



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00321**

(22) Data de depozit: **16.04.2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.06.2013** BOPI nr. **6/2013**

(41) Data publicării cererii:
30.11.2009 BOPI nr. **11/2009**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI"
DIN IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ
NR.41 A, IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **DRĂGAN ECATERINA STELA,
ȘOS.NICOLINA NR.110, BL.1005 A, ET.9,
AP.33, IAȘI, IS, RO;**

• **DINU MARIA VALENTINA,
STR.DECEBAL NR.46 A, BL.Q 4, ET.4,
AP.19, IAȘI, IS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 2006/0135360 A1;
F.MOATTAR, S.HAYERIPOUR,
"APPLICATION OF CHITIN AND ZEOLITE
ADSORBENTS FOR TREATMENT OF LOW
LEVEL RADIOACTIVE LIQUID WASTES",
INTERNATIONAL JOURNAL OF
ENVIRONMENTAL SCIENCE &
TECHNOLOGY, VOL.1, NO.1, PP.45-50,
SPRING 2004; CN 101301604 A**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR HIBRIZI IONICI PENTRU
ÎNDEPĂRTAREA METALELOR GRELE**



RO 125008 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de obținere a unor hibrizi ionici cu o mare
capacitate de reținere a metalelor grele.

3 În soluția apoasă a unui polimer ionic natural, este dispersat un zeolit cu dimensiunea
particulelor cuprinsă între 10 și 70 μm , amestecul astfel obținut fiind supus unui proces de
5 reticulare atât covalentă, cât și ionică, dimensiunea finală a microparticulelor de hibrid fiind
de 200...1000 μm , în funcție de condițiile de preparare.

7 Rășinile schimbătoare de ioni sau chelatizante pe bază de polimeri naturali (poli-
zaharide reticulate) sau sintetici (polistiren reticulat și funcționalizat) sunt larg utilizate în
9 practică, în procese de separare, datorită capacității de reținere/adsorbție a ionilor metalici,
a substanțelor organice precum medicamente, coloranți, detergenți, fiind prezente în cro-
11 matografie, demineralizarea apelor, îndepărtarea selectivă a metalelor etc. Rășinile dis-
ponibile comercial posedă o mare diversitate de grupe funcționale, dimensiuni ale porilor și
13 suprafețe specifice, controlate prin procesul de sinteză, ceea ce permite alegerea adecvată
a rășinii conform destinației acesteia. Principalul dezavantaj al rășinilor cu structură organică
15 constă în stabilitatea lor mecanică redusă ceea ce determină o capacitate joasă de păstrare
a formei, la presiuni mari. Ca urmare, la utilizarea acestor rășini, sunt unele limitări, privind
17 înălțimea coloanei, densitatea de împachetare a particulelor de rășină și presiunea la care
este supusă rășina în coloană.

19 Zeoliții naturali sau sintetici posedă cavități sau canale cu structură regulată deschisă,
au o bună stabilitate mecanică și termică, proprietăți de schimb ionic, ceea ce îi recomandă
21 pentru diverse aplicații: catalizatori, adsorbanti pentru separări, senzori, faze staționare în
cromatografie etc. Utilizarea zeolitilor în procese de îndepărtare a metalelor grele presupune
23 cantități mari de material, întrucât capacitatea de schimb ionic a acestora este în general
mult mai mică față de cea a rășinilor organice.

