



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00917**

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

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

(71) Solicitant:
• **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 ANA IONELIA, STR. BORȘA
NR. 54, BL. 5F, SC. 1, AP. 17, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PANDELE MĂDĂLINA ANDREEA,
BD. CONSTRUCTORILOR NR. 26, BL. 18,
SC. A, AP. 13, SECTOR 6, 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**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR ARGILE POROASE
HETEROSTRUCTURATE UTILIZÂND POLIETERAMINE
HIDROFILE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor argile poroase heterostructurate. Procedeuul conform invenției constă în organofilizarea silicatlului stratificat montmorillonit (MMT) cu bromură de hexadecil-trimetilamoniu, tratarea MMT organofilizat cu tetraetilortosilicat în prezență de co-surfactant polieteramine hidrofiele, separarea produsului rezultat prin centrifugare, uscarea la temperatura camerei, îndepărtarea fracției organice

prin tratament termic la temperatura de 650°C, cu o viteză de încălzire de 1°C/min, și mojararea argilei rezultate, ce are o structură exfoliată cu o suprafață specifică de 725...1100 mp/g și un volum total al porilor de 1,65...1,67 cm³/g.

Revendicări: 3
Figuri: 4





Descrierea invenției

Invenția constă într-un procedeu de obținere al unor argile poroase heterostructurate (PCHs), utilizând în calitate de co-surfactanți polieteramine hidrofili cu diferite valori ale balanței hidrofil-hidrofobe (HLB=17-18.6) și diferite mase moleculare.

Argilele poroase heterostructurate (PCHs) sunt materiale cu proprietăți atractive ce combină structurile micro și mezoporoase. În literatura de specialitate sunt cunoscute mai multe metode de sinteză a PCH-ului, condițiile de reacție și natura materiei prime influențând semnificativ proprietățile finale ale materialului obținut. Metodă în situ, introdusă în anul 1995 de Galarnau și colaboratorii săi, reprezintă cea mai utilizată metoda de sinteză a argilelor poroase heterostructurate [US 5726113]. Această metodă implică mai multe etape și anume: I) intercalarea agentului tensioactiv (surfactant cationic) în silicatul stratificat inițial (montmorilonit (MMT)) printr-o reacție de schimb cationic, II) intercalarea co-surfactantului în silicatul organofilizat în vederea formării unei structuri micelare, III) tratarea silicatului stratificat organofilizat cu un precursor de silice, tetraetilortosilicat (TEOS) și IV) îndepărtarea fracției organice prin calcinare sau extracție cu solvent.

În prezent, cei mai utilizați co-surfactanți includ amine clasice precum dodecilamina, decilamina, octamina, octadecilamina și hexadecilamina [F. Kooli, Y. Liu, K. Hbaieb, R. Al-Faze, Characterization and catalytic properties of porous clay heterostructures from zirconium intercalated clay and its pillared derivatives, *Microporous and Mesoporous Materials* 226 (2016) 482-492, C. D. Nunes, J. Pires, A. P. Carvalho, M. J. Calhorda, P. Ferreira, Synthesis and characterisation of organo-silica hydrophobic clay heterostructures for volatile organic compounds removal *Microporous and Mesoporous Materials* 111 (2008) 612-619]. Recent, două tipuri de polieteramine preponderent hidrofobe (surfonamina B100 și surfonamina B200), caracterizate de valori ale HLB < 3 (surfonamina B100: HLB < 1 și surfonamina B200: HLB = 2.8) au fost implicate în sinteza PCHs. [S.A. Gârea, A.I. Mihai, E. Vasile, C. Nistor, A. Sârbu, R. Mitran, Synthesis of new porous clay heterostructures: The influence of cosurfactant type. / *Materials Chemistry and Physics* 179 (2016) 17-26].

