



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00332

(22) Data de depozit: 04/06/2019

(41) Data publicării cererii:
29/01/2021 BOPI nr. 1/2021

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

(72) Inventatori:
• LAZAU CARMEN, STR. AEROPORT, BL.9,
SC.A, AP13, TIMIȘOARA, TM, RO;
• ORHA CORINA,
BULEVARDUL CONSTANTIN
BRÂNCOVEANU, NR.52 A, SC.A, AP.13,
ET.4, TIMIȘOARA, TM, RO;
• BANDAS CORNELIA,
STR. TRANSILVANIA NR.5, AP.19, ET.4,
TIMIȘOARA, TM, RO

(54) MATERIALE HIBRIDE NOI PE BAZĂ DE ZEOLIT NATURAL
FUNCȚIONALIZAT CU DIOXID DE TITAN "BLACK"
OBȚINUTE PRIN METODA SOLID-SOLID

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material hibrid cu activitate fotocatalitică în domeniul vizibil cu aplicabilitate în procesele de tratare a apelor uzate. Procedeu, conform invenției, constă în etapele de: preparare a dioxidului de titan negru (black) prin tratarea termică a TiO_2 amorf de culoare albă într-un cuptor de calcinare în flux continuu de gaz cu un

conținut de 98% argon și 2% hidrogen, la temperatura de 550°C, timp de 2 h, urmată de funcționalizarea unui zeolit natural având o granulație de 315...500 μm , în formă sodică cu dioxid de titan negru, și tratamentul termic în cuptor de calcinare, la 400°C timp de 4 h.

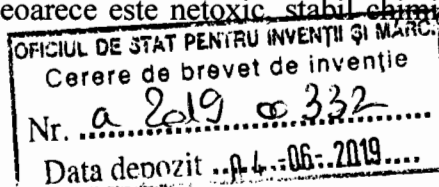
Revendicări: 1



MATERIALE HIBRIDE NOI PE BAZA DE ZEOLIT NATURAL FUNCTIONALIZAT CU DIOXID DE TITAN "BLACK" OBTINUTE PRIN METODA SOLID-SOLID

Prezenta inventie se refera la obtinerea materialelor hibride pe baza de zeolit natural functionalizat cu dioxid de titan „black” prin metoda solid-solid, cu aplicatii fotocatalitice.

Fotocataliza are cel mai bun potential de inlocuire a tehnologiei conventionale de tratare a apelor uzate datorita utilizarii luminii vizibile pentru fotodegradarea contaminantilor organici si anorganici. In prezent, in literatura de specialitate, au fost raportate studii cu privire la utilizarea unei varietati de materiale pentru indepartarea contaminantilor din apele uzate, de exemplu *Zucker I. si colaboratorii* au urmarit influenta concentratiei de ozon pentru degradarea urmelor de contaminanti organici din apele uzate [Zucker, I. et al., *Environmental Science & Technology*, 2015. 49(1): p. 301-308]. De asemenea au fost utilizati catalizatori pe baza de perovskiti, *Wang W. si colaboratorii* elaborand un studiu mai amplu cu privire la utilizarea perovskitilor in tratarea apei, fotodegradarea compusilor organici precum si utilizarea acestora pentru celulele solare, materialele adsorbante pe baza de carbon prezentand si ele un interes in procesele de tratare a apei [Wang, W. et al., *Chemical Society Reviews*, 2015. 44(15): p. 5371-5408]. *Upadhyay, R.K. si colaboratorii* au elaborat un studiu cuprinzator cu privire la utilizarea materialelor compozite pe baza de grafene si oxizi metalici ca si fotocatalizatori, adsorbanti / dezinfectanti in tratarea apei [Upadhyay R.K. et al., *RSC Advances*, 2014. 4(8): p. 3823-38]. De asemenea, in 2016, *Saleh T.A.* a studiat adsorbtiia ionilor de Pb(II) din apele uzate cu ajutorul nanocompozitelor pe baza de nanotuburi de carbon si nanoparticule de siliciu [Saleh, T.A., *Desalination and Water Treatment*, 2016. 57(23): p. 10730-10744]. Cu toate acestea, atunci cand materialele catalitice sunt folosite sub forma de suspensie, aglomerarea nanoparticulelor conduce la o scadere considerabila a performantei fotocatalitice, fapt dovedit si de *Saleh T.A.* si *Alansi* in studiile realizate in procesele de indepartare a aluminiului din apa si degradarea fotocatalitica a colorantilor [Saleh, T.A., et al., *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017. 5(3): p. 2853-2860; Alansi, A.M., et al., *Journal of Molecular Liquids*, 2018. 253: p. 297-304]. Astfel, aceste neajunsuri ar putea fi inlaturate prin combinarea fotocatalizatorilor cu adsorbantii, acolo unde materialul adsorbant degradeaza deasemenea compusii organici toxici in prezenta radiatiei de lumina UV/Vis. O varietate de semiconductori au fost aplicati ca si fotocatalizatori pentru procesele de foto-degradare a contaminantilor organici si anorganici [Chen, F.-P., et al., *Journal of Applied Electrochemistry*, 2016. 46(3), 379 - 388]. Printre ei, dioxidul de titan (TiO₂) este cel mai studiat deoarece este netoxic, stabil chimic, disponibil