25 Materialele compozite sunt larg folosite în ultimul timp, întrucât combină proprietățile
componentelor cu scopul obținerii unor materiale cu proprietăți superioare componentelor
27 luate separat. În materialele compozite, un material cu proprietăți dorite poate fi încorporat
într-un alt component frecvent polimer, realizându-se o diversitate de structuri, în funcție de
29 capacitatea de prelucrare a componentei polimere. O condiție esențială pentru aplicarea
compozitului, într-un anumit domeniu, este stabilitatea acestuia din punct de vedere struc-
31 tural. Materialele compozite pot fi stabilizate prin interacțiuni fizice sau chimice între compo-
nente. De cele mai multe ori, ambele tipuri de interacțiuni contribuie la stabilitatea mate-
33 rialului compozit. Materialele compozite, având drept componente de bază polimeri sintetici
sau naturali și materiale anorganice de tipul siliceii, a oxizilor metalici sau a aluminosilicaților,
35 și-au găsit aplicații în diverse domenii precum separări cromatografice, construcții, aplicații
farmaceutice etc. Dintre materialele anorganice, silicea poroasă și zeoliții au atras atenția în
37 mod deosebit. Faza continuă, polimerul, poate fi depus ca strat uniform pe suprafața unui
suport anorganic (**US 5431956**), realizând astfel un material ușor dispersabil în medii orga-
39 nice, cum sunt vopselele, cernelurile și materialele plastice compozite. O altă cale de reali-
zare a materialului compozit este dispersarea particulelor anorganice într-o matrice de
41 polimer organic, cu scopul obținerii unui material compozit cu aplicații biomedicale
(**US 2006/0127480 A1**) sau a unui compozit cu proprietăți ignifuge (**US 2007/0149675 A1**).
43 Materialele compozite și-au găsit aplicații și în procesele de schimb ionic sau în îndepărtarea
din fluide a unor contaminanți (poluanți) foarte periculoși, cum sunt metalele grele și colo-
45 ranții, materiale nebiodegradabile, și care au efecte dezastruoase, ca urmare a acumulării
în ape și în sol.

RO 125008 B1

Realizarea unui material compozit poros, în care polimerul organic reticulat este conținut în porii suportului anorganic, constituie o alternativă în obținerea de hibridi ionici cu stabilitate a formei particulelor la presiuni ridicate (**US 4732887**). Principalul dezavantaj al acestor materiale compozite constă în capacitatea de schimb mai mică decât a rășinilor organice, întrucât o parte din masa particulelor de rășină este ocupată de materialul anorganic care nu posedă capacitate de schimb ionic.

Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, este realizarea unui material hibrid ionic care are capacitate de reținere selectivă a metalelor grele în procese de separare.

Procedeul de preparare a hibridilor ionici, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că, la o soluție apoasă de polimeri ionici naturali, de preferință, polizaharide ionice sau ionizabile, cu masa moleculară cuprinsă între 100...400 kDa și concentrația de 2...4%, se adaugă, sub agitare energetică, un zeolit natural, de preferință, clinoptilolit cu dimensiunea particulelor 10...70 μm , agitarea continuându-se 30...60 min, după care se adaugă un compus organic, de preferință, epiclohidrină, capabil să reacționeze bifuncțional cu grupele funcționale ale polimerului natural, în raport molar de (0,3...1):1 față de componenta organică, agitarea continuându-se încă 30...60 min, amestecul astfel obținut fiind adăugat în picătură la o soluție de tripolifosfat de sodiu cu concentrația de 0,05...0,1 M, la un raport între faza apoasă continuă și cea dispersată de (2...4):1, la temperatura de 35...50°C, agitarea continuându-se 4...8 h, după care microsferile de material hibrid obținute sunt separate prin filtrare și spălare cu apă distilată, rezultând un material cu capacitate de reținere a metalelor grele de 4...9 mech/g.

Procedeul de preparare a hibridilor ionici, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- în sinteza hibridilor ionici, conform invenției, materiile prime de bază atât componenta organică, cât și cea anorganică, provin din resurse naturale, fiind biocompatibile;
- prepararea hibridilor ionici, conform invenției, este rapidă, nu necesită instalații complicate și utilizează ca mediu de sinteză apa.

Se dau, în continuare, câteva exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. În acest exemplu, este prezentată prepararea unor microparticule de chitosan, ca referință pentru materialele hibride, preparate conform invenției.

