



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00164

(22) Data de depozit: 21.02.2011

(41) Data publicării cererii:
30.10.2012 BOPI nr. 10/2012

(71) Solicitant:
• 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.2, 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.2, AP.11, BRAGADIRU, IF, RO

(54) TEHNOLOGIE DE OBȚINERE A UNOR SISTEME
MAGNETICE FUNCȚIONALIZATE

(57) Rezumat:

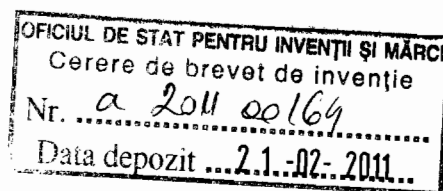
Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor sisteme magnetice funcționalizate, adecvate pentru diverse aplicații de mediu. Procedeu conform invenției constă din dispersarea unor particule de magnetită într-un gel de polisulfonă de concentrație 3...25% în dimetilsulfonă sau alt solvent adecvat, urmată de coagularea acestor structuri eterogene într-o baie de

coagulare, din care rezultă sistemele magnetice de tip Fe_2O_3 /polisulfonă funcționalizată sub formă de sfere, filme subțiri sau fibre.

Revendicări: 3

Figuri: 3





Descriere

Prezenta cerere de brevet prezintă tehnologia de obținere a unor sisteme magnetice funcționalizate cu diverse grupări; materialele pot avea diverse aplicații, dintre care cele mai importante sunt legate de epurarea mediului (apeleor reziduale industriale și menajere). Sistemele magnetice conțin particule magnetice (în special magnetită), o componentă polimerică cu 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:

1. cationii metalelor grele pot fi ușor îndepărtați din ape când învelișul polimeric este funcționalizat cu grupări de tip COOH, SO₃H, NH₂, OH, SH, etc;
2. 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 (Fe₃O₄) – are rolul de a facilita transportul sistemului în zonele de interes și totodată eliminarea acestora din apele reziduale utilizând diverse plase magnetice sau 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 magnetita - mediu.

Învelișul polimeric – are rol multiplu:

1. 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 fara prezența agentului de legare) sau prin interacții electrostatice.

2. 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,...).

Sinteza sistemului magnetic se realizează într-o baie de coagulare adecvata prin pulverizarea suspensiei de (nano)particule magnetice dispersate în gelul polimeric (polisulfonă sau polisulfonă funcționalizată, dizolvată în dimetilformamidă – DMF având o concentrație variată cuprinsa între de la 3% și 25 (Figura 1).

Figura 1. Procedul de obținere a sistemelor magnetice funcționalizate pentru aplicații de mediu

Prin polisulfonă funcționalizată se înțelege orice polisulfonă pe care au fost imobilizate cantități variate de grupări funcționale (stoichiometric sau nu).

1. În scopul reținerii de cationi grupările cel mai utilizate sunt:

- a) grupări simple: COOH , SO_3H , OH (inclusiv fenolice), SH , NH_2 sau
- b) grupări complexe de tipul EDTA, citrat, salicilat, aminoacizi, aminoalcooli, tioalcooli, tiocarboxilat, etc.

2. în scopul epurării diverselor ape reziduale (industriale sau menajere), pe suprafața sistemelor magnetice se pot imobiliza diverse enzime: lacaza, lipaza....

Introducerea unei grupării funcționale se poate realiza atât înainte cât și după obținerea sistemelor magnetice. Cel mai simplu de obținut sunt sistemele magnetice de tip $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{polisulfonă-OH}$ și $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{polisulfonă-SO}_3\text{H}$ (polisulfonă funcționalizată cu grupări hidroxilice sau sulfonice) pornind de la polisulfonă funcționalizată comercială sau obținută prin sinteză chimică. Datorită reactivității scăzute a nucleului aromatic din polisulfonă, de multe ori anumite grupări nu pot fi introduse direct pe nucleul aromatic din polisulfonă. În astfel de cazuri funcționalizarea se realizează prin sinteza chimică a

polisulfonei substituie, pornind de la precursori adecvați (derivat de bisfenol A și 4,4'-bis(4-clorofenil)sulfonil)-1,1'-bifenil) conform ecuației 2.

