



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00916

(22) Data de depozit: 28/11/2016

(41) Data publicării cererii:
30/05/2018 BOPI nr. 5/2018

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• GĂREA SORINA ALEXANDRA,
STR. PRAȘILEI NR. 8, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• VOICU ANDA IONELIA, STR. BORȘA
NR. 54, BL. 5F, SC. 1, AP. 17, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;

• GHEBAUR ADI, STR. PONTONIERILOR
NR. 51, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• IOVU HORIA, STR. MARIA TĂNASE NR.3,
BL.13, SC.B, ET.4, AP.49, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• SÂRBU ANDREI, STR.VALEA OLTULUI
NR.16, BL.A 28, SC.C, ET.2, AP.37,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• NISTOR CRISTINA LAVINIA,
ȘOS. ALEXANDRIA NR. 16, BL. L4, ET. 1,
AP. 41, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• VASILE EUGENIU, STR.NADA FLORILOR
NR.2, BL.2, SC.2, ET.7, AP.74, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• PĂDURARU CATRINEL FLORENTINA,
STR. AUROREI NR. 1, BL. B1, AP. 27,
PIATRA NEAMȚ, NT, RO

(54) METODĂ DE OBTINERE A ARGILELOR POROASE
HETEROSTRUCTURATE UTILIZÂND HALOISITUL

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei argile poroase heterostructurate, cu utilizare ca adsorbant sau gazdă pentru încapsularea de medicamente. Procedeu conform invenției constă în tratarea haloisitului cu un surfactant din clasa sărurilor cuaternare de alchil amoniu, dispersarea haloisitului modificat în dodecilamină, și agitarea magnetică a amestecului de reacție, adăugarea treptată de tetraetilortosilicat, și menținerea amestecului de reacție la temperatura

camerei, sub agitare, timp de aproximativ 5 h, separarea produsului rezultat prin centrifugare, uscarea la temperatura camerei timp de 48 h, îndepărtarea fracției organice în metanol, timp de 10h, uscarea și mojararea argilei rezultate, ce are o suprafață specifică de 748 mp/g și un volum total al porilor de 0,5 cmc/g.

Revendicări: 3
Figuri: 6





Descrierea invenției

Invenția se referă la o metodă de obținere a unui nou tip de argilă poroasă heterostructurată, utilizând un nou tip de precursor din clasa argilelor cationice de tip haloisit (HNT), argilă cu o morfologie tubulară și o structură chimică similară cu cea a caolinului ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH}) \cdot 4n \text{H}_2\text{O}$).

Obținerea argilelor poroase heterostructurate (PCHs) este un subiect atractiv datorită proprietăților superioare ce combină structurile microporoase cu cele mezoporoase.

Argilele poroase heterostructurate au fost introduse în anul 1995 de Galarnau și colaboratorii săi, utilizând metoda in situ pentru a genera structura silicei mezoporoase în interiorul galeriei argilei inițiale din clasa fluorhectoritelor [Nature, 1995, 374: 529].

Pornind de la protocolul elaborat de Galarnau, în prezent sunt cunoscute mai multe metode de obținere a PCHs. De exemplu, brevetul US5834391 A descrie o metodă de sinteză a PCHs printr-o reacție in situ, în interiorul galeriei argilei, utilizând un oxid anorganic, un surfactant din clasa sărurilor cuaternare de alchilamoniu și un co-surfactant din clasa aminelor. Îndepărtarea fracției organice s-a realizat printr-un tratament de calcinare. Procedul de obținere a PCHs are la bază trei etape principale și anume:

1. Organofilizarea silicatului stratificat inițial cu un compus din clasa surfactanților printr-o reacție de schimb ionic. Rolul acestei etape presupune mărirea distanței interplanare a silicaților stratificați utilizați ca și precursori pentru obținerea PCH-ului.

2. Generarea de nanosilice între straturile silicatului modificat în prezența unui co-surfactant (amină).

3. Realizarea unui tratament termic de calcinare sau a unei extracții în vederea îndepărtării fracțiilor organice.

În prezent, la sinteza PCHs sunt utilizați numeroși precursori naturali sau sintetici, cu diferite compoziții și încărcări ale straturilor (anionice sau cationice) precum montmorilonitul, beidelitele, vermiculitul, laponitele, saponitele și magadiitele [CN 102198944B].