comercial si ieftin din punct de vedere al costului [Upadhyay, R.K., et al., RSC Advances, 2014, 4(8), 3823- 3851]. Totusi, aplicatiile practice ale fotocatalizatorului de TiO_2 au fost limitate datorita proprietatilor intrinseci cum ar fi randamentul cuantic scazut si banda energetica (3.2 eV) care limiteaza utilizarea TiO_2 in domeniul luminii vizibile. Pentru a imbunatati eficienta solara a fotocatalizatorului sub actiunea luminii solare, este necesara modificarea nanomaterialului pentru a usura absorbtia luminii vizibile. Doparea cu nemetalele si metale de tranzitie este una dintre strategiile utilizate pentru a restrange banda energetica a TiO_2 pentru activarea acestuia sub actiunea luminii vizibile sau direct a radiatiei solare.

In 1950 *Cronemeyer si Gilleo* au studiat caracteristicile optice de adsorbție ale monocristalelor de TiO_2 in forma rutil hidrogenat [D. Cronemeyer, M. Gilleo, Phys. Rev., 1951, 82, 975-976]. Forma rutil hidrogenata a devenit de culoare albastra prin extinderea domeniului de adsorbție de la vizibil in regiunea IR a spectrului electromagnetice. Ulterior, cercetarile au urmarit utilizarea caracteristicile optice de absorbție ale TiO_2 care a condus la dezvoltarea TiO_2 "black" ca fiind un absorbant foarte bun in lumina solara. Pentru prima data, *Chen X. si colaboratorii* au obtinut TiO_2 "black" cu ajutorul TiO_2 "white", acesta din urma fiind calcinat la o temperatura de 200°C sub presiune de hidrogen de 20 barr timp de 5 zile [Chen X., et al., Science, 2011, 331, 746-750].

Pana la ora actuala au fost utilizate diferite strategii de obtinere a TiO_2 "black" avand ca si scop diferite aplicatii functionale. Dintre toate metodele folosite, hidrogenarea este metoda cea mai des utilizata pentru sintezarea TiO_2 "black". Tratamentul in hidrogen la presiune ridicata sau scazuta, tratamentul in amestec hidrogen-argon, tratamentul in amestec hidrogen-azot, tratamentul in argon, tratamentul in plasma de hidrogen, reducerea electrochimica, reducerea / oxidarea chimica, hidroxilarea si depunerea prin ablatie-laser sunt cele mai utilizate metode sintetice de pana acum. Odata cu descoperirea TiO_2 "black" de catre *Chen si colaboratorii*, in 2011, hidrogenarea sau reducerea hidrogenului a devenit o metoda puternica pentru obtinerea nanomaterialelor de TiO_2 "black" [Chen X., et al., Science, 2011, 331 (6018), 746-750]. O varietate de parametri, cum sunt sursa de TiO_2 brut, timpul si temperatura de hidrogenare, presiunea de hidrogen, partea de cristal expusa a TiO_2 , si chiar materialele de reactie, vor afecta colorarea, structura suprafetei si performanta fotocatalitica a nanomaterialelor de TiO_2 hidrogenate. In 2013, *Grabstanowicz si colaboratorii*, au raportat obtinerea TiO_2 "black" forma rutil, prin oxidarea TiH_2 in H_2O_2 , urmata de calcinarea in mediu gazos de Ar. Concentratia de Ti^{3+} a atins un nivel ridicat de Ti^{3+} de $\sim 4300 \text{ Ti}^{4+}$ in TiO_2 "black" rutil, si asadar, s-a obtinut o remarcabila imbunatatire a degradarii fotocatalitice a poluantilor organici din apa sub actiunea luminii vizibile [Grabstanowicz L.R., et al.,

