



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00516**

(22) Data de depozit: **09/07/2018**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2023** BOPI nr. **3/2023**

(41) Data publicării cererii:
30/01/2020 BOPI nr. **1/2020**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE
ASACHI" DIN IAȘI, BD. PROF. DIMITRIE
MANGERON NR.67, IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **MUREȘAN EMIL IOAN,
STR. SFÂNTU LAZĂR NR.49, BL.A 1-3,
SC.A3, ET.3, AP.10, IAȘI, IS, RO;**
• **ZAHARIA CARMEN, STR.OANCEA,
NR.22, BL.352, SC.B, ET.2, AP.9, IAȘI, IS,
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**DAVID P. SERRANO, RAFAEL VAN
GRIEKEN, ANA M. MELGARES & JOVITA
MORENO, "SYNTHESIS OF HARD
MESOPOROUS MACRO-SPHERES WITH
SILICATE AND ALUMINOSILICATE
COMPOSITIONS", JOURNAL OF POROUS
MATERIALS, VOL. 17, PP. 387-397, 2010;**
**E. I. MUREȘAN, CARMEN ZAHARIA,
AUGUSTIN MUREȘAN, ANGELA
CEREMPEI, CEZAR DORU RADU,
"STUDIES ON THE ABSORPTION OF
DYES USED IN THE TEXTILE INDUSTRY
USING METALLOSILICATE BEADS AS
ADSORBENTS", REVISTA DE CHIMIE,
VOL. 67(6), PP. 1232-1237, 2016; US
8809561 (B2)**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A SILICAȚILOR METALICI
POROȘI MULTIMODALI PRIN TEHNICA PULVERIZĂRII
GELULUI**



1 Invenția se referă la un proces de sinteză a unor silicați metalici multimodali poroși
sub formă de macrosfere cu dimensiuni de ordinul milimetrilor, rezistenți din punct de vedere
3 chimic, termic și mecanic, utilizând un amestec de agenți generatori de porozitate ecologici,
ieftini și ușor de procurat.

5 Aceste macrosfere conținând silicați metalici multimodali se pot încadra în categoria
catalizatorilor eterogeni, care, conform invenției, pot avea o largă întrebuințare în diferite
7 procese de sinteză organică precum: reacții de alchilare, acilare, hidroxilare, reducere-
oxidare și/sau esterificare (i.e. reacția de esterificare a epichlorhidrinei cu acidul metacrilic),
9 dar și în procese de eliminare totală sau parțială a unor coloranți și/sau compuși organici
persistenți din medii apoase (de exemplu: coloranți din soluții apoase sau efluenți industriali
11 textili) pentru limitarea efectelor și consecințelor poluării cu aceștia.

13 Prin urmare, diferite tipuri de silicați poroși ierarhici conținând fier, aluminiu sau zir-
coniu au fost sintetizați, caracterizați și testați corespunzător în diferite reacții chimice de sin-
teză organică, în principal reacții de esterificare, dar și de depoluare a unor soluții apoase
15 pentru reținerea nedestructivă (prin adsorbție) a coloranților cationici prezenți în soluții
apoase.

17 Sunt cunoscute din articolul "**Synthesis of hard mesoporous macro-spheres with
silicate and aluminosilicate compositions**", - David P. Serrano, Rafael van Grieken,
19 Ana M. Melgares & Jovita Moreno, - **Journal of Porous Materials vol. 17, pages 387-
397, (2010)**, mecanismul de sinteză și influența diferitelor variabile în prepararea macro-
21 sferelor mezoporoase cu compoziții de silicați și aluminosilicat, sferele au dimensiuni în inter-
valul 200-1000 μm, cu o distribuție îngustă a dimensiunii particulelor și o rezistență mecanică
23 semnificativă (macrosfere dure), iar prezența unei mezoporozități foarte regulate (în jur de
3 nm) și a unei suprafețe mari (în mod normal, aproximativ 1000 m²/g) fac ca aceste mate-
25 riale să fie foarte interesanți adsorbanti sau catalizatori autoportați care ar putea fi aplicații
directe fără nici un liant, ceea ce este un mare avantaj în comparație cu materialele sub formă
27 de pulbere.