Este cunoscut faptul că proprietățile texturale ale argilelor poroase heterostructurate (PCHs) sunt influențate în principal de tipul surfactantului și co-surfactantului, raportul dintre reactanți, metoda de îndepărtare a fracțiilor organice (calinare sau extracție) și temperatura de calcinare.

Conform invenției, proprietățile texturale (suprafața specifică, volumul total al porilor) ale PCHs sunt influențate semnificativ de masă moleculară și valoarea HLB a polieteraminei implicată în sinteză în calitate de co-surfactant.

Problemă tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în realizarea unui procedeu de obținere a unor argile poroase heterostructurate utilizând noi tipuri de co-surfactanți din clasa polieteraminelor hidrofili. Utilizarea acestor tipuri de co-surfactanți (polieteramine hidrofili) înlătură dezavantajul principal al aminelor clasice și anume toxicitatea superioară comparativ cu polieteraminele. De asemenea, utilizarea polieteraminelor hidrofili (L100, L200, L300) conduce la obținerea unor argile poroase heterostructurate caracterizate de o structură exfoliată și proprietăți texturale superioare față de PCHs obținute utilizând amine clasice și polieteramine preponderent hidrofobe.



Literatura de specialitate nu indică referințe bibliografice cu privire la utilizarea polieteramine hidrofili, cu diferite valori ale masei moleculare și balanței hidrofil-hidrofobe (HLB) în sinteza PCHs.

Conform invenției, procedeul de obținere a PCHs utilizând noi tipuri de co-surfactanți, polieteramine hidrofili: surfonamina L100, L200, L300 consta în următoarele etape experimentale: (a) organofilizarea montmorilonitului (MMT) cu un surfactant din clasa sărurilor cuaternare de alchil amoniu (bromura de hexadecil-trimetil amoniu (HDTMA-Br), (b) generarea de nanosilice între straturile MMT-ului organofilizat, etapă ce constă în tratarea MMT-ului organofilizat cu un precursor de silice, TEOS în prezența unui nou tip de co-surfactant și anume surfonamina L100, surfonamina L200, surfonamina L300, (c) separarea produsului rezultat prin centrifugare, (d) uscarea argilei la temperatura camerei, (e) îndepărtarea fracției organice prin tratament termic la o temperatură 650 °C, timp de 6 ore, (f) mojararea argilei obținute utilizând o moară planetară cu bile. Raportul molar de MMT-HDTMA: (L100, L200, L300): TEOS utilizat la sinteza argilei poroase heterostructurate este de 1:20:120. Argilele poroase heterostructurate rezultate au fost abreviate după cum urmează: precursorii de PCH (probe necalcinate): PCH-MMT-L100-N, 2-PCH-MMT-L200-N, 1-PCH-MMT-L300-N; PCHs (probe calcinate): PCH-MMT-L100-C, 2-PCH-MMT-L200-C, 1-PCH-MMT-L300-C.

Prezența invenției își propune realizarea unui procedeu de obținere a unor argile poroase heterostructurate care să asigure următoarele avantaje:

1. utilizarea unor co-surfactanți din clasa polieteraminelor hidrofili, caracterizate printr-o procesabilitate ridicată și toxicitate inferioară aminelor clasice implicate în sinteză
2. obținerea unor PCHs caracterizate de proprietăți texturale superioare (suprafața specifică (S_{BET}), volum total al porilor (V_t))
3. proprietățile texturale ale PCHs pot fi reglate/controlate, prin selectarea HLB-ului polieteraminelor

Prezentăm în continuare trei exemple de realizare a invenției, cu referire la Figurile 1-5, în care:

Fig.1. Spectrele FTIR ale: 1-PCH-MMT-L100-N, 2-PCH-MMT-L200-N, 1-PCH-MMT-L300-N

Fig.2. Spectrele FTIR ale: 1-PCH-MMT-L100-C, 2-PCH-MMT-L200-C, 3-PCH-MMT-L300-C

Fig.3. Difractogramele de raze X ale: 1- PCH-MMT- L300-C, 2- PCH-MMT- L100-C, 3- PCH-MMT- L200-C

