



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 01017**

(22) Data de depozit: **17/12/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/06/2018** BOPI nr. **6/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2017 BOPI nr. **6/2017**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII IZOTOPICE ȘI
MOLECULARE, STR.DONATH NR.67-103,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(72) Inventatori:
• **NAN ALEXANDRINA EMILIA,
STR.SOMEȘULUI NR.5A, AP.21,
FLOREȘTI, CJ, RO;**
• **TURCU RODICA PAULA,
STR.TITU MAIORESCU NR.7, AP.4,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**C. UZUM, T. SHAHWAN, A. E. EROGLU, K.
R. HALLAM, T. B. SCOTT, I.
LIEBERWIRTH, "SYNTHESIS AND
CHARACTERIZATION OF
KAOLINITE-SUPPORTED ZERO-VALENT
IRON NANOPARTICLES AND THEIR
APPLICATION FOR THE REMOVAL OF
AQUEOUS Cu^{2+} AND Co^{2+} IONS",
APPLIED CLAY SCIENCE, VOL. 43,
PP. 172-181, 2009; CN 103922358 (A);
CN 101104517 (A)**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE DE NANOSTRUCTURI
MAGNETICE PE BAZĂ DE CAOLINIT**



RO 132015 B1

1 Prezenta invenție se referă la prepararea de noi nanostructuri magnetice pe bază de
3 caolinit, obținute prin legarea selectivă a caolinitului pe suprafața nanoparticulelor magnetice
5 acoperite în prealabil cu molecule simple, capabile să realizeze această legare selectivă.
Acele nanostructuri magnetice pe bază de caolinit își găsesc aplicații în depoluarea apelor
și tratarea apelor reziduale, în biosepararea magnetică, dar și ca aditiv în fabricarea hârtiei
securizate.

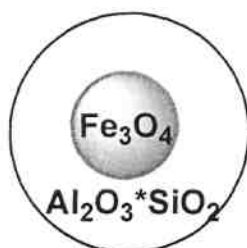
7 Este cunoscută, din cererea de brevet **CN 103922358 (A)**, o metodă de preparare
a unor nanotuburi pe bază de caolinit cu ajutorul unui intercalator micromolecular, obținându-
9 se nanotuburi de caolinit cu un diametru interior de 5...10 nm și lungimea de 100...500 nm.

11 De asemenea, se cunoaște, din cererea de brevet **CN 101104517 (A)**, o metodă de
preparare a unor materiale compozite pe bază de caolin, utilizând microundele, metoda fiind
13 folosită pentru stimularea unor molecule polare pentru a fi inserate rapid în straturile de
caolinit.

15 Deși atât nanoparticulele magnetice, cât și caolinitul au multiple aplicații practice,
doar articolul apărut în 2011 se referă la sinteza magnetitei în prezență de caolinit, de către
17 **W. Guo, W. Guo, W. Hu, J. Pan, H. Zhou, W. Guan, X. Wang, J. Dai, L. Xu, Chemical
Engineering Journal, Vol. 171,603-611 (2011)**. Metoda de obținere a acestor compozite
magnetice pe bază de caolinit descrisă în literatură are loc prin aplicarea reacției de copreci-
19 pitare a sărurilor de Fe(II), respectiv Fe(III) în mediu bazic în prezența caolinitului. Prin aplica-
rea acestei metode se obțin nanostructuri magnetice, dar datorită faptului că interacțiunile
21 dintre miezul magnetic și caolinit sunt slabe în timpul folosirii acestor nanostructuri în diferite
aplicații, deci în concluzie în diferite medii chimice, pot apărea pierderi ale caolinitului de pe
23 suprafața nanoparticulelor magnetice. O altă problemă este faptul că, prin intermediul acestei
metode, nu este clar dacă se obțin nanostructuri miez-coajă sau nanoparticulele magnetice
25 formate se depun pe caolinit. La un alt tip de compozit magnetic pe bază de caolinit se referă
și articolul "**Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron
nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu²⁺ and Co²⁺-**
27 **Üzüma, T. Shahwana, A. E. Eroglua, K. R. Hallamb, T. B. Scottb, Lieberwirthc, Applied
Clay Science, Volume 43, February 2009, Pag. 172-181**, care se referă la nanoparticule
de fier (0) învelite cu un strat de caolinit. Prepararea acestora are loc direct prin reducerea
31 ionilor de Fe²⁺ din clorura feroasă, la Fe(0) cu borohidruș de sodiu, acest procedeu de
sinteză a nanoparticulelor pe bază de fier în prezența caolinitului realizând reducerea
33 agregării particulelor.

