza nanotuburi de silice sau alumina ce pot fi utilizate ca adsorbant;	9 11
- nanotije impregnate molecular, unde haloisitul are rol de șablon. Astfel, pe suprafața argilei se formează un strat polimeric compus din molecule șablon, monomer funcțional și un monomer cu rol de agent de reticulare. Excesul de molecule șablon este îndepărtat prin extracție, iar argila șablon este îndepărtată prin tratarea amestecului cu acizi.	13 15
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unei argile poroase heterostructurate, care să combine morfologia tubulară a haloisitului cu proprietățile texturale superioare ale silicei mezoporoase.	17 19
Procedeul de obținere a PCH utilizând HNT, conform invenției, cuprinde următoarele etape:	21
1. tratarea haloisitului (HNT) cu un surfactant din clasa sărurilor cuaternare de alchil amoniu (bromura de hexadecil-trimetil amoniu (HDTMA-Br));	23
2. dispersarea HNT modificat (HNT-HDTMA) în dodecilamina (DDA) (co-surfactant), și agitarea magnetică a amestecului de reacție;	25
3. adăugarea treptată a precursorului de silice (tetraetilortosilicatul (TEOS)), și menținerea amestecului de reacție la temperatura camerei, sub agitare, timp de aproximativ 5 h;	27
4. separarea produsului rezultat, prin centrifugare;	
5. uscarea argilei la temperatura camerei, timp 48 h;	29
6. îndepărtarea fracției organice prin extracție în metanol, timp de 10 h;	
7. uscarea produsului obținut, la 60°C;	31
8. mojararea argilei obținute, utilizând o moară planetară cu bile.	
Raportul molar de HNT-HDTMA:DDA:TEOS, utilizat la sinteza argilei poroase heterostructurate, este de 1:10:60. PCHs au fost abbreviate după cum urmează: precursorul de PCH (proba nerefluxată) a fost abbreviat PCH-HNT-N și PCH-HNT-R (proba refluxată).	33 35
Avantajele utilizării metodei conform invenției constau în faptul că:	
- HNT este o materie primă naturală, cu o morfologie aparte (tubulară), ușor accesibilă și avantajoasă economic;	37
- metodologia de obținere a PCH este simplă;	39
- produsul obținut prin această metodă prezintă proprietăți texturale superioare, și capacitate mare de adsorbție;	41
- argila obținută poate fi un potențial sistem de transport al substanțelor medicamentoase.	43
Prezentăm în continuare un exemplu de realizare a invenției, cu referire la fig. 1...6, ce reprezintă:	45
- fig. 1, spectrele FTIR ale: 1-HDTMA-Br, 2-HNT și 3-HNT-HDTMA;	
- fig. 2, spectrele FTIR ale: 1-PCH-HNT-N și 2-PCH-HNT-R;	47
- fig. 3, curbele termogravimetrice ale: 1-PCH-HNT-N și 2-PCH-HNT-R;	

RO 132550 B1

1 - fig. 4, izotermele de adsorbție-desorbție de N₂ corespunzătoare probelor: 1-HNT și 2-PCH-HNT-R;

3 - fig. 5, difractogramele de raze X ale: 1-HNT-HDTMA, 2-PCH-HNT-N și 3-PCH-HNT-R;

5 - fig. 6, imaginile SEM ale argilei naturale inițiale (HNT) și PCH-HNT înainte și după refluxare.

Exemplu

7 Obținerea argilei poroase heterostructurate pe bază de HNT (PCH-HNT-R) implică două etape principale, și anume: tratarea inițială a silicatului natural (HNT) cu surfactantul HDTMA-Br, urmată de generarea nanosilicei.

