



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2018 00774**

(22) Data de depozit: **05/10/2018**

(41) Data publicării cererii:  
**30/09/2019** BOPI nr. **9/2019**

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

(72) Inventatori:  
• **GANEA IOLANDA VERONICA,  
STR.ȘOS.BUZĂULUI, NR.3, BL.B2, SC.2,  
ET.5, AP.18, BRĂILA, BR, RO;**  
• **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) **MONTMORILONIT MODIFICAT CU POLI  
(BENZOFURAN-CO-ACID ARILACETIC) FUNCȚIONALIZAT  
CU DOPAMINĂ**

(57) **Rezumat:**

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material hibrid cu proprietăți de adsorbție/ absorbție. Procedeu, conform invenției, constă în adsorbția poli(benzofuran-co-acid arilacetic) pe suprafața de montmorilonit, după care montmorilonitul modificat este funcționalizat cu dopamină la reflux, fără catalizator,

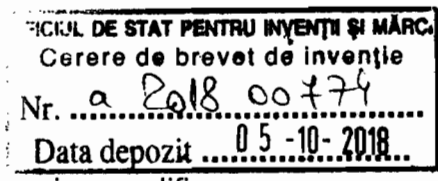
rezultând un material hibrid care este uscat în etuvă la temperatura de 50°C.

Revendicări: 2  
Figuri: 3



## DESCRIEREA INVENȚIEI

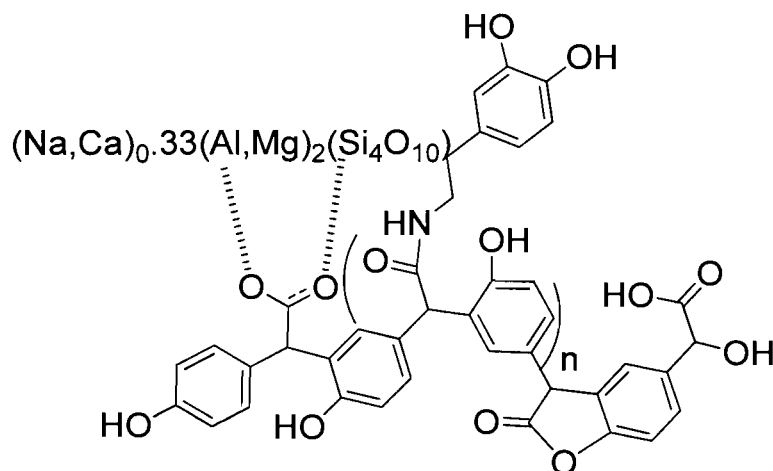
### MONTMORILONIT MODIFICAT CU POLI(BENZOFURAN-CO-ACID ARILACETIC) FUNȚIONALIZAT CU DOPAMINĂ



Invenția se referă la un nou material hibrid obținut prin modificarea montmorilonitului cu poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu dopamină și la un procedeu de sinteză al acestuia. Montmorilonitul modificat cu poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu dopamină rezultat este insolubil în apă și conține în structura sa grupări carboxil, grupări fenolice și legături amidice. Proprietățile acestuia îl fac atractiv pentru eliminarea diverselor tipuri de poluanți anorganici și organici prezenți în apă și soluri.

Mineralele argiloase, în special smectitele, au atras atenția a numeroși cercetători în ultimele decenii, datorită capacității mari de schimb ionic și fixare a apei din mediul de contact [1]. Montmorilonitul este un aluminosilicat natural hidratat, multifuncțional, utilizat pe scară largă în diverse domenii precum: agricultura, medicina, farmaceutica și protecția mediului sub formă de material folosit în eliberarea controlată a proteinelor sau medicamentelor, stabilizator, precum și ca agent tixotrop sau liant în procesele de decontaminare a apelor și solurilor [2]. Se cunoaște faptul că acesta este puternic hidrofil, versatil, prietenos cu mediul înconjurător și prezintă o bună capacitate de complexare [3]. Montmorilonitul este foarte răspândit în natură și deține de asemenea excelente proprietăți biologice, precum cele antibacteriene, regenerative, de detoxifiere și biodegradabilitate în organismul uman [4]. Cercetările la nivel internațional s-au concentrat pe dezvoltarea unor metode de îmbunătățire a capacității de adsorbție prin tratarea/activarea cu acizi sau modificarea cu surfactanți anionici/cationici [5,6,7].

Scopul principal al invenției îl reprezintă obținerea unui material hibrid pe bază de montmorilonit modificat cu poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu dopamină printr-o metodă simplă, economică și ecologică, aplicând principiile „chimiei verzi”. Sinteza acestuia, a cărui formulă chimică este descrisă mai jos, are loc într-o singură etapă fără a utiliza catalizatori.



### Montmorilonit modificat cu poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu dopamină

Datorită grupărilor carboxil libere din structura poli(benzofuran-co-acid arilacetic), acesta poate fi ușor atașat de diverse suprafețe, devenind astfel înveliș polimeric. De asemenea grupările lactonice din structura polimerului permit funcționalizarea prin simpla deschidere a ciclului în urma utilizării unor compuși ce conțin în structură grupări amino, realizându-se astfel noi materiale polimerice cu proprietăți de adsorbție/absorbție, ce pot fi utilizate atât pentru eliberarea controlată a proteinelor sau medicamentelor la locuri țintă din organismul uman, cât și pentru eliminarea diverselor tipuri de poluanți (metale grele, compuși organici) din mediul înconjurător. În acest scop, materialul compozit sintetizat trebuie să nu fie toxic, să prezinte biocompatibilitate și să permită legarea covalentă a diverselor molecule.

Explicarea pe scurt a schemelor și figurilor:

**Schema 1:** Sinteza materialului hibrid **5** prin modificarea montmorilonitului **1** cu poli(benzofuran-co-acid arilacetic) **2** funcționalizat cu dopamină **4**.

**Figura 1:** Spectrele FTIR ale montmorilonitului **1**, respectiv ale poli(benzofuran-co-acid arilacetic) **2** și ale montmorilonitului modificat cu poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu dopamină **5**. Pentru a demonstra legarea lanțului polimeric **2** pe structura montmorilonitului am utilizat spectroscopia FTIR; în această figură sunt reprezentate comparativ spectrele montmorilonitului **1**, ale poli(benzofuran-co-acid arilacetic) **2** și ale materialului compozit **5** rezultat în urma modificării montmorilonitului cu poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu dopamină. În spectrul FTIR al montmorilonitului **1** se observă prezența benzilor

caracteristice: la  $3423\text{ cm}^{-1}$  banda extrem de largă specifică grupării  $\text{-OH}$  din moleculele de apă absorbită între straturile de montmorilonit, la  $934\text{ cm}^{-1}$  și  $1052\text{ cm}^{-1}$  cele atribuite vibrațiilor de valență de întindere a legăturii  $\text{Si-O-Si}$ , iar la  $465\text{ cm}^{-1}$  și  $524\text{ cm}^{-1}$  cele corespunzătoare vibrațiilor legăturilor  $\text{Si-O-Mg}$ , respectiv  $\text{Si-O-Al}$ . În ceea ce privește spectrul polimerului **2** de remarcat sunt cele două benzi de absorbție corespunzătoare legăturii  $\text{C=O}$  situate la  $1726\text{ cm}^{-1}$  pentru gruparea carboxil, respectiv la  $1799\text{ cm}^{-1}$  pentru ciclul lactonic. În ceea ce privește aceste două benzi, se constată apariția unor modificări majore în spectrul **5**, ambele diminuându-și intensitățile benzilor, ceea ce indică formarea grupării amidice prin deschiderea ciclului lactonic și atașarea moleculei de montmorilonit de lanțul polimeric. Gruparea amidică este totodată confirmată prin apariția unei benzi intense la lungimea de undă de  $1621\text{ cm}^{-1}$  în spectrul FTIR al **5**, evidențiind vibrația de formare a legăturii  $\text{-CO-NH}$ .