35 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor nanostructuri
magnetice pe bază de caolinit cu o bună stabilitate chimică.

37 Procedeu conform invenției constă în dezvoltarea și prepararea unor nanostructuri
magnetice conținând miez de oxid de fier și înveliș de caolinit, având formula descrisă mai
jos:



47 **Formula 1**

Prepararea acestor nanostructuri magnetice conform invenției se realizează în două etape:	1
- în prima etapă se realizează sinteza magnetitei prin metoda coprecipitării, iar <i>in situ</i> , după terminarea formării nanoparticulelor de magnetită, se efectuează adsorbția diferitelor molecule (sarea disodică a β -glicerol fosfatului, sarea trisodică a acidului 2-fosfo-L-ascorbic și sarea disodică a D-glucoz-6-fosfat) care au atât proprietatea de a se lega pe suprafața magnetitei prin intermediul grupării fosfat, cât și proprietatea de a complexa, cu ajutorul grupărilor hidroxil, alte molecule de oxizi metalici, cum ar fi caolinitul;	3 5 7
- a doua etapă constă în adsorbția caolinitului pe suprafața nanoparticulelor de magnetită funcționalizate cu diferite molecule în cadrul etapei anterioare și formarea nanostructurilor magnetice pe bază de caolinit.	9 11
Pentru utilizarea nanostructurilor magnetice pe bază de caolinit în diferite domenii (depoluarea apelor și tratarea apelor reziduale, în separarea și reciclarea polimerilor imprimați molecular, dar și ca aditiv în fabricarea hârtiei securizate), este necesar ca legarea caolinitului pe suprafața nanoparticulei magnetice să se realizeze printr-o legătură stabilă. Astfel, prin atașarea în prealabil a moleculelor de tip β -glicerol fosfatului, acidul 2-fosfo-L-ascorbic sau a D-glucoz-6-fosfatului pe suprafața nanoparticulelor de magnetită se asigură o mai bună aderență a stratului de caolinit, care este complexat și legat prin intermediul legăturilor hidroxil libere ale acestor molecule, oferind astfel o mai bună stabilitate chimică acestor tipuri de nanostructuri magnetice utilizabile în diferitele aplicații, deci în diferite medii chimice.	13 15 17 19 21
Prepararea de noi nanostructuri magnetice pe bază de caolinit, conform invenției, prezintă următoarele avantaje: aceste noi nanostructuri magnetice pe bază de caolinit, față de celelalte nanostructuri magnetice de același tip descrise în literatură, au stabilitatea în diferite medii de reacție. Stabilitatea este conferită de interacțiunea de complexare puternică dintre legăturile hidroxil ale moleculelor aflate pe suprafața nanoparticulelor magnetice și caolinit, precum și de stabilitatea ridicată a caolinitului la diferiți agenți chimici.	23 25 27
În literatură sunt doar câteva cazuri de nanostructuri magnetice care își găsesc aplicații în depoluarea apelor, în biosepararea magnetică, dar și ca aditiv în fabricarea hârtiei securizate; din acest motiv, este de mare importanță dezvoltarea altor materiale magnetice, care își pot găsi aplicații în domeniile menționate mai sus.	29 31
Explicarea pe scurt a schemelor și figurilor:	
Schema 1, prepararea nanoparticulelor magnetice având adsorbite pe suprafața molecule capabile să lege selectiv caolinitul.	33
Schema 2, prepararea nanostructurilor magnetice pe bază de caolinit.	35
Fig. 1, microscopia electronică în transmisie pentru nanostructurile magnetice cu înveliș de caolinit NMC care fac obiectul acestui brevet. Imaginea de microscopie a nanostructurilor magnetice pe bază de caolinit demonstrează formarea de nanoparticule individuale bine dispersate cu dimensiunea medie de 19...23 nm, fără formare de agregate. Această imagine TEM indică faptul că moleculele de caolinit sunt adsorbite pe suprafața nanoparticulelor magnetice și nu se află separat de nanoparticulele magnetice.	37 39 41
Fig. 2, spectroscopia FTIR pentru nanostructurile magnetice pe bază de caolinit NMC care fac obiectul acestei invenții. În fig. 2 sunt prezentate spre comparație spectrele FTIR ale nanostructurilor magnetice cu înveliș de caolinit NMC, precum și a nanoparticulelor magnetice MNP de plecare funcționalizate cu β -glicerol fosfat. În ambele spectre FTIR apare banda de absorbție specifică legăturii Fe-O prezentă în magnetită, pentru MNP la valoarea de 571 cm^{-1} , iar pentru NMC la valoarea de 537 cm^{-1} . La 1060 cm^{-1} în ambele spectre este banda de absorbție specifică legăturii P-O, legătură prezentă în molecula de β -glicerol fosfat,	43 45 47