29 De asemenea este cunoscut din articolul "**Studies on the Absorption of Dyes Used
in the Textile Industry Using Metallosilicate Beads as Adsorbents**", E.I. Muresan,
C. Zaharia, A. Muresan, A. Cerempei, C.D. Radu, I.G. Sandu, **REVISTA DE CHIMIE 67
31 (6), 2016, 1232-1237**, sinteza de materiale zeolitice poroase sub forma de macrosfere care
sunt destinate a fi utilizate ca adsorbant pentru adsorbția cationilor coloranți din soluții
33 apoase, proba sintetizată a fost caracterizată prin sorbția apei, analize SEM și EDAX, capa-
citatea de adsorbție a silicatului de fier la diferiți timpi de contact și efectul pH-ului.

35 Sunt cunoscuți din brevetul **US 8809561 (B2)** silicați și silicați metalici hibridi,
organic-anorganici hibridi, caracterizați printr-o structură cristalină care conține unități
37 structurale având formula RM_i , în care R este o grupare organică care poate conține unul sau
mai multe elemente selectate din grupa IIIB, IVB, VB și din metale de tranziție, aceste
39 materiale pot fi folosite ca site moleculare, adsorbanti, în domeniul catalizei, în domeniul
electronicii, în domeniul senzorilor, în domeniul nanotehnologiei.

41 Pe plan mondial, în literatura de specialitate au fost raportate până în prezent
următoarele tehnici prin care se pot obține sfere de silice [Leong K. H., **Morphology of
43 aerosol particles generated from the evaporation of solution drops**, J. Aerosol Sci., 12,
417-435, 1981; Leong K.H., **Morphological control of particles generated from the
45 evaporation of solution droplets: theoretical considerations**, J. Aerosol. Sci. 18(5),
511-524, 1987a; Brinker C.J., Lu Y., Sellinger A., Fan H., **Evaporation-induced self-**

assembly: nanostructures made easy, Adv. Mater., II(7):579-585, 1999; Yufeng L., Fan H., Stump A., Ward T.L., Rieker T., Brinker C.J., Aerosol-assisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles, Nature, 398:223-226, 1999] prin:	1
- pulverizarea și uscarea picăturilor de soluție;	3
- aglomerarea materialelor zeolitice sub formă de pulbere cu ajutorul unor lianți inerti anorganici sau organici;	5
- polimerizarea în suspensie;	7
- gelifierea picăturilor de sol într-un lichid nemiscibil prin acțiune chimică sau prin încălzire.	9
Aceste metode considerate soluții tehnice de sinteză prezintă o serie de inconveniente, în principal legate de faptul că silicații metalici obținuți prin metodele menționate nu reușesc să întrunească simultan toate condițiile necesare pentru a fi folosiți în mod eficient ca și catalizatori industriali și anume: pori largi, mărime și rezistență.	11
Tendința actuală în lume este aceea de folosire a unor catalizatori metalici ieftini, eficienți, rezistenți și nepoluanți.	13
Ca urmare, problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea prin sinteză chimică a unor catalizatori poroși multimodali rezistenți din punct de vedere chimic și mecanic, cu dimensiuni cuprinse între 1,2...1,8 mm, care pot fi ușor manipulați și separați din amestecul de reacție în vederea utilizării directe ca și catalizatori eterogeni poroși, dar și reutilizării după recuperare din diferite sisteme apoase sau din amestecurile de reacție. Sinteza macrosferelor de silicați metalici poroși ierarhici a fost realizată prin tehnica pulverizării gelului, utilizând un amestec de diferiți agenți generatori de pori (chitosan, amestec chitosan-drojdie, chitosan-drojdie-gelatină sau chitosan-drojdie-gelatină-agar), dintre care chitosanul a jucat și rolul de generator de formă.	15
Prin urmare, obiectul invenției îl reprezintă soluția tehnică propusă pentru sinteza unor macrosfere de silicați poroși ierarhici caracterizați fizico-chimic în tabelul 1 sau ilustrați în fig. 1 și 2, prin tehnica pulverizării gelului (constând într-un amestec de agenți generatori de pori și formă pe bază de chitosan), folosite ca și catalizatori în diferite reacții de esterificare, alchilare, acilare, dar și procese de adsorbție și oxido-reducere pentru reținerea sau eliminarea eficientă din soluții/medii apoase a unor compuși organici colorați, macrosferele sintetizate având dimensiuni de ordinul milimetrilor, în condițiile optime de operare găsite experimental și testate.	17
Prin această invenție sunt evidențiate calitățile catalitice foarte bune ale macrosferelor de silicați metalici (bi și/sau multimodali) poroși care se pot îmbunătăți foarte mult prin: (a) mărirea suprafeței de contact și/sau (b) funcționalizare chimică, urmată de tratament termic, operațiile care contribuie la realizarea acestui lucru fiind relativ simple.	19
Un prim avantaj al metodei propuse de sinteză a silicaților metalici poroși ierarhici este acela că se evită, conform invenției, utilizarea de soluții tehnice cu adsorbanti artificiali de sinteză, care prezintă câteva dezavantaje legate de modul greoi de realizare/sinteză, care necesită utilaje complexe pentru desfășurarea reacțiilor chimice dintre constituenți, precum și materii prime, reactanți sau produse de depoluare puternic energofage, ceea ce ar conduce automat la creșterea exagerată a prețului de cost.	21
Principalele avantaje ale silicaților metalici poroși ierarhici obținuți conform invenției sunt următoarele [Mureșan E.I., Lutic D., Lisa G., Pui A., <i>Mesoporous aluminosilicate macrospheres obtained by spray gelling technique</i> , J. Sol-Gel Sci. Technol., 81:934-944, 2017; Mureșan E.I., Lutic D., Drobeta M., Coroaba A., Doroftei F., Pinteală M., <i>Multimodal porous zirconium silicate macrospheres: synthesis, characterization and application as catalyst in the ring opening reaction of epichlorohydrin with acrylic acid</i> , Applied Catalysis A General, 556:29-40, 2018; Mureșan E.I., Zaharia C., Muresan	23
	25
	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47
	49

