



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00164**

(22) Data de depozit: **21/02/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/07/2016** BOPI nr. **7/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/10/2012 BOPI nr. **10/2012**

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

(72) Inventatori:
• **FICAI DENISA, STR.RAHOVEI, NR.30-32,
SC.2, ET.1, AP.11, BRAGADIRU, IF, RO;**

• **ANDRONESCU ECATERINA,
CALEA PLEVNEI NR.141B, BL.4, ET.1,
AP.1, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **GURAN CORNELIA,
STR.PUȚUL DE PIATRĂ NR.5, AP.4,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **FICAI ANTON, STR.RAHOVEI, NR.30-32,
SC.2, ET.1, AP.11, BRAGADIRU, IF, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**RO 125022 A2; RO 125294 A0;
RO 125769 A0**

(54) **SISTEM MAGNETIC FUNCȚIONALIZAT ȘI PROCEDEU DE
PREPARARE A ACESTUIA**



Prezenta invenție se referă la sisteme (materiale) magnetice complexe, pe bază de magnetită și polisulfonă funcționalizată adecvat, și tehnologia de obținere pentru:

- diverse aplicații de mediu: epurarea apelor prin reținerea unor metale grele din diverse ape reziduale sau gaze de eșapament, sau pentru decontaminarea unor probe de compuși organici (funcționalizarea se realizează prin imobilizare de enzime, dar și a solurilor sau aerului);

- industriale: catalizatorii auto pentru reținerea Pb^{2+} din gazele de eșapament.

Poluanții precum metalele grele (plumbul, arsenul, mercurul, cadmiul, cobaltul, nichelul, seleniul, zincul, cromul, cobaltul, manganul) din apă și sol reprezintă o amenințare gravă pentru sănătatea publică și sistemele ecologice. Până în prezent, au fost depuse eforturi considerabile în scopul dezvoltării unor tehnici eficiente de tratament precum absorbția, care să elimine ionii metalelor grele din ape. Dezvoltarea de adsorbanți a metalelor grele din apele reziduale (capacitate mare de adsorbție a metalelor grele, cinetica de adsorbție-desorbție rapidă, ușor de îndepărtat și regenerat) este una dintre direcțiile noi de cercetare, de o importanță deosebită pe plan național și internațional.

Dintre adsorbânți utilizați în procesul de îndepărtare a metalelor grele din apele reziduale, nanoparticulele magnetice s-au dovedit potențiali adsorbânți datorită suprafeței specifice mari și a avantajului unic de a fi ușor îndepărtate prin aplicarea unui câmp magnetic extern și a procedurii ușor și ieftin de sinteză.

Din păcate, adsorbânții magnetici cel mai frecvent utilizați sunt bazați pe oxizi de fier, aceștia prezentând o stabilitate chimică scăzută în medii acide. În scopul creșterii stabilității chimice și termice, suprafața nanoparticulelor magnetice este adesea inertizată chimic cu diverse materiale, precum: silice [M. Stjerndah, M. Andersson, H. E. Hall, D. M. Pajerowski, M. W. Meisel, and R. S. Duran, *“Superparamagnetic Fe_3O_4/SiO_2 nanocomposites: enabling the tuning of both the iron oxide load and the size of the nanoparticles”*, Langmuir 24, 3532-3536, (2008)], carbon [L. Q. Xu, W. Q. Zhang, Y. W. Ding, Y. Y. Peng, S. Zhang, W. C. Yu, and Y. T. Qian, *“Formation, characterization, and magnetic properties of Fe_3O_4 nanowires encapsulated in carbon microtubes”*, J. Phys. Chem. B 108, 10859-10862, (2004)] și biopolimeri (acid polilactic, chitosan, poliester, latex) [C. C. Berry, S. Wells, S. Charles, and A. S. G. Curtis, *“Dextran and albumin derivatised iron oxide nanoparticles: influence on fibroblasts *in vitro*”*, Biomaterials 24, 4551-4557 (2003); S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, and R. N. Muller, *“Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications”*, Chem. Rev. 108, 2064-2110 (2008); J. Ren, H. Y. Hong, T. B. Ren, and X. R. Teng, *“Preparation and characterization of magnetic PLA-PEG composite nanoparticles for drug targeting”*, React. Funct. Polym. 66, 944-951 (2006); Y. Zhang and J. Zhang, *“Surface modification of monodisperse magnetite nanoparticles for improved intracellular uptake to breast cancer cells”*, Journal of Colloid and Interface Science 283, 352-357 (2005)].