Figura 2. Schema de sinteză a polisulfonei funcționalizate

În funcție de cele trei componente ce intra în structura sistemelor magnetice se pot obține diverse tipuri de materiale cu multiple aplicații:

Exemplu 1 - Sisteme magnetice sferice de tip Fe_3O_4 /polisulfonă funcționalizate 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 permită favoriza legarea grupării 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 și în etapa de sinteză chimică (Figura 2), bisfenolul A fiind funcționalizat cu gruparea funcțională adecvată.

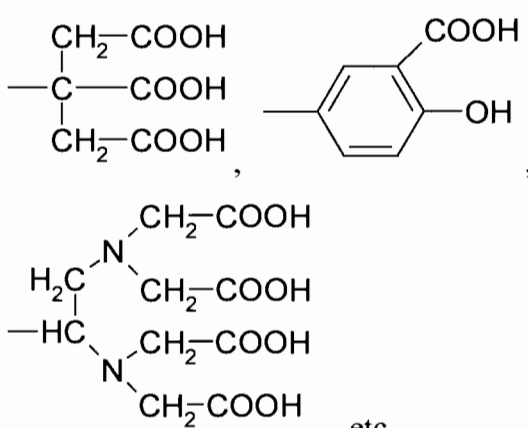
Exemplu 2 - Sisteme magnetice sferice de tip Fe_3O_4 /polisulfonă funcționalizate cu enzime

Obținerea sistemelor magnetice de tip Fe_3O_4 /polisulfonă funcționalizată cu enzime se poate realiza într-o manieră cu cea prezentată la exemplul 1, cu mențiunea că sinteza chimică (conform figurii 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 diversilor agenți de legare precum aldehida glutarică sau alți compuși bifuncționali.

Exemplu 3 - Sisteme magnetice de tip Fe_3O_4 /polisulfonă funcționalizate sub formă de filme subțiri sau fibre

Sistemele magnetice funcționalizate pot fi obținute atât sub formă de sfere (exemplele 1-3) cât și sub formă de filme subțiri sau fibre (exemplul 4). În scopul obținerii filmelor subțiri suspensia obținută în baia de coagulare se trage sub formă de filme (se utilizează tragatoare cu fanta 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.

Tabelul 1. Aplicații potențiale ale sistemelor magnetice funcționalizate

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

Revendicări

Prin prezentul brevet revendicăm:

- dreptul de proprietate intelectuală asupra tehnologiei de obținere a sistemelor magnetice **caracterizate prin aceea că** îmbină proprietățile componentelor și anume:

1. *Magnetita* permite transportul sistemelor magnetice funcționalizate spre regiunea dorită și permite îndepărtarea magnetică facilă a acestor sisteme magnetice uzate pentru regenerare sau înlocuire;

2. *Învelișul polimeric* are dublu rol și anume:

- asigură stabilitatea magnetitei (inertizare chimică a magnetitei prin acoperire)
- funcționează ca suport pentru fixarea componentelor active necesare pentru epurare;

3. *Agentul de legare* are rolul de a lega grupările active pe suprafața învelișului polimeric (există cazuri în care prezența agentului de legare nu este obligatorie).

- dreptul de proprietate intelectuală asupra tehnologiei de obținere a sistemelor magnetice **caracterizate prin aceea că** sistemele magnetice astfel obținute pot fi folosite în diverse scopuri, în funcție de natura grupărilor funcționale atașate, așa cum reiese din Tabelul 1);

- dreptul de proprietate intelectuală asupra tehnologiei de obținere a sistemelor magnetice **caracterizate prin aceea că** sistemele magnetice astfel obținute pot fi ușor regenerate după îndepărtarea acestora din apă și reutilizate în multiple cicluri;

- dreptul de proprietate intelectuală asupra tehnologiei de obținere a sistemelor magnetice **caracterizate prin aceea că** pot avea forme diferite (sfere, fibre/fire sau filme subțiri) ce pot fi ușor adaptate pentru diverse aplicații;

- dreptul de proprietate intelectuală asupra tehnologiei de obținere a sistemelor magnetice **caracterizate prin aceea că** pot fi utilizate inclusiv în medii puternic acide acolo unde viteza de dizolvare a magnetitei pure este semnificativă.