RO 133821 B1

1 **A., Cerempei A., Radu C.D., Sandu I.G., Studies on the Adsorption of Dyes Used in the**
 3 **Textile Industry Using Metallosilicate Beads as Adsorbents, Revista de Chimie**
 5 **(București), 67(6): 1232-1238]:**

- 7 - se folosește o metodă simplă de sinteză;
- 5 - se obține forma sferică a particulelor de silicați, cu dimensiuni de ordinul milimetrilor;
- 7 - această formă de silicați metalici ierarhici prezintă o bună rezistență mecanică, termică și chimică;
- 9 - se pot manipula și separa ușor din amestecul de reacție;
- 9 - se obține o structură poroasă ierarhică prin folosirea unor generatori de pori ieftini, ecologici și ușor accesibili;
- 11 - au suprafețe specifice mari (datorită microporilor și mezoporilor înguști), dar în același timp prezintă o accesibilitate îmbunătățită către centrele active din interiorul catalizatorului (datorită mezoporilor largi și macroporilor);
- 13 - sunt mai rezistenți la dezactivare (datorită mezoporilor largi și macroporilor) comparativ cu catalizatorii microporoși;
- 15 - necesită timpi de regenerare mai scurți și prezintă o durată de exploatare mai îndelungată.

17 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în obținerea unor catalizatori
 19 poroși multimodali rezistenți din punct de vedere chimic și mecanic, pe bază de macrosfere
 21 de silicați metalici poroși, utilizând un amestec de diferiți agenți generatori de pori (chitosan,
 23 amestec chitosan-drojdie, chitosan-drojdie-gelatină sau chitosan-drojdie-gelatină-agar),
 25 dintre care chitosanul joacă și rolul de generator de formă.

