



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00319**

(22) Data de depozit: **09.04.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.05.2013** BOPI nr. **5/2013**

(41) Data publicării cererii:
29.10.2010 BOPI nr. **10/2010**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICĂ TEHNICĂ - IFT IAȘI,**
*BD. PROF. DIMITRIE MANGERON NR.47,
IAȘI, IS, RO*

(72) Inventatori:
• **CHIRIAC HORIA,**
*STR.ALEXANDRU VLAHUȚĂ NR.7 B, SC.A,
ET.2, AP.9, IAȘI, IS, RO;*

• **LUPU NICOLETA, ȘOS. NAȚIONALĂ
NR.42 B, BL.A 1, SC.D, ET.4, AP.3, IAȘI, IS,
RO;**
• **GĂBURICI MARIA, STR.OANCEA NR.38,
BL.D 4 A, ET.6, AP.19, IAȘI, IS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 7112313 B2; RO 121323 B1;
RO 118259 B**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A ARGILELOR ANIONICE CU
COMPONENTI MAGNETICI**



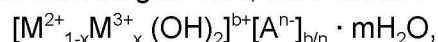
RO 125768 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de obținere a argilelor anionice cu componenți
magnetici (metale de tranziție feromagnetice și/sau oxizi sau aliaje ale acestora) prin
3 coprecipitare la temperatura mediului ambiant, sub agitare intensă și în flux de azot, prin
introducerea simultană a materiilor prime și a medicamentelor, a pesticidelor sau a altor
5 biocide, a stimulatorilor de creștere și/sau enzimelor, urmată de maturarea precipitatelor,
filtrare, spălare și uscare în etuvă. Conform invenției, proprietățile magnetice ale argilelor
7 anionice cu componenți magnetici pot fi controlate foarte ușor, prin controlul cantității de
nanoparticule magnetice cu aplicații în medicină și agricultură.

9 Argilele anionice de tip hidroxizi dublu lamelari cu structură stratificată sunt cunoscute
sub denumirea de LDHs (Layered Double Hydroxides) sau în cazuri particulare hidrotalciți
11 (HT) (spre exemplu, MgAlLDH). Argilele anionice sunt rar întâlnite în natură, ele fiind complet
diferite ca structură și proprietăți de argilele cationice. Din punct de vedere structural, argilele
13 anionice de tip LDH sunt caracterizate printr-o structură lamelară stratificată, asemănătoare
cu cea a brucitei $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, dar în care o parte dintre ionii Mg^{2+} sunt înlocuiți cu ioni trivalenți
15 de tipul M^{3+} .

17 Este cunoscut că o argilă anionică de tip LDH se definește printr-un număr de
parametri: compoziția chimică, secvențarea în stivuire, caracteristicile texturale.

Este cunoscută formula generală, care descrie argilele anionice de tip LDH:



19 unde M sunt ionii metalului și A sunt anionii intercalați între straturi. Fiecare cation M^{2+} și M^{3+}
21 ($\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$; $\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$) este înconjurat
de 6 ioni de tip hidroxil, aranjați în colțurile unui tetraedru. Unitățile $\text{M}(\text{OH})_6$ se leagă, prin
23 muchii, unele de altele, pentru a forma o structură ce se caracterizează printr-o rețea de tip
lamelar. Prezența cationului trivalent în stratul lamelar implică însă introducerea de anioni
25 A^{n-} , pentru a păstra echilibrul sarcinilor, și, din acest motiv, aceste argile se numesc anionice.
Anionii $\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{PO}_4^{3-}$ fac legătura între straturile argilei și pot conferi
27 acestor structuri proprietăți microporoase/mezoporoase.

29 Sunt cunoscute mai multe tipuri de argile anionice de tip LDH, conținând diferiți
cationi (Mg, Zn, Cr, Al, Fe, Ni, Co, Cu, V, Ga). Structura stratificată a argilei face, de
asemenea, posibilă introducerea, între straturile lamelare, a diferitelor tipuri de anioni,
31 organici sau anorganici, de dimensiuni mari, cum ar fi polimeri, enzime, medicamente. În
acest fel, straturile de argilă pot fi distanțate, dând naștere la nanostructuri hibride,
33 anorganice-organice, de tip bionanocompozite multifuncționale. Atât argilele anionice de tip
LDH, cât și nanocompozitele pe bază de argile anionice, sunt formate din ansambluri de
35 nanoparticule a căror dimensiune și aranjament geometric pot fi modelate prin sinteză.

37 Este cunoscut, de asemenea, că argilele anionice pot fi utilizate ca matrice pentru
diferite tipuri de catalizatori sau medicamente, dar și ca electrozi, în diferite tipuri de senzori
și biosenzori. Incorporarea medicamentelor între straturile argilelor anionice face posibilă
39 izolarea moleculelor medicamentelor de mediul înconjurător, și, în acest fel, duce la
îmbunătățirea stabilității în timp și a capacității de stocare a medicamentelor.

41 Se cunoaște că materialele magnetice pot fi utilizate în multe aplicații biomedicale,
întrucât permit eliberarea controlată a medicamentelor într-un interval de timp prestabilit și
43 deplasarea medicamentelor la organul/organele țintă, prin aplicarea unui câmp magnetic
extern, de intensitate mică sau medie. Cercetările recente au arătat că proprietățile
45 magnetice, ale unor argile anionice care conțin ioni ai metalelor feromagnetice (cum ar fi,
spre exemplu, argilele anionice de tip LDH, parțial substituie cu Fe sau Co, de tip FeLDH
47 sau CoLDH) și care au medicamente încorporate, sunt puternic dependente de condițiile de
sinteză, dar și de structura internă și de stabilitatea medicamentelor.

