



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 01017

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

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

(71) Solicitant:
• 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

(54) NANOSTRUCTURI MAGNETICE PE BAZĂ DE CAOLINIT

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor nanostructuri magnetice, utilizate la fabricarea hârtiei securizate. Procedeu conform invenției constă în sinteza magnetitei prin metoda coprecipitării *in situ*, după care se efectuează adsorbția de β -glicerol fosfat, acid 2-fosfo-L-ascorbic sau D-glucoz-6-fosfat pe suprafața nanoparticulelor de magnetită și, în continuare, se efec-

tuează adsorbția caolinitului cu formarea nanostructurilor magnetice pe bază de caolinit, având o valoare a magnetizării de saturație de 25 emu/g.

Revendicări: 1

Figuri: 3



DESCRIEREA INVENȚIEI

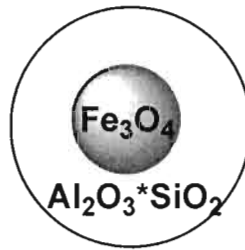


NANOSTRUCTURI MAGNETICE PE BAZĂ DE CAOLINIT

Prezenta invenție se referă la prepararea de noi nanostructuri magnetice pe bază de caolinit, obținute prin legarea selectivă a caolinitului pe suprafața nanoparticulelor magnetice acoperite în prealabil cu molecule simple capabile să realizeze această legare selectivă. Aceste 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.

Deși atât nanoparticulele magnetice cât și caolinitul au multiple aplicații practice, există doar un singur articol apărut în 2011 în care este raportată sinteza magnetitei în prezență de caolinit de către W. Guo [1]. Metoda de obținere a acestor compozite magnetice pe bază de caolinit descrisă în literatură are loc prin aplicarea reacției de coprecipitare a sărurilor de Fe(II) respectiv Fe(III) în mediu bazic în prezența caolinitului. Prin aplicarea acestei metode se obțin nanostructuri magnetice, dar datorită faptului că interacțiunile 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 suprafața nanoparticulelor magnetice. O altă problema este faptul că prin intermediul acestei metode nu este clar dacă se obțin nanostructuri miez-coajă sau nanoparticulele magnetice formate se depun pe caolinit. Un alt tip de compozit magnetic pe bază de caolinit raportat în literatură de către Ç. Üzümlü [2], sunt nanoparticule de fier (0) învelite cu un strat de caolinit. Prepararea acestora are loc direct prin reducerea ionilor de Fe²⁺ din clorura feroasă (FeCl₂), la Fe(0) cu borohidruțul de sodiu.

Tema principală a invenției este dezvoltarea și prepararea unor nanostructuri magnetice continand miez de oxid de fier și înveliș de caolinit, având formula descrisă mai jos (formula 1):



Formula 1

Obiectivul prezentei invenții este acela de a obține nanostructuri magnetice de tip miez-coajă, miezul fiind magnetită și învelișul constând din caolinit. Prepararea acestor nanostructuri magnetice se realizează în două etape:

(i) în prima etapa se realizează sinteza magnetitei prin metoda coprecipitarii, iar *in situ* 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;

(ii) a doua etapă consta in adsorbția caolinitului pe suprafața nanoparticulelor de magnetită functionalizate cu diferite molecule in cadrul etapei anterioare si formarea nanostructurilor magnetice pe baza de caolinit.

Pentru utilizarea nanostructurilor magnetice pe baza de caolinit în diferite domenii (depoloarea 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, acidului 2-fosfo-*L*-ascorbic sau a *D*-glucoz-6-fosfat pe suprafața nanoparticulelor de magnetită se asigură o mai bună aderență a stratului de caolinit, care este complexat si legat prin intermediul legaturilor hidroxil libere ale acestor molecule oferind astfel o mai bună stabilitate chimică acestor tipuri de nanostructuri magnetice utilizabile in diferitele aplicații deci în diferite medii chimice.

Această invenție prezintă prepararea de noi nanostructuri magnetice pe baza de caolinit. Avantajele acestor noi nanostructuri magnetice pe baza de caolinit, față

de celelalte nanostructuri magnetice de același tip descrise în literatură, constau în stabilitatea lor în diferite medii de reacție respectiv biocompatibilitatea acestor materiale magnetice. 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.