De asemenea, din cererea de brevet RO 125022 A2 se cunosc nanoparticule magnetice funcționalizate, utilizate în separarea celulară magnetică, recunoaștere biomoleculară, diagnosticare și în organocataliză. Nanoparticulele conform invenției sunt de tip core-shell, în care miezul magnetic este constituit din magnetită, și învelișul din polipirol funcționalizat cu aminoacizi și peptide.

Din cererea de brevet de invenție RO 125294 A0 este cunoscut un procedeu de obținere a unor particule de tip magnetită, maghemită, ca atare sau în amestec, sub formă de soluție. Procedeu conform invenției constă din punerea în contact a unei sări feroase, ferice, ca atare sau în amestec cu hidroxid de sodiu, timp de 15...60 s, timp în care temperatura crește până la 160°C. În final rezultă ca produs magnetită, maghemită sau o soluție de magnetită-maghemită având o valoare a magnetizației de 24...84 emu/g.

Din cererea de brevet RO 125769 A0 se cunoaște un procedeu de obținere a magnetitei. Procedeu conform invenției constă în contactarea unei sări feroase (oxalat feros), cu o soluție de hidroxid de sodiu sau de uree, în câmp de microunde în cicluri cu regim controlat de temperatură, în trei trepte, în funcție de natura reactanților. În final rezultă magnetită sub formă de nanoparticule având o dimensiune a nanoparticulelor de 50...130 nm, și o magnetizație specifică de saturație de 70...90 emu/g.

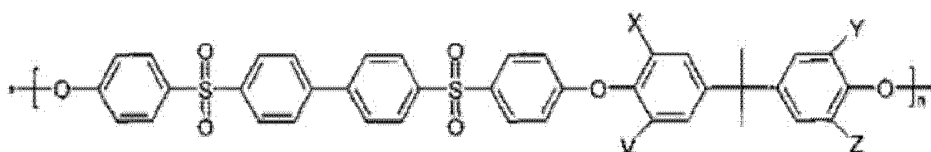
Toate particulele magnetice cu acoperire polimerică cunoscute din stadiul tehnicii prezintă dezavantajul unei stabilități reduse în medii chimice agresive, de exemplu, puternic acide și la temperaturi ridicate.

O importantă atenție însă a fost acordată polisulfonei, datorită proprietăților fizico-chimice deosebite, precum: grad ridicat de rigiditate și stabilitate termică, mecanică și chimică ridicată.

Polisulfona este stabilă în condiții acide și bazice, și prezintă rol protector al miezului magnetic din interior. În plus, învelișul de polisulfonă poate fi funcționalizat cu diferite grupări funcționale adecvate reținerii de metale grele (ape industriale), reducerea grăsimilor prin imobilizarea de enzime (ape menajere) [G. Arthanareeswaran, D. Mohan, and M. Raajenthiren, *“Preparation and performance of polysulfone-sulfonated poly(etheretherketone) blend ultrafiltration membranes”*, Part I, Applied Surface Science 253, 8705-8712, (2007); V. Kaiser, C Stropnik, V. Musil, and M. Brumen, *“Morphology of solidified polysulfone structures obtained by wet phase separation”*, European Polymer Journal 43, 2515-2524, (2007)] etc.

Având în vedere numărul din ce în ce mai mare de probleme de mediu provocate de factorul antropic, problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unor sisteme magnetice funcționalizate, complexe, pe bază de magnetită și polisulfonă funcționalizată, care pot fi utilizate cu succes în aplicații de mediu și industriale.

Astfel, soluția propusă de prezenta invenție constă într-un sistem magnetic funcționalizat complex, pe bază de magnetită și polisulfonă funcționalizată, conform invenției, și înlătură dezavantajele menționate (rezistență scăzută în medii acide a absorbantilor, greutatea de a fi înlăturați, costuri ridicate de obținere și regenerare) prin aceea că este constituit dintr-un miez de Fe_3O_4 și un înveliș de polisulfonă funcționalizată rezistentă în mediu acid, cu formula:



în care X, Y, V, Z reprezintă grupări funcționale selectate dintre COOH , SO_3H , NH_2 , OH , SH , aminoalcooli, polioli, aminotoli, hidroxiacizi, tioacizi, aminoacizi, tioaminoacizi, poliacizi și enzime de tip oxireductaze sau lipaze, la un raport Fe_3O_4 :polisulfonă funcționalizată de 0,3:2.

De asemenea, invenția se referă la un procedeu de prepararea a sistemului magnetic funcționalizat, definit în mai sus, sub formă de granule, filme subțiri sau fire subțiri, în care o soluție de polisulfonică funcționalizată, cu o concentrație de 3...25% în greutate, în dimetilformamidă și Fe_3O_4 se omogenizează prin agitare energetică sau prin ultrasonare, cu formarea unei suspensii polimerice, care, opțional, se etalează pe suport sau prin filare, apoi se coagulează într-o baie de non-solvent, de preferință, apă distilată, se condiționează cu alcool izopropilic și se usucă în aer timp de 40...60 s.

Sistemele magnetice funcționalizate complexe, pe bază de magnetită și polisulfonă funcționalizată, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate (rezistență scăzută în medii acide a absorbantilor, greutatea de a fi înlăturați, costuri ridicate de obținere și regenerare) prin aceea că sunt constituite din următoarele componente, exprimate în procente gravimetrice: a) 15% un polimer organic - polisulfonă funcționalizată (rezistentă în medii acide - 1N HCl, 1N H₂SO₄), b) 5...30 Fe₃O₄. Prezintă proprietăți magnetice, ceea ce face ca aceste sisteme să fie înlăturate cu ușurință în prezența unui câmp electromagnetic/plasă magnetică.

Procedeele de obținere a sistemelor magnetice funcționalizate complexe, pe bază de magnetită și polisulfonă funcționalizată, sunt prezentate în fig. 1. Se poate constata că metoda este deosebit de versatilă, putându-se obține o varietate de sisteme magnetice de diferite forme, pentru diverse aplicații (în funcție de aplicațiile dorite, conținutul de magnetită poate varia până la zeci de procente - 5...30%). Principalele rute de procesare sunt prezentate în continuare:

- **ruta A** - constă în picurarea suspensiei polimerice în baia de coagulare, când se obțin sisteme magnetice PSf/Fe₃O₄ sferice, cu aplicații industriale în reținerea de metale grele din ape reziduale sau menajere, în funcție de grupările funcționale din structura acestor sisteme (-OH, -H₂SO₄, -SH, -NH₂ pentru reținere de metale grele, și, respectiv, -NH₂ glutaraldehidă - enzimă pentru apele menajere - hidroliza grăsimilor la acizi grași);

- **ruta B** - constă în etalarea suspensiei polimerice pe un suport de sticlă, când se obțin sisteme magnetice PSf/Fe₃O₄ sub formă de filme, putând fi utilizate în aplicații industriale sau catalizatori auto, pentru reținerea Pb²⁺ din gazele de eșapament;

- **ruta C** - se obțin sisteme magnetice PSf/Fe₃O₄ sub formă de fire, prin metoda spinning.

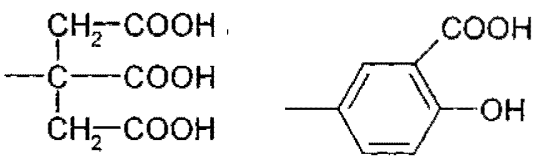
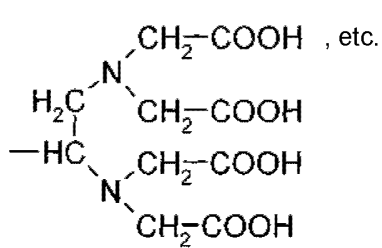
Aplicarea invenției prezintă următoarele avantaje:

- sistemele magnetice complexe, pe bază de magnetită și polisulfonă funcționalizată, se obțin printr-o tehnologie simplă și economică din punct de vedere financiar;