Figuri

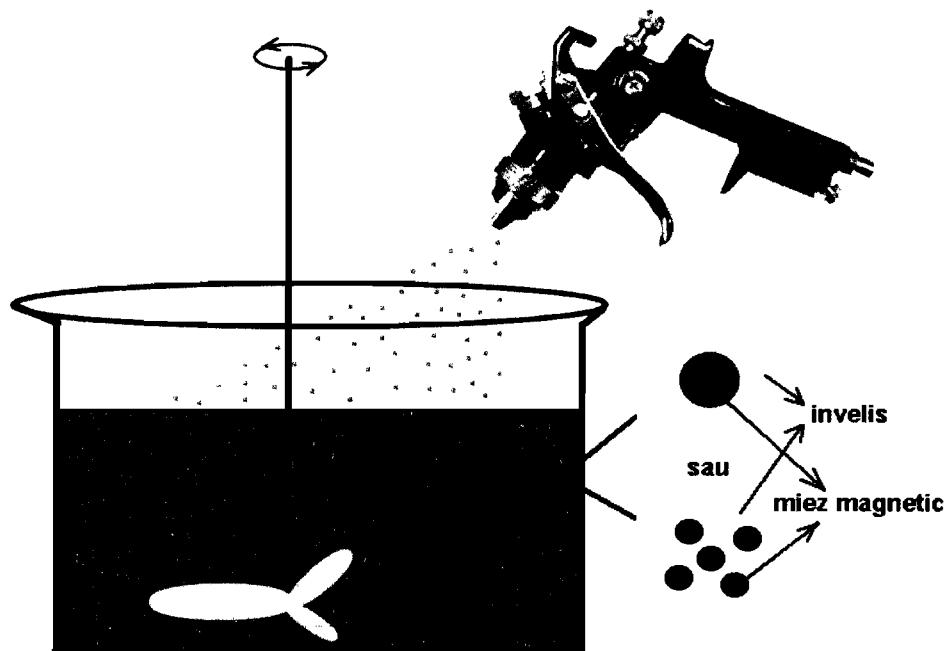
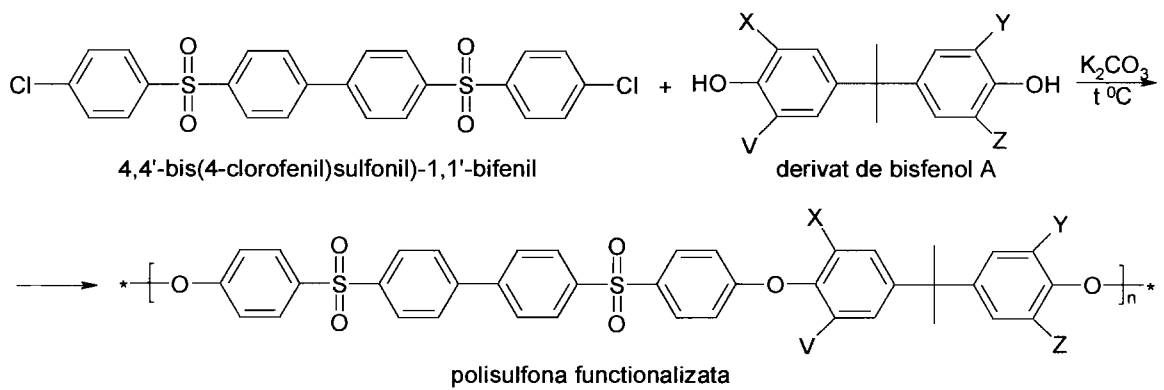


Figura 1. Procedul de obținere a sistemelor magnetice funcționalizate pentru aplicații de mediu