RO 132015 B1

1 absorbită pe suprafața nanoparticulelor magnetice. În spectrul FTIR al nanostructurilor NMC
2 apar mai multe benzi specifice moleculei de caolinit: la valorile de 427 și 465 cm^{-1} sunt
3 benzile atribuite scheletului Al-O-Si; la 697,750, respectiv 789 cm^{-1} , sunt benzile specifice
4 pentru vibrația grupării v-Al(OH)₃ stratificate; la 914 și 944 cm^{-1} sunt benzile de absorbție ale
5 legăturii Al-OH; la 1123, 1030 și 1006 cm^{-1} sunt benzile de adsorbție specifice vibrațiilor în
6 plan a legături Si-O; la numere de undă mari 3628, 3647, 3705 cm^{-1} se găsesc benzile de
7 adsorbție specifice legăturii -OH legată covalent de ionii de siliciu și aluminiu, dar și în apa
8 absorbită.

9 Fig. 3, comportarea magnetizării în funcție de câmpul magnetic aplicat la temperatura
10 camerei pentru nanostructurile magnetice pe bază de caolinit NMC. Magnetizarea are
11 comportare superparamagnetică și valoarea de saturație 25 emu/g.

12 În scopul preparării acestor nanostructuri magnetice cu înveliș de caolinit, a fost
13 necesară prepararea de nanoparticule magnetice având pe suprafața molecule care trebuie:
14 să adere foarte bine pe suprafața nanoparticulelor de magnetită și să conțină în moleculă
15 grupări capabile să complexeze moleculele de caolinit. Prepararea acestor nanoparticule
16 magnetice a fost realizată conform schemei 1, un prim pas fiind sinteza propriu-zisă a mag-
17 netitei, apoi *in situ* adsorbția diferitelor molecule pe suprafața acesteia: sarea disodică a β -
18 glicerol fosfatului, sarea trisodică a acidului 2-fosfo-L-ascorbic și sarea disodică a D-glucoz-
19 6-fosfatului. După adsorbția acestor molecule, nanoparticulele având suprafața modificată
20 sunt folosite pentru prepararea de nanostructuri magnetice acoperite cu caolinit. Reacția de
21 preparare constă în amestecarea nanoparticulelor magnetice cu suprafața modificată și
22 pulbere de caolinit în mediu apos timp de câteva ore. După terminarea reacției, nanostruc-
23 turile rezultate sunt spălate succesiv cu apă și separate magnetic. Separarea se face în mare
24 măsură prin decantare, deoarece solubilitatea caolinitului este foarte scăzută în apă.
25 Raportul masic dintre nanoparticulele magnetice și caolinit este ales în funcție de proprie-