În literatura 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. Aceste nanostructuri magnetice care fac obiectul acestei invenții sunt de asemenea avantajoase și din punct de vedere economic, materialele folosite având un cost redus.

Explicarea pe scurt a schemelor și figurilor:

Schema 1: Prepararea nanoparticulelor magnetice având absorbite pe suprafață molecule capabile să lege selectiv caolinitul.

Schema 2: Prepararea nanostructurilor magnetice pe baza de caolinit.

Figura 1: Microscopia electronică în transmisie pentru nanostructurile magnetice cu invelis de caolinit **NMC** care fac obiectul acestui brevet. Imaginea de microscopie a nanostructurilor magnetice pe baza de caolinit, demonstrează formarea de nanoparticule individuale bine dispersate cu dimensiunea medie de 19-23 nm, fara formare de agregate. Aceasta imagine TEM indica faptul ca moleculele de caolinit sunt absorbite pe suprafata nanoparticulelor magnetice si nu se afla separat de nanoparticulele magnetice.

Figura 2: Spectroscopia FTIR pentru nanostructurile magnetice pe baza de caolinit **NMC** care fac obiectul acestei invenții. În figura 2 sunt prezentate spre comparație spectrele FTIR ale nanostructurilor magnetice cu invelis de caolinit **NMC** precum și a nanoparticulelor magnetice **MNP** de plecare functionalizate cu β -glicerol fosfat. In ambele spectre FTIR apare banda de absorbție specifică legăturii Fe-O prezentă in 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, absorbita pe suprafața nanoparticulelor magnetice. În spectrul FTIR al nanostructurilor **NMC** apar mai multe benzi specifice moleculei de caolinit: la valorile de 427 și 465 cm^{-1} sunt benzile atribuite scheletului Al-O-Si; la 697,750 respectiv 789 cm^{-1} sunt benzile specifice pentru vibrația grupării γ -Al(OH)₃ stratificate; la 914 și 944 cm^{-1} sunt benzile de absorbție ale legăturii Al-OH; la 1123, 1030 și 1006 cm^{-1} sunt benzile de adsorbție specifice vibrațiilor în plan a legături Si-O; la numere de undă mari 3628, 3647, 3705 cm^{-1} se găsesc benzile de absorbție specifice legăturii -OH legată covalent de ionii de siliciu și aluminiu dar și în apa absorbită.

Figura 3: Comportarea magnetizării în funcție de câmpul magnetic aplicat la temperatura camerei pentru nanostructurile magnetice pe baza de caolinit **NMC**. Magnetizarea are comportare superparamagnetică și valoarea de saturație 25 emu/g.

În scopul preparării acestor nanostructuri magnetice cu invelis de caolinit, a fost necesară prepararea de nanoparticule magnetice având pe suprafață molecule care să îndeplinească cele două cerințe: (i) să adere foarte bine pe suprafața nanoparticulelor de magnetită și (ii) să conțină în moleculă grupări capabile să complexeze moleculele de caolinit. Prepararea acestor nanoparticule magnetice a fost realizată conform schemei 1, un prim pas fiind sinteza propriu zisă a magnetitei iar apoi *in situ* absorbția diferitelor molecule pe suprafața acestora: β -glicerol fosfatului, acidului 2-fosfo-L-ascorbic sau a D-glucoz-6-fosfat. După absorbția acestor molecule nanoparticulele având suprafața modificată sunt folosite pentru prepararea de nanostructuri magnetice acoperite cu caolinit. Reacția de preparare este simplă constând în amestecarea nanoparticulelor magnetice cu suprafață modificată și pulbere de caolinit în mediu apos timp de câteva ore. După terminarea reacției nanostructurile rezultate sunt spălate succesiv cu apă și separate magnetic. Separarea se face în mare măsură prin decantare deoarece solubilitatea caolinitului este foarte scăzută în apă. Raportul masic dintre nanoparticulele magnetice și caolinit este ales în funcție de proprietățile pe care le urmărim, pentru a avea o valoare mare a magnetizării de saturație atunci cantitatea de caolinit pe care o adăugăm trebuie să fie cât mai scăzută.