**Figura 2:** Curba termogravimetrică a montmorilonitului **1**, a poli(benzofuran-co-acid arilacetic) **2**, respectiv a montmorilonitului modificat cu poli(benzofuran-co-acid arilacetic) **5** de la temperatura camerei până la  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . În condiții de stres termic, montmorilonitul **1** prezintă 2 etape de degradare: o pierdere masică de 8% între  $40^{\circ}\text{C}$  –  $153^{\circ}\text{C}$ , corespunzătoare eliminării moleculelor de apă absorbite în spațiul intra-lamelar și o a doua de 2% începând de la  $360^{\circ}\text{C}$  și continuând până la  $700^{\circ}\text{C}$ . Se observă o tendință de accelerare a descompunerii materiei organice în cazul curbei de pierdere masică a montmorilonitului modificat **5** față de **1**, fapt care se datorează aportului organic al polimerului **2**. Astfel, pentru polimerul **2** se înregistrează o pierdere masică inițială de 6,9% la temperatura de  $284^{\circ}\text{C}$  (asociată decarboxilării), urmată de o continuă descompunere, atingând 100% la temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$ . În ceea ce privește noul material **5**, se observă o pierdere masică de 21%, caracterizată prin 2 etape: prima între  $40^{\circ}\text{C}$  -  $110^{\circ}\text{C}$  (6% pierdere masică) și cea de-a doua între  $350^{\circ}\text{C}$  -  $800^{\circ}\text{C}$  (15% pierdere masică). După prima etapă în care sunt eliminate moleculele de apă se constată o stabilitate a lanțului polimeric care ajunge până la  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , după această temperatură structura polimerului devine instabilă degradându-se până la eliminarea totală a părții organice.

**Figura 3:** Imagini de microscopie electronică de tip scanning (SEM) a: (a) montmorilonitului **1**, (b) poli(benzofuran-co-acid arilacetic) **2**, respectiv (c)

montmorilonitului modificat cu poli(benzofuran-co-acid arilacetic) **3**. Din punct de vedere morfologic sunt evidențiate modificări importante, astfel că, montmorilonitul **1** formează agregate, pe când polimerul **2** are o structură morfologică de tip arbore, iar montmorilonitul modificat **3** se prezintă sub formă lobată. Suprafața rugoasă, eterogenă a montmorilonitului modificat cu poli(benzofuran-co-acid arilacetic) **3**, cu o abundență de pori, îl face adecvat pentru diverse aplicații sub formă de adsorbant.

Fiind cunoscut faptul că gruparea lactonică oferă multe oportunități de funcționalizare, am recurs în scopul preparării acestui nou material **5**, la reacția non-catalitică de deschidere a ciclului lactonic aflat în lanțul poli(benzofuran-co-acid arilacetic) fiind luate în considerare principiile „chimiei verzi”. Reacția are loc la reflux fără catalizator.

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

**Exemplul 1:** Într-un pahar Berzelius se cântăresc 2 g montmorilonit **1** și se dizolvă în 5 ml metanol și 5 ml apă distilată. Peste soluția obținută se adaugă 1.5 g poli(benzofuran-co-acid arilacetic) **2**, suspensia fiind apoi lăsată în baie ultrasonică pentru 60 minute, după care introdusă în etuvă la 160°C timp de 6 ore. Solidul de culoare violet închis rezultat **3**, este suspendat în metanol, iar precipitatul rămas este filtrat și spălat succesiv cu metanol în vederea îndepărtării polimerului nereacționat. Ulterior, 2 g din materialul obținut și 1 g dopamină **4** se dizolvă în 40 ml apă distilată într-un balon cotat de 150 ml. Amestecul este refluxat 2 zile, iar precipitatul gri închis rezultat este filtrat și spălat succesiv cu apă pentru a înlătura materiile prime nereacționate. După spălare, materialul compozit **5** este uscat în etuvă la 50°C, apoi analizat.