RO 125768 B1

Se cunosc mai multe metode de sinteză a nanoargilelor anionice de tip LDH, fiecare dintre acestea conducând la caracteristici texturale diferite și implicit la proprietăți macroscopice fizico-chimice diferite.	1 3
1. Metoda sol-gel se bazează pe transformarea solului obținut din precursori organometalici sau alcoxizi metalici. Solul (o soluție ce conține particule în suspensie) este polimerizat la temperatură scăzută, pentru a forma un gel umed, care este ulterior aglomerat prin procese termice, în final, rezultând un produs anorganic solid.	5 7
2 Metoda coprecipitării este cea mai răspândită metodă de obținere a nanoargilelor anionice de tip LDH. În metoda coprecipitării, se folosesc soluții supersaturate de săruri metalice anorganice. Supersaturarea soluțiilor poate fi joasă sau ridicată, însă cel mai frecvent utilizate sunt soluțiile de săruri anorganice cu supersaturare joasă. Această metodă se bazează pe coprecipitarea soluțiilor, în general, apoase, de săruri metalice anorganice, în prezența unui coprecipitant (spre exemplu, carbonatul de sodiu) și a unui regulator de pH. Prin această metodă, nu pot fi obținute texturi controlate pentru argilele anionice, însă aceasta permite adăugarea, în soluția de pornire, a altor soluții de anioni organici, de tip polimeri sau medicamente.	9 11 13 15
3. Metoda ureii este mai puțin utilizată, însă permite obținerea de argile anionice care conțin nanoparticule de 150...200 nm. Ureea formează soluții omogene cu sărurile metalice de tip nitrati, iar atunci când temperatura crește, ureea se descompune, eliberând ionii hidroxil și carbonat, care duc la creșterea valorii pH-ului soluției și la precipitarea sărurilor metalice și formarea gelului de tip LDH. Prin această metodă, se obțin argile anionice de tip LDH, parțial substituie cu o largă varietate de metale (Co, Fe, Ni, Cu, V, Ti, Pd, Pt, Mn, etc), argile cu un grad de cristalinitate ridicat.	17 19 21 23
4. Metoda sintezei hidrotermale a fost recent raportată și pornește de la amestecuri fizice de MgO și Al ₂ O ₃ , care, împreună cu o anumită cantitate de apă deionizată, sunt introduse într-o autoclavă și tratate hidrotermal, la temperaturi moderate, timp de câteva zile. Produsul astfel obținut este spălat, centrifugat și uscat, obținându-se nanoargile anionice, de tip LDH, cu caracteristici texturale speciale.	25 27
5. Metoda reconstrucției se bazează pe așa-numitul "efect de memorie" al materialelor de tip argile anionice, care constă în refacerea structurii stratificate de tip brucit - distrusă, în prealabil, prin tratament termic - la introducerea într-o soluție ce conține anioni mobili. Anionii din soluție se intercalează între straturile de tip brucit. Atunci când acești anioni sunt anioni organici de tip polimer sau medicament, se obțin nanocompozite de tip LDH-medicament sau LDH-polimer.	29 31 33
Inducerea de caracteristici magnetice la această clasă de nanomateriale este un concept relativ nou introdus și a început să fie dezvoltat pe plan mondial în ultimii ani. Argilele anionice magnetice conțin în structură ioni de Fe ²⁺ sau Fe ³⁺ , Co ²⁺ sau Ni ²⁺ . Calcinarea argilelor la temperaturi intermediare (450...600°C) duce la formarea unor oxizi metalici micști, cu structuri cristaline destul de slab definite, însă prin calcinare la temperaturi de peste 750°C, se obține un amestec de spineli de tip MFe ₂ O ₄ (M = Mg, Ni și Co) și oxizi ai metalelor divalente. Aceasta demonstrează faptul că, în structurile LDH, cationii divalenți sunt prezenți într-o mai mare măsură decât cei trivalenți (raportul molar M ²⁺ /M ³⁺ este cuprins între 2 și 4, în timp ce în cazul spinelilor acesta este de 0,5). Însă atunci când raportul molar M ²⁺ /(Fe ²⁺ + Fe ³⁺) în LDH este de 1:2, oxidarea tuturor ionilor Fe ²⁺ , prin calcinare în aer, conduce la creșterea numărului de ioni Fe ³⁺ și, în consecință, se obțin ferite spinelice pure de MgFe ₂ O ₄ , cu foarte bune proprietăți magnetice. Proprietățile magnetice ale materialelor obținute prin calcinarea structurilor de tip LDH sunt comparabile cu cele ale feritelor spinelice obținute prin metode convenționale.	35 37 39 41 43 45 47

RO 125768 B1

1 Nanoparticulele magnetice reprezintă o clasă de materiale utilizate în medicină,
datorită posibilității eliminării unor tumori canceroase de dimensiune redusă, prin tratament
3 hipertermic. Această proprietate se bazează pe capacitatea nanoparticulelor magnetice de
a absorbi energia magnetică produsă prin aplicarea unui câmp magnetic alternativ extern și
5 de a o converti în energie termică. Cele mai utilizate nanomateriale magnetice sunt
nanoparticulele de maghemită (Fe_2O_3) și magnetită (Fe_3O_4). O altă aplicație terapeutică o
7 reprezintă transportul medicamentelor la un anumit organ țintă, prin aplicarea controlată a
unui câmp magnetic extern.

9 Dezavantajele principale ale argilelor anionice cu proprietăți magnetice prezentate
mai sus constau în aceea că:

11 - proprietățile magnetice sunt puternic dependente de gradul de înglobare a ionilor
feromagnetici sau de substituție a ionilor nemagnetici în timpul procesului de sinteză;

13 - necesită tratamente speciale de calcinare la temperaturi ridicate, pentru inducerea
proprietăților magnetice;

15 - întrucât sinteza are loc, în cele mai multe cazuri, în mediu apos, ionii feromagnetici
au tendința de a forma oxizi și în acest fel proprietățile magnetice ale argilelor anionice,
17 magnetice, substituție cu ioni feromagnetici, sunt mult diminuate și foarte greu de controlat;

- în cazul în care se dorește intercalarea unui medicament sau a altei substanțe în
19 structura argilei anionice, este necesară și intercalarea unui component intermediar, care să
faciliteze acest proces, cum ar fi ciclodextrinele, polimerii hidrofilii sau hidrofobi etc.

21 Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în realizarea unui procedeu de
obținere a argilelor anionice cu componenți magnetici, pentru aplicații în medicină și
23 agricultură, care să permită introducerea directă a medicamentelor sau a altor adaosuri, fără
a fi nevoie de un control foarte strict al raportului molar $M^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$.