Sinteză și proprietățile acestor argile sunt influențate considerabil de o serie de factori precum:

1. Raportul dintre reactanți (Argila inițială organofilizată: co-surfactant: precursor de silice).
2. Tipul co-surfactantului
3. Prezența heteroatomilor (Zr, Al, Ti) în structura PCH.
4. Metoda de îndepărtare a fracțiilor organice (tratament termic (calinare) sau metoda extracției).

Datorită proprietăților excelente (suprafață specifică mare, porozitate reglabilă din sinteză, caracter heterogen al porilor în domeniul micro-mezo, capacitate mare de adsorbție a compușilor organici volatili (VOCs) și capacitate mare de schimb cationic), PCHs prezintă un interes deosebit în numeroase aplicații precum catalizatori heterogeni, agenți adsorbanți, senzori pentru înlăturarea H_2S , adsorbanți pentru înlăturarea metalelor grele din apele reziduale și gaze pentru încapsularea de medicamente [US 5726113, S.A. Gârea, A.I. Mihai, A. Ghebaur, C. Nistor, A. Sârbu, Porous clay heterostructures: A new inorganic host for 5-fluorouracil encapsulation, International Journal of Pharmaceutics, 491 (1-2), 299309, 2015].



Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în realizarea unei metode de obținere a unei argile poroase heterostructurate caracterizată de o morfologie aparte ce combină morfologia tubulară a haloisitului (HNT) cu proprietățile texturale superioare silicei mezoporoză. Literatura de specialitate nu indică referințe bibliografice cu privire la utilizarea HNT în calitate de precursor la sinteza PCH.

Până în prezent, HNT-ul a fost implicat în obținerea mai multor tipuri de materiale poroase organice sau anorganice, caracterizate de proprietăți texturale și fizico-chimice superioare alumino-silicatului inițial precum [H. Liu, P. Chu, H. Li, H. Zhang, J. Li Novel three-dimensional halloysite nanotubes/silica composite aerogels with enhanced mechanical strength and low thermal conductivity prepared at ambient pressure, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, DOI 10.1007/s10971-016-4154-5; Z. Shu, Y. Chen, J. Zhou, T. Li, Dongxue Yu, Y. Wang, Nanoporous-walled silica and alumina nanotubes derived from halloysite: controllable preparation and their dye, *Applied Clay Science*, 2015, 112-113, 17-24; A. Xie, J. Dai, X. Chen, T. Zou, J. He, Z. Chang, C. Li and Y. Yan, Hollow imprinted polymer nanorods with a tunable shell using halloysite nanotubes as a sacrificial template for selective recognition and separation of chloramphenicol, *RCS Advances*, 2016, 6, 51014]:

1. Structuri poroase 3D ce constau într-o fază continuă (silice aerogel) și o fază discontinuă (haloisit) formând o rețea interpenetrată. Această rețea interpenetrată este caracterizată de o porozitate superioară, suprafață specifică ridicată, densitate scăzută și o rezistență la compresiune mare.
2. Nanotuburi anorganice obținute prin tratarea selectivă a haloisitului. Într-o primă etapă argila este activată prin tratament termic, urmând ca în a doua etapă haloisitul să fie tratat selectiv cu acizi puternici sau baze pentru a sintetiza nanotuburi de silice sau alumina ce pot fi utilizate ca adsorbanti.
3. Nanotije impregnate molecular unde haloisitul are rol de șablon. Astfel, pe suprafața argilei se formează un strat polimeric compus din molecule șablon, monomer funcțional și un monomer cu rol de agent de reticulare. Excesul de molecule șablon este îndepărtat prin extracție, iar argila șablon este îndepărtată prin tratarea amestecului cu acizi.