9 Modificarea HNT cu HDTMA-Br se realizează în modul următor: într-un balon cu fund rotund se introduc 450 ml apă demineralizată, în care se dispersează argila naturală (HNT) și o cantitate exactă de surfactant HDTMA-Br. Amestecul rezultat se lasă sub agitare mecanică 5 h, la temperatura camerei. Suspensia rezultată se răcește și se centrifughează (10 min, 6000 rot/min). HNT modificat se usucă la temperatura camerei, și se mojarază utilizând o moară planetară cu bile. Argila modificată cu surfactantul HDTMA-Br a fost abreviată HNT-HDTMA. Organofilizarea HNT cu HDTMA-Br a fost confirmată prin Spectroscopia FTIR, prin apariția unor noi peak-uri la 2923 cm⁻¹, respectiv, 2848 cm⁻¹, atribuite vibrațiilor de întindere ale legăturilor C-H din structura agentului modificador (HDTMA-Br) (fig. 1).

19 Obținerea argilei poroase heterostructurate, conform invenției, cuprinde următoarele etape de lucru: într-un balon cu fund rotund se introduce HNT-HDTMA peste care se adaugă, sub agitare magnetică, amina (dodecilamina). Precursorul de silice, tetraetil ortosilicatul (TEOS), se adaugă treptat, sub agitare, amestecul de reacție fiind menținut la temperatura camerei timp de aproximativ 17 h. Produsul rezultat se separă prin centrifugare, și se usucă la temperatura camerei. Raportul molar de HNT-HDTMA:DDA:TEOS utilizat la sinteza argilei poroase heterostructurate este de 1:10:60. Îndepărtarea fracției organice s-a realizat prin extracție în metanol timp de 10 h, și a fost confirmată prin Spectroscopia FTIR (fig. 2), prin dispariția peak-urilor (2921 și 2851 cm⁻¹) atribuite vibrațiilor de întindere ale legăturilor metilen existente în structura compușilor organici implicați în sinteză.

29 De asemenea, îndepărtarea eficientă a fracției organice în urma procesului de extracție este confirmată și prin analiza termogravimetrică ce semnalează o termostabilitate ridicată a argilei sintetizate (PCH-HNT-R) (fig. 3).

33 Argila sintetizată, în condițiile menționate, prezintă proprietăți texturale superioare argilei naturale utilizate (HNT). Astfel, argila poroasă heterostructurată (PCH-HNT-R) prezintă o suprafață specifică (S_{BET}) de 748 m²/g, și un volum total al porilor (V_t) de 0,5 cm³/g (fig. 4) față de precursorul de silice (HNT) care prezintă o suprafață specifică (S_{BET}) de 31,25 m²/g, și un volum total al porilor (V_t) de 0,14 cm³/g (fig. 4).

37 Argila poroasă obținută este caracterizată de o structură preponderent intercalată, confirmată de difractogramele de raze X, înainte și după refluxarea în metanol (fig. 5).

39 Imaginile SEM confirmă morfologia combinată a argilei sintetizate, identificându-se aspectul tubular al HNT, cât și prezența silicei mezoporoase sintetizate în prezența silicatului natural (fig. 6).

41

RO 132550 B1

Revendicări

	1
1. Procedeu de obținere a unei argile poroase heterostructurate, pe bază de haloisit, caracterizat prin aceea că implică următoarele etape:	3
- (1) tratarea haloisitului cu un surfactant din clasa sărurilor cuaternare de alchil amoniu (bromura de hexadecil-trimetil amoniu);	5
- (2) dispersarea haloisitului modificat în dodecilamină sub formă de co-surfactant, și agitarea magnetică a amestecului de reacție;	7
- (3) adăugarea treptată a precursorului de silice sub formă de tetraetilortosilicat, și menținerea amestecului de reacție la temperatura camerei, sub agitare, timp de aproximativ 5 h;	9
- (4) separarea produsului rezultat prin centrifugare;	11
- (5) uscarea argilei la temperatura camerei, timp 48 h;	13
- (6) îndepărtarea fracției organice prin extracție în metanol, timp de 10 h;	15
- (7) uscarea produsului obținut la 60°C;	15
- (8) mojararea argilei obținute, utilizând o moară planetară cu bile, raportul molar de haloisit modificat:dodecilamină:tetraetilortosilicat utilizat la sinteza argilei poroase heterostructurate fiind de 1:10:60.	17
2. Procedeu de obținere a unei argile poroase heterostructurate, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că argila obținută are o structură preponderent intercalată, cu o morfologie specifică haloisitului, dar și silicei mezoporoase.	19
3. Procedeu de obținere a unei argile poroase heterostructurate, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că argila obținută are proprietăți texturale superioare (suprafață specifică de 748 m ² /g și un volum total al porilor (V _t) de 0,5 cm ³ /g) precursorului silicatic utilizat (suprafață specifică de 31,25 m ² /g și un volum total al porilor (V _t) de 0,14 cm ³ /g).	21
	23
	25