25 Argilele anionice $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{b+}[\text{A}^{n-}]_{b/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, ($M^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+},$
 $\text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$; $M^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{B}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$; $\text{A}^{n-} = \text{CO}_3^{2-},$
27 $\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{PO}_4^{3-}, \text{OH}^-, \text{BO}_3^{2-}$) și combinațiile acestora cu componenți magnetici (Fe,
Co, Ni și aliaje sau oxizi ai acestora), introduși direct în procesul de sinteză, înlătură
29 dezavantajele altor argile magnetice cunoscute și prezentate mai sus, prin aceea că:

1. nu necesită tratamente speciale de calcinare la temperaturi ridicate, pentru
31 inducerea proprietăților magnetice;

2. nu necesită controlul foarte strict al raportului molar $M^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ întrucât
33 proprietățile magnetice sunt cele ale nanoparticulelor magnetice, introduse în procesul de
sinteză;

3. proprietățile magnetice pot fi controlate foarte ușor, prin controlul cantității de
35 nanoparticule magnetice, introduse în noile structuri nanocompozite;

37 4. medicamentele, enzimele, pesticidele, alte biocide sau stimulatorii de creștere ai
plantelor sunt introduse și intercalate direct în soluțiile de obținere a noilor argile anionice cu
39 componenți magnetici.

Procedeu de obținere a argilelor anionice cu componenți magnetici, conform
41 invenției, constă în aceea că, într-o cantitate de soluție de săruri metalice cu supersaturare
joasă, se introduce direct, la temperatura mediului ambiant, o cantitate de nanoparticule
43 metalice, magnetice, cu dimensiuni cuprinse între 10 și 100 nm, și cu ajutorul unei biurete,
se adaugă o soluție ce conține precipitanți pe bază de $\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{PO}_4^{3-}, \text{OH}^-,$
45 BO_3^{2-} și combinații ale acestora. Combinarea celor două soluții se face în flux de azot și sub
agitare intensă (1200...1400 rot/min). În cazul introducerii medicamentelor, enzimelor,
47 pesticidelor, altor biocide sau stimulatorilor de creștere, se adaugă o a doua biuretă, cu care
se introduce, în soluția de precipitare, într-un interval de timp de cel puțin 4 h, o soluție în

RO 125768 B1

care s-au dizolvat medicamentul, enzima, pesticidul, biocidul sau stimulatorul de creștere.	1
Soluțiile de precipitare astfel obținute sunt supuse unui proces de maturare, a cărui durată	
variază în funcție de compoziția și raportul sărurilor metalice, a nanoparticulelor și, respectiv,	3
a medicamentului, enzimei, pesticidului, biocidului sau stimulatorului de creștere.	
Precipitatul format este ulterior filtrat și spălat de mai multe ori cu apă bidistilată, degazată,	5
până la atingerea valorii pH-ului dorit, în funcție de aplicație (mediu acid, bazic sau neutru),	
după care este uscat în etuvă, la temperaturi cuprinse între 50 și 60°C, timp de câteva ore.	7
Procedeul prezentat, conform invenției, este o metodă de precipitare, modificată pentru	
introducerea directă a nanoparticulelor magnetice, metalice.	9
Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:	
- introducerea directă în procesul de sinteză a argilelor anionice a nanopulberilor	11
metalice magnetice;	
- nanocompozitele obținute își păstrează structura stratificată, specifică argilelor de	13
tip LDH;	
- nanocompozitele obținute sunt magnetice, fără a necesita tratamente speciale de	15
calcinare la temperaturi ridicate, iar proprietățile magnetice pot fi controlate riguros, prin	
modificarea raportului săruri metalice/nanoparticule metalice, magnetice, în procesul de	17
sinteză;	
- nanocompozitele obținute au suprafață specifică mare, permițând încorporarea	19
directă, acolo unde este cazul, a medicamentelor, enzimelor, pesticidelor, biocidelor sau	
stimulatorilor de creștere.	21
Se dau, în continuare, 4 exemple de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1...11,	
care reprezintă:	23
- fig. 1, difractogramele obținute prin difracție de raze X, pentru argila simplă	
MgAILDH și pentru argila nanocompozită, magnetică, MgAILDH:Fe = 1:1;	25
- fig. 2, curba termomagnetică, obținută pentru argila nanocompozită, magnetică,	
MgAILDH:Fe = 1:1;	27
- fig. 3, imagini de microscopie electronică de baleiaj (SEM - Scanning Electron	
Microscopy), obținute pentru argile MgAILDH, MgAILDH:Fe ₃ O ₄ = 1:3 și MgAILDH:Fe ₃ O ₄ =	29
1:1;	
- fig. 4, difractogramele obținute prin difracție de raze X, pentru argila simplă	31
MgAILDH și pentru argile nanocompozite, magnetice, de tip MgAILDH:Fe ₃ O ₄ ;	
- fig. 5, variația suprafeței specifice, măsurată prin metoda BET (Brunauer-Emmett-	33
Telle) și a numărului de undă caracteristic Fe ₃ O ₄ , determinat din spectrele FT-IR (Fourier	
Transform InfraRed Spectroscopy), în funcție de raportul dintre cantitatea de argilă	35
(MgAILDH) și cea de magnetită (Fe ₃ O ₄);	
- fig. 6, variația magnetizației aparente, în funcție de raportul dintre cantitatea de	37
argilă (MgAILDH) și cea de magnetită (Fe ₃ O ₄);	
- fig. 7, spectrele FT-IR, pentru argila simplă MgAILDH și pentru nanocompozitele	39
magnetice MgAILDH-IBU-Fe ₃ O ₄ , obținute prin procedeul coprecipitării și, respectiv, prin	
procedeul reconstrucției; comparativ, sunt prezentate și spectrele FT-IR, pentru magnetită	41
(Fe ₃ O ₄) și ibuprofen (IBU);	
- fig. 8, curba de histerезis magnetic, pentru nanocompozitele magnetice MgAILDH-	43
IBU-Fe ₃ O ₄ ;	
- fig. 9, variația cantității eliberate de ibuprofen (IBU) din nanocompozitul magnetic	45
MgAILDH-IBU-Fe ₃ O ₄ , în funcție de timpul de monitorizare;	
- fig. 10, imaginea SEM a nanocompozitul magnetic MgAILDH-IBU-Fe ₃ O ₄ (SAL-acid	47
salicilic);	

RO 125768 B1

1 - fig. 11, curbele de histerezis magnetic, pentru nanocompozitul magnetic MgAILDH-
SAL-Fe₃O₄.