Principalele caracteristici fizico-chimice ale macrosferelor de silicați metalici poroși ierarhici

Tabelul 1

Macrosfere de silicați metalici poroși ierarhici	Caracteristici fizico-chimice			
	Diametru mediu macrosfere (mm)	Suprafața specifică (m ² /g)	Volumul porilor (cm ³ /g)	Compoziția chimică (%)
(i) Silicați poroși conținând aluminiu obținuți folosind ca generatori de pori [6]:				
- chitosan	1,24	339	0,36	Si (34,48); O (52,89); Al (6,27); N (4,24); C (2,12)
- chitosan și drojdie	1,61	329	0,39	Si (34,42); O (54,85); Al (4,72); N (4,26); C (1,75)
- chitosan, drojdie și gelatină	1,74	295	0,51	Si (38,59); O (51,06); Al (4,34); N (4,23); C (1,78)
(ii) Silicați porosi conținând zirconiu obținuți folosind ca generatori de pori [7]:				
- chitosan, drojdie și gelatină	1,7	295	0,250	Si (32,46); O (39,29); Zr (18,77); C (9,48)
- chitosan, drojdie, agar și gelatină	1,75	300	0,255	Si (30,39); O (38,19); Zr (20,58); C (10,84)
(iii) Silicați poroși conținând fier obținuți folosind ca generatori de pori [8]:				
- chitosan, drojdie și gelatină	1,25	234,5	0,257	Si (31,2); O (53,50); Fe (9,80); C (2,60); N (2,90)

RO 133821 B1

Invenția are aplicabilitate în sinteza organică și în procesele de purificare ale sistemelor apoase din diferite sectoare industriale după cum urmează:	1
1. Reacții de alchilare, acilare, reducere și oxidare chimică.	3
2. Procedeu de sinteză a esterilor clorohidroxiopropilici prin folosirea, ca și catalizatori în reacția epiclorhidrinei cu acizii carboxilici, a unor silicați metalici macrosferici bi/multimetali, care conțin combinații între diverse metale ca: zirconiu, titan, ceriu și aluminiu.	5
3. Procedeu de obținere a dihidroxibenzenilor prin folosirea, ca și catalizatori în reacția de hidroxilare a fenolului cu apa oxigenată, a unor silicați metalici macrosferici, care conțin fier, titan, cupru, nichel, galiu.	7
4. Procedeu de îndepărtare a coloranților cationici din soluții apoase utilizând ca adsorbantți silicați metalici macrosferici, care conțin fier, aluminiu, cupru, galiu, zirconiu.	11
Procedeu de testare și/sau control a macrosferelor de silicați metalici poroși ierarhici bazate pe reacții chimice de sinteză sau procese de adsorbție și oxidare-reducere chimică, în reținerea unor compuși chimici de sinteză organică și/sau poluanți colorați reprezintă un procedeu simplu, ieftin, care permite obținerea unui randament ridicat de sinteză sau de tratare a unui sistem apos colorat și posibilitatea de recuperare ulterioară a compușilor utili reținuți. Conform invenției, sinteza macrosferelor de silicați metalici și testarea lor în două exemple de aplicații este prezentată în continuare.	13
Exemplul 1	15
Sinteza macrosferelor de silicați metalici poroși decurge după următoarele etape:	17
1. Prepararea amestecului A ₁ : Se dizolvă 0,35 g ZrOCl ₂ · 8H ₂ O și 0,26 g AlCl ₃ · 6H ₂ O într-o soluție care conține 12 ml apă distilată și 0,45 ml HCl 37%, după care se adaugă 3 ml TEOS. Amestecul se agită timp de 6 h la temperatura camerei.	19
2. Prepararea amestecului B ₂ : 2,10 g drojdie se dispersează în 9 mL apă distilată, suspensia obținută fiind încălzită sub agitare la 80°C timp de 1,50 h în scopul inactivării celulelor de drojdie. După răcirea suspensiei la 70°C se adaugă 0,96 g gelatină și 0,21 g de bromură de cetii trietilamoniu și se continuă agitarea la 70°C timp de 1 h. Amestecul rezultat se răcește la temperatura camerei și se adaugă sub agitare 1,05 ml HCl 37% pentru protonarea gelatinei. În final se adaugă 9 g soluție de chitosan 4% și se agită în continuare timp de 2 h.	21
3. Amestecul A ₁ se adaugă peste amestecul B ₁ și se omogenizează sub agitare timp de 2 h.	23
4. Obținerea macrosferelor de silicat de aluminiu și zirconiu: Gelul rezultat se picură cu o seringă într-o soluție amoniacală 25%. Macrosferele obținute <i>in situ</i> se mențin în această soluție timp de 30 min pentru întărire, după care se separă prin filtrare și se usucă la 90°C timp de 24 h și apoi la 180°C timp de 24 h. Pentru îndepărtarea agenților generatori de pori, macrosferele sintetizate se calcinează în aer la 600°C timp de 12 ÷ 16 h (cu o viteză de încălzire de 5°C/min).	25
Exemplul 2	27
Sinteza macrosferelor de silicați metalici poroși ierarhici decurge conform următoarelor etape:	29
1. Prepararea amestecului A ₂ : Se dizolvă 0,35 g ZrOCl ₂ · 8H ₂ O și 0,26 g AlCl ₃ · 6H ₂ O într-o soluție ce conține 12 ml apă distilată și 0,45 ml HCl 37%, după care se adaugă 3 ml TEOS. Amestecul se agită timp de 6 h la temperatura camerei.	31
2. Prepararea amestecului B ₂ . Se amestecă 0,36 g de amidon, 0,36 de agar și 0,21 g de bromură de cetiltrimetilamoniu cu 15 ml de apă distilată timp de 2 h la temperatura de 80°C. Se coboară apoi temperatura la 70°C, se adaugă 0,72 g de gelatină și se continuă agitarea la 70°C timp de 1 h. Gelul rezultat se răcește până la temperatura camerei și se adaugă 0,80 ml HCl 37% pentru protonarea gelatinei.	33