Referințe bibliografice:

- [1] C. Aguzzi, P. Cerezo, C. Viseras, C. Caramella, *Applied Clay Science*, Vol. 36, 22–36, 2007.
- [2] J.-H. Park, H.-J. Shin, M.H. Kim, J.-S. Kim, N. Kang, J.-Y. Lee, K.-T. Kim, J.I. Lee, D.-D. Kim, *Journal of Pharmaceutical Investigation*, Vol. 46, 363-375, 2016.

- [3] K. El Adraa, T. Georgelin, J.-F. Lambert, F. Jaber, F. Tielens, M. Jaber, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 314, 406–417, 2017.
- [4] R. Zhu, Q. Chen, Q. Zhou, Y. Xi, J. Zhu, H. He, *Applied Clay Science*, Vol. 123, 239–258, 2016.
- [5] K.G. Akpomie, F.A. Dawodu, *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, Vol. 5, 1-12, 2016.
- [6] K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, *Adv Colloid Interface Sci.*, Vol. 140, 114-131, 2008.
- [7] M. Cruz-Guzmán, R. Celis, M.C. Hermosín, W.C. Koskinen, E.A. Nater, J. Cornejo, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 70, 215-221, 2006.



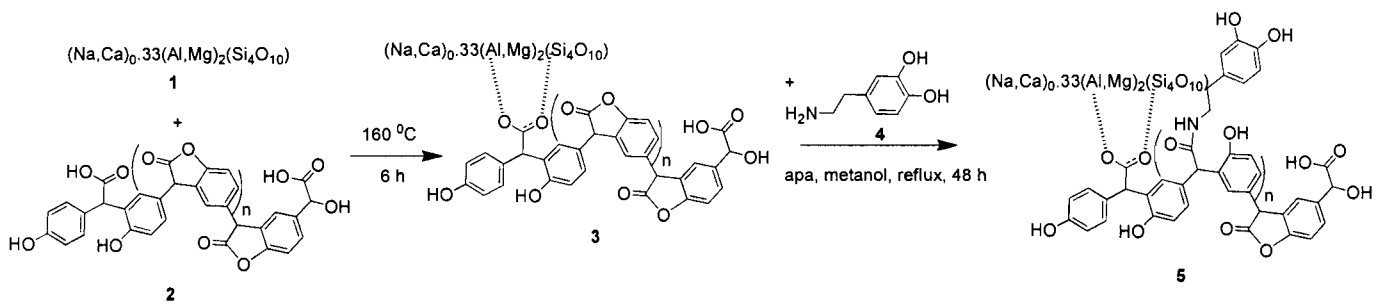
## REVENDICĂRI

MONTMORILONIT MODIFICAT CU POLI(BENZOFURAN-CO-ACID ARILACETIC)  
FUNCȚIONALIZAT CU DOPAMINĂ

1. Material hibrid pe bază de montmorilonit modificat cu poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu dopamină, **caracterizat prin aceea că** este insolubil în apă și conține în structură mai multe grupări funcționale: carboxil, fenol și legături amidice.
2. Un procedeu de modificare cu poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu dopamină a montmorilonitului, **caracterizat prin aceea că** este preparat în două etape de reacție, (i) adsorbția poli(benzofuran-co-acid arilacetic) pe suprafața montmorilonit, urmată de (ii) reacția de deschidere a ciclului lactonic prezent în structura poli(benzofuran-co-acid arilacetic) de către gruparea amino liberă a dopaminei, ultimul pas de reacție are loc la reflux fără adăugarea catalizatorilor, timp de 48 ore.