3 **Exemplul 1.** Procedeu conform invenției constă din prepararea unei soluții (250 ml)
cu un conținut de Mg(NO₃)₂ · 6H₂O și Al(NO₃)₃ · 9H₂O, în raportul molar 2:1, în care se
5 introduc 2 g de nanoparticule de fier (Fe) cu diametrul de 100 nm, astfel încât raportul argilă
anionică : fier să fie de 1:1. Cu ajutorul unei biurete, se adaugă o soluție apoasă de
7 NaOH/Na₂CO₃, în același raport molar 2:1. Soluțiile de reactivi se adaugă sub formă de
picături, timp de 4 h, astfel încât pH-ul soluției să fie menținut constant la 9,5. Sinteza se
9 realizează la 65°C, sub agitare mecanică, la o viteză de agitare de 1400 rpm. Aceeași
parametri sunt menținuți la valorile menționate și în etapa de maturare a soluției, care
11 durează 48 h. Precipitatul astfel format este filtrat și spălat de mai multe ori cu apă bidistilată,
degazată, până ce pH-ul apei de spălare scade sub valoarea 8. Uscarea nanocompozitului
13 MgAILDH-Fe se face la temperatura de 65°C, timp de 48 h, în argon (Ar).

Materialul magnetic, nanocompozit, conform invenției, constă dintr-un amestec de
15 faze Mg₆Al₂(OH)₁₈ · 4,5H₂O (structura stratificată caracteristică argilei anionice MgAILDH) și
Fe, ca în fig. 1, și este caracterizat printr-o suprafață specifică (S) de 61,4 m²/g. Introducerea
17 nanoparticulelor de Fe între straturile argilei MgAILDH conferă proprietăți magnetice
materialului nanocompozit MgAILDH-Fe astfel obținut, ca în fig. 2, valoarea maximă obținută
19 pentru magnetizația aparentă de saturație (σ_s) fiind de 93 u.e.m./g, în timp ce proprietățile
feromagnetice și implicit stabilitatea magnetică se mențin până la temperatura Curie a Fe,
21 de 770°C, ca în fig. 2.

Exemplul 2. Procedeu conform invenției constă din prepararea unei soluții (250 ml)
23 cu un conținut de Mg(NO₃)₂ · 6H₂O și Al(NO₃)₃ · 9H₂O, în raportul molar 2:1, în care se
introduc diferite cantități de nanoparticule de magnetită (Fe₃O₄) cu diametrul de 20 nm, astfel
25 încât raportul argilă anionică : magnetită să fie de 1:1; 1:1,5; 1:3; 2:1 și, respectiv, 4:1. Cu
ajutorul unei biurete, se adaugă o soluție apoasă de NaOH/Na₂CO₃, în același raport molar
27 2:1. Soluțiile de reactivi se adaugă sub formă de picături, timp de 4 h, astfel încât pH-ul
soluției să fie menținut constant la 9,5. Sinteza se realizează la 65°C, sub agitare mecanică,
29 la o viteză de agitare de 1400 rpm. Aceeași parametri sunt menținuți la valorile menționate
și în etapa de maturare a soluției, care durează 48 h. Precipitatul astfel format este filtrat și
31 spălat de mai multe ori cu apă bidistilată, degazată, până ce pH-ul apei de spălare scade sub
valoarea 8. Uscarea nanocompozitului MgAILDH-Fe₃O₄ se face la temperatura de 65°C, timp
33 de 19 h.

Materialul magnetic, nanocompozit, conform invenției, constă dintr-un amestec de
35 faze Mg₆Al₂(OH)₁₈ · 4,5H₂O (structura stratificată caracteristică argilei anionice MgAILDH) și
Fe₃O₄, ca în fig. 3 și 4. Suprafața specifică a materialului magnetic nanocompozit (S) scade
37 cu creșterea cantității de magnetită introdusă în argila de bază MgAILDH, ca în fig. 5, iar
prezența magnetitei între straturile de argilă MgAILDH este confirmată de modificarea poziției
39 numărului de undă (ν) din spectrele FT-IR, ca în fig. 5. Introducerea magnetitei între straturile
argilei MgAILDH duce la modificarea proprietăților magnetice ale materialului magnetic,
41 nanocompozit, MgAILDH-Fe₃O₄, ca în fig. 6, valoarea maximă obținută, pentru magnetizația
aparentă de saturație (σ_s), fiind de 52 u.e.m./g, pentru nanocompozitul în care se combină
43 o parte argilă MgAILDH și 3 părți particule de magnetită (Fe₃O₄).

Exemplul 3. Procedeu conform invenției constă din prepararea unei soluții (100 ml)
45 cu un conținut de 0,021 moli Mg(NO₃)₂ · 6H₂O și 0,0105 moli Al(NO₃)₃ · 9H₂O, în care se
introduce o cantitate de 0,75 g nanoparticule de magnetită (Fe₃O₄), având 20 nm în diametru.
47 Cu ajutorul a două biurete, se adaugă 200 ml soluție ce conține 0,071 moli NaOH și 100 ml
soluție alcolică (etanol/apă = 2/1 volumic) în care s-au dizolvat 0,75 g ibuprofen. Toate

RO 125768 B1

soluțiile sunt preparate cu apă bidistilată, din care s-a eliminat CO_2 . Soluțiile de reactivi se adăugă sub formă de picături, timp de 4 h, astfel încât pH-ul soluției să fie menținut constant la 9,5. Sinteza se realizează la 55°C , sub agitare magnetică, la o viteză de agitare de 1200 rpm. Aceeași parametri sunt menținuți și în etapa de maturare a soluției, care durează 96 h. Precipitatul astfel format este filtrat și spălat de mai multe ori cu apă bidistilată, degazată, până ce pH-ul apei de spălare scade sub valoarea 8. Uscarea nanocompozitului MgAILDH-IBU- Fe_3O_4 se face la temperatura de 50°C , timp de 12 h.

Lărgirea picurilor corespunzătoare hidroxidului dublu de Mg și Al (argila anionică) și deplasarea acestora către unghiuri mai mici, așa cum indică difractogramele de raze X, indică intercalarea magnetitei (Fe_3O_4) și a ibuprofenului între straturile argilei. Aceste observații sunt confirmate de spectrele FT-IR din fig. 7, care indică modificarea benzilor de absorbție și apariția unora noi, caracteristice prezenței magnetitei și ibuprofenului între straturile argilei anionice. Nanocompozitul MgAILDH-IBU- Fe_3O_4 , obținut prin procedeul coprecipitării, conform invenției, prezintă magnetizație aparentă de saturație de aproximativ 20 u.e.m./g și câmp coercitiv de 23,5 kA/m, ca în fig. 8.

