



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

(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:
• **GÂREA 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;**
• **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. AUREI NR. 1, BL. B1, AP. 27, PIATRA NEAMȚ, NT, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 5726113 (A); CARLA D. NUNES, JOAO PIRES, ANA P. CARVALHO, MARIA JOSE CALHORDA, PAULA FERREIRA, "SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF ORGANO-SILICA HYDROPHOBIC CLAY HETEROSTRUCTURES FOR VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS REMOVAL", MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, VOL. 111, PP. 612-619, 2008

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



RO 132571 B1

1 Invenția constă într-un procedeu de obținere a unor argile poroase heterostructurate
(PCHs), utilizând în calitate de co-surfactanți polieteramine hidrofiele cu diferite valori ale
3 balanței hidrofil-hidrofobe (HLB = 17-18,6) și diferite mase moleculare.

Argilele poroase heterostructurate (PCHs) sunt materiale cu proprietăți atractive ce
5 combină structurile micro- și mezoporoase.

Este cunoscută, din cererea de brevet **US 5726113 (A)**, o metodă de sinteză a argile-
7 lor poroase heterostructurate (PCHs), condițiile de reacție și natura materiei prime influen-
țând semnificativ proprietățile finale ale materialului obținut. Această metodă implică mai
9 multe etape, și anume:

- intercalarea agentului tensioactiv (surfactant cationic) în silicatul stratificat inițial
11 (montmorillonit (MMT)), printr-o reacție de schimb cationic;

- intercalarea co-surfactantului în silicatul organofilizat, în vederea formării unei
13 structuri micelare;

- tratarea silicatului stratificat organofilizat cu un precursor de silice, tetraetilortosilicat
15 (TEOS);

- îndepărtarea fracției organice prin calcinare sau extracție cu solvent.

De asemenea, sunt utilizați co-surfactanți ce includ amine clasice, precum
17 dodecilamina, decilamina, octamina, octadecilamina și hexadecilamina [F. Kooli, Y. Liu, K.
19 Hbaieb, R. Al-Faze, "*Characterization and catalytic properties of porous clay
heterostructures from zirconium intercalated clay and its pillared derivatives*",
21 *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-
23 silica hydrophobic clay heterostructures for volatile organic compounds removal*",
Microporous and Mesoporous Materials, 111 (2008), 612-619]. Recent, două tipuri de
25 polieteramine preponderent hidrofobe (surfonamina B100 și surfonamina B200),
caracterizate de valori ale HLB < 3 (surfonamina B100: HLB < 1 și surfonamina B200: HLB=
27 = 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
29 cosurfactant type*", *Materials Chemistry and Physics*, 179, (2016), 17-26].

Este cunoscut faptul că proprietățile texturale ale argilelor poroase heterostructurate
31 (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
33 de calcinare.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unei argile poroase
35 heterostructurate, cu o structură exfoliată superioară, înlăturând toxicitatea aminelor clasice
utilizate de obicei.

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

Utilizarea de noi tipuri de co-surfactanți din clasa polieteraminelor hidrofiele înlătură
41 dezavantajul principal al aminelor clasice, și anume, toxicitatea superioară, comparativ cu
polieteraminele. De asemenea, utilizarea polieteraminelor hidrofiele (L100, L200, L300) con-
43 duce la obținerea unor argile poroase heterostructurate, caracterizate de o structură exfoliată
și proprietăți texturale superioare față de PCHs obținute utilizând amine clasice și polie-
45 teramine preponderent hidrofobe.

Procedeul de obținere a PCHs, conform invenției, utilizând noi tipuri de co-surfactanți,
47 polieteramine hidrofiele: surfonamina L100, L200, L300, constă în următoarele etape experi-
mentale:

a) organofilizarea montmorillonitului (MMT) cu un surfactant din clasa sărurilor
49 cuaternare de alchil amoniu (bromura de hexadecil-trimetil amoniu (HDTMA-Br);