RO 133821 B1

1 3. Amestecul A₂ se adaugă peste amestecul B₂ și se omogenizează sub agitare timp
de 1 h. Se adaugă apoi 9 g soluție de chitosan 4% și se continuă agitarea timp de 1,5 ÷ 2 h.

3 4. Obținerea macrosferelor de silicat de aluminiu și zirconiu: Gelul rezultat se picură
cu o seringă într-o soluție amoniacală 25%. Macrosferele obținute *in situ* se mențin în
5 această soluție timp de 30 min pentru întărire, după care se separă prin filtrare și se usucă
la 90°C timp de 24 h și apoi la 180°C timp de 24 h. Pentru îndepărtarea agenților generatori
7 de pori macrosferele sintetizate se calcinează în aer la 600°C timp de 12 ÷ 16 h (cu o viteză
de încălzire de 5°C/min).

9 Performanțele macrosferelor de silicați metalici sintetizate sunt prezentate în tabelul
2 împreună cu condițiile optime de operare, acestea variind între 85-95% pentru sinteza
11 esterilor clorohidroxipropilici, 40-48% pentru sinteza dihidroxibenzenilor, 60-93% pentru
reținerea coloranților cationici din sisteme apoase. Aceste valori evidențiază eficiența
13 macrosferelor de silicați metalici poroși ierarhici în sintezele organice propuse și procesele
de îndepărtare a poluanților organici colorați.

15 *Performanța macrosferelor metalice poroase ierarhice sintetizate prin metoda
17 propusă și condițiile optime de operare ca și catalizator în diferite reacții chimice
și în reținerea coloranților din medii apoase*

19 *Tabelul 2*

21 Tip de silicați metalici porosi sintetizați	Aplicație ale macrosfere de silicați metalici porosi	Condiții de operare/Doze optime de catalizator	Randament / Eficiență proces, [%]
23 Silicați metalici macrosferici multimetalici pe bază de zirconiu (Zr), ceriu (Ce) și aluminiu (Al)	- Sinteza esterilor clorohidroxipropilici (ECH + RCOOH)	- Temperatură 85°C; - raport molar acid carboxilic: epiclorhidrina = 1:1,15; - concentrație de catalizator 12%	- Randament de obținere a esterului normal (72,7%) și a esterului anormal (17,2%)
29 Silicați metalici macrosferici monometalici pe bază de fier (Fe), aluminiu (Al), și multimetalici pe baza de crom (Cr), ceriu (Ce), aluminiu (Al) și zinc (Zn)	- îndepărtarea coloranților cationici textili din soluții apoase colorate	- Temperatura 20-25°C, - pH = 7, - concentrație de colorant 150 mg/l; - concentrație de adsorbent 25 g/l	- Cantitatea maximă de colorant îndepărtat este de 90%; - Reținerile de coloranți pot varia între 38-90%.