Acest material magnetic, nanocompozit, conform invenției, se utilizează pentru aplicații medicale, ca purtător magnetic sau pentru eliberarea controlată a medicamentelor. Cinetica eliberării ibuprofenului din bionanocompozitul magnetic MgAILDH-IBU- Fe_3O_4 , obținut prin procedeul de coprecipitare (fig. 9), arată că eliberarea medicamentului se face treptat, iar după 5 h, eliberarea este de aproximativ 90%. Prezența magnetitei influențează puternic fixarea medicamentului și reținerea acestuia un timp mai îndelungat, între starturile argilei.

Exemplul 4. Bionanocompozitul argilă - fitohormoni MgAILDH-SAL- Fe_3O_4 se prepară prin metoda coprecipitării. Se utilizează 200 ml soluție cu un conținut de 0,021 moli $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și 0,0105 moli $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, care este introdusă în vasul de reacție simultan cu o soluție slab bazică în care s-au dizolvat 0,8 g acid salicilic (SAL) și 1 g nanoparticule de magnetită (Fe_3O_4), având 20 nm în diametru. Reactivii se adăugă sub formă de picături, prin agitare continuă, menținându-se pH-ul la 8,5, cu o soluție de NaOH 1 M. Adăugarea reactivilor, ca și etapa de maturare, au loc în flux de N_2 , pentru a evita contaminarea cu CO_2 . După 48 h, suspensia este filtrată, iar precipitatul spălat cu apă degazată și uscat. Acidul salicilic este administrat la cultivarea unor plante, deoarece îndeplinește rolul de pesticid, stimulator de creștere sau ambele. Din punct de vedere chimic, este un acid mediu ca tărie. Este puțin solubil în apă distilată, dar solubil în mediu alcalin, cu formare de sare.

Intercalarea magnetitei (Fe_3O_4) și a acidului salicilic (SAL) între straturile argilei este confirmată de difractogramele de raze X și de spectrele FT-IR. Intercalarea magnetitei, ca și în cazurile precedente, diminuează aglomerarea pronunțată a particulelor, ca în fig. 10. Materialul magnetic, nanocompozit, MgAILDH-SAL- Fe_3O_4 are magnetizația aparentă de saturație de 21 u.e.m./g, câmp coercitiv de 10,5 kA/m, ca în fig. 11, și își pierde caracteristicile feromagnetice la o temperatură Curie de 570°C .

Acest material magnetic, nanocompozit, se utilizează pentru aplicații în agricultură.

RO 125768 B1

1

Revendicare

3

Procedeu de obținere a argilelor anionice de tip $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{b+}[A^{n-}]_{b/n} \cdot mH_2O$, în care ($M^{2+} = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ba^{2+}$; $M^{3+} = Al^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+}, Cr^{3+}, Ga^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, B^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}$; $A^{n-} = CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, NO_3^-, F^-, Cl^-, PO_4^{3-}, OH^-, BO_3^{2-}$) și combinații ale acestora, prin coprecipitare cu componenți magnetici aleși dintre Fe, Co, Ni și aliaje sau oxizi ai acestora, care se introduc în procesul de sinteză, care au încorporate medicamente selectate dintre antiinflamatoare nesteroidale, antibiotice, medicamente cu funcție activă anionică, pesticide sau alte biocide, stimulatori de creștere, enzime, **caracterizat prin aceea că**, într-o soluție de săruri metalice cu supersaturare joasă, se introduce, direct, la temperatura mediului ambiant, o cantitate predeterminată de nanoparticule metalice, magnetice, cu dimensiuni cuprinse între 10 și 100 nm, medicamente, pesticide sau alte biocide, stimulatori de creștere sau enzime, apoi se adaugă o soluție care conține precipitanți pe bază de $CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, NO_3^-, F^-, Cl^-, PO_4^{3-}, OH^-, BO_3^{2-}$ sau combinații ale acestora, sub flux de azot și sub agitare intensă, urmată de un proces de maturare, precipitatul format fiind filtrat, spălat cu apă bidistilată și uscat.

5

7

9

11

13

15

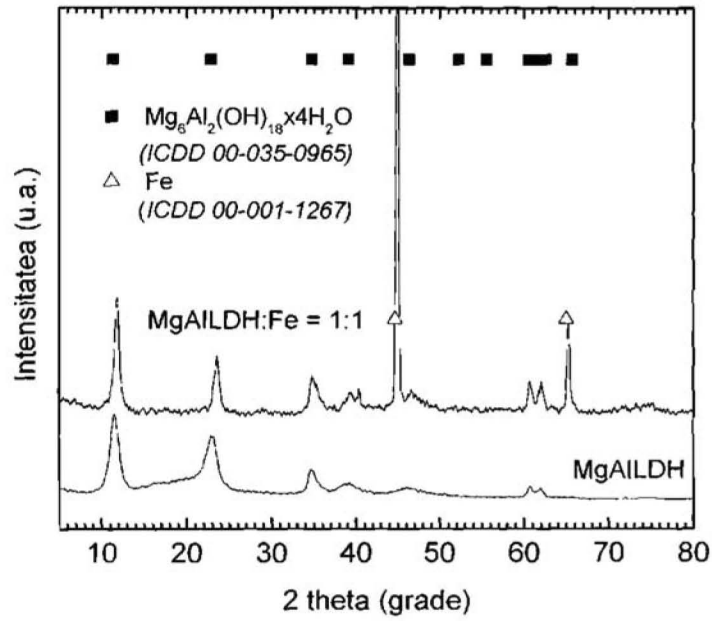


Fig. 1

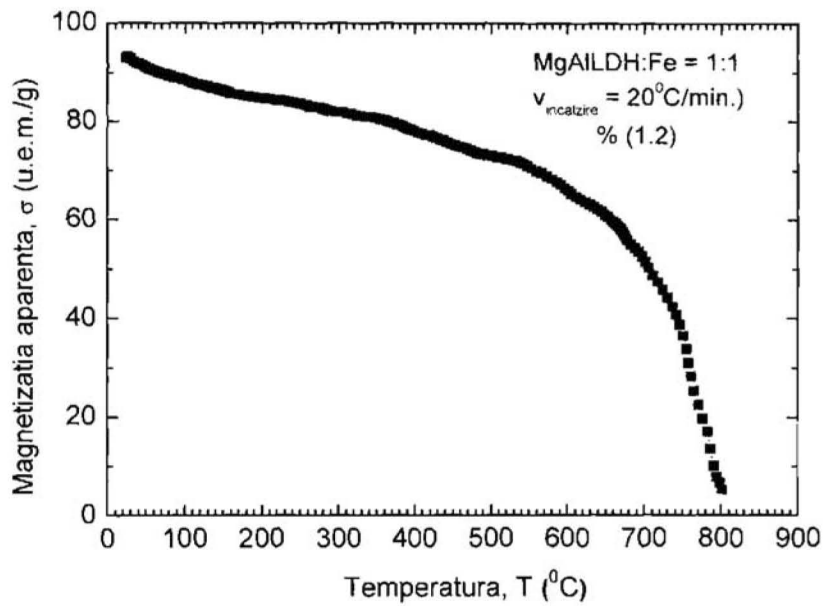
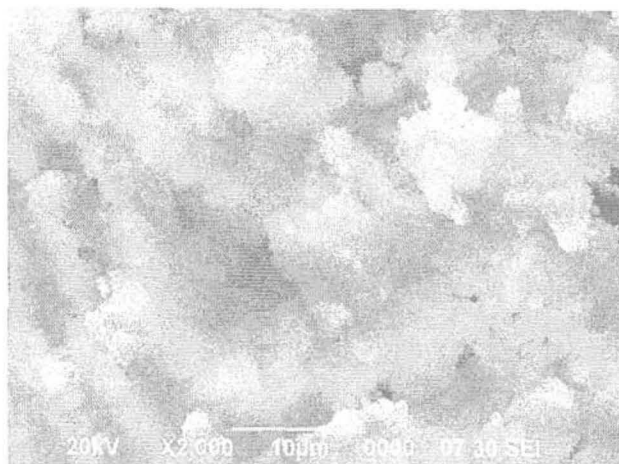


Fig. 2

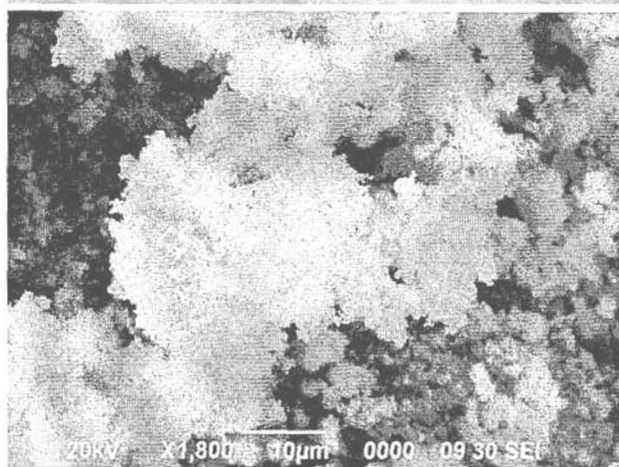
(51) Int.Cl.

C01B 33/40 (2006.01),

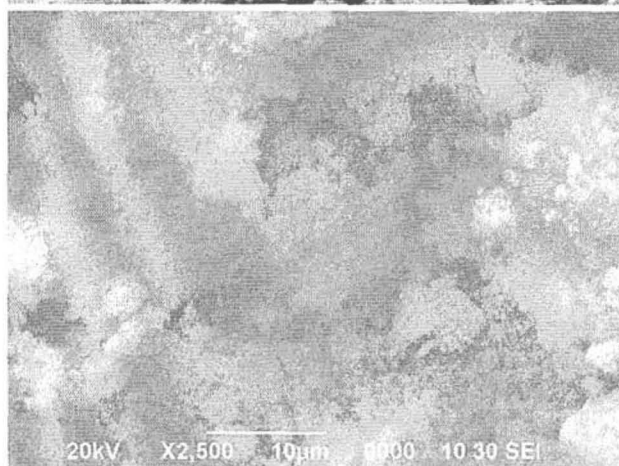
B01J 29/064 (2006.01)



MgAlLDH



MgAlLDH:Fe₃O₄ = 1:3



MgAlLDH:Fe₃O₄ = 1:1

Fig. 3

(51) Int.Cl.

C01B 33/40 (2006.01);

B01J 29/064 (2006.01)

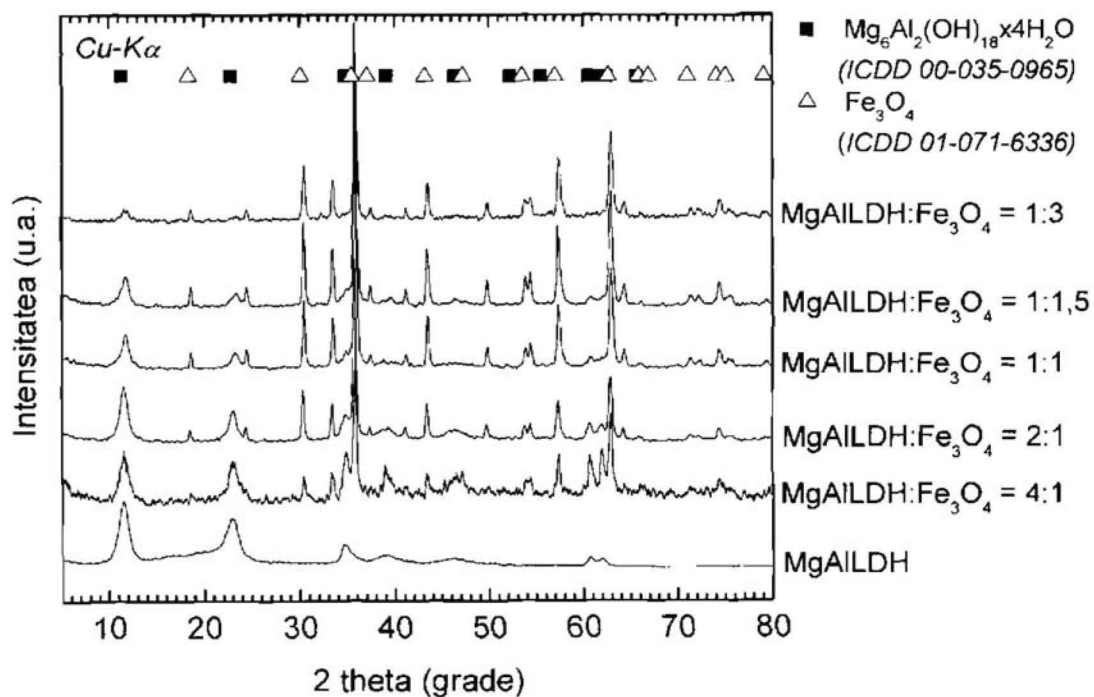


Fig. 4

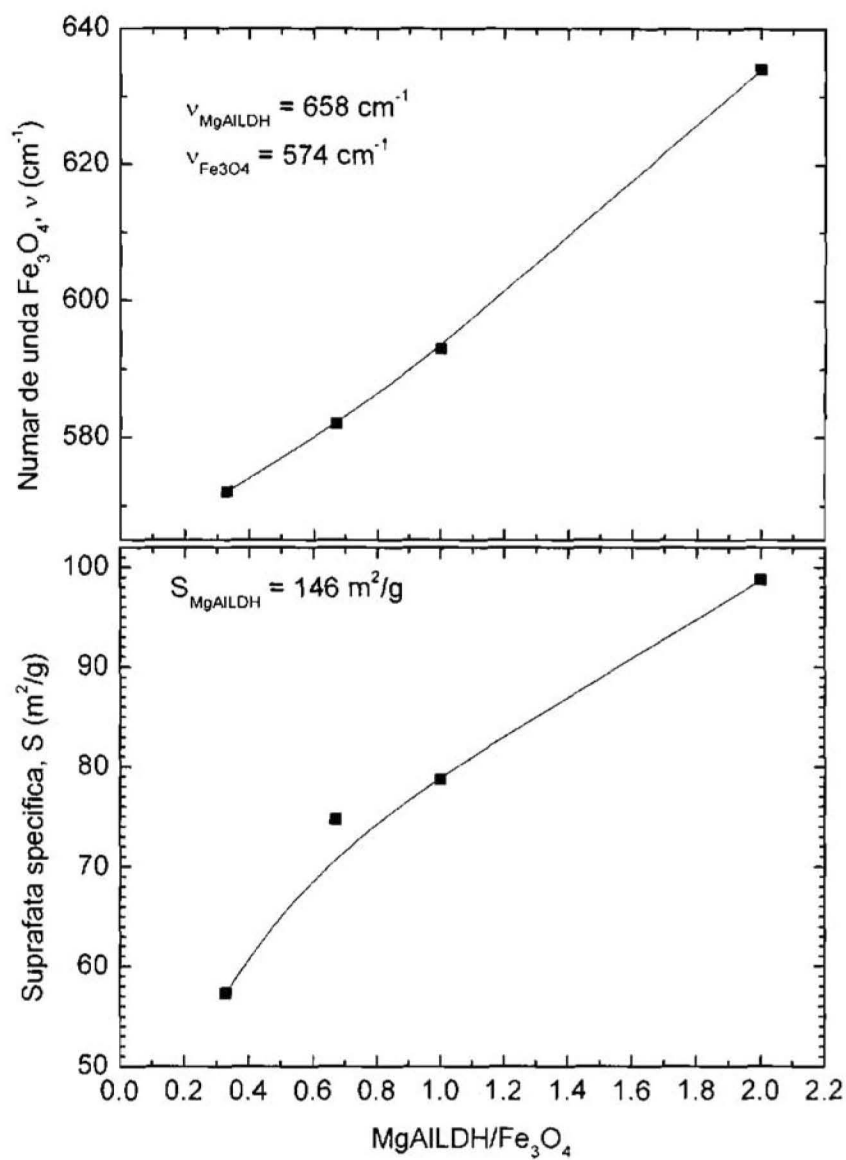


Fig. 5

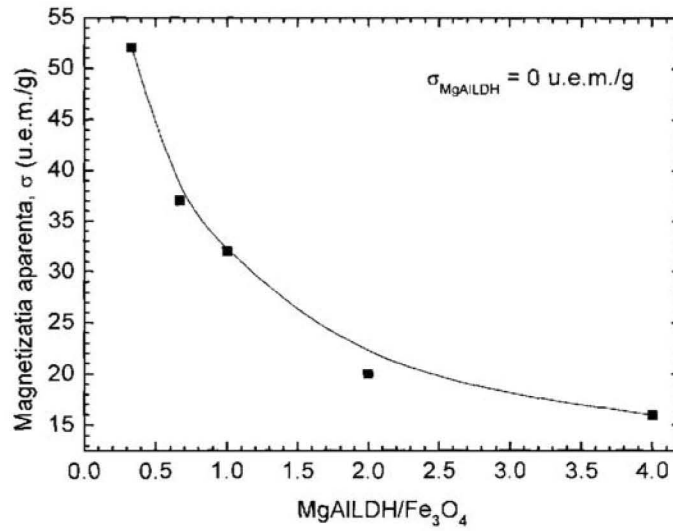


Fig. 6

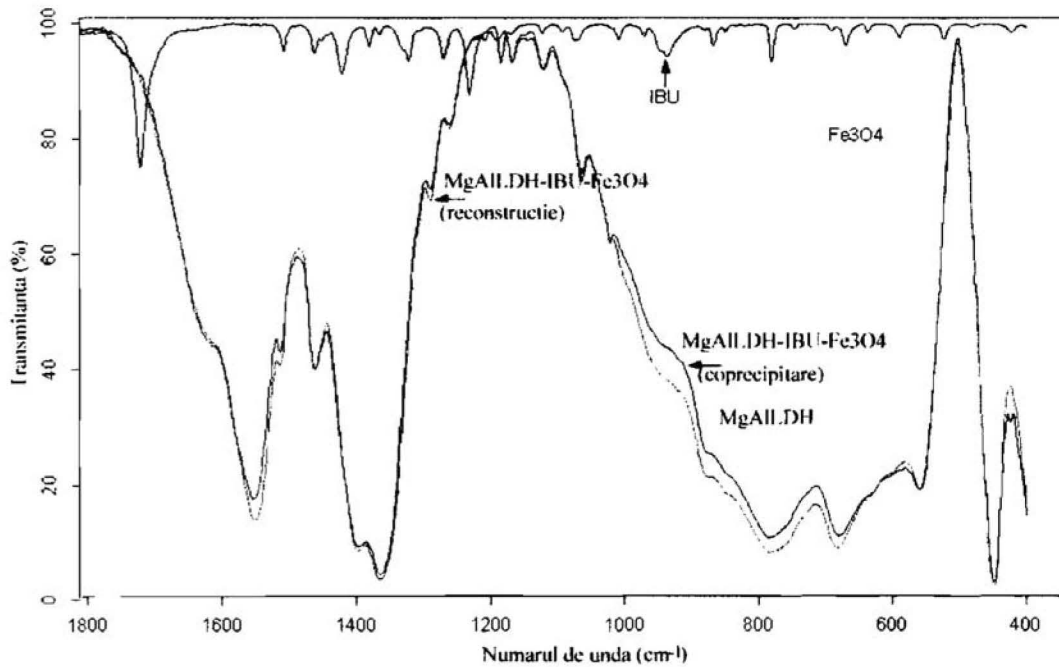


Fig. 7

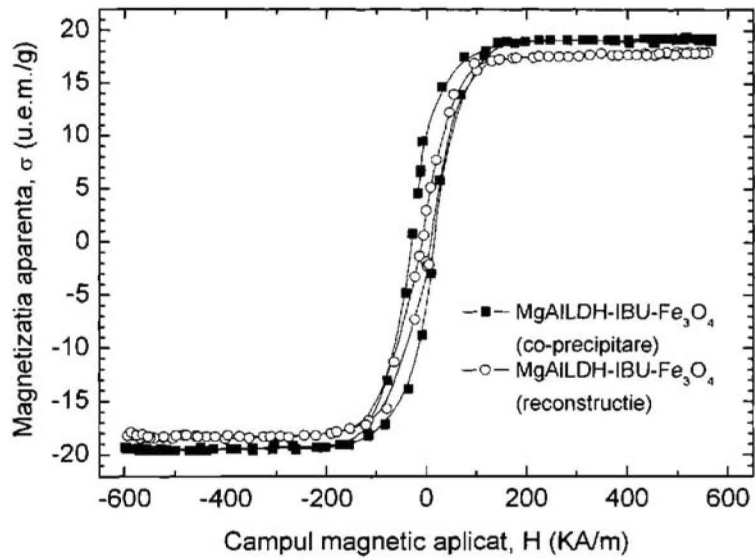


Fig. 8

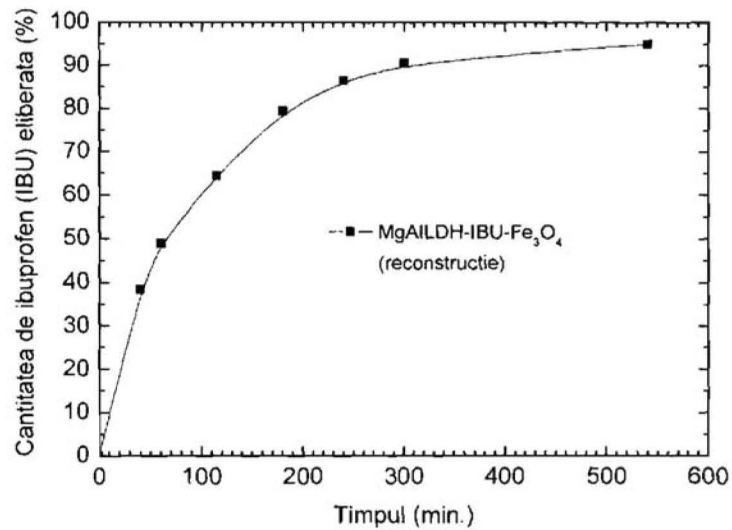


Fig. 9

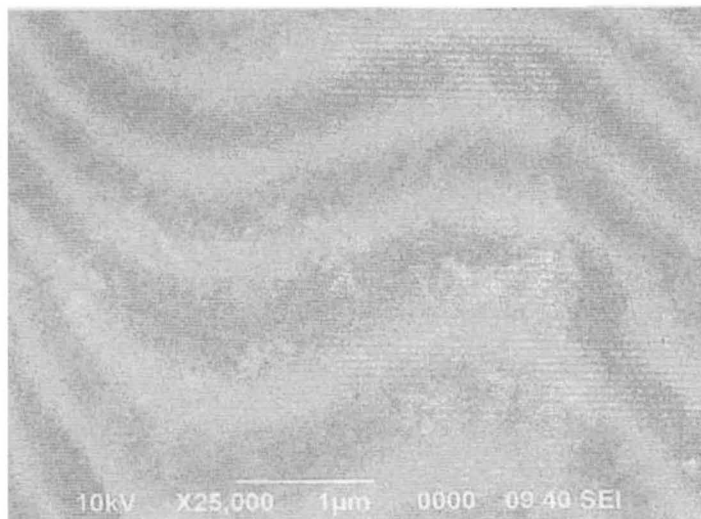


Fig. 10

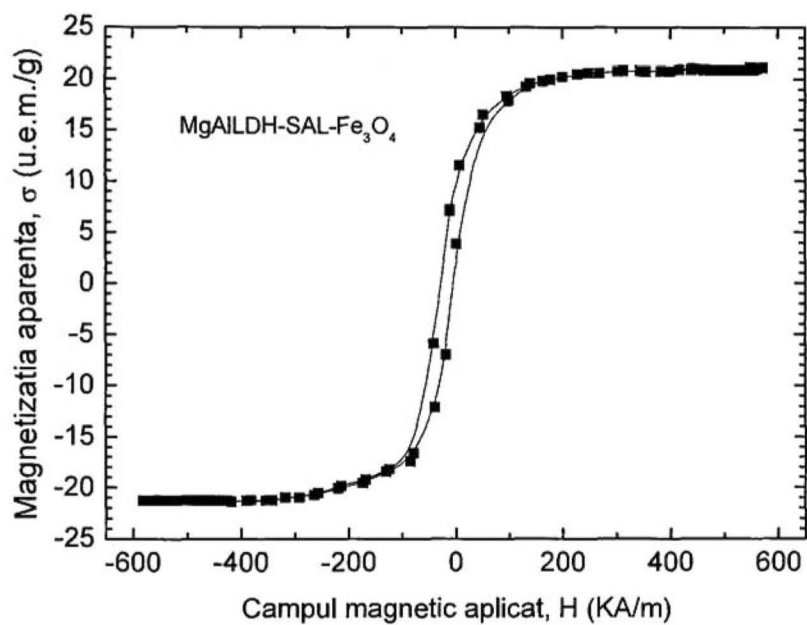


Fig. 11