- sistemele magnetice complexe, pe bază de magnetită și polisulfonă funcționalizată adecvat, pentru diverse aplicații de mediu, deoarece prezintă rezistență în medii puternic acide, pot fi ușor regenerate după îndepărtarea acestora din apă, și reutilizate în multiple cicluri;

- sistemele magnetice complexe, pe bază de magnetită și polisulfonă funcționalizată adecvat, pentru diverse aplicații de mediu (epurarea apelor prin reținerea unor metale grele din diverse ape reziduale, pentru decontaminarea unor probe de compuși organici sau drept catalizatori auto, pentru reținerea Pb²⁺ din gazele de eșapament), pot fi folosite în diverse scopuri, în funcție de natura grupărilor funcționale atașate (tabelul de mai jos).

Aplicații potențiale ale sistemelor magnetice funcționalizate

Grupare funcțională	Aplicații potențiale	
Grupări funcționale simple: COOH; SO ₃ H, OH, SH, NH ₂ etc.		3
Grupări funcționale complexe, de tipul: aminoalcooli, polioli, aminotiooli, hidroxiacizi, tioacizi, aminoacizi, tioaminoacizi, poliacizi,	Reținerea unor cationi din soluții (ape) cu precădere cationi ai metalelor grele	5
		7
		9
		11
		13
		15
		17
		19
		21
Enzime:	Depoluarea apelor cu conținut ridicat de contaminanți organici:	23
I. Oxidoreductaze (lacază),	I. prin procese oxidative (de exemplu, oxidarea polifenolilor);	25
II. Hidrolaze (lipază).	II. prin procese hidrolitice (hidroliza grăsimilor provenite în special din apele menajere).	27
		29

În figurile anexate, care fac parte din prezenta descriere, sunt redată următoarele:

- fig. 1 ilustrează schematic etapele procedurii de obținere a sistemelor magnetice funcționalizate;

-fig. 2 ilustrează procedeul de obținere a sistemelor magnetice funcționalizate;

- fig. 3 redă schema de sinteză a polisulfonei funcționalizate, cu grupări complexe;

- fig. 4 este o reprezentare schematică a sistemelor magnetice funcționalizate.

Sistemele magnetice conțin particule magnetice (în special magnetită), o componentă polimerică având rol protector, și o componentă activă care poate determina reținerea anumitor ioni din soluție, sau poate cataliza o anumită reacție de degradare a anumitor substanțe din mediu. Combinarea celor trei componente este deosebit de utilă deoarece permite atât epurarea, cât și îndepărtarea sistemelor magnetice după ce procesul de epurare încetează. Datorită învelișului inert, în multe cazuri regenerarea sistemului magnetic se poate face prin spălare cu soluție acidă (care duce la eluția componentelor reținute în procesul de epurare).

Fiecare componentă din sistemul hibrid are un rol bine stabilit, și anume:

Situsul activ - este reprezentat de grupări funcționale capabile să îndepărteze ioni nocivi din diverse soluții, și anume:

- cationii metalelor grele pot fi ușor îndepărtați din ape, când învelișul polimeric este funcționalizat cu grupări de tip COOH, SO₃H, NH₂, OH, SH etc.;

- substanțele organice poluante pot fi îndepărtate din ape (sau transformate în compuși netoxici) când învelișul polimeric este funcționalizat cu componente complexe, de tip enzime (oxidaze, hidrolaze etc.).

Magnetita (Fe_3O_4) - are rolul de a facilita transportul sistemului în zonele de interes, și eliminarea acestor sisteme din soluțiile de interes, utilizând diverse plase magnetice sau, mai recomandat, sisteme electromagnetice. Pentru realizarea acestor funcții, conținutul de magnetită poate varia în limite relativ largi, de la 5% la 80...90%. Conținutul maxim de magnetită este influențat de ruta de procesare, iar pentru buna funcționare a acestor sisteme, învelișul polimeric trebuie să fie continuu și să nu permită contactul magnetită-mediul.

Învelișul polimeric - are rol multiplu:

- permite legarea situsului activ prin intermediul agentului de legare sau prin diverse reacții de funcționalizare directă a învelișului polimeric; moleculele purtătoare ale situsului (situsurilor active) pot fi legate chimic (prin legături covalente) direct pe învelișul polimeric (cu sau fără prezența agentului de legare), sau prin interacțiuni electrostatice;

- acționează ca un înveliș protector al miezului magnetic, astfel încât după utilizare sistemul să poată fi îndepărtat ușor, regenerat și reutilizat într-un alt ciclu de depoluare.

În funcție de aplicațiile scontate, învelișul polimeric poate fi realizat atât din polimeri organici (polisulfonă, polimetacrilati, polieteri etc.), cât și anorganici (SiO_2 , C etc.).

Obținerea nanoparticulelor de magnetită (Fe_3O_4) s-a realizat prin metoda coprecipitării în mediu puternic bazic. În scopul obținerii particulelor de magnetită de dimensiuni nanomerică, s-a utilizat sistemul FeCl_2 - FeCl_3 în raport molar 1:2, utilizând, ca agent de precipitare, soluția de NaOH 5 M.

Sinteza sistemului magnetic se realizează printr-un procedeu simplu și ieftin (fig. 1), dintr-o suspensie de polisulfonă funcționalizată (15%) și magnetită (5...30% m/m, în funcție de aplicațiile dorite) în dimetilformamidă (DMF).

Etapele procedurii de obținere sunt prezentate în fig. 1 și 2.

Polisulfonă funcționalizată - introducerea unei grupări funcționale se realizează prin sinteza chimică a polisulfonei substituite, pornind de la precursori adecvați (derivat de bisfenol A și 4,4'-bis(4-clorofenil)sulfonil)-1,1'-bifenil, conform fig. 1.

Cel mai simplu de obținut sunt sistemele magnetice de tip Fe_3O_4 /polisulfonă -OH și Fe_3O_4 /polisulfonă- SO_3H (polisulfonă funcționalizată cu grupări hidroxilice sau sulfonice), pornind de la polisulfonă funcționalizată comercială.

În funcție de metoda de sinteză, de conținutul de magnetită și de grupările funcționale existente în structura polisulfonei magnetice se pot obține diverse tipuri de materiale cu multiple aplicații:

Exemplul 1

Sisteme magnetice sferice de tip Fe_3O_4 /polisulfonă funcționalizată cu grupări complexe

Obținerea sistemelor magnetice de tip Fe_3O_4 /polisulfonă funcționalizată cu grupări complexe necesită obținerea sistemelor de tip Fe_3O_4 /polisulfonă-OH (- NH_2 sau - COOH), grupări care să favorizeze legarea grupărilor funcționale complexe dorite (de obicei, această cale de legare duce la blocarea unei grupări funcționale, care nu mai este disponibilă pentru legarea cationilor); legarea grupării funcționale complexe se poate realiza în etapa de sinteză chimică (fig. 3), bisfenolul A fiind funcționalizat cu gruparea funcțională adecvată. De asemenea, se poate folosi și polisulfonă funcționalizată cu grupări OH comercială - BASF.

Într-un balon de sticlă prevăzut cu capac cu filet, se introduc 100 ml solvent organic (N-metil pirolidona - NMP) și 14,55 g polisulfonă (PS) funcționalizată, sub agitare continuă timp de 48 h, până la obținerea unei soluții polimerice omogene. Soluția omogenă obținută se lasă în repaus 12 h, pentru dezaerare, în vederea stabilizării și definitivării caracteristicilor

acestora. Peste soluția polimerică astfel obținută se adaugă, sub agitare, 0...14,55 g nanoparticule de magnetită. În etapa următoare, suspensia de Fe_3O_4 /polisulfonă funcționalizată se picură într-o baie de coagulare, pentru realizarea inversiei de fază. Ca agent de coagulare s-a folosit apa distilată, unde sisteme magnetice sferice, de tip Fe_3O_4 /polisulfonă funcționalizate, au fost menținute circa 30 min pentru definitivarea caracteristicilor.