(51) Int.Cl.

B01J 21/16 (2006.01);

B01J 29/04 (2006.01)

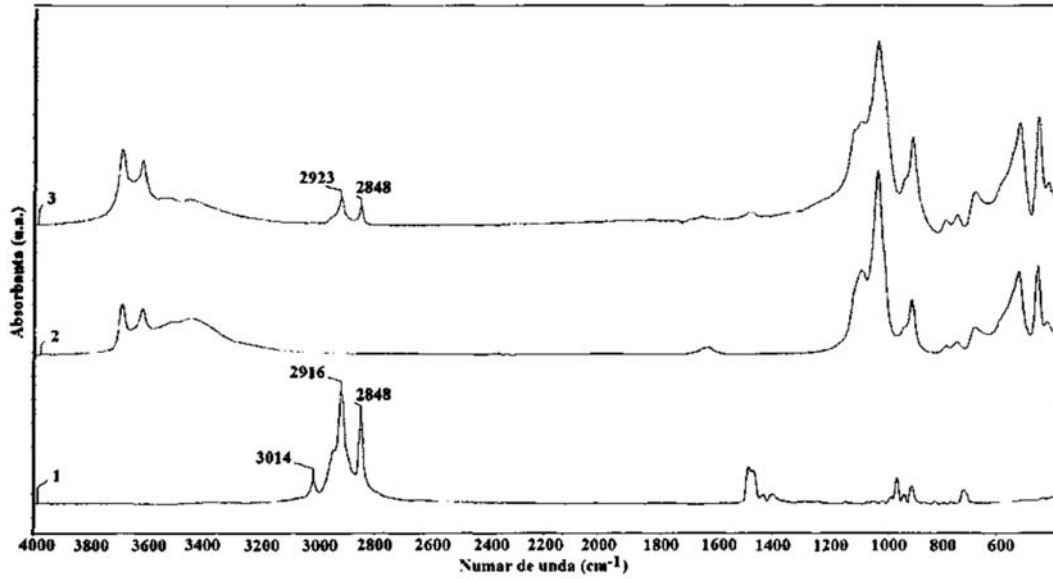


Fig. 1

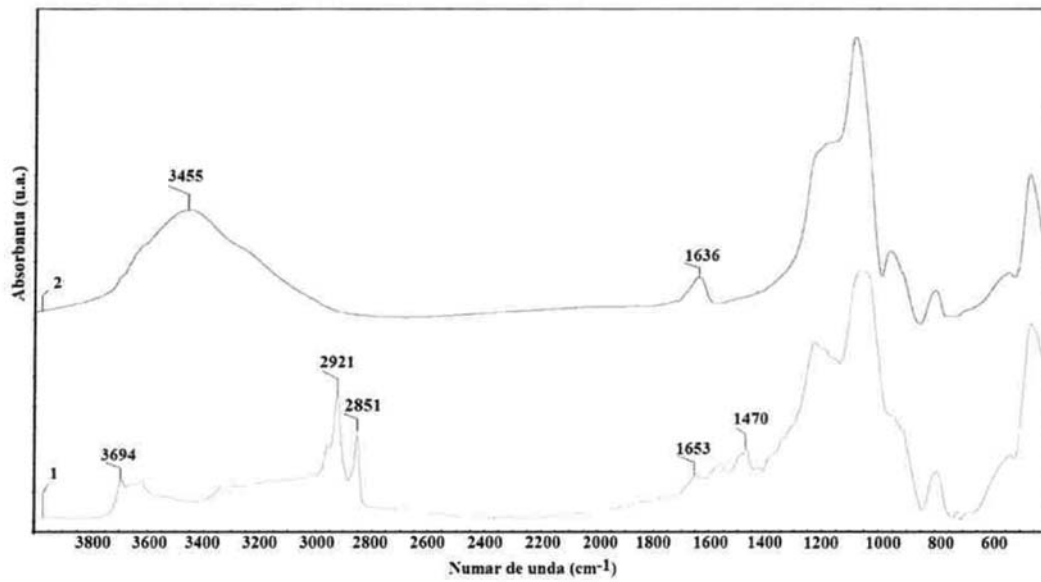