37 Test experimental de control pentru sinteza esterilor clorohidroxipropilici - exemplu
de model generalizat aplicat: Epiclorhidrina se amestecă cu volume adecvate de acizi
39 carboxilici în raport molar de 1,15:1, la temperatura de 75-95°C, sub agitare continuă, timp
de 3-5 h. Amestecul de reacție este separat prin filtrare și produșii principali de reacție sunt
41 caracterizați.

43 Randamentul de sinteză a esterilor clorohidroxipropilici se încadrează în limitele
precizate în tabelul 2.

45 Test experimental de control pentru reținerea coloranților cationici - exemplu de
model generalizat aplicat: Volume de 25 mL soluție apoasă de colorant cationic (Astrazon
Blue BG = (C.I. Basic Blue 3) and Astrazon Red F3BL (C.I. Basic Red 22)) conținând cantități
47 variabile de colorant (20-180 mg/L colorant), aduse la pH-ul optim de îndepărtare
nedestructivă prin adsorbție (de exemplu, pH = 2-10) se contactează cu cantitățile adecvate

RO 133821 B1

de catalizator de tip macrosfere de silicați metalici conținând fier (Fe) sau aluminiu (Al) (de exemplu, 0,25-0,75 g per 25 ml soluție apoasă de colorant cationic) la temperatura mediului ambiant (18-25°C) sub agitare continuă (30-50 rpm) timp de 2 h, după care fazele se lasă în repaos pentru desfășurarea adsorbției/sorbției, atingerea echilibrului și ulterior separarea catalizatorului din sistemul apos. Faza apoasă decolorată este caracterizată pentru aprecierea performanței de reținere a coloranților, respectiv, a gradului de decolorare a soluției apoase.

Analizele de laborator se axează pe caracterizarea macrosferelor de silicați metalici poroși și controlul unor indicatori de calitate ai soluției apoase: culoarea (absorbantă la 436, 525 și 620 nm față de martor constituit din apă distilată), concentrația de colorant (absorbanta la λ_{max} specific colorantului testat), pH-ul. S-au folosit în acest scop următoarele: un aparat de agitare controlată, spectrofotometru, pH-metru, aparatură avansată de analiză (FTIR, HPLC, porozimetrie cu azot, DRX, EDAX) etc.

Procentul de reținere a colorantului cationic pe macrosferele de silicați metalici poroși ierarhici se încadrează în limitele precizate în tabelul 2.

RO 133821 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeu de obținere a silicaților metalici poroși multimodali prin tehnica pulverizării gelului, **caracterizat prin aceea că**, sinteza se desfășoară în 2 etape: obținerea gelului prin amestecarea unei soluții apoase de săruri metalice de Fe, Al, Cu, Ti sau Zr cu tetraetil ortosilicat și soluții de agenți generatori de pori cum ar fi chitosan, drojdie, amidon, agar și gelatină sub agitare, timp de 6 h urmată de o etapă de obținere a microsferelor prin pulverizarea gelului obținut în etapa anterioară într-o soluție amoniacală 25%, urmată de filtrarea macrosferelor și calcinarea acestora.

5

7

9

11

2. Procedeu de obținere a silicaților metalici poroși multimodali conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, gelul obținut este pulverizat într-o soluție amoniacală 25% cu formare de macrosfere care mențin în soluție 30 min pentru întărire și apoi se filtrează, se usucă la 90°C timp de 24 h, apoi la 180°C timp de 24 h și ulterior se calcinează la 600°C, timp de 12...16 h, cu o viteză de încălzire de 5°C/min.