Inorganic Chemistry, 2013, 52(7), 3884–3890]. De asemenea, s-au raportat si nanomateriale de TiO_2 "black" prezentand morfologie sub forma de nanotuburi si faza cristalina anatas, prin reducerea electrochimica in electroliti de etilen glicol [H. Zhou and Y. Zhang, The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118 (11), 5626–5636]. Totusi, trebuie subliniat faptul ca reducerea electrochimica a TiO_2 "black", in electroliti de etilen glicol nu este stabila, deoarece glicerolul are o vascozitate ridicata facand dificila introducerea protonilor in TiO_2 [Li H., et al., Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2, 229–236]. In 2014, Liu N. si colaboratorii, au obtinut nanotuburi de TiO_2 „black”, forma anatas prin oxidare anodica si hidrogenare [Liu N., et al., NanoLetters, 2014, 14 (6), 3309–3313]. In 2015, Panomsuwan si colaboratorii, au obtinut sfere de TiO_2 "black" (H-TiO_{2-x}) prin metoda de sinteza WPA (*water-plasma-assisted*) cu activitate fotocatalitica eficienta in domeniul luminii vizibile. H-TiO_{2-x} a fost compus din amestec rutil, anatas, si faze cu deficit de oxigen [Panomsuwan G., et al., Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(21), 13794–13799]. De asemenea, Xin X. si colaboratorii, au obtinut nanomateriale de TiO_2 "black" forma anatas, cu o structura cristalin / amorfa prin metoda oxidarii chimice [X. Xin, et al., Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 176, 354–362].

Se cunoaste faptul ca performanta procesului de adsorbție este afectat de catre caracteristicile adsorbantului si asadar doi adsorbanti nu pot fi direct comparati. In general, exista cativa factori care afecteaza procesul de adsorbție cum sunt aria suprafetei, proprietatile intrinseci ale adsorbantului, concentratia si doza adsorbantului, pH-ul si temperatura. Asadar, materialele cu o cantitate mare de grupari active cum sunt gruparile hidroxil si carboxil pot fi utilizate pentru a adsorbi contaminantii cu o eficienta de indepartare ridicata. Asadar, multi adsorbanti utilizati de catre anteriorii cercetatori constau in grupari functionale pe suprafata adsorbantilor dupa cum relateaza Zhu si colaboratorii [Zhu, Q., et al., Chemical Engineering Journal, 2016, 306: p. 67-76] . Exista o varietate de adsorbanti disponibili cum ar fi carbunele activ, zeolitul, oxidul de grafena, oxidul de siliciu, oxidul de zinc, nanotuburile de carbon, adsorbanti polimerici si multi altii [Pourbeyram, S., Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(19): p. 5608-5617; Ersan, G., et al., Science of The Total Environment, 2016, 565: p. 811-817]. Zeolitul natural este un mineral natural compus din oxid de siliciu cristalin (SiO_2) si alumina (Al_2O_3), foarte stabil cu o capacitate foarte mare de adsorbție si selectivitate, avand o structura activa a porilor mare (microporos) si aria suprafetei specifice ridicate [G. Gultoma, et al., Procedia Chemistry, 2016, 19, 441 – 446].

Datorita compozitiei acide, zeolitii sunt frecvent utilizati ca si catalizatori acizi solizi, aceasta caracteristica facandu-i niste materiale interesante pentru fotodegradarea poluantilor.