Metoda de obținere a PCH utilizând HNT, conform invenției, cuprinde următoarele etape: (1) tratarea haloisitului (HNT) cu un surfactant din clasa sărurilor cuaternare de alchil amoniu (bromura de hexadecil-trimetil amoniu (HDTMA-Br)), (2) dispersarea HNT modificat (HNT-HDTMA) în dodecilamina (co-surfactant) și agitarea magnetică a amestecului de reacție, (3) adăugarea treptată a precursorului de silice (tetraetilortosilicatul (TEOS)) și menținerea amestecului de reacție la temperatura camerei, sub agitare timp de aproximativ 5 ore, (4) separarea produsului rezultat prin centrifugare, (5) uscarea argilei la temperatura camerei, timp 48 de ore, (6) îndepărtarea fracției organice prin extracție în metanol, timp de 10 ore, (7) uscarea produsului obținut la 60°C și (8) mojararea argilei obținute utilizând o moară planetară cu bile. Raportul molar de HNT-HDTMA: DDA: TEOS utilizat la sinteza argilei poroase heterostructurate este de 1:10:60. PCHs au fost abreviate după cum urmează: precursorul de PCH (proba nerefluxată) a fost abreviat PCH-HNT-N și PCH-HNT- R (proba refluxată).

Avantajele utilizării metodei conform invenției constau în faptul că:

1. HNT este o materie primă naturală, cu o morfologie aparte (tubulară), ușor accesibilă și avantajoasă economic;
2. Metodologia de obținere a PCH este simplă;



3. Produsul obținut prin aceasta metodă prezintă proprietăți texturale superioare și capacitate mare de adsorbție;
4. Argila obținută poate fi un potențial sistem de transport al substanțelor medicamentoase;

Prezentăm în continuare un exemplu de realizare a invenției, cu referire la Figurile 1-6, în care:

-Fig. 1. Spectrele FTIR ale: 1- HDTMA-Br, 2- HNT și 3-HNT-HDTMA

-Fig. 2. Spectrele FTIR ale: 1- PCH-HNT- N și PCH-HNT- R

-Fig. 3. Curbele termogravimetrice ale: 1-PCH-HNT-N și 2-PCH-HNT-R

-Fig. 4. Izotermele de adsorbție-desorbție de N_2 corespunzătoare probelor: 1-HNT și 2-PCH-HNT-R

-Fig. 5. Difractogramele de raze X ale: 1-HNT-HDTMA, 2-PCH-HNT-N și 3-PCH-HNT-R

-Fig. 6. Imaginile SEM ale argilei naturale inițiale (HNT) și PCH-HNT înainte și după refluxare

Exemplu

Obținerea argilei poroase heterostructurate pe bază de HNT (PCH-HNT-R) implică două etape principale și anume: tratarea inițială a silicatului natural (HNT) cu surfactantul HDTMA-Br, urmată de generarea nanosilicei.

Modificarea HNT cu HDTMA-Br se realizează conform următorului protocol de lucru: într-un balon cu fund rotund se introduc 450 ml apa demineralizată în care se dispersează argila naturală (HNT) și o cantitate exactă de surfactant HDTMA-Br. Amestecul rezultat se lasă sub agitare mecanică 5 ore, la temperatura camerei. Suspensia rezultată se răcește și se centrifughează (10 min, 6000 rot/min). HNT modificat se usucă la temperatura camerei și se mojarază utilizând o moară planetară cu bile. Argila modificată cu surfactantul HDTMA-Br a fost abreviată HNT-HDTMA. Organofilizarea HNT cu HDTMA-Br a fost confirmată prin Spectroscopia FTIR prin apariția unor noi peak-uri la 2923 cm^{-1} , respectiv 2848 cm^{-1} atribuite vibrațiilor de întindere ale legăturilor C-H din structura agentului modificador (HDTMA-Br) (Fig. 1).

Obținerea argilei poroase heterostructurate s-a realizat utilizând următorul protocol: într-un balon cu fund rotund se introduce HNT-HDTMA peste care se adaugă sub agitare magnetică amina (dodecilamina). Precursorul de silice, tetraetil ortosilicatul (TEOS), se adaugă treptat, sub agitare, amestecul de reacție fiind menținut la temperatura camerei timp de aproximativ 17 ore. Produsul rezultat se separă prin centrifugare și se usucă la temperatura camerei. Raportul molar de HNT-HDTMA: DDA: TEOS utilizat la sinteza argilei poroase heterostructurate este de 1:10:60. Îndepărtarea fracției organice s-a realizat prin extracție în metanol timp de 10 h și a fost confirmată prin Spectroscopia FTIR (Fig.2), prin dispariția peak-urilor (2921 și 2851 cm^{-1}) atribuite vibrațiilor de întindere ale legăturilor metilen existente în structura compușilor organici implicați în sinteză.