26 tățile pe care le urmărim, pentru aplicații ale nanostructurilor magnetice pe bază de caolinit
27 în depoluarea apelor avem nevoie de o valoare mai mare a magnetizării de saturație, atunci
28 cantitatea de caolinit pe care o adăugăm trebuie să fie cât mai scăzută, spre exemplu MNP
29 (nanoparticule magnetice):caolinit = 1:1. În cazul în care dorim ca nanoparticulele de mag-
30 netită care de regulă sunt de culoare neagră să fie mai deschise la culoare, și astfel să poată
31 fi folosite ca materie primă pentru fabricarea hârtiei securizate, putem folosi o cantitate mai
32 mare de caolinit, spre exemplu un raport de MNP:caolinit = 1:3 sau chiar 1:5, iar în această
33 situație valoarea magnetizării de saturație va avea o valoare mai mică.

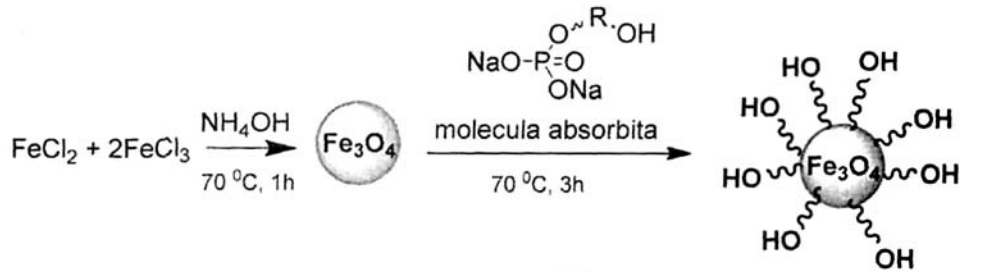
34 Se prezintă, în continuare, un exemplu concret nelimitativ, de realizare a invenției.

35 Într-un balon de 500 ml cu trei găuri prevăzut cu refrigerent, termometru și furtun
36 pentru barbotarea argonului, se dizolvă în 100 ml apă o cantitate de FeCl₃ (20 mmol; 3,98 g)
37 și FeCl₃ (40 mmol; 10,8 g), amestecul este adus la temperatura de 70°C. După atingerea
38 temperaturii dorite se adaugă în amestec cu ajutorul unei seringi 200 ml hidroxid de amoniu
39 (schema 1). Reacția este lăsată sub agitare magnetică la temperatura de 70°C timp de 1 h,
40 adăugându-se apoi moleculele care urmează a fi adsorbite pe suprafața nanoparticulelor de
41 magnetită: β -glicerol fosfat, acid 2-fosfo-L-ascorbic sau D-glucoz-6-fosfat. Reacția de adsorb-
42 ție are loc timp de 3 h la temperatura de 70°C (schema 1). La terminarea reacției nanoparti-
43 culele de magnetită (MNP) sunt separate magnetic și spălate succesiv cu apă pentru înde-
44 părțarea produșilor de reacție, apoi uscate și folosite în reacția de preparare a nano-
45 structurilor de magnetită acoperite cu caolinit. Într-un balon de 100 ml prevăzut cu un refri-
46 gerent se dispersează în 50 ml apă distilată 0,20 g MNP cu suprafața modificată și 0,6 g
47 caolinit, suspensia formată este agitată magnetic și refluxată timp de 3 h, apoi lăsată sub
48 agitare magnetică la temperatura camerei timp de 20 h. După terminarea reacției, nanostruc-
49 turile magnetice NMC rezultate sunt separate magnetic din masa de reacție și mai apoi
spălate succesiv cu apă și acetona.