In acelasi mod, TiO_2 poate fi usor suportat in structura sau canalele particulelor zeolitului. Studiile despre adsorbantii fotocatalitici integrati (*Integrated photocatalytic adsorbents (IPA)*), si anume TiO_2 /zeolit natural au prezentat rezultate despre degradarea compusilor organici cum sunt colorantii si acizi humici. In plus, *Sankararaman si colaboratorii*, in 1991 au prezentat abilitatea zeolitilor de a favoriza reactiile fotoinduse de transfer de electroni [Sankararaman S. et al., J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 1419–1421]. Aceste proprietati interesante au atras zeoliti ca si catalizatori modificati pentru tratarea apelor uzate. Inca din 2006, a existat un interes crescut in dezvoltarea unui fotocatalizator eficient pe baza de TiO_2 prin cuplarea semiconductorilor, doparea metalica, si fotocatalizatori modificati [M.V. Shankar, S. et al., Chemosphere 2006, 63 1014–1021]. Cercetarile noastre anterioare, au prezentat rezultate privind sinteza materialelor functionalizate pe baza de zeolit natural si TiO_2 prin metodele sol-gel, hidrotermal si solid-solid [C. Ratiu, et al., Environ. Eng. Manage. J. 2009, 8, 237–242; C. Ratiu, et. al., J. Optoelectron. Adv. Mater. 2009, 11 (6), 838–844; C. Ratiu, et al., Desalination 2010, 260, 51–56]. De asemenea, in 2011, *Lazau C. si colaboratorii* au prezentat activitatea fotocatalitica pentru degradarea si mineralizarea acidului humic, a materialelor hibride pe baza de zeolit natural modificat cu TiO_2 nedopat si TiO_2 dopat cu Ag, obtinute prin metoda „*solid-state*” in conditii hidrotermale in camp de microunde [C. Lazau, et al., Materials Research Bulletin 2011, 46, 1916–1921].

Problema tehnică pe care o rezolvă inventia consta in cresterea suprafetei active a materialului hibrid obtinut prin cuplarea zeolitului natural cu TiO_2 „black” in scopul imbunatatirii performantei fotocatalitice.

Inventia se refera la obtinerea de materiale hibride noi pe baza de zeolit natural functionalizat cu dioxid de titan „black” prin metoda solid-solid.

Avantajele oferite de materialele hibride de zeoliti naturali functionalizati cu dioxid de titan „black” consta in:

- obtinerea unui material hibrid cu activitate fotocatalitica imbunatatita in domeniul vizibil;
- eliminarea unor etape intermediare de obtinere, cum ar fi utilizarea unui dopant necesar ingustarii benzii interzise a fotocatalizatorului;

Se dau in continuare exemple de realizare a inventiei:

Pentru obtinerea materialului hibrid pe baza de zeolit natural si TiO_2 "black" au fost parcurse doua etape: in prima data a fost obtinut TiO_2 "black" iar in a doua etapa s-a realizat functionalizarea zeolitului natural. Zeolitul natural utilizat ca si suport pentru TiO_2 „black”

provine din zona Mirsid, jud Salaj fiind furnizat de firma Cemacon, Romania. Dimensiunea particulelor mineralului folosita in cadrul experimentelor a fost stabilita intre 315-500 μ m avand urmatoarea compozitie masica: 62.20% SiO₂; 11.65% Al₂O₃; 1.30% Fe₂O₃; 3.74% CaO; 0.67% MgO; 3.30% K₂O; 0.72% Na₂O; 0.28% TiO₂.

Sinteza TiO₂ "black" s-a realizat astfel: intr-un pahar Berzelius de 50 ml au fost adaugati 30 ml de alcool izopropilic si 6 ml de izopropoxid de titan. Dupa 30 minute de agitare, pe agitatorul magnetic, au fost adaugati 10 mililitri de apa distilata. Timp de o ora s-a continuat agitarea la temperatura de 60⁰C. Precipitatul obtinut a fost spalat cu apa distilata pana la indepartarea produsilor secundari de reactie si uscat timp de 6 ore la temperatura de 40⁰C, in etuva. Dupa uscare, un gram de TiO₂ amorf de culoare alba a fost plasat intr-un creuzet si tratat termic intr-un cuptor de calcinare cu atmosfera controlata. Tratarea termica s-a realizat in flux continuu de gaz, cu un continut de 98% argon si 2 % hidrogen, la temperatura de 550⁰C, timp de 2 ore, cu o panta de crestere a temperaturii de 3⁰C/minut. Produsul obtinut, dioxid de titan negru (black), a fost utilizat in procesul de functionalizare a zeolitului natural.