## DESENE

MONTMORILONIT MODIFICAT CU POLI(BENZOFURAN-CO-ACID ARILACETIC)  
 FUNCȚIONALIZAT CU DOPAMINĂ



Schema 1

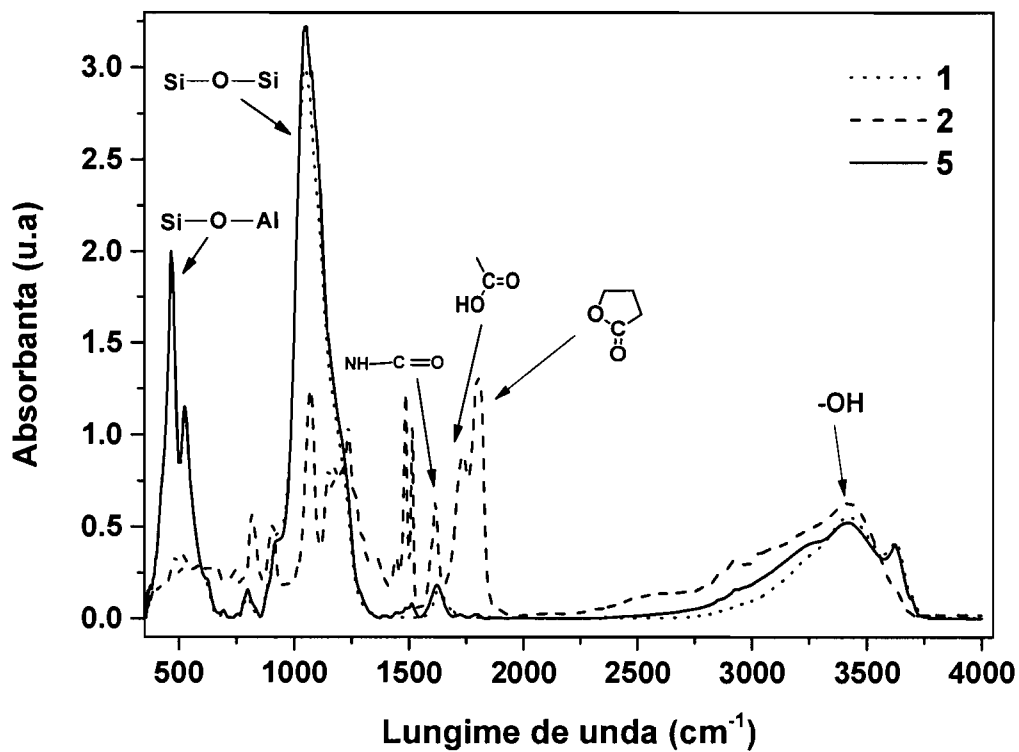