13

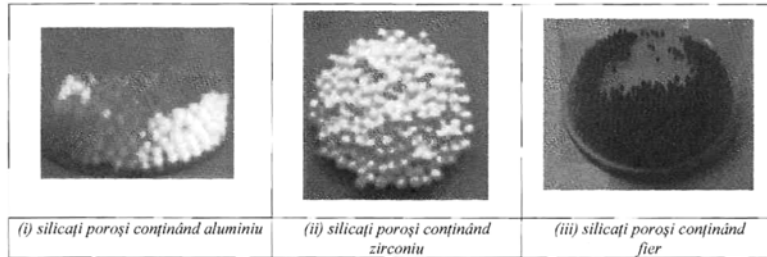


Fig. 1

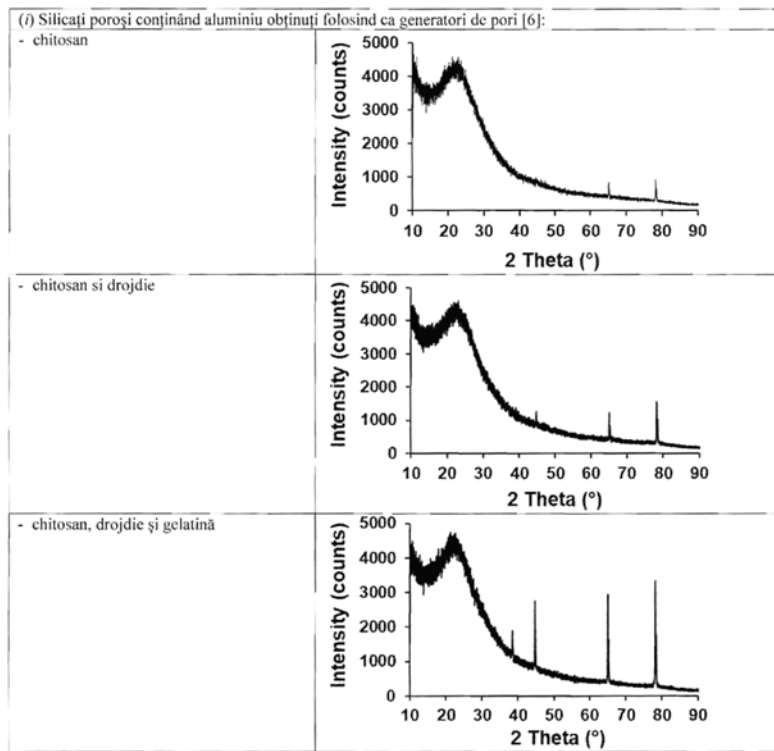


Fig. 2

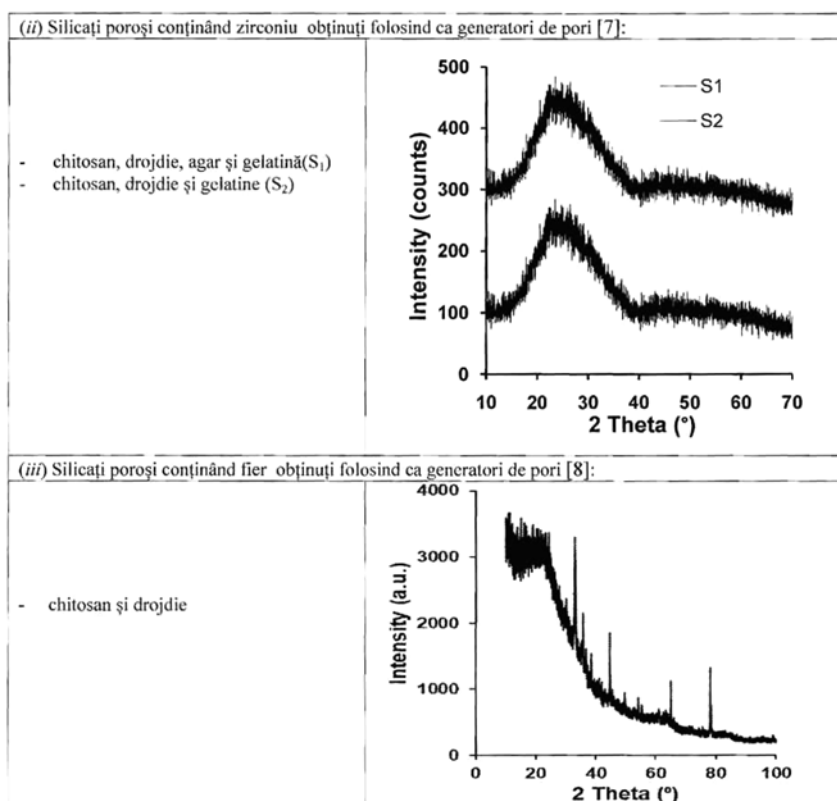


Fig. 3