Experimentele de obtinere a zeolitului natural functionalizat cu TiO₂ "black" au fost realizate cu incarcaturi diferite a zeolitului natural de granulatie 315-500 μ m, in forma sodica, cu TiO₂ "black", iar tratarea termica s-a realizat la temperaturile: 400⁰C, respectiv 500⁰C, timp de 4 ore. Etapele experimentelor sunt explicitate mai jos:

Experimentul 1:

Intr-un pahar Berzelius de 100 mL se adauga **5** grame de zeolit natural sodic si **1** gram de TiO₂ "black" intr-o solutie de 50 mL de apa distilata cu alcool etilic (raport volumetric apa:alcool - 5:1 sub agitare continua pe agitatorul magnetic timp de 4 ore. Dupa amestecare, materialele au fost spalate pe filtru cu apa distilata si uscate , in etuva, la temperatura de 60⁰C, timp de 6 ore. Dupa uscare s-a aplicat un tratament termic, in cuptorul de calcinare, la **400⁰C** , timp de 4 ore. Proba obtinuta a fost depozitata in recipient inchis.

Experimentul 2:

Intr-un pahar Berzelius de 100 ml se adaugă **5** grame de zeolit natural sodic si **1** gram de TiO₂ "black" intr-o solutie de 50 mL de apa distilata cu alcool etilic (raport volumetric apa:alcool- 5:1 sub agitare continua pe agitatorul magnetic timp de 4 ore. Dupa amestecare, materialele au fost spalate pe filtru cu apa distilata si uscate , in etuva, la temperatura de 60⁰C,

timp de 6 ore. După uscare s-a aplicat un tratament termic, în cuptorul de calcinare, la 500°C , timp de 4 ore. Proba obținută a fost depozitată în recipient închis.

Experimentul 3:

Intr-un pahar Berzelius de 100 ml se adaugă 5 grame de zeolit natural sodic și 1,5 gram de TiO_2 "black" într-o soluție de 50 mL de apă distilată cu alcool etilic (raport volumetric apă:alcool- 5:1 sub agitare continuă pe agitatorul magnetic timp de 4 ore. După amestecare, materialele au fost spălate pe filtru cu apă distilată și uscate, în etuva, la temperatura de 60°C , timp de 6 ore. După uscare s-a aplicat un tratament termic, în cuptorul de calcinare, la 400°C , timp de 4 ore. Proba obținută a fost depozitată în recipient închis.

Experimentul 4:

Intr-un pahar Berzelius de 100 ml se adaugă 5 grame de zeolit natural sodic și 1,5 gram de TiO_2 "black" într-o soluție de 50 mL de apă distilată cu alcool etilic (raport volumetric apă:alcool- 5:1 sub agitare continuă pe agitatorul magnetic timp de 4 ore. După amestecare, materialele au fost spălate pe filtru cu apă distilată și uscate, în etuva, la temperatura de 60°C , timp de 6 ore. După uscare s-a aplicat un tratament termic, în cuptorul de calcinare, la 500°C , timp de 4 ore. Proba obținută a fost depozitată în recipient închis.

**MATERIALE HIBRIDE NOI PE BAZA DE ZEOLIT NATURAL FUNCTIONALIZAT
CU DIOXID DE TITAN "BLACK" OBTINUTE PRIN METODA SOLID-SOLID**

REVENDICARI

Materiale hibride noi pe baza de zeolit natural functionalizat cu dioxid de titan "black", caracterizate prin aceea ca sunt obtinute prin metoda solid-solid, in conditii diferite de temperatura si cu incarcaturi diferite a zeolitului natural cu TiO_2 "black".