



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/01/2023** BOPI nr. 1/2023

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

(73) Titular:  
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**M. CRUZ-GUZMAN, R. CELIS, M. C.  
HERMOSIN, W. C. KOSKINEN, E. A.  
NATER AND J. CORNEJO, "HEAVY  
METAL ADSORPTION BY  
MONTMORILLONITES MODIFIED WITH  
NATURAL ORGANIC CATIONS",  
PUBLISHED ONLINE, 2006; 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, PP. 363-375,  
2016; K. G. BHATTACHARYYA, S. S.  
GUPTA, "ADSORPTION OF A FEW HEAVY  
METALS ON NATURAL AND MODIFIED  
KAOLINITE AND MONTMORILLONITE",  
ADV COLLOID INTERFACE SCI., VOL. 140,  
PP. 114-131, 2008**

(54) **MONTMORILONIT MODIFICAT CU POLI  
(BENZOFURAN-CO-ACID ARILACETIC) FUNCȚIONALIZAT  
CU DOPAMINĂ ȘI PROCEDU DE MODIFICARE  
A MONTMORILONITULUI RESPECTIV**



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

7 Este cunoscută din articolul "**Heavy Metal Adsorption by Montmorillonites  
8 Modified with Natural Organic Cations**", Cruz-Guzmán, R. Celis, M.C. Hermosín, W.C.  
9 Koskinen, E.A. Nater, J.Cornejo, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 70, 215-221, 2006 o metodă  
10 de îmbunătățire a capacității de adsorbție a montmorilonitului prin tratarea/activarea cu acizi  
11 sau modificarea cu surfactanți anionici/cationici organici naturali care conțin diferite grupe  
12 funcționale.

13 De asemenea, este cunoscut din articolul J.-H. Park, H.-J. Shin, M.H. Kim, J.-S.  
14 Kim, N. Kang, J.-Y. Lee, K.-T. Kim, J.I.Lee, D.-D. Kim, Journal of Pharmaceutical  
15 Investigation, Vol. 46, 363-375, 2016 faptul că montmorilonitul poate fi utilizat în diverse  
16 domenii industriale și farmaceutice datorită caracteristicilor sale unice, care includ umflarea  
17 și adsorbția, capacitatea mare de adsorbție a montmorilonitului contribuie la creșterea  
18 captării medicamentelor și la eliberarea susținută a medicamentelor.

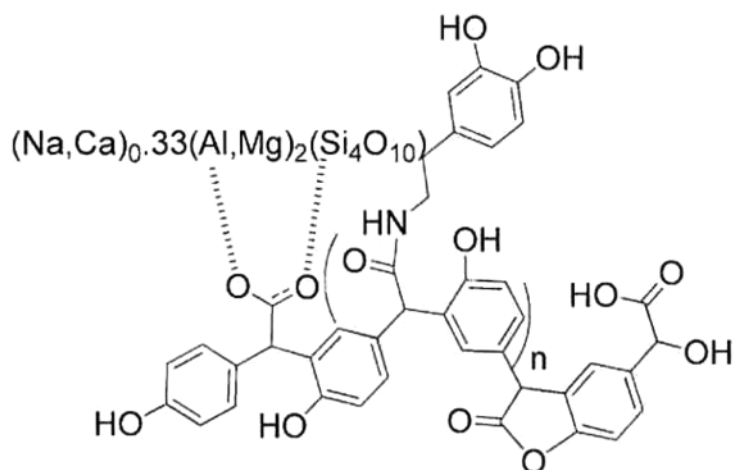
19 Este cunoscut din articol "**Adsorption of a few heavy metals on natural and  
20 modified kaolinite and montmorillonite**", K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, Adv Colloid  
21 Interface Sci., Vol. 140, 114-131, fezabilitatea utilizării a două minerale argiloase importante  
22 și obișnuite, caolinit și montmorillonit, ca adsorbanti pentru îndepărtarea metalelor grele  
23 toxice, s-au făcut modificari ale argilelor naturale pentru a duce la adsorbția metalelor din  
24 soluții apoase, modificarea s-a făcut predominant prin pilare cu diverși cationi polioxi de  $Zr^{4+}$ ,  
25  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  sau  $Ga^{3+}$  etc.

26 Mineralele argiloase, în special smectitele, au atras atenția a numeroși cercetători în  
27 ultimele decenii, datorită capacității mari de schimb ionic și fixare a apei din mediul de  
28 contact [C. Aguzzi, P. Cerezo, C. Viseras, C. Caramella, Applied Clay Science, Vol. 36,  
29 22-36, 2007].

30 Montmorilonitul este un aluminosilicat natural hidratat, multifuncțional, utilizat pe  
31 scară largă în diverse domenii precum: agricultura, medicina, farmaceutica și protecția  
32 mediului sub formă de material folosit în eliberarea controlată a proteinelor sau medicamen-  
33 telor, stabilizator, precum și ca agent tixotrop sau liant în procesele de decontaminare a  
34 apelor și solurilor. Se cunoaște faptul că acesta este puternic hidrofil, versatil, prietenos cu  
35 mediul înconjurător și prezintă o bună capacitate de complexare [K. El Adraa, T. Georgