



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00110

(22) Data de depozit: 19/02/2019

(41) Data publicării cererii:
28/08/2020 BOPI nr. 8/2020

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• IORDACHE TANȚA VERONA,
ALEEA DOLINA, NR.6, BL.70, SC.1, ET.1,
AP.4, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• RADU ANITA LAURA,
INTRAREA CUCURUZULUI NR. 20,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• SÂRBU ANDREI, STR.VALEA OLTULUI
NR. 16, BL.A28, SC.C, ET.2, AP.37,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

• ZAHARIA ANAMARIA,
BD. ALEXANDRU OBREGIA NR.20 BIS,
BL.20 BIS, SC.A, ET.3, AP.14, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• GAVRILĂ ANA MIHAELA,
BD. ALEXANDRU OBREGIA, NR.50,
BL.R11, SC.B, AP.69, ET.6, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• SANDU TEODOR, STR. PARÂNGULUI
NR. 43A, ET. 1, AP. 4, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• APOSTOL STELUȚA, STR.NOVACI,
NR. 10, BL. P60, SC.4, AP.92, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;
• STOICA ELENA BIANCA,
SAT ȘERBĂNEASA NR.23,
COMUNA VALEA LUNGĂ, DB, RO

(54) PARTICULE DE POLIMERI IMPRENTAȚI MOLECULAR
PE SUPORT ANORGANIC, ȘI PROCEDEU DE OBTINERE
A ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor particule de polimeri imprențați molecular pe suport anorganic, cu aplicații în depoluarea apelor și a solului. Procedul conform invenției constă în impregnarea suportului anorganic de tip perlită sau aluminosilicați zeolitici, cu o soluție formată din monomeri funcționari, templatul: mancozeb, inițiator radicalic și, opțional, etilenglicol dimetacrilat ca reticulant, urmată de polimerizarea radicalică a monomerilor, cu extracția

templatului cu soluții de NaOH sau cu acetat de etil, spălarea cu apă distilată și uscare, rezultând un produs de tip polimeri imprențați molecular cu mancozeb, depuși pe suport anorganic, având o densitate și o balanță hidrofil-hidrofob adecvate pentru aplicații de tratare a apelor și a solului.

Revendicări: 2



PARTICULE DE POLIMERI IMPRENTAȚI MOLECULAR PE SUPORT ANORGANIC ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA

Invenția se referă la particule de polimeri imprantați molecular pe suport anorganic cu aplicații în depoluarea apelor și a solului și în purificări bazate pe extracția în fază solidă și la un procedeu de obținere a acestora. Polimerii imprantați molecular sunt polimeri care prezintă cavități complementare ca formă, dimensiune și anturaj electronic cu molecula cu care au fost imprantați, numită și templat sau model. Din aceasta cauză ei prezintă o mare selectivitate la extracția în fază solidă a templatului din amestecuri complexe. Extracția în fază solidă fiind un proces de absorbție- adsorbție, depinde puternic de suprafața de contact. Din acest motiv, s-au încercat mai multe variante de mărire a suprafeței de contact a polimerului imprantat molecular cu mediul din care are loc extracția. Printre aceste variante este folosită și metoda de producere a polimerilor imprantați molecular pe suporturi anorganice sau organice.

Se cunosc mai multe materiale din aceasta variantă, cu procedeele de producere respective.

Astfel, într-o serie de articole se prezintă compozite polimerice pe bază de polimeri imprantați molecular (MIP) suportați pe silice: Longcheng Xu, Jianming Pan, Qianfang Xia, Fenfen Shi, Jiangdong Dai, Xiao Wei, and Yongsheng Yan, "Composites of silica and molecularly imprinted polymers for degradation of sulfadiazine", *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 25309–25318 descrie obținerea de polimeri imprantați molecular, pe bază de poli N-izopropilacrilamidă (PNIPAM) (ca monomer funcțional) și etilenglicol dimetacrilat (EGDMA) (ca reticulant) suportați pe nanoparticule de SiO₂/ZnO/ZnS. Prețul de cost al acestor compozite este foarte mare din cauza prețului nanoparticulelor și de aceea ele se pot folosi doar pentru aplicații catalitice; Raquel Gutierrez-Climente, Alberto Gomez-Caballero, Antonio Guerreiro, Deiene Garcia-Mutio, Nora Unceta, M. Aránzazu Goicolea, Ramon J. Barrio, "Molecularly imprinted nanoparticles grafted to porous silica as chiral selectors in liquid chromatography", *Journal of Chromatography A*, 1508 (2017) 53–64 descrie obținerea de MIP de acid itaconic (IA) reticulat cu EGDMA grefat pe nanoparticule de silice silanizată. Procedul este extrem de complex, ceea ce face ca prețul produsului să fie foarte ridicat și de aceea particulele se pot folosi doar pentru aplicații analitice.; Ningli Wu, Zhimin Luo, Yanhui Ge, Pengqi Guo, Kangli Du, Weili Tang, Wei Du, Aiguo Zeng, Chun Chang, Qiang Fu, "A novel surface molecularly imprinted polymer as the solid-phase extraction adsorbent for the selective determination of ampicillin sodium in milk and blood samples", *Journal of Pharmaceutical Analysis* 6 (2016) 157–164 prezintă obținerea de polimeri imprantați molecular pe bază de acid

metacrilic (AMA) și EGDMA suportați pe particule de silice. Procedul este extrem de laborios, cu multe faze, ceea ce scumpește produsul obținut, și prin urmare acesta se poate folosi doar pentru aplicații analitice; **Rafael S. Fernandes, Mehmet Dinc , Ivo M. Raimundo Jr. , Boris Mizaikoff , "Synthesis and characterization of porous surface molecularly imprinted silica microsphere for selective extraction of ascorbic acid", *Microporous and Mesoporous Materials* 264 (2018) 28-34** prezintă particule de tip miez-manta, prin copolimerizarea acrilamidei cu EGDMA, pe microparticule de silice preparate prin metoda sol-gel și ulterior silanizate. Și în acest caz procedul este extrem de complex și conduce la un preț ridicat al particulelor, din care cauză aplicarea este posibilă doar în procese farmaceutice.

În articolul **Hao Ran Geng, Shan Shan Miao, She Feng Jin1 și Hong Yang, "A newly developed molecularly imprinted polymer on the surface of TiO_2 for selective extraction of triazine herbicides residues in maize, water, and soil", *Anal Bioanal Chem* (2015) 407:8803–8812**, se descrie obținerea unor compozite de polimeri imprimentați molecular suportați pe bioxid de titan. Pentru aceasta, nanoparticulele de TiO_2 sunt mai întâi silanizate, apoi sunt activate cu clorură de acrilol și în final se face copolimerizarea AMA cu EGDMA, în prezența templatului. Și acest procedeu este foarte laborios, se folosesc nanoparticule de TiO_2 scumpe, din care cauză produsul se poate folosi doar în domeniul analitic.

În articolul **Hangzhen Lan, Ning Gan, Daodong Pana, Futao Hu, Tianhua Li, Nengbing Long, Haoyu Shen, Yinjie Feng, "Development of a novel magnetic molecularly imprinted polymer coating using porous zeolite imidazolate framework-8 coated magnetic iron oxide as carrier for automated solid phase microextraction of estrogens in fish and pork samples", *Journal of Chromatography A*, 1365 (2014) 35–44** se descrie obținerea unor compozite de polimer imprimentat molecular pe MOF (structură metalo-organică) de ZIF-8 (structură imidazolitică zeolitică). Materialele denumite MOF sunt cu totul altceva decât materialele cunoscute în mod curent ca zeoliți (care sunt aluminosilicați poroși). ZIF-8, denumit impropriu ca zeolit, este constituit din ioni de zinc coordinați cu 4 inele imidazolitice, într-un mod similar cu cel în care sunt legați atomii de Si și de Al în adevărații zeoliți. Polimerul imprimentat molecular este realizat folosind ca monomer funcțional și totodata reticulant acid 3-amino fenilboronic . Procedul de obținere este foarte complicat și produsul are un preț de cost foarte mare, motiv pentru care nu se poate folosi decât în domeniul analitic.

În articolul **Kun Qian, Qiliang Deng, Guozhen Fang, Junping Wang, Mingfei Pan, Shuo Wang, Yuehong Pu, "Metal-organic frameworks supported surface-imprinted nanoparticles for the sensitive detection of metolcarb" *Biosensors and Bioelectronics* 79 (2016) 359–363** se utilizează un alt tip de MOF și anume MIL-101, pe bază de crom, denumit impropriu (ca și ZIF-8) ca zeolit, pe baza asemănării structurale cu zeoliții adevărați, care sunt însă aluminosilicați și nu conțin molecule organice. Tipul de MIP descris este obținut prin sol-gel, cu un monomer funcțional (3-aminopropil)triethoxysilan (APTES) și cu reticulant tetraetil ortosilicat (TEOS) și este un produs scump, destinat domeniului senzorilor.

În invenția **US 2003/0186328A1** din 2005 și în invenția **US 2008/0221248 A1** din 2008 se descriu polimeri imprevantați molecular depuși pe suporturi poroase organice. În invenția **US 2003/0186328A1**, particulele de polimeri imprevantați molecular se obțin pe suport de copolimer stirenîc reticulat cu divinîl benzen. Monomerul funcțional este metîlmetacrilatul (MMA), iar reticulantul este EGDMA. În invenția **US 2008/0221248 A1** particulele poroase sunt constituite tot din copolimer stiren- divinîl benzen, în timp ce monomerul funcțional este sarea de Cu (II) a acidului metacrilîc, iar reticulantul este EGDMA. Particulele complet organice, descrise în cele două invenții, prezintă dezavantajul că, datorită densității reduse și caracterului hidrofoab, nu sunt adecvate pentru aplicații de mediu sau în separări avansate din fază apoasă sau din lichide polare, prin extracție în fază solidă.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în aceea că se produc polimeri imprevantați molecular prin împregnarea, opțional în câmp de ultrasunete, a suportului de perlită sau de aluminosilicat zeolitic (numit în continuare zeolit) cu un monomer funcțional: acrilonitrîl (AN) sau acid acrilîc (AA) sau acid metacrilîc (MAA) și opțional cu un reticulant: EGDMA, în prezenta unui templat din categoria pesticidelor, cum ar fi fungicîdul mancozeb (o combinație de 2 ditiocarbamați: maneb și zineb) , urmată de polimerizarea radicalică, înițiată cu azoîzobutîrodînitrl (AIBN), opțional în câmp de ultrasunete, urmată de măcinarea produsului, extracția templatului (pesticîdului) cu soluție de NaOH sau cu un solvent organic (acetat de etîl) și uscarea produsului.

Particulele de polimeri imprevantați molecular pe suport anorganic conform invenției înlătură dezavantajele polimerilor imprevantați molecular pe suport anorganic sau organic, cunoscute, prin aceea că suportul anorganic este constituit din perlită sau aluminosilicat zeolitic, polimerul imprevantat molecular fiind constituit din acrilonitrîl sau acid acrilîc sau acid metacrilîc, cu sau fără reticulant: etîlenglicol dimetacrilat, raportul masîc dintre suportul anorganic și polimerul organic fiind de 1: 1...4, polimerul imprevantat molecular fiind realizat folosînd ca templat mancozeb și având un factor de împrevantare de 2,3...3,5, iar procedeul

conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor menționate anterior prin aceea că perlita sau zeolitul sunt impregnate cu o soluție de acrilonitril sau acid acrilic sau acid metacrilic, conținând 0...4 % etilenglicol dimetacrilat, 0,5...1,2 % AIBN și 8...12% mancozeb, raportul masic dintre totalul componentelor organice și componenta anorganică fiind de 1...4: 1, impregnarea având loc timp de 20...28 ore, la temperatura camerei (circa 22 °C), cu sau fără ultrasonare, după care se ridică temperatura la 60...75 °C și are loc polimerizarea monomerilor organici la această temperatură, timp de 20...28 ore, cu sau fără ultrasonare, după care monolitul obținut este măcinat, supus extracției la temperatura camerei cu o soluție 0,1...0,3 M de NaOH sau cu acetat de etil, sub agitare magnetică, timp de 3...5 ore, la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 2...3, spălat la temperatura camerei cu apă distilată, în două etape, sub agitare magnetică, timp de 10...20 minute în fiecare etapă, la un raport masă: volum între solid și lichid, în fiecare etapă, de 1: 1...2 și este uscat la temperatura camerei, timp de 20... 28 ore, sau la 50...70 °C, în etuvă, timp de 4...6 ore.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- Particulele sunt constituite peste 90% din materii prime ieftine: perlită sau zeolit și monomeri de mare tonaj, ceea ce asigură particulelor un preț de cost redus;
- Particulele prezintă o densitate adecvată, ceea ce permite folosirea lor în depoluarea apelor și în extracția în fază solidă;
- Particulele, fiind pe suport anorganic, au suprafața cu o balanță hidofil- hidrofoab convenabilă pentru depoluarea apelor și a solului și în extracția în fază solidă;
- Particulele nu necesită condiții speciale de păstrare putând fi folosite ca atare sau în compozite pentru aplicații de tratare a apelor și a solului și pentru extracție în fază solidă;
- Procedeul este foarte simplu față de alte procedee;
- Fazele procedeeului se desfășoară la temperaturi de până la 75 °C, ceea ce asigură economia de energie ;
- Procedeul permite dirijarea factorului de imprimare și a proprietăților fizico-mecanice, prin alegerea corespunzătoare a monomerilor, a suportului anorganic și a parametrilor de lucru.

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției:

Exemplu 1 Într-o matriță de 50 mL se introduc 5 g de perlită, peste care se adaugă o soluție formată din 5,35 mL AN, 0,06 g AIBN și 0,6 g mancozeb. Se purjează matrița cu azot pentru eliminarea oxigenului. Se închide etanș matrița și se lasă pentru impregnare timp de 28 ore la temperatura camerei (circa 22 °C). Apoi se introduce matrița într-o baie de apă fără ultrasonare aflată la temperatura de 70 °C, unde se menține timp de 28 ore. Se scoate matrița

din baia de ultrasonare, se scoate monolitul format din matriță și se macină mecanic într-o moară cu bile. Produsul măcinat este introdus într-un pahar Erlenmayer de 100 mL și se adaugă peste el 30 mL soluție 0,3 M de NaOH. Se pornește agitarea magnetică și extracția se face timp de 3 ore. La sfârșitul acestei perioade, se scurge partea lichidă prin decantare și se adaugă 10 mL de apă distilată. Se pornește din nou agitarea magnetică timp de 10 minute. Se scurge apa de spălare prin decantare și se adaugă o nouă cantitate de 10 mL apă distilată. Se pornește din nou agitarea magnetică timp de 20 minute. Se filtrează suspensia obținută pe un filtru Buchner. Turta rezultată se introduce într-un capac de cutie Petri, se întinde bine și se lasă să se usuce în aer liber, timp de 20 ore, mărunțind, prin mojarare, din timp în timp. Se obțin particule de polimer imprimat molecular pe suport de perlită, cu un factor de imprimare de 2,30.

Exemplu 2 Intr-o matriță de 50 mL se introduc 5 g de perlită, peste care se adaugă o soluție formată din 21,6 mL AN, 0,8 mL EGDMA, 0,1 g AIBN și 1,6 g mancozeb. Se purjează matrița cu azot pentru eliminarea oxigenului. Se închide etanș matrița și se introduce într-o baie de ultrasonare, unde se lasă pentru impregnare timp de 20 ore la temperatura camerei (circa 22 °C). Apoi se introduce matrița într-o altă baie de ultrasonare, aflată la temperatura de 60 °C, unde se menține timp de 20 ore. Se scoate matrița din baia de ultrasonare, se scoate monolitul format din matriță și se macină mecanic într-o moară cu bile. Produsul măcinat este introdus într-un pahar Erlenmayer de 100 mL și se adaugă peste el 50 mL soluție 0,1 M de NaOH. Se pornește agitarea magnetică și extracția se face timp de 5 ore. La sfârșitul acestei perioade, se scurge partea lichidă prin decantare și se adaugă 50 mL de apă distilată. Se pornește din nou agitarea magnetică timp de 20 minute. Se scurge apa de spălare prin decantare și se adaugă o cantitate de 25 mL apă distilată. Se pornește din nou agitarea magnetică timp de 10 minute. Se filtrează suspensia obținută pe un filtru Buchner. Turta rezultată se introduce într-un capac de cutie Petri, se întinde bine și se lasă să se usuce în etuvă, timp de 4 ore, la temperatura de 70 °C, mărunțind, prin mojarare, din timp în timp. Se obțin particule de polimer imprimat molecular pe suport de perlită, cu un factor de imprimare de 3,32.

Exemplu 3 Intr-o matriță de 50 mL se introduc 5 g de zeolit, peste care se adaugă o soluție formată din 16,11 mL AN, 0,3 mL EGDMA, 0,15 g AIBN și 1,5 g mancozeb. Se purjează matrița cu azot pentru eliminarea oxigenului. Se închide etanș matrița și se introduce într-o baie de ultrasonare, unde se lasă pentru impregnare timp de 24 ore la temperatura camerei (circa 22 °C). Apoi se introduce matrița într-o altă baie de ultrasonare aflată la temperatura de

70 °C, unde se menține timp de 24 ore. Se scoate matrița din baie de ultrasonare, se scoate monolitul format din matriță și se macină mecanic într-o moară cu bile. Produsul măcinat este introdus într-un pahar Erlenmayer de 100 mL și se adaugă peste el 45 mL acetat de etil. Se pornește agitarea magnetică și extracția se face timp de 4 ore. La sfârșitul acestei perioade, se scurge partea lichidă prin decantare și se adaugă 20 mL de apă distilată. Se pornește din nou agitarea magnetică timp de 10 minute. Se scurge apa de spălare prin decantare și se adaugă o nouă cantitate de 30 mL apă distilată. Se pornește din nou agitarea magnetică timp de 10 minute. Se filtrează suspensia obținută pe un filtru Buchner. Turta rezultată se introduce într-un capac de cutie Petri, se întinde bine și se lasă să se usuce în etuvă, timp de 5 ore, la temperatura de 70 °C, mărunțind , prin mojarare, din timp în timp. Se obțin particule de polimer imprimat molecular pe suport de zeolit, cu un factor de imprimare de 2,96.

Exemplu 4 Intr-o matriță de 50 mL se introduc 5 g de perlită, peste care se adaugă o soluție formată din 11,83 mL AA, 0,6 mL EGDMA, 0,15 g AIBN și 1,8 g mancozeb. Se purjează matrița cu azot pentru eliminarea oxigenului. Se închide etanș matrița și se introduce într-o baie de ultrasonare, unde se lasă pentru impregnare timp de 20 ore la temperatura camerei (circa 22 °C). Apoi se introduce matrița într-o altă baie de ultrasonare aflată la temperatura de 75 °C, unde se menține timp de 24 ore. Se scoate matrița din baie de ultrasonare, se scoate monolitul format din matriță și se macină mecanic într-o moară cu bile. Produsul măcinat este introdus într-un pahar Erlenmayer de 100 mL și se adaugă peste el 60 mL soluție 0,2 M de NaOH. Se pornește agitarea magnetică și extracția se face timp de 5 ore. La sfârșitul acestei perioade, se scurge partea lichidă prin decantare și se adaugă 40 mL de apă distilată. Se pornește din nou agitarea magnetică timp de 15 minute. Se scurge apa de spălare prin decantare și se adaugă o nouă cantitate de 40 mL apă distilată. Se pornește din nou agitarea magnetică timp de 15 minute. Se filtrează suspensia obținută pe un filtru Buchner. Turta rezultată se introduce într-un capac de cutie Petri, se întinde bine și se lasă să se usuce în etuvă, timp de 6 ore, la temperatura de 50 °C, mărunțind , prin mojarare, din timp în timp. Se obțin particule de polimer imprimat molecular pe suport de perlită, cu un factor de imprimare de 2,84.

Exemplu 5 Intr-o matriță de 50 mL se introduc 5 g de zeolit, peste care se adaugă o soluție formată din 16,61 mL AA, 0,6 mL EGDMA, 0,16 g AIBN și 1,8 g mancozeb. Se purjează matrița cu azot pentru eliminarea oxigenului. Se închide etanș matrița și se introduce într-o baie de ultrasonare, unde se lasă pentru impregnare timp de 28 ore la temperatura camerei (circa 22 °C). Apoi se introduce matrița într-o altă baie de ultrasonare aflată la temperatura de

70 °C, unde se menține timp de 24 ore. Se scoate matrița din baia de ultrasonare, se scoate monolitul format din matriță și se macină mecanic într-o moară cu bile. Produsul măcinat este introdus într-un pahar Erlenmayer de 100 mL și se adaugă peste el 60 mL acetat de etil. Se pornește agitarea magnetică și extracția se face timp de 5 ore. La sfârșitul acestei perioade, se scurge partea lichidă prin decantare și se adaugă 25 mL de apă distilată. Se pornește din nou agitarea magnetică timp de 15 minute. Se scurge apa de spălare prin decantare și se adaugă o cantitate de 40 mL apă distilată. Se pornește din nou agitarea magnetică timp de 15 minute. Se filtrează suspensia obținută pe un filtru Buchner. Turta rezultată se introduce într-un capac de cutie Petri, se întinde bine și se lasă să se usuce în etuvă, timp de 5 ore, la temperatura de 65 °C, mărunțind , prin mojarare, din timp in timp. Se obțin particule de polimer imprimat molecular pe suport de zeolit, cu un factor de imprimare de 3,50.

Exemplu 6 Intr-o matriță de 50 mL se introduc 5 g de zeolit, peste care se adaugă o soluție formată din 4,14 mL AA, 0,2 mL EGDMA, 0,05 g AIBN și 0,4 g mancozeb. Se purjează matrița cu azot pentru eliminarea oxigenului. Se închide etanș matrița și se lasă pentru impregnare timp de 28 ore la temperatura camerei (circa 22 °C). Apoi se introduce matrița într-o baie de apă cu ultrasonare, aflată la temperatura de 65 °C, unde se menține timp de 28 ore. Se scoate matrița din baia de ultrasonare, se scoate monolitul format din matriță și se macină mecanic într-o moară cu bile. Produsul măcinat este introdus într-un pahar Erlenmayer de 100 mL și se adaugă peste el 20 mL soluție 0,3 M de NaOH. Se pornește agitarea magnetică și extracția se face timp de 3,5 ore. La sfârșitul acestei perioade, se scurge partea lichidă prin decantare și se adaugă 10 mL de apă distilată. Se pornește din nou agitarea magnetică timp de 10 minute. Se scurge apa de spălare prin decantare și se adaugă o cantitate de 20 mL apă distilată. Se pornește din nou agitarea magnetică timp de 10 minute. Se filtrează suspensia obținută pe un filtru Buchner. Turta rezultată se introduce într-un capac de cutie Petri, se întinde bine și se lasă să se usuce în aer liber, timp de 24 ore, mărunțind , prin mojarare, din timp in timp. Se obțin particule de polimer imprimat molecular pe suport de zeolit, cu un factor de imprimare de 2,87.

Exemplu 7 Intr-o matriță de 50 mL se introduc 5 g de zeolit , peste care se adaugă o soluție formată din 12,53 mL AMA, 0,6 mL EGDMA, 0,18 g AIBN și 1,5 g mancozeb. Se purjează matrița cu azot pentru eliminarea oxigenului. Se închide etanș matrița și se lasă pentru impregnare timp de 28 ore la temperatura camerei (circa 22 °C). Apoi se introduce matrița într-o baie de apă fără ultrasonare aflată la temperatura de 75 °C, unde se menține timp de 28 ore. Se scoate matrița din baia de ultrasonare, se scoate monolitul format din matriță și se

macină mecanic într-o moară cu bile. Produsul măcinat este introdus într-un pahar Erlenmayer de 100 mL și se adaugă peste el 40 mL acetat de etil. Se pornește agitarea magnetică și extracția se face timp de 4,5 ore. La sfârșitul acestei perioade, se scurge partea lichidă prin decantare și se adaugă 20 mL de apă distilată. Se pornește din nou agitarea magnetică timp de 10 minute. Se scurge apa de spălare prin decantare și se adaugă o nouă cantitate de 20 mL apă distilată. Se pornește din nou agitarea magnetică timp de 15 minute. Se filtrează suspensia obținută pe un filtru Buchner. Turta rezultată se introduce într-un capac de cutie Petri, se întinde bine și se lasă să se usuce în aer liber, timp de 28 ore, mărunțind, prin mojarare, din timp în timp. Se obțin particule de polimer imprimat molecular pe suport de zeolit, cu un factor de imprimare de 3,37.

Exemplu 8 Intr-o matriță de 50 mL se introduc 5 g de perlită, peste care se adaugă o soluție formată din 8,53 mL AMA, 0,2 mL EGDMA, 0,05 g AIBN și 1,0 g mancozeb. Se purjează matrița cu azot pentru eliminarea oxigenului. Se închide etanș matrița și se introduce într-o baie de ultrasonare, unde se lasă pentru impregnare timp de 24 ore la temperatura camerei (circa 22 °C). Apoi se introduce matrița într-o altă baie de ultrasonare aflată la temperatura de 75 °C, unde se menține timp de 24 ore. Se scoate matrița din baia de ultrasonare, se scoate monolitul format din matriță și se macină mecanic într-o moară cu bile. Produsul măcinat este introdus într-un pahar Erlenmayer de 100 mL și se adaugă peste el 45 mL soluție 0,3 M de NaOH. Se pornește agitarea magnetică și extracția se face timp de 3 ore. La sfârșitul acestei perioade, se scurge partea lichidă prin decantare și se adaugă 15 mL de apă distilată. Se pornește din nou agitarea magnetică timp de 20 minute. Se scurge apa de spălare prin decantare și se adaugă o cantitate de 30 mL apă distilată. Se pornește din nou agitarea magnetică timp de 15 minute. Se filtrează suspensia obținută pe un filtru Buchner. Turta rezultată se introduce într-un capac de cutie Petri, se întinde bine și se lasă să se usuce în aer liber, timp de 24 ore, mărunțind, prin mojarare, din timp în timp. Se obțin particule de polimer imprimat molecular pe suport de perlită, cu un factor de imprimare de 3,09.