Fig. 2

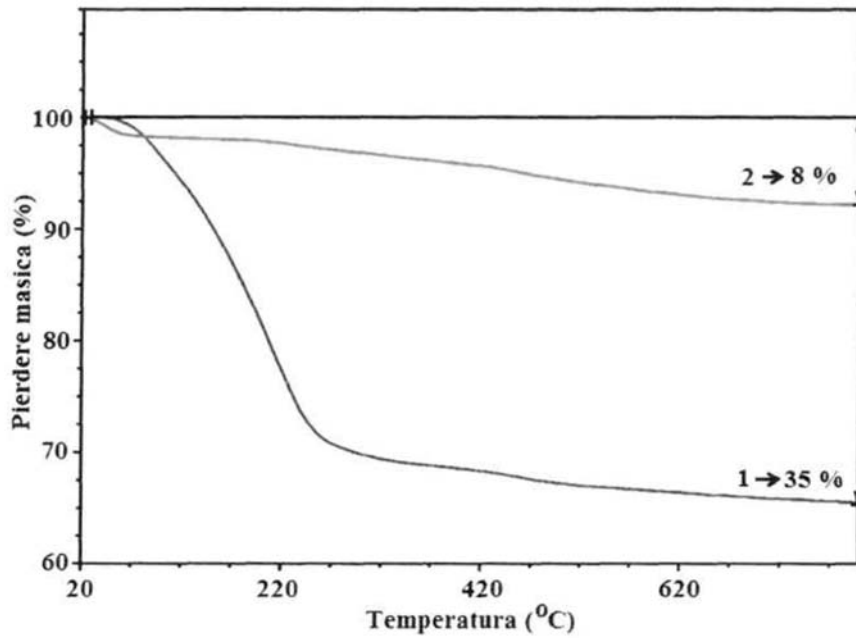


Fig. 3

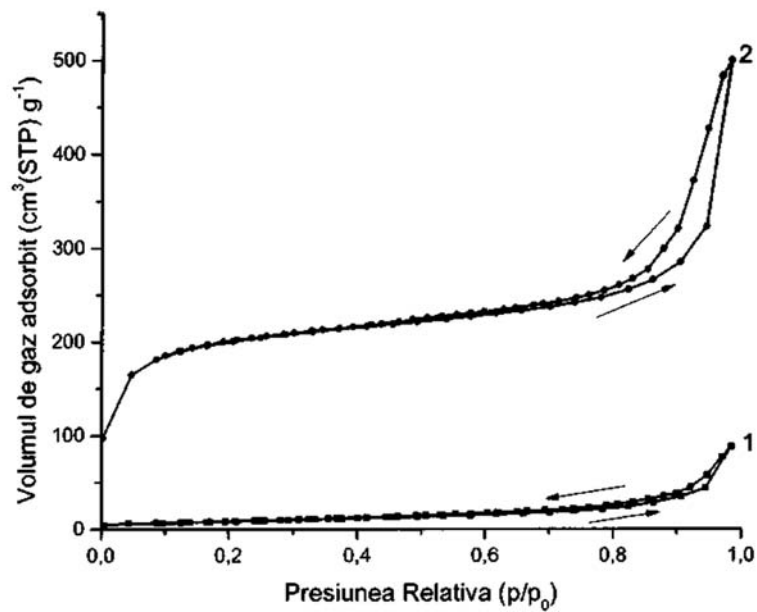


Fig. 4

(51) Int.Cl.