Fig.4. Izotermele de adsorbție-desorbție de N_2 ale argilelor poroase heterostructurate sintetizate

Fig.5. Imaginile TEM ale argilelor poroase heterostructurate sintetizate utilizând polieteramine L100, L200 și L300



Exemplul 1

Invenția constă în obținerea unui nou tip de argila poroasă heterostructurată utilizând ca și co-surfactant polieteramina hidrofilă surfonamina L100 (cu un raport de 19/3 între unitățile de etilenoxid (EO) și propilenoxid (PO), masă moleculară de 1000 g/mol și o valoare a HLB-ului de 17.0), procedeu ce implică mai multe etape experimentale: în prima etapă se efectuează organofilizarea silicatulului stratificat (MMT), cu un compus din clasa surfactanților, bromura de hexadecil-trimetil-amoniu (HDTMA-Br) ce are rolul de a crește distanța interplanară a silicaților stratificați utilizați ca precursori pentru obținerea PCH-ului. În următoarea etapă are loc generarea de nanosilice între straturile MMT-ului organofilizat, etapă ce constă în tratarea MMT-ului organofilizat cu un precursor de silice, TEOS în prezența unui nou tip de co-surfactant și anume surfonamina L100. Raportul molar dintre reactanți este de 1:20:120 (MMT-HDTMA:L100:TEOS). În etapa finală se realizează un tratament termic în vederea îndepărtării fazei organice la 650 °C cu o viteză de încălzire de 1°C/min. Spectrul FTIR al probei calcinate (PCH-MMT-L100-C) confirmă îndepărtarea fracției organice după tratamentul termic (Fig.1).

Introducerea acestui co-surfactant (surfonamina L100) în sinteza PCH determină formarea unei structuri preponderent exfoliată, confirmată de analizele XRD și TEM (Fig.2 și Fig. 4). De asemenea utilizarea surfonaminei L100 în sinteza PCH a condus la o creștere remarcabilă a proprietăților texturale ale materialelor rezultate, obținându-se o suprafață specifică $S_{BET} = 1101.47 \text{ (m}^2/\text{g)}$ și un volum total al porilor de $V_t = 1.67 \text{ (cm}^3/\text{g)}$ în comparație cu utilizarea surfonaminelor preponderent hidrofobe (surfonaminele B100 și B200) unde s-au obținut următoarele proprietăți texturale PCH-B100 ($S_{BET} = 420 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_t = 1.01 \text{ cm}^3/\text{g}$) și PCH-B200 ($S_{BET} = 512 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_t = 0.59 \text{ cm}^3/\text{g}$)-Fig. 3 [S.A. Gârea, A.I. Mihai, E. Vasile, C. Nistor, A. Sârbu, R. Mitran, Synthesis of new porous clay heterostructures: The influence of cosurfactant type/ Materials Chemistry and Physics 179 (2016) 17-26]

Exemplul 2

Procedeu conform invenției constă în obținerea unui nou tip de PCH utilizând un nou tip de co-surfactant din clasa polieteraminelor-surfonamina L200 (cu un raport de 41/4 între unitățile de etilenoxid (EO) și propilenoxid (PO), masă moleculară de 2000 g/mol și o valoare a HLB-ului de 18.6). Procedeu de obținere al acestui material implică mai multe etape experimentale: (a) organofilizarea MMT-ului, cu HDTMA-Br, (b) tratarea MMT-ului organofilizat cu un precursor de silice, TEOS în prezența unui nou tip de co-surfactant și anume surfonamina L200 și (c) tratament termic în vederea îndepărtării fazei organice la 650 °C cu o viteză de încălzire de 1°C/min. Raportul molar dintre reactanți utilizați a fost de 1:20:120 (MMT-HDTMA:L200:TEOS).