Exemplul 2

Sisteme magnetice sferice, de tip Fe_3O_4 /polisulfonă funcționalizată cu enzime

Obținerea sistemelor magnetice de tip Fe_3O_4 /polisulfonă funcționalizată cu enzime se poate realiza într-o manieră similară cu cea prezentată la exemplul 1, cu mențiunea că sinteza chimică (conform fig. 2) nu este posibilă deoarece enzimele sunt foarte sensibile în astfel de reacții. Sinteza acestor sisteme magnetice funcționalizate cu enzime necesită obținerea sistemelor de tip Fe_3O_4 /polisulfonă funcționalizate cu grupări OH, NH_2 sau COOH, grupări care să poată lega ușor, preferabil prin legături covalente, enzimele de interes, prin intermediul diverșilor agenți de legare, precum aldehida glutarică sau alți compuși bifuncționali.

Modul de lucru este identic cu cel prezentat în cazul exemplului 1, cu mențiunea că pe sistemele magnetice sferice, de tip Fe_3O_4 /polisulfonă funcționalizate, odată obținute, sunt imobilizate diverse enzime (lipaza, lactaza, catalaza etc.), prin intermediul grupelor fenolice de la suprafață.

1 g din sistemele magnetice sferice, de tip Fe_3O_4 /polisulfonă funcționalizate, sunt menținute într-o soluție de glutaraldehidă 25% timp de 24 h, filtrate, spălate cu apă distilată și introduse ulterior în 10 ml soluție enzimatică ce conține 0,1...10 mg/ml enzimă.

Exemplul 3

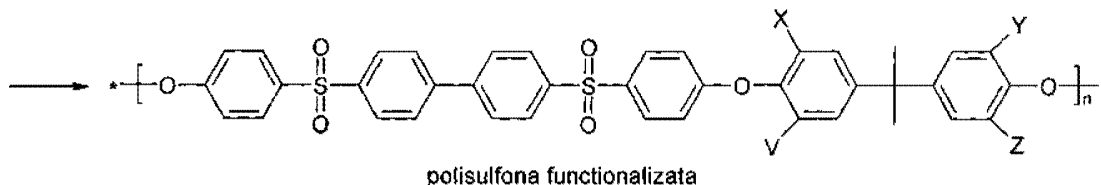
Sisteme magnetice de tip Fe_3O_4 /polisulfonă funcționalizată sub formă de filme subțiri sau fibre

Sistemele magnetice funcționalizate pot fi obținute atât sub formă de sfere (exemplele 1...3, fig. 3), cât și sub formă de filme subțiri sau fibre. În scopul obținerii filmelor subțiri, suspensia obținută în baia de coagulare se trage sub formă de filme (se utilizează trăgătoare cu fantă diferită). Pentru obținerea fibrelor, se poate utiliza metoda spinning sau orice altă metodă care duce la obținerea fibrelor; coagularea se realizează termic sau prin introducerea acestor materiale în băi de coagulare adecvate.

Într-un balon de sticlă, prevăzut cu capac cu filet, se introduc 100 ml solvent organic (NMP) și 14,55 g polisulfonă (PS) funcționalizată sub agitare continuă, timp de 48 h, până la obținerea unei soluții polimerice omogene. Soluția omogenă obținută se lasă în repaus 12 h, pentru dezaerare, în vederea stabilizării și definitivării caracteristicilor acestora. Peste soluția polimerică astfel obținută se adaugă, sub agitare, 0...14,55 g nanoparticule de magnetită. Sistemele magnetice de tip Fe_3O_4 /polisulfonă funcționalizate sub formă de filme subțiri se obțin prin utilizarea unor trăgătoare cu fantă de 0,2...0,4 mm și etalarea soluției polimerice pe un suport plan de sticlă, care a fost introdus într-o baie de coagulare, pentru realizarea inversiei de fază. Ca agent de coagulare, s-a folosit apa distilată, unde filmele de tip Fe_3O_4 /polisulfonă funcționalizate au fost menținute circa 30 min, pentru definitivarea caracteristicilor acestora.

Revendicări

1. Sistem magnetic funcționalizat, pe bază de magnetită și polisulfonă funcționalizată, **caracterizat prin aceea că** este constituit dintr-un miez de Fe_3O_4 și un înveliș de polisulfonă funcționalizată în mediu acid cu formula:



în care X, Y, V, Z reprezintă grupări funcționale selectate dintre $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, aminoalcooli, polioli, aminotoli, hidroxiacizi, tioacizi, aminoacizi, la un raport Fe_3O_4 :polisulfonă funcționalizată de 0,3:2% w/v.