Într-un pahar Berzelius de 50 mL, s-au cântărit 30 g soluție de chitosan cu $M_v = 334$ kDa, cu concentrația de 2% (2 g chitosan dizolvat în 100 mL acid acetic 1%), peste care s-au adăugat treptat 0,54 mL epiclohidrină (ECH), sub agitare (1000 rpm), în aproximativ 30 min. Amestecul omogen obținut a fost picurat cu ajutorul unei seringi în 90 mL soluție de tripolifosfat de sodiu (STPP) cu concentrația de 0,1 M, sub agitare la temperatura de 37°C. Agitarea a continuat timp de 5 h. Microparticulele de chitosan au fost separate de faza apoasă prin filtrare și spălate cu apă distilată de câteva ori, pentru îndepărtarea excesului de STPP de pe suprafață. Microparticulele astfel obținute au avut o capacitate de reținere a apei cu pH 5,5 de 2,83 g/g și cu pH 2 de 3,4 g/g, și o capacitate de reținere a Cu(II) de 3,75 mechiv/g.

Exemplul 2. Într-un pahar Berzelius de 50 mL, s-au cântărit 30 g soluție de chitosan cu $M_v = 334$ kDa, cu concentrația de 2% (2 g chitosan dizolvat în 100 mL acid acetic 1%), peste care s-au adăugat, sub agitare continuă (1000 rpm), 0,06 g clinoptilolit ($32 < \phi < 50$ μm). După 60 min de agitare, s-au adăugat 0,54 mL ECH, în aproximativ 30 min. Amestecul omogen astfel obținut a fost picurat cu ajutorul unei seringi în 90 ml soluție de STPP cu concentrația 0,1 M, sub agitare. Microparticulele de hibrid pe bază de chitosan/

RO 125008 B1

1 clinoptilolit, care au fost agitate timp de 5 h, la temperatura de 37°C, au fost separate de faza
2 apoasă prin filtrare și spălate cu apă distilată de câteva ori, pentru îndepărtarea excesului
3 de STPP de pe suprafață. Hibridul astfel obținut a avut o capacitate de reținere a apei la pH
4 5,5 de 1,71 g/g și la pH 2 de 2,63 g/g.

5 **Exemplul 3.** Într-un pahar Berzelius de 50 mL, s-au cântărit 20 g soluție de chitosan
6 cu $M_v = 334$ kDa, cu concentrația de 3% (3 g chitosan dizolvat în 100 mL acid acetic 1%),
7 peste care s-a adăugat, sub agitare energetică, o dispersie formată din 0,06 g clinoptilolit (32
8 $< \phi < 50$ μm) și 10 mL apă distilată, agitarea continuându-se 30 min. Clinoptilolitul utilizat a
9 fost în prealabil condiționat cu o soluție de HCl 1 N, timp de 24 h. La dispersia astfel obținută,
10 s-au adăugat 0,54 mL ECH, sub agitare energetică, timp de aproximativ 30 min. Amestecul
11 astfel obținut a fost picurat cu ajutorul unei seringi în 90 mL soluție de STPP cu concentrația
12 de 0,05 M, sub agitare la turația de 175 rpm. Microparticulele de hibrid chitosan/c clinoptilolit
13 au fost agitate timp de 5 h, la temperatura de 37°C. Microparticulele de hibrid au fost
14 separate de faza apoasă prin filtrare și spălate cu apă distilată de câteva ori, pentru
15 îndepărtarea excesului de STPP de pe suprafață. Hibridul astfel obținut a avut o capacitate
16 de reținere a apei cu pH 5,5 de 2,75 g/g și cu pH 2 de 6,32 g/g, și o capacitate de reținere
17 a Cu(II) de 6,2 mechiv/g.