Exemplu 9 Intr-o matriță de 50 mL se introduc 5 g de perlită, peste care se adaugă o soluție formată din 17,14 mL AMA, 0,20 g AIBN și 2,4 g mancozeb. Se purjează matrița cu azot pentru eliminarea oxigenului. Se închide etanș matrița și se introduce într-o baie de ultrasonare, unde se lasă pentru impregnare timp de 20 ore la temperatura camerei (circa 22 °C). Apoi se introduce matrița într-o altă baie de ultrasonare aflată la temperatura de 75 °C, unde se menține timp de 20 ore. Se scoate matrița din baia de ultrasonare, se scoate monolitul format din matriță și se macină mecanic într-o moară cu bile. Produsul măcinat este introdus

într-un pahar Erlenmayer de 100 mL și se adaugă peste el 50 mL soluție 0,2 M de NaOH. Se pornește agitarea magnetică și extracția se face timp de 4 ore. La sfârșitul acestei perioade, se scurge partea lichidă prin decantare și se adaugă 25 mL de apă distilată. Se pornește din nou agitarea magnetică timp de 15 minute. Se scurge apa de spălare prin decantare și se adaugă o cantitate de 50 mL apă distilată. Se pornește din nou agitarea magnetică timp de 20 minute. Se filtrează suspensia obținută pe un filtru Buchner. Turta rezultată se introduce într-un capac de cutie Petri, se întinde bine și se lasă să se usuce în etuvă, timp de 6 ore, la temperatura de 50 °C, mărunțind , prin mojarare, din timp in timp. Se obțin particule de polimer imprimat molecular pe suport de perlita, cu un factor de imprimare de 2,83.

PARTICULE DE POLIMERI IMPRENTAȚI MOLECULAR PE SUPORT ANORGANIC ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTORA

REVENDICARI

1. Particulele de polimerii imprentati molecular pe suport anorganic caracterizate prin aceea că suportul anorganic este constituit din perlită sau aluminosilicat zeolitic, polimerul impreatat molecular fiind constituit din acrilonitril sau acid acrilic sau acid metacrilic, cu sau fără reticulant: etilenglicol dimetacrilat, raportul masic dintre suportul anorganic și polimerul organic fiind de 1: 1...4, polimerul impreatat molecular fiind realizat folosind ca templat mancozeb și având un factor de impreatare de 2,3...3,5.

2. Procedeu de producere a particulelor de polimeri impreatati molecular pe suport anorganic, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că perlita sau zeolitul sunt impregnate cu o soluție de acrilonitril sau acid acrilic sau acid metacrilic, conținând 0...4 % etilenglicol dimetacrilat, 0,5...1,2 % AIBN și 8...12% mancozeb, raportul masic dintre totalul componentelor organice și componenta anorganica fiind de 1...4: 1, impregnarea având loc timp de 20...28 ore, la temperatura camerei (circa 22 °C), cu sau fără ultrasonare, după care se ridică temperatura la 60...75 °C și are loc polimerizarea monomerilor organici la această temperatură, timp de 20...28 ore, cu sau fără ultrasonare, după care monolitul obținut este măcinat, supus extracției la temperatura camerei cu o soluție 0,1...0,3 M de NaOH sau cu acetat de etil, sub agitare magnetică, timp de 3...5 ore, la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 2...3, spălat la temperatura camerei cu apă distilată, în două etape, sub agitare magnetică, timp de 10...20 minute, în fiecare etapă, la un raport masă: volum între solid și lichid, în fiecare etapă, de 1: 1...2 și este uscat la temperatura camerei, timp de 20... 28 ore, sau la 50...70 °C, în etuvă, timp de 4...6 ore.