2. Procedeu de preparare a sistemului magnetic funcționalizat, definit în revendicarea 1, sub formă de granule, filme sau fibre subțiri, **caracterizat prin aceea că** o soluție polimerică de polisulfonă funcționalizată cu concentrație de 3...25% w/w, obținută prin dizolvarea polisulfonei în dimetilformamidă și Fe_3O_4 , se omogenizează prin agitare energetică sau ultrasunare, cu formarea unei suspensii polimerice, care, ulterior, este etalată pe suport sau trasă în fire, apoi se coagulează într-o baie de non-solvent și se usucă în aer timp de 40...60 s.

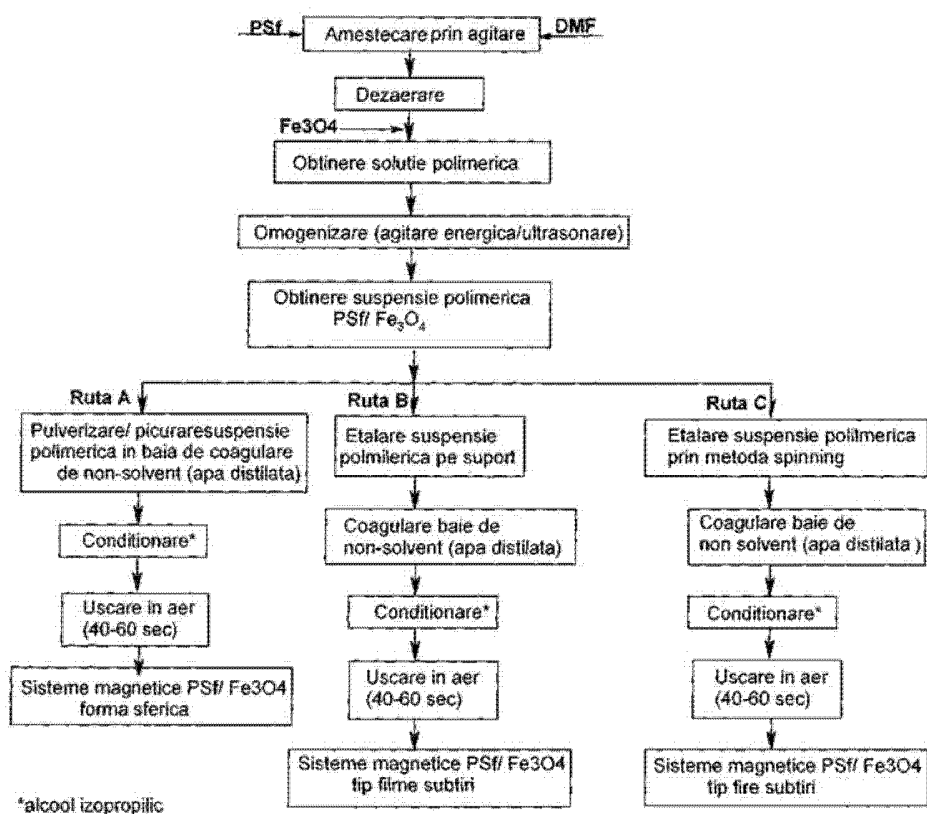


Fig. 1

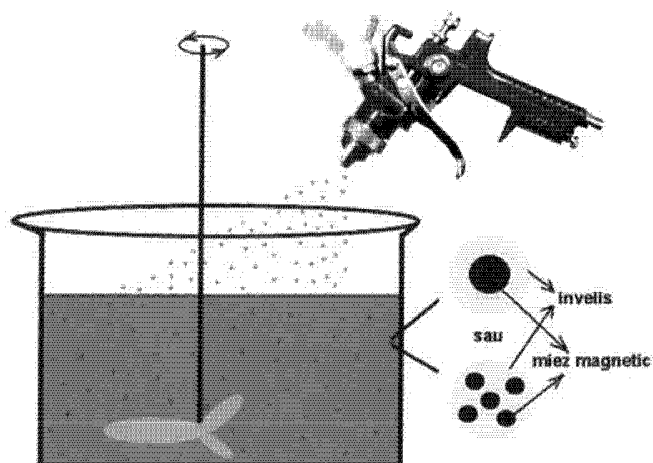
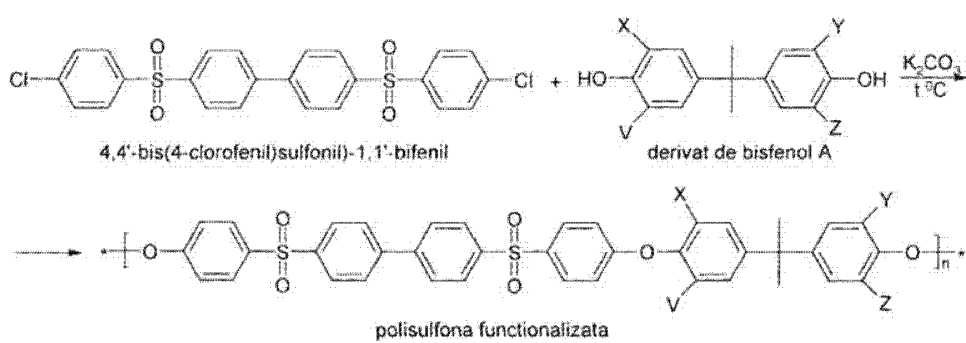


Fig. 2



unde X, Y, Z, V reprezintă grupări funcționale sau hidrogen

Fig. 3

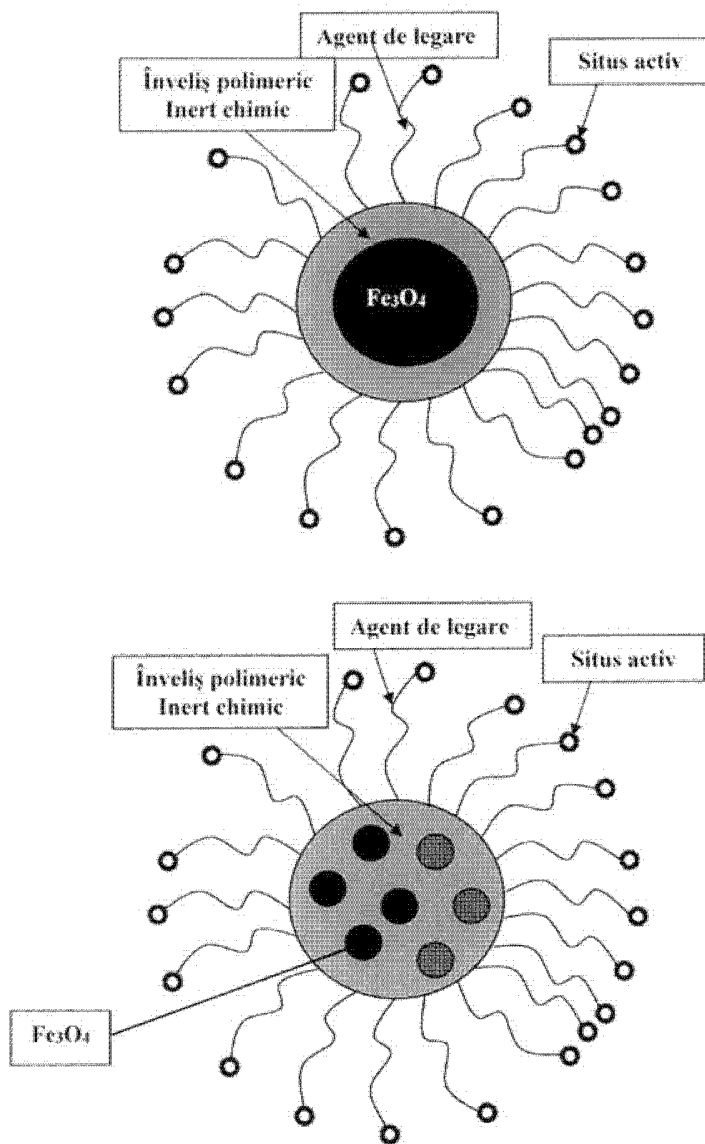


Fig. 4