Introducerea acestui co-surfactant (surfonamina L200) determină formarea unei structuri exfoliate (Fig. 2, Fig. 4) și conduce la o creștere remarcabilă a proprietăților texturale ale PCH, obținându-se o suprafață specifică $S_{BET} = 1067.93 \text{ (m}^2/\text{g)}$ și un volum total al porilor de $V_t = 1.65 \text{ (cm}^3/\text{g)}$ -Fig.3.

Exemplul 3

Procedeu conform invenției constă în obținerea unui nou tip de PCH utilizând un nou tip de co-surfactant din clasa polieteraminelor-surfonamina L300 (cu un raport de 58/8 între unitățile



de etilenoxid (EO) și unitățile de propilenoxid (EO), masa moleculară de 3000 g/mol și valoare a HLB-ului de 17.1). Procedul de obținere al acestui material implică mai multe etape experimentale: (a) organofilizarea MMT-ului, cu HDTMA-Br, (b) tratarea MMT-ului organofilizat cu un precursor de silice, TEOS în prezența unui nou tip de co-surfactant și anume surfonamina L300 și (c) tratament termic în vederea îndepărtării fazei organice la 650 °C cu o viteză de încălzire de 1 °C/min. Raporul molar dintre reactanți utilizați a fost de 1:20:120 (MMT-HDTMA:L300:TEOS). Introducerea acestui co-surfactant (surfonamina L300) determină formarea unei structuri exfoliate (Fig. 2, Fig. 4) și conduce la o creștere a suprafeței specifice $S_{\text{BET}} = 724.79 \text{ (m}^2/\text{g)}$ -(Fig. 3).



Revendicări

1. Procedeeul de obținere al unor noi tipuri de argile poroase heterostructurate (PCHs), utilizând în calitate de co-surfactanți polieteramine hidrofiele (surfonaminele L100, L200, L300), ce are la bază următoarele etape experimentale: (a) organofilizarea silicatului stratificat (montmorilonit (MMT)), cu un compus din clasa surfactanților cationici, bromura de hexadecil-trimetil-amoniu (HDTMA-Br), (b) generarea de nanosilice între straturile MMT-ului organofilizat, etapă ce constă în tratarea MMT-ului organofilizat cu un precursor de silice, tetraetilortosilicat-TEOS în prezența unui nou tip de co-surfactant și anume surfonamina L100, surfonamina L200, surfonamina L300, (c) separarea produsului rezultat prin centrifugare, (d) uscarea argilei la temperatura camerei, (e) îndepărtarea fracției organice prin tratament termic la o temperatură de 650 °C cu o viteză de încălzire de 1°C/min, (f) mojararea argilei obținute utilizând o moară planetară cu bile. Raportul molar de MMT-HDTMA: (L100, L200, L300): TEOS utilizat la sinteza argilei poroase heterostructurate este de 1:20:120.

2. Argilele poroase heterostructurate obținute conform revendicării 1 sunt caracterizate de o structură exfoliată demonstrată cu ajutorul analizelor XRD și TEM.

3. Argilele poroase heterostructurate obținute conform revendicării 1 sunt caracterizate de proprietăți texturale superioare PCHs obținute utilizând polieteramine preponderent hidrofobe. Proprietăți texturale demonstrate cu ajutorul analizei BET.