Figura 1



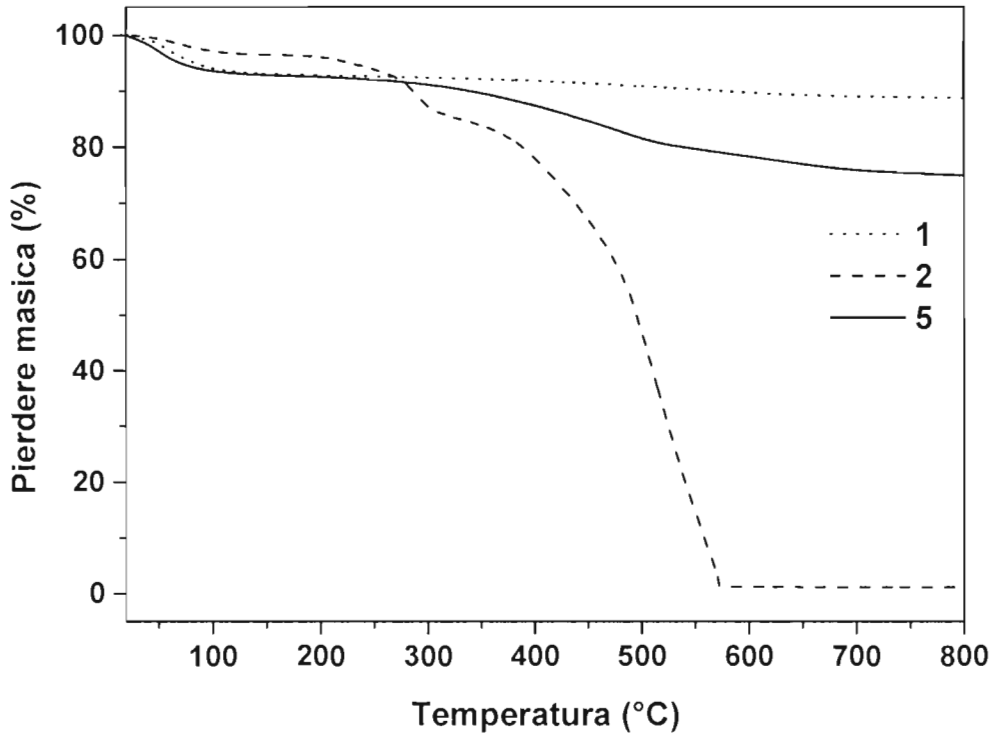


Figura 2

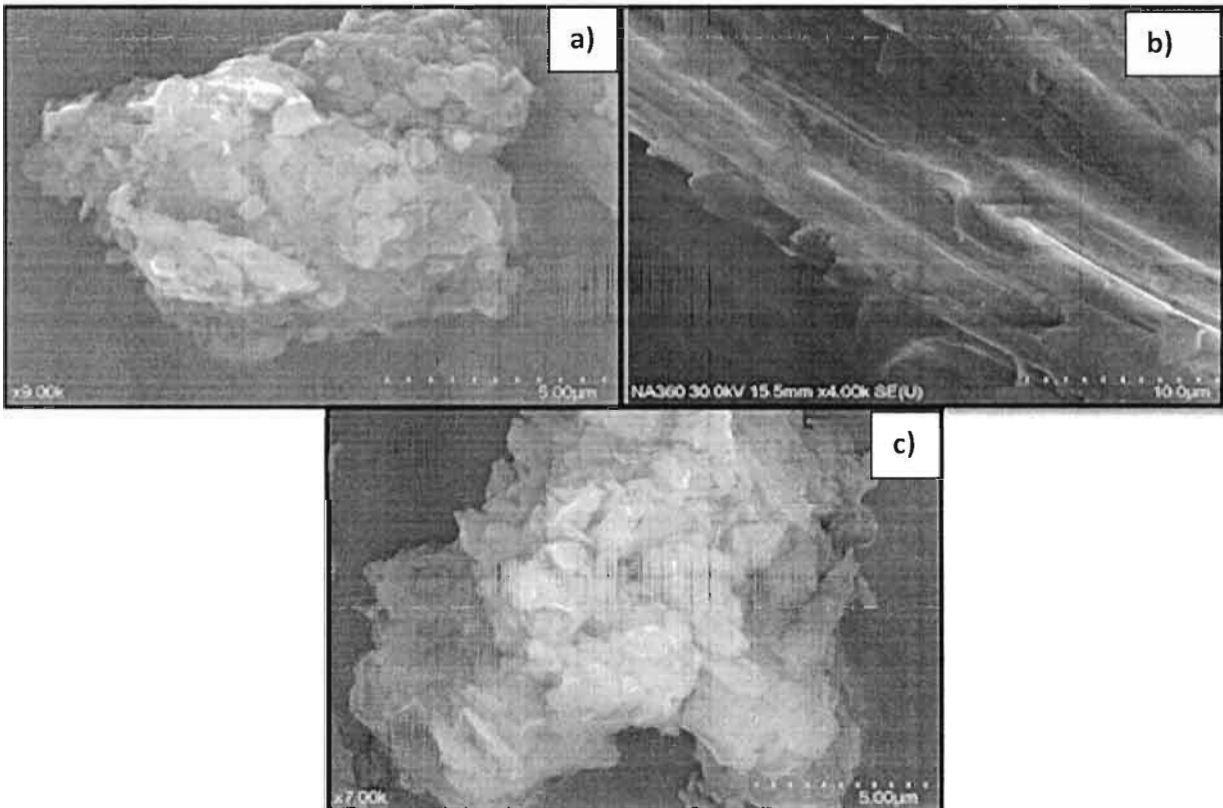


Figura 3