18 **Exemplul 4.** Într-un pahar Berzelius de 50 mL, s-au cântărit 20 g soluție de chitosan
19 cu $M_v = 334$ kDa, cu concentrația de 3% (3 g chitosan dizolvat în 100 mL acid acetic 1%),
20 peste care s-a adăugat, sub agitare energetică, o dispersie formată din 0,3 g clinoptilolit (32
21 $< \phi < 50$ μm) și 10 mL apă distilată, agitarea continuându-se 30 min. Clinoptilolitul utilizat a
22 fost în prealabil condiționat cu o soluție de HCl 1 N, timp de 24 h. La dispersia astfel obținută,
23 s-au adăugat 0,54 mL ECH, sub agitare energetică, timp de aproximativ 30 min. Amestecul
24 astfel obținut a fost picurat cu ajutorul unei seringi în 90 mL soluție de STPP cu concentrația
25 de 0,05 M, sub agitare la turația de 175 rpm. Microparticulele de hibrid chitosan/c clinoptilolit
26 au fost agitate timp de 5 h, la temperatura de 37°C. Microparticulele de hibrid au fost
27 separate de faza apoasă prin filtrare și spălate cu apă distilată de câteva ori, pentru
28 îndepărtarea excesului de STPP de pe suprafață. Hibridul astfel obținut a avut o capacitate
29 de reținere a Cu(II) de 5,4 mechiv/g.

30 **Exemplul 5.** Într-un pahar Berzelius de 50 mL, s-au cântărit 20 g soluție de chitosan
31 cu $M_v = 334$ kDa, cu concentrația de 3% (3 g chitosan dizolvat în 100 mL acid acetic 1%),
32 peste care s-a adăugat, sub agitare energetică, o dispersie formată din 0,15 g clinoptilolit (32
33 $< \phi < 50$ μm) și 10 mL apă distilată, agitarea continuându-se 30 min. Clinoptilolitul utilizat a
34 fost în prealabil condiționat cu o soluție de HCl 1 N, timp de 24 h. La dispersia astfel obținută,
35 s-au adăugat 0,54 mL ECH, sub agitare energetică, timp de aproximativ 30 min. Amestecul
36 astfel obținut a fost picurat cu ajutorul unei seringi în 90 mL soluție de STPP cu concentrația
37 de 0,05 M, sub agitare la turația de 175 rpm.

38 Microparticulele de hibrid chitosan/c clinoptilolit au fost agitate timp de 5 h, la tempe-
39 ratura de 37°C. Microparticulele de hibrid au fost separate de faza apoasă prin filtrare și
40 spălate cu apă distilată de câteva ori, pentru îndepărtarea excesului de STPP de pe supra-
41 față. Hibridul astfel obținut a avut o capacitate de reținere a apei cu pH 5,5 de 2,3 g/g și cu
pH 2 de 32,6 g/g, și o capacitate de reținere a Cu(II) de 6,9 mechiv/g.

RO 125008 B1

Revendicare

1

Procedeu de obținere a unor hibrizi ionici, **caracterizat prin aceea că**, la o soluție apoasă de polimeri ionici naturali, de preferință, polizaharide ionice sau ionizabile, cu masa moleculară cuprinsă între 100 și 400 kDa și concentrația de 2...4%, se adaugă, sub agitare energetică, un zeolit natural, de preferință, clinoptilolit cu dimensiunea particulelor 10...70 μm , agitarea continuându-se 30...60 min, după care se adaugă un compus organic, de preferință, epiclorhidrină, capabil să reacționeze bifuncțional cu grupele funcționale ale polimerului natural, în raport molar de (0,3...1):1 față de componenta organică, agitarea continuându-se încă 30...60 min, amestecul astfel obținut fiind adăugat în picătură la o soluție de tripolifosfat de sodiu cu concentrația de 0,05...0,1 M, la un raport între faza apoasă continuă și cea dispersată de (2...4):1, la o temperatură de 35...50°C, agitarea continuându-se 4...8 h, după care microsferile de material hibrid obținute sunt separate prin filtrare și spălare cu apă distilată, rezultând un material cu capacitate de reținere a metalelor grele de 4...9 mech/g.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 535/2013