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

Exemplul: Într-un balon de 100 ml 0,20 g nanoparticule magnetice cu suprafață modificată și 0,6 g caolinit se dispersează în 50 ml apă distilată, suspensia este refluxată timp de 3 ore iar apoi lasată la temperatura camerei timp de 20 de ore. După terminarea reacției nanostructurile magnetice **NMC** rezultate sunt separate magnetic din masa de reacție și mai apoi spălate succesiv cu apă și acetonă.

Referințe bibliografice:

1. W. Guo, W. Hu, J. Pan, H. Zhou, W. Guan, X. Wang, J. Dai, L. Xu, Chemical Engineering Journal, Vol. 171, 603 - 611 (2011).
2. Ç. Üzümlü, T. Shahwan, A.E. Eroğlu, K.R. Hallam, T.B. Scott, I. Lieberwirth, Applied Clay Science, Vol. 43, 172–181(2009).

REVENDICĂRI:

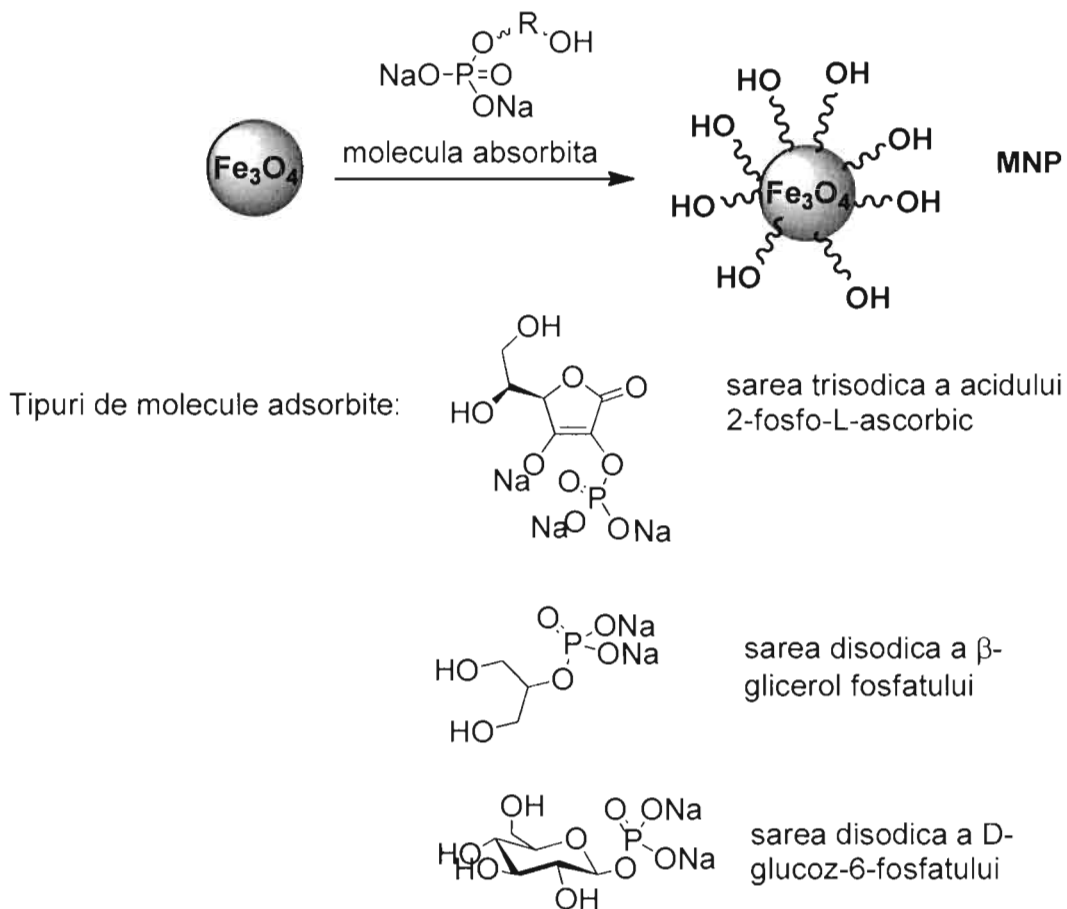
NANOSTRUCTURI MAGNETICE PE BAZĂ DE CAOLINIT