B01J 21/16 (2006.01);

B01J 29/04 (2006.01)

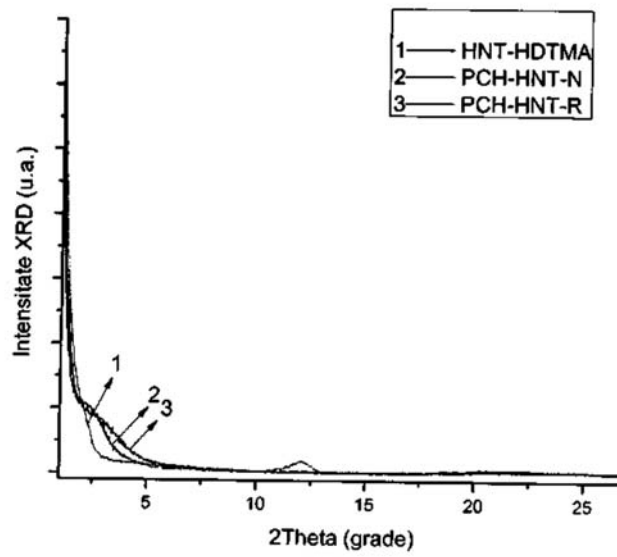


Fig. 5

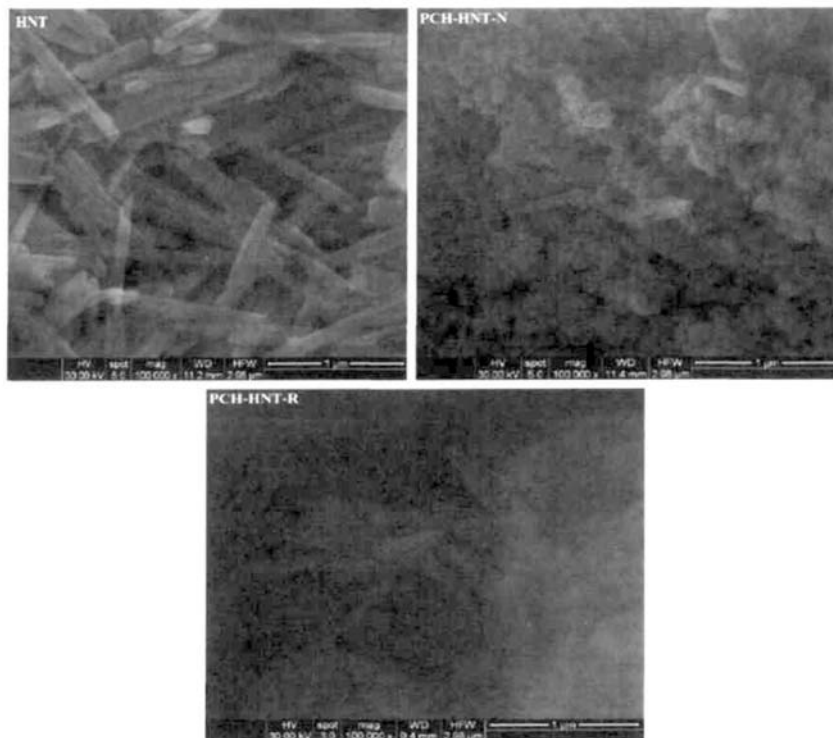


Fig. 6



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 234/2019