De asemenea, îndepărtarea eficientă a fracției organice în urma procesului de extracție este confirmată și prin analiza termogravimetrică ce semnalează o termostabilitate ridicată a argilei sintetizate (PCH-HNT-R) (Fig. 3).



Argila sintetizată, în condițiile menționate prezintă proprietăți texturale superioare argilei naturale utilizate (HNT). Astfel, argila poroasă heterostructurată (PCH-HNT-R) prezintă o suprafață specifică (S_{BET}) de $748 \text{ m}^2/\text{g}$ și un volum total al porilor (V_{t}) de $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Fig. 4) față de precursorul de silice (HNT) ce prezintă o suprafață specifică (S_{BET}) de $31,25 \text{ m}^2/\text{g}$ și un volum total al porilor (V_{t}) de $0,14 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Fig. 4).

Argila poroasă obținută este caracterizată de o structură preponderent intercalată, confirmată de difractogramele de raze X, înainte și după refluxarea în metanol (Fig. 5).

Imaginile SEM confirmă morfologia combinată a argilei sintetizate, identificându-se aspectul tubular al HNT cât și prezența silicei mezoporoasă sintetizată în prezența silicatului natural (Fig. 6).



Revendicări

1. Metoda de obținere a unei argile poroase heterostructurate, pe bază de haloisit, ce include următoarele etape: (1) tratarea haloisitului (HNT) cu un surfactant din clasa sărurilor cuaternare de alchil amoniu (bromura de hexadecil-trimetil amoniu (HDTMA-Br)), (2) dispersarea HNT modificat (HNT-HDTMA) în dodecilamina (co-surfactant) și agitarea magnetică a amestecului de reacție, (3) adăugarea treptată a precursorului de silice (tetraetilortosilicatul (TEOS)) și menținerea amestecului de reacție la temperatura camerei, sub agitare timp de aproximativ 5 ore, (4) separarea produsului rezultat prin centrifugare, (5) uscarea argilei la temperatura camerei, timp 48 de ore, (6) îndepărtarea fracției organice prin extracție în metanol, timp de 10 ore, (7) usucarea produsului obținut la 60°C și (8) mojararea argilei obținute utilizând o moară planetară cu bile. Raportul molar de HNT-HDTMA: DDA:TEOS utilizat la sinteza argilei poroase heterostructurate este de 1:10:60.

2. Argila obținută prin metoda conform revendicării 1, este caracterizată de o structură preponderent intercalată, cu o morfologie specifică haloisitului dar și a silicei mezoporoase

3. Argila obținută prin metoda conform revendicării 1, este caracterizată de proprietăți texturale superioare (suprafață specifică de 748 m²/g și un volum total al porilor (Vt) de 0,5 cm³/g) precursorului silicatic utilizat (suprafață specifică de 31.25 m²/g și un volum total al porilor (Vt) de 0,14 cm³/g).