RO 132571 B1

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;	1 3
c) separarea produsului rezultat, prin centrifugare;	
d) uscarea argilei la temperatura camerei;	5
e) îndepărtarea fracției organice prin tratament termic la o temperatură de 650°C, timp de 6 h;	7
(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 abbreviate 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.	9 11 13
Procedeele de obținere a unor argile poroase heterostructurate, conform invenției, asigură următoarele avantaje:	15
- utilizarea unor co-surfactanți din clasa polieteraminelor hidrofile, caracterizate printr-o procesabilitate ridicată și toxicitate inferioară aminelor clasice implicate în sinteză;	17
- obținerea unor PCHs caracterizate de proprietăți texturale superioare (suprafața specifică (S_{BET}), volum total al porilor (V_t));	19
- proprietățile texturale ale PCHs pot fi reglate/controlate prin selectarea HLB-ului polieteraminelor.	21
În continuare sunt prezentate trei exemple de realizare a invenției, cu referire la fig. 1...4, în care:	23
- 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, 2-PCH-MMT-L100-C, 3-PCH-MMT-L200-C;	25
- fig. 3, izotermele de adsorbție-desorbție de N_2 ale argilelor poroase heterostructurate sintetizate;	27
- fig. 4, imaginile TEM ale argilelor poroase heterostructurate sintetizate utilizând polieteraminele L100, L200 și L300.	29
Exemplul 1	31
Invenția constă în obținerea unui nou tip de argilă poroasă heterostructurată, utilizând ca și co-surfactant polieteramina hidrofiliă 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 silicatului 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).	33 35 37 39 41 43 45
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	47 49

1 specifică $S_{\text{BET}} = 1101,47 \text{ (m}^2/\text{g)}$ 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
3 obținut următoarele proprietăți texturale PCH-B100 ($S_{\text{BET}} = 420 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_t = 1,01 \text{ cm}^3/\text{g}$) și PCH-
-B200 ($S_{\text{BET}} = 512 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_t = 0,59 \text{ cm}^3/\text{g}$) - fig. 3.

5 **Exemplul 2**

7 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
9 a HLB-ului de 18,6). Procedeu de obținere a acestui material implică mai multe etape
experimentale: (a) organofilizarea MMT-ului, cu HDTMA-Br, (b) tratarea MMT-ului organofili-
11 zat 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,
13 cu o viteză de încălzire de 1°C/min. Raportul molar dintre reactanții utilizați a fost de 1:20:120
(MMT-HDTMA:L200:TEOS).

15 Introducerea acestui co-surfactant (surfonamina L200) determină formarea unei
structuri exfoliate (fig. 2, fig. 4) și conduce la o creștere remarcabilă a proprietăților texturale
17 ale PCH, obținându-se o suprafață specifică $S_{\text{BET}} 1067,93 \text{ (m}^2/\text{g)}$ și un volum total al porilor
de $V_t = 1,65 \text{ (cm}^3/\text{g)}$ - fig. 3.

19 **Exemplul 3**

21 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 (PO), masa moleculară de 3000 g/mol
23 și valoare a HLB-ului de 17,1). Procedeu de obținere a acestui material implică mai multe
etape experimentale: (a) organofilizarea MMT-ului cu HDTMA-Br, (b) tratarea MMT-ului
25 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
27 650°C, cu o viteză de încălzire de 1°C/min. Raportul molar dintre reactanții utilizați a fost de
1:20:120 (MMT-HDTMA:L300:TEOS). Introducerea acestui co-surfactant (surfonamina L300)
29 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).

RO 132571 B1

Revendicări

- | | |
|--|----|
| | 1 |
| 1. Procedeu de obținere a unor tipuri de argile poroase heterostructurate, utilizând în calitate de co-surfactanți polieteramine hidrofile, caracterizat prin aceea că implică următoarele etape: | 3 |
| (a) organofilizarea silicatului stratificat - montmorillonit cu un compus din clasa surfactanților cationici, bromura de hexadecil-trimetil-amoniu; | 5 |
| (b) tratarea montmorillonit-ului organofilizat cu tetraetilortosilicat în prezență de polieteramine hidrofile cu rol de co-surfactant; | 7 |
| (c) separarea produsului rezultat, prin centrifugare; | 9 |
| (d) uscarea argilei la temperatura camerei; | 11 |
| (e) îndepărtarea fracției organice prin tratament termic la o temperatură de 650°C, cu o viteză de încălzire de 1°C/min; | 13 |
| (f) mojararea argilei obținute, utilizând o moară planetară cu bile. | 15 |
| 2. Procedeu de obținere a unor de argile poroase heterostructurate, utilizând în calitate de co-surfactanți polieteramine hidrofile, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că argilele poroase heterostructurate obținute au o structură exfoliată, cu o suprafață specifică de 725...1100 m ² /g și un volum total al porilor de 1,65...1,67 cm ³ /g, raportul molar dintre reactanți, adică montmorillonit organofilizat:surfonamină:tetraetilortosilicat, utilizați la sinteza argilei poroase heterostructurate este de 1:20:120. | 17 |
| | 19 |

RO 132571 B1

(51) Int.Cl.