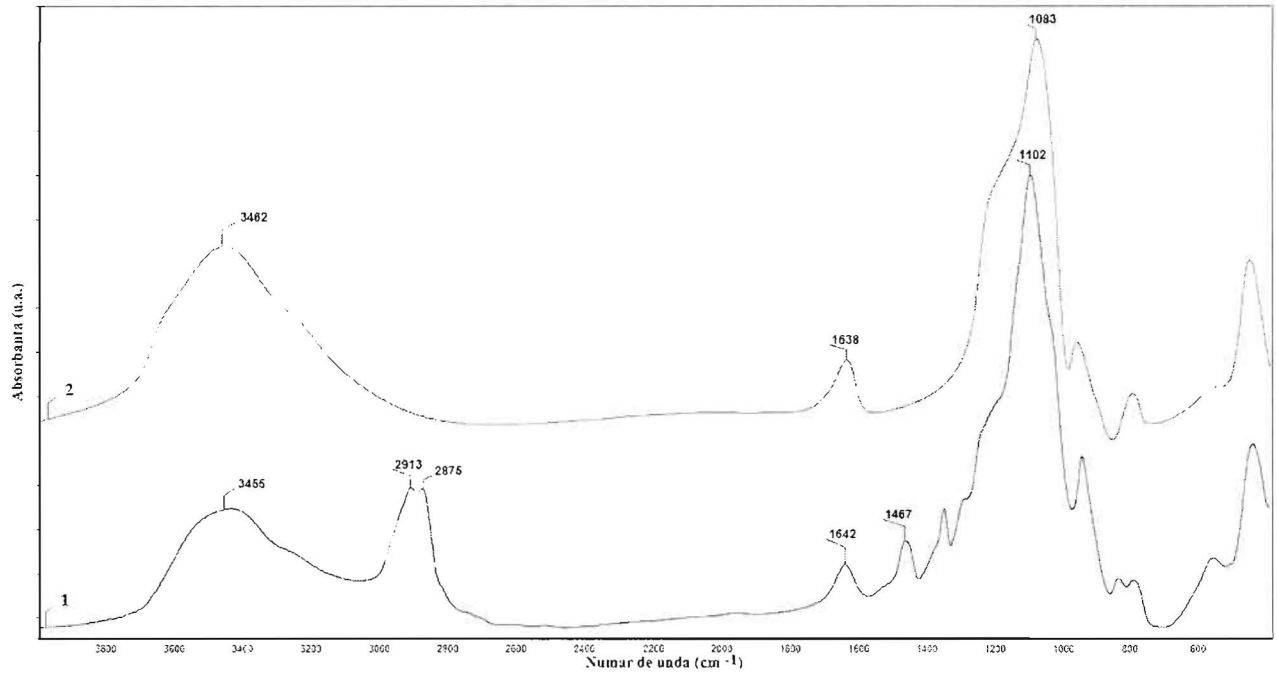


Fig.1. Spectrele FTIR ale: 1- PCH-MMT-L100- N, 2- PCH-MMT-L100- C



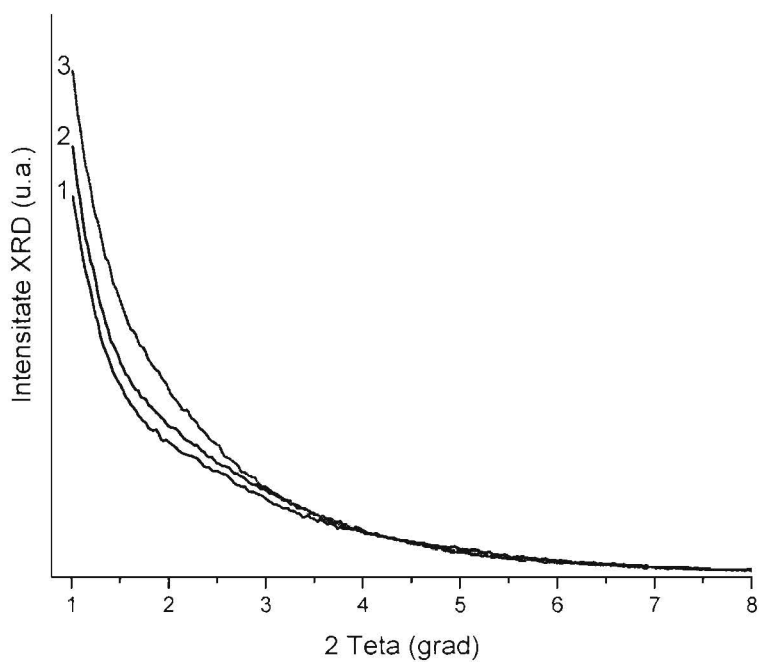


Fig. 2. Difractogramele de raze X ale: 1- PCH-MMT- L300- C, 1- PCH-MMT- L100- C, 1- PCH-MMT- L200- C