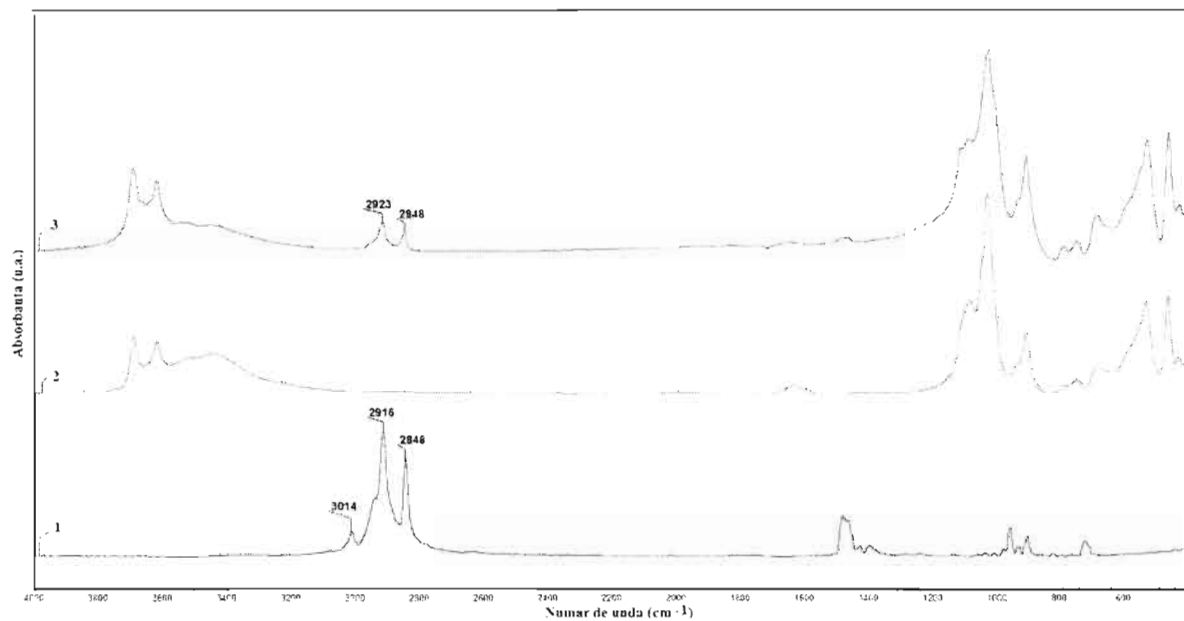


Fig. 1. Spectrele FTIR ale: 1- HDTMA-Br, 2- HNT, 3-HNT-HDTMA



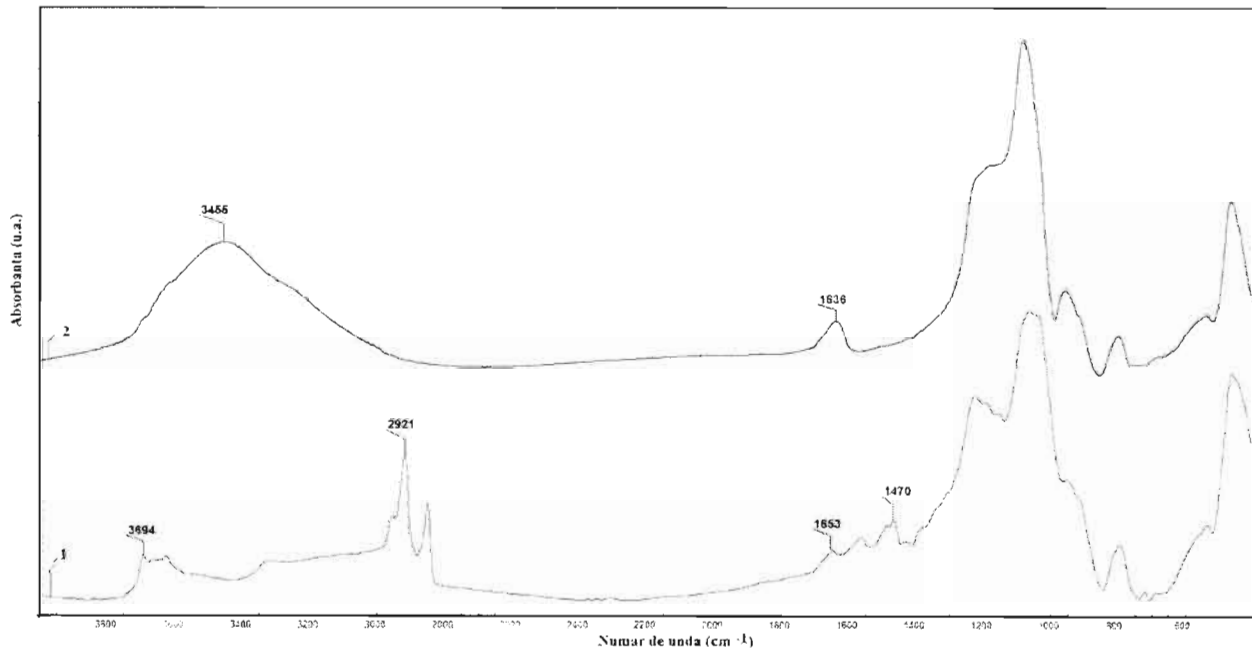


Fig. 2. Spectrele FTIR ale: 1- PCH-HNT-N, PCH-HNT-R



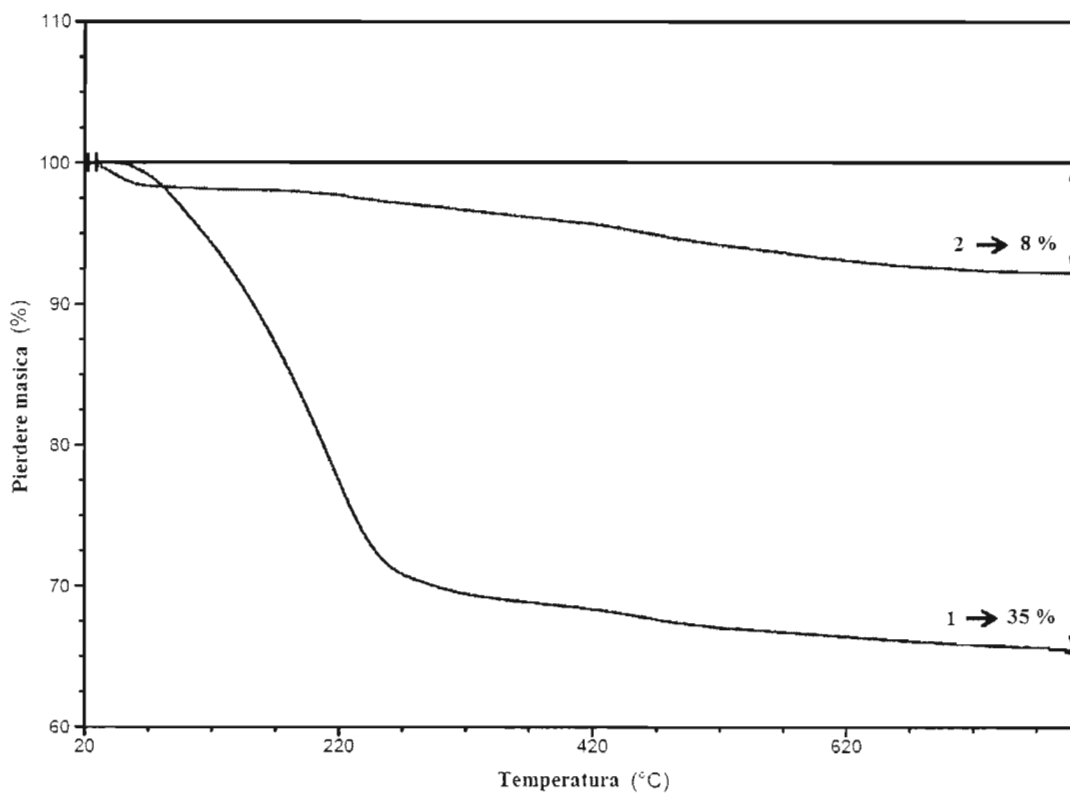