1. Procedeu de legare coordinativă a caolinitului pe suprafața nanoparticulelor magnetice, **caracterizat prin aceea că** este realizat în două etape: (i) în prima etapă se realizează sinteza magnetitei prin metoda coprecipitarii, iar *in situ* 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; (ii) 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 baza de caolinit având următoarele caracteristici: dimensiunea medie determinată din imaginile de microscopie TEM de 19-23 nm iar magnetizarea are comportare superparamagnetică și valoarea de saturație 25 emu/g.

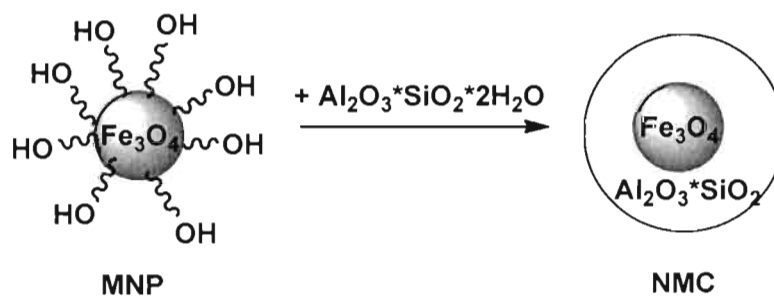


DESENE

NANOSTRUCTURI MAGNETICE PE BAZĂ DE CAOLINIT



Schema 1



Schema 2

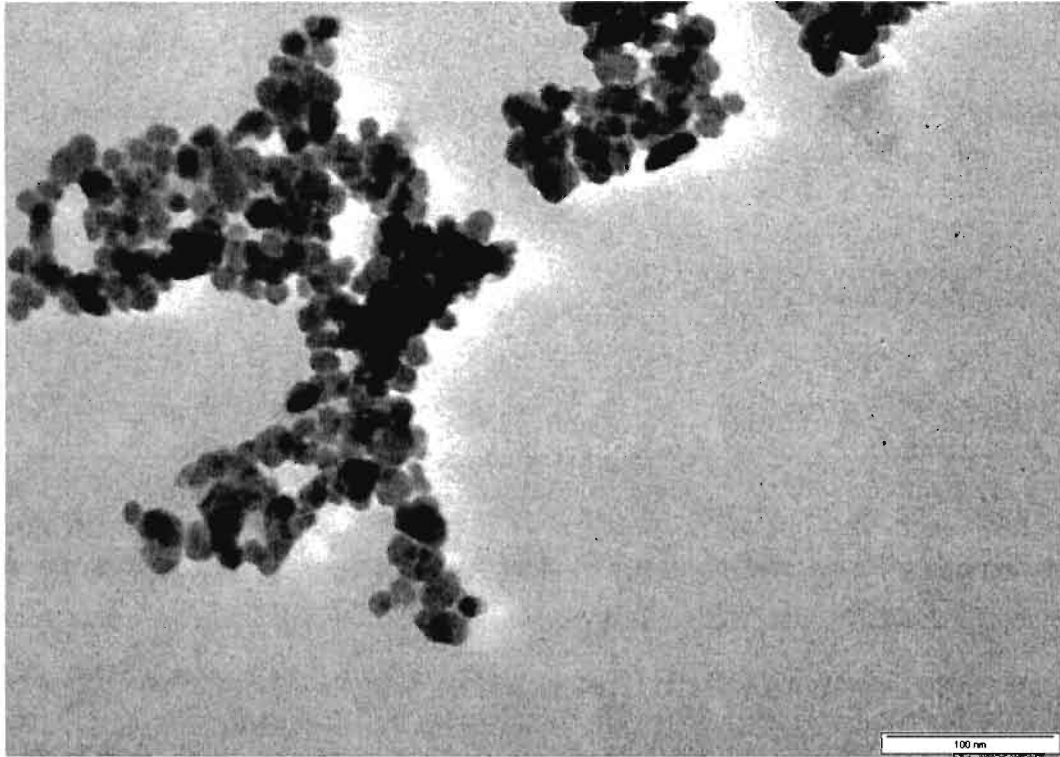


Figura 1

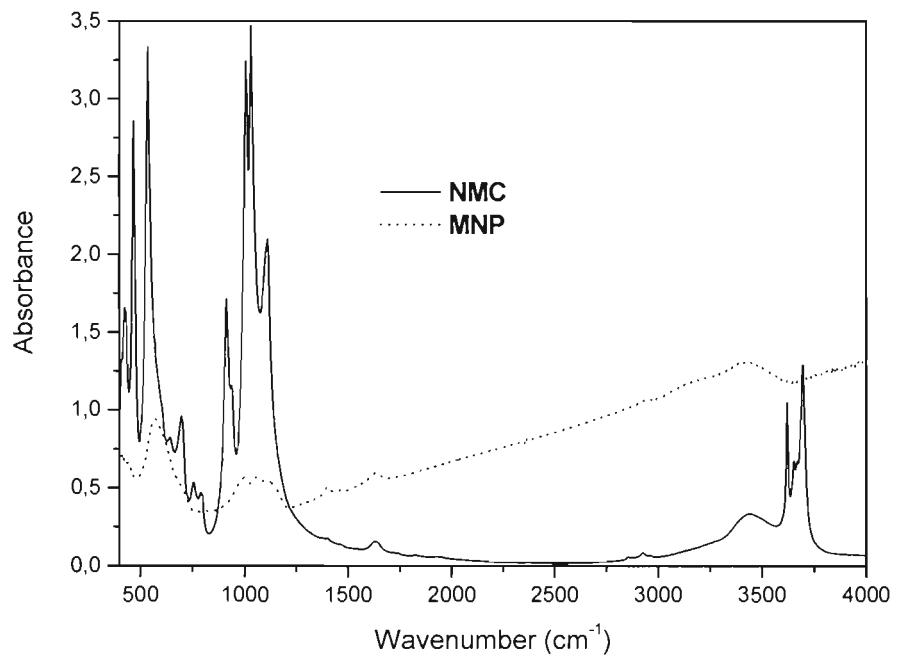


Figura 2

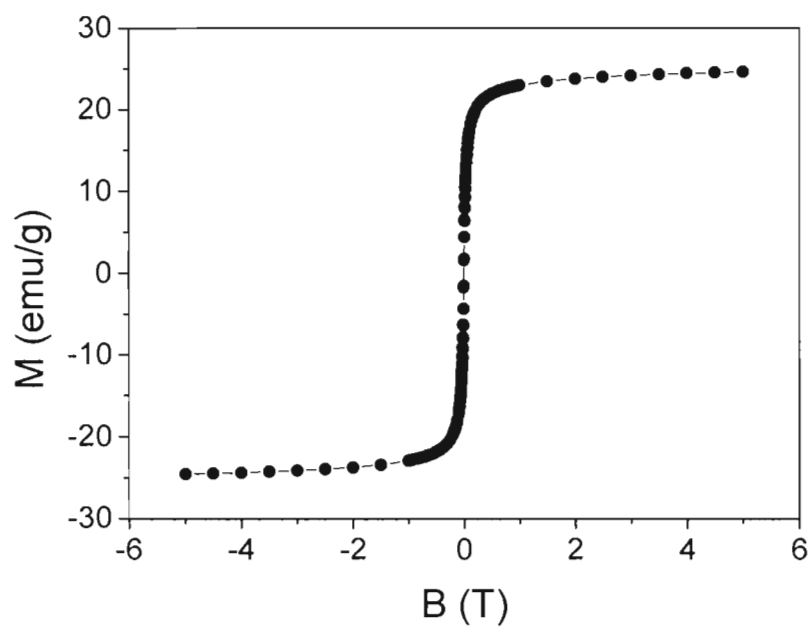


Figura 3