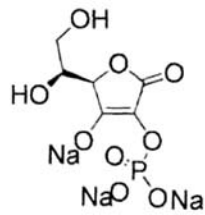
RO 132015 B1

Revendicări

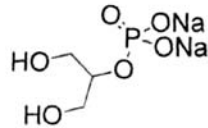
1. Procedeu de obținere de nanostructuri magnetice pe bază de caolinit, **caracterizat prin aceea că** este realizat în două etape: într-o primă etapă are loc sinteza magnetitei prin metoda coprecipitării, iar *in situ*, după terminarea formării nanoparticulelor de magnetită, are loc adsorbția diferitelor molecule, cum ar fi sare disodică a β -glicerol fosfatului, sare trisodică a acidului 2-fosfo-L-ascorbic și sare disodică a D-glucoz-6-fosfatului, care au atât proprietatea de a se lega pe suprafața magnetitei prin intermediul grupării fosfat, cât și proprietatea de a complexa, cu ajutorul grupărilor hidroxil, alte molecule de oxizi metalici, cum ar fi caolinitul, iar în a doua etapă are loc adsorbția caolinitului pe suprafața nanoparticulelor de magnetită funcționalizate în etapa anterioară. 11
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** nanostructurile magnetice pe bază de caolinit au următoarele caracteristici: dimensiunea medie determinată din imaginile de microscopie TEM este de 19...23 nm, iar magnetizarea are comportare superparamagnetică și valoarea de saturație 25 emu/g. 15



Tipuri de molecule adsorbite:

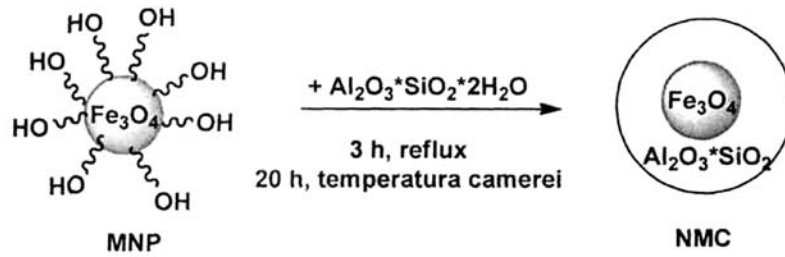


sarea trisodica a acidului
2-fosfo-L-ascorbic



sarea disodica a β -
glicerol fosfatului

Schema 1



Schema 2

(51) Int.Cl.

H01F 1/10 (2006.01);

B82B 3/00 (2006.01);

C01B 33/40 (2006.01)