Fig. 3. Curbele termogravimetrice ale: 1-PCH-HNT-N, 2-PCH-HNT-R



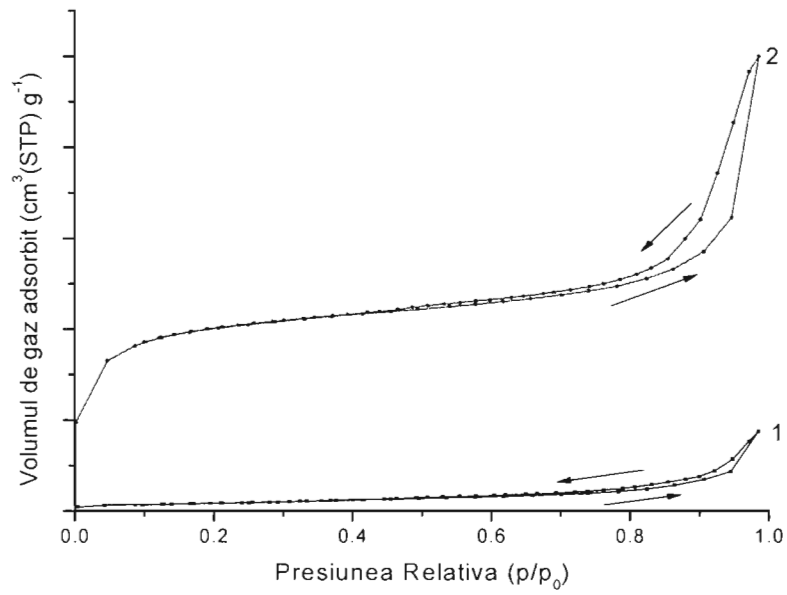


Fig. 4. Izotermele de adsorbție-desorbție de N₂ pentru 1-HNT, 2-PCH-HNT-R



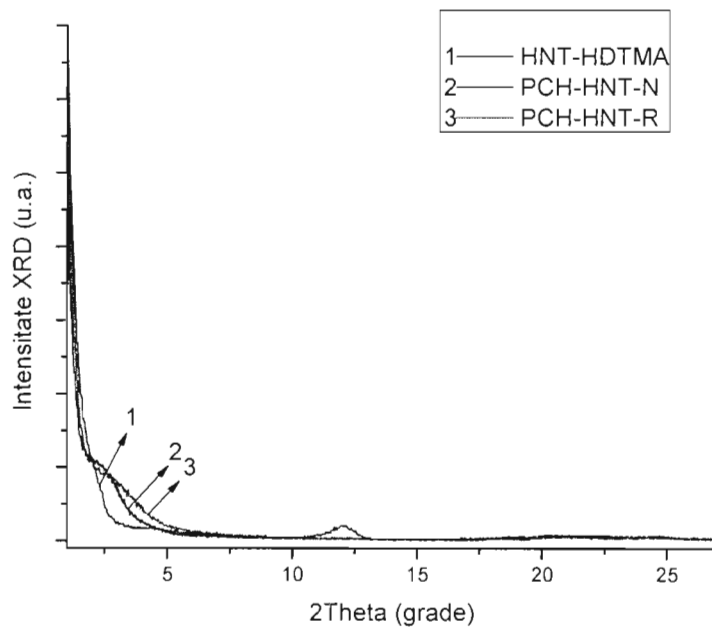


Fig. 5. Difractogramele de raze X ale: 1-HNT-HDTMA, 2-PCH-HNT-N, 3-PCH-HNT-R



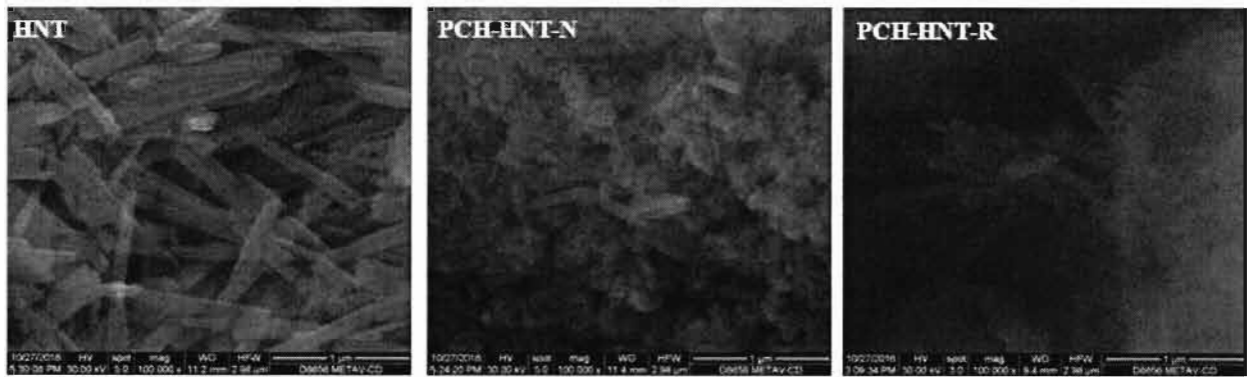


Fig. 6. Imaginile SEM ale: argilei natural inițiale (HNT) și PCH-HNT înainte și după refluxare