J

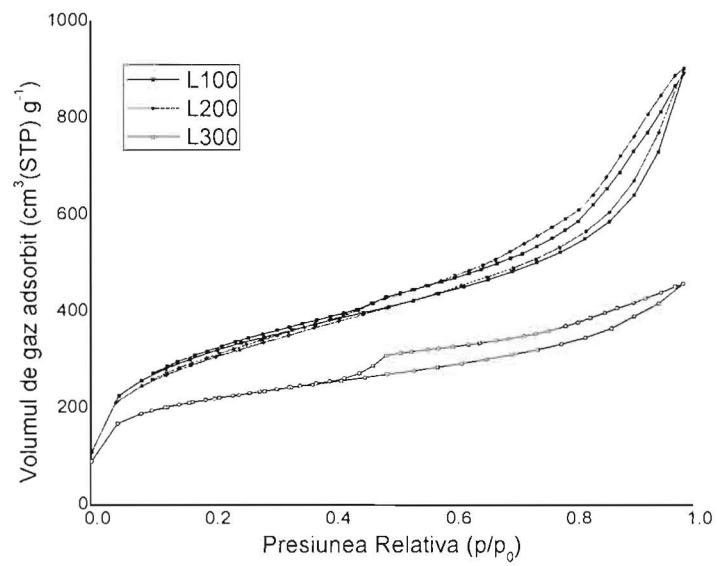


Fig. 3. Izotermele de adsorbție-desorbție de N₂ ale PCHs



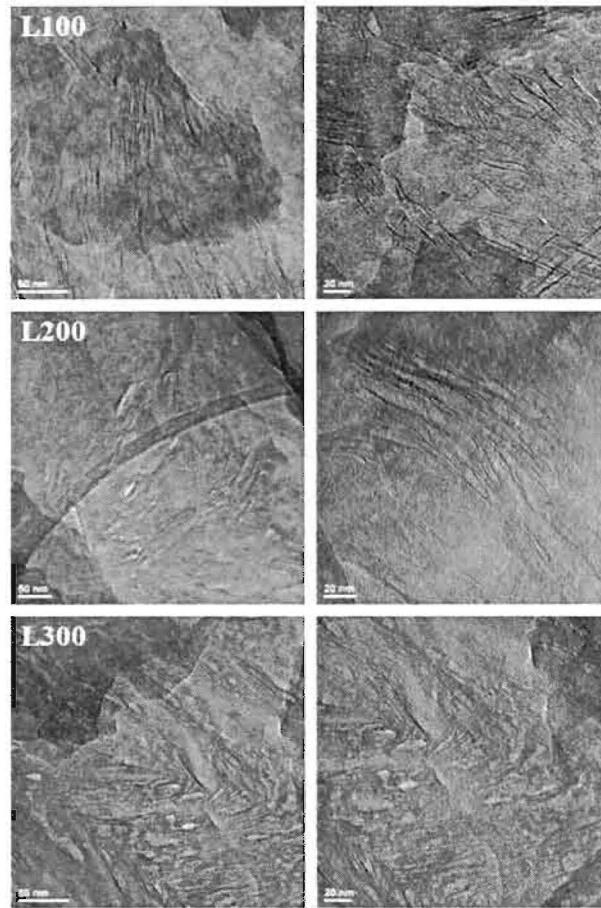


Fig 4. Imaginile TEM ale PCHs sintetizate utilizând surfonaminele L100, L200 și L300