B01J 21/16 (2006.01);

C01B 33/20 (2006.01)

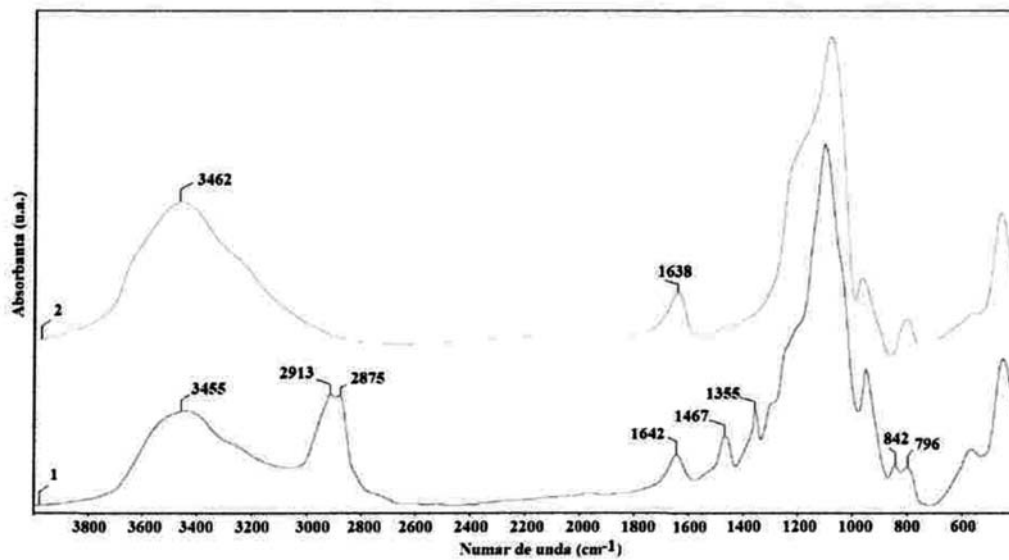


Fig. 1

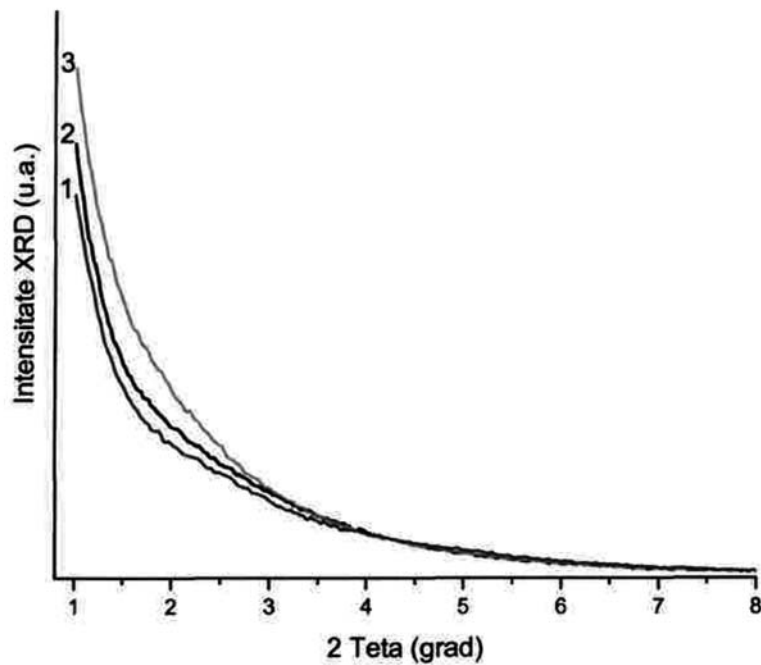


Fig. 2

(51) Int.Cl.

B01J 21/16 (2006.01);

C01B 33/20 (2006.01)