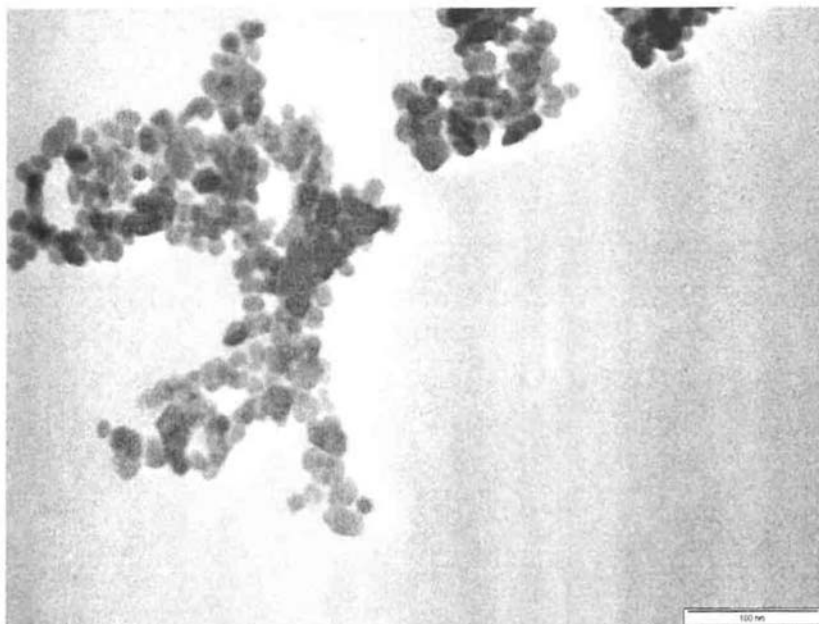


Fig. 1

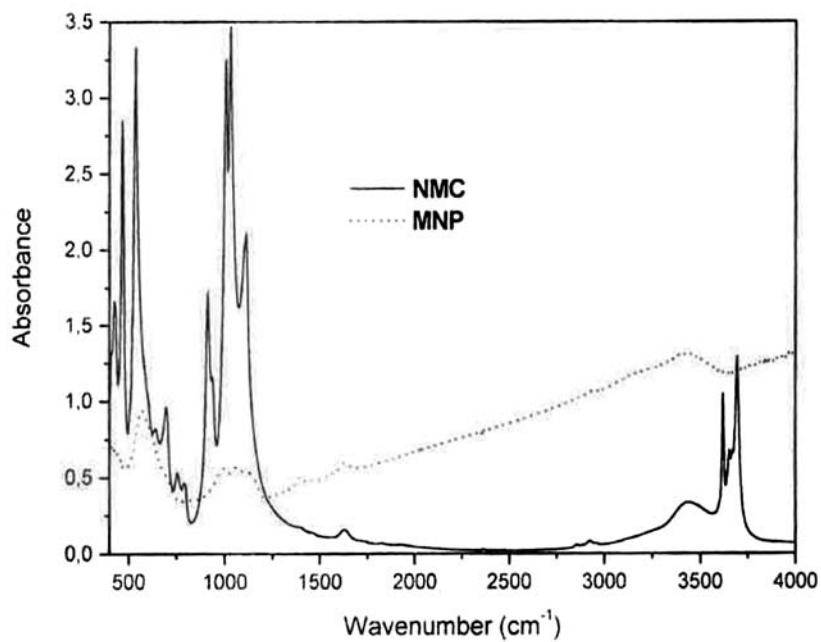


Fig. 2

(51) Int.Cl.

H01F 1/10 (2006.01);

B82B 3/00 (2006.01);

C01B 33/40 (2006.01)

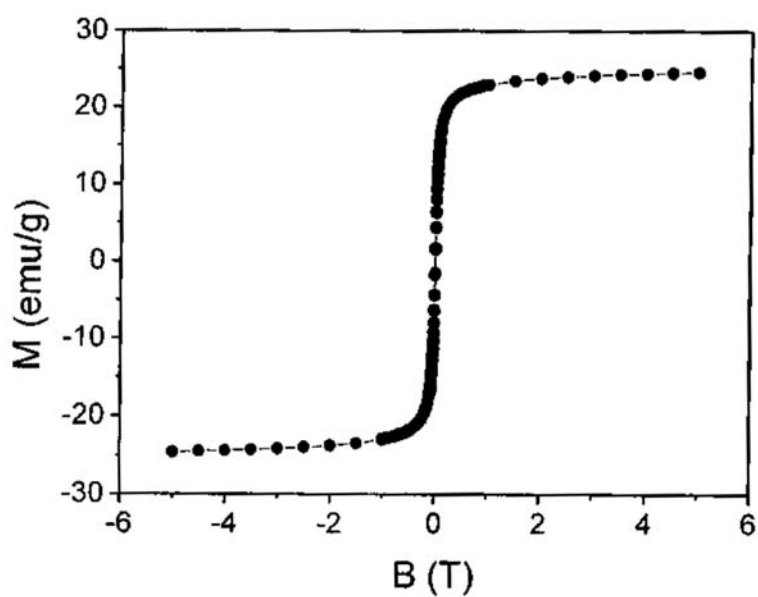


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 289/2018