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

Figura 2. Schema de sinteză a polisulfonei funcționalizate cu grupuri complexe

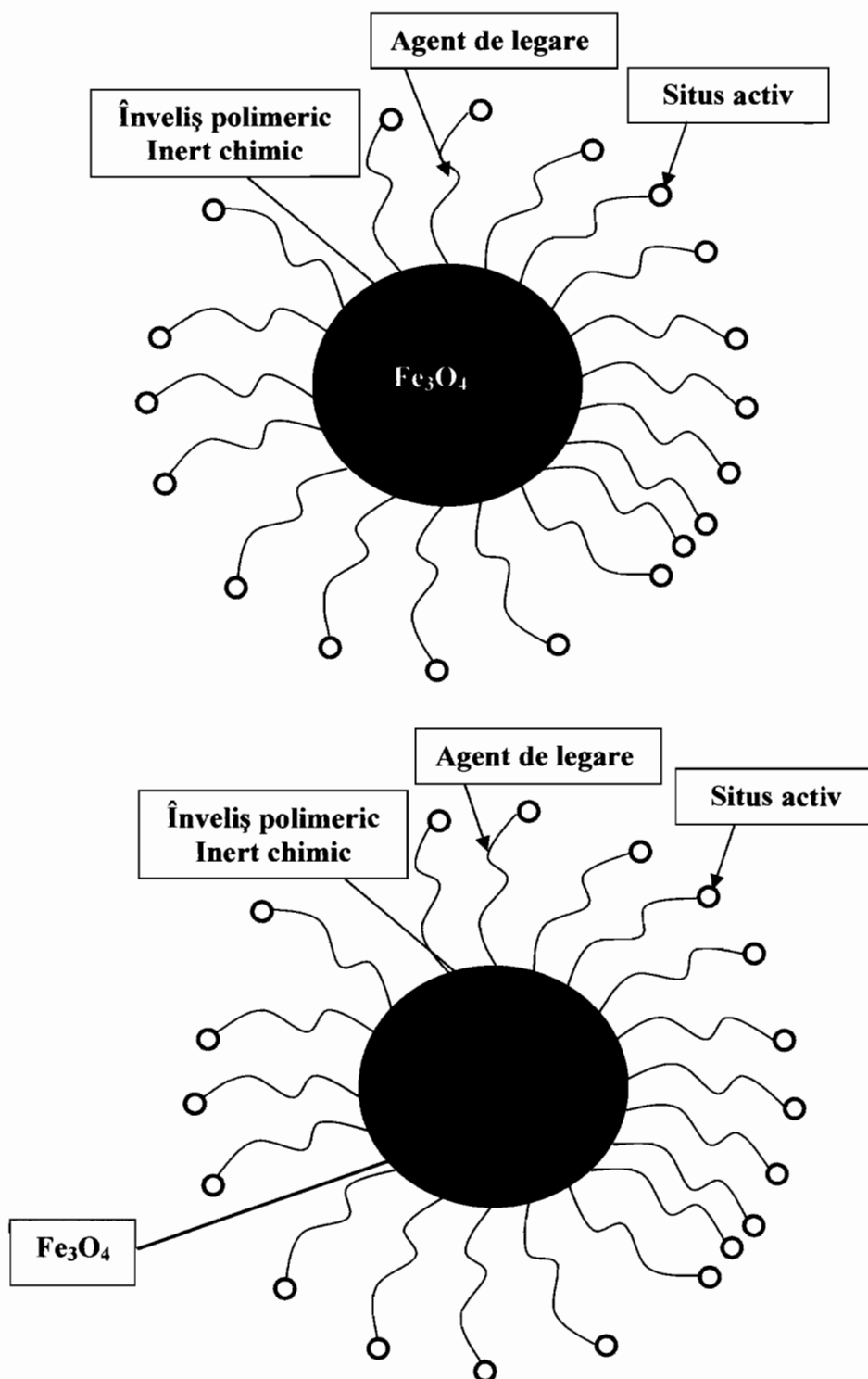


Figura 3. Reprezentarea schematică a sistemelor magnetice funcționalizate pentru aplicații de mediu