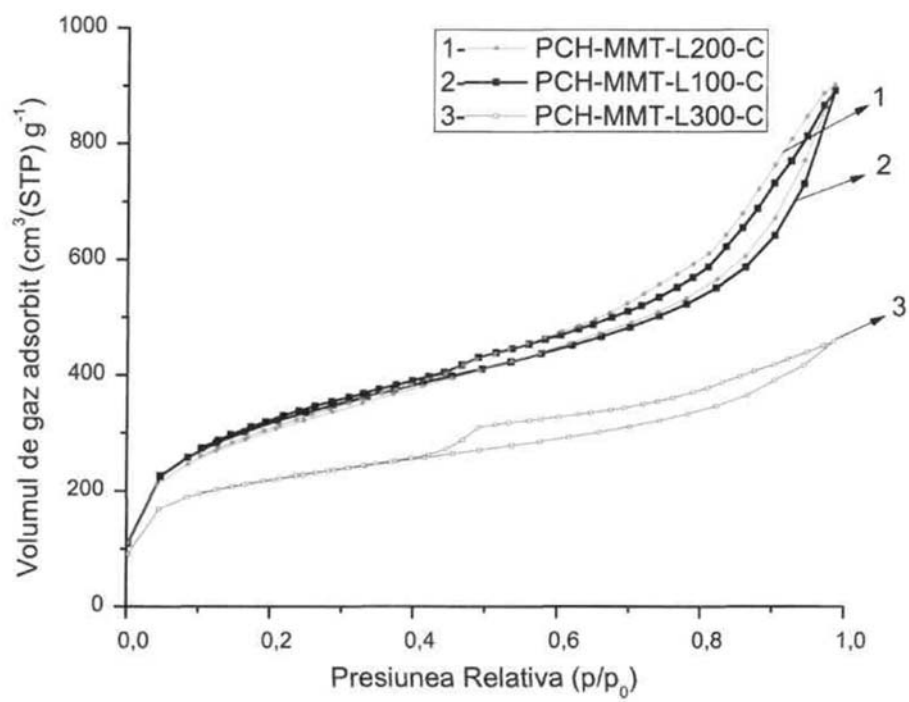


Fig. 3

(51) Int.Cl.

B01J 21/16 (2006.01);

C01B 33/20 (2006.01)

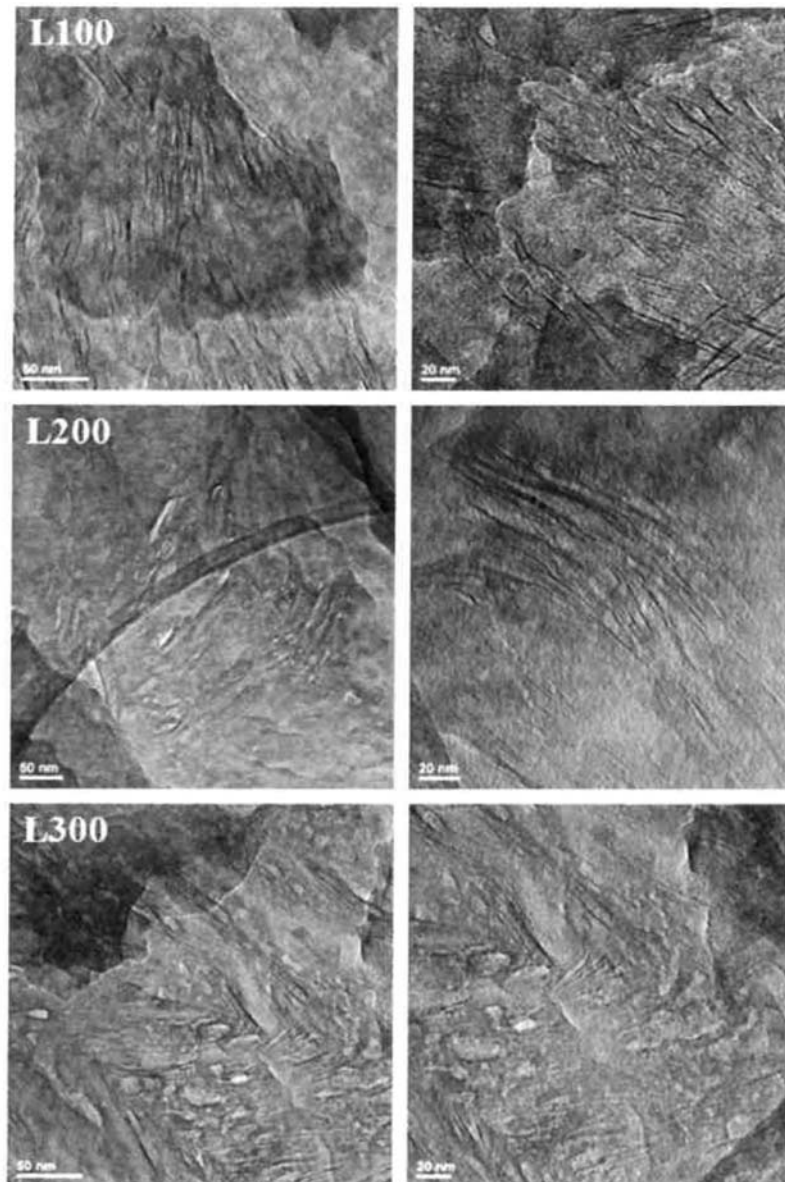


Fig. 4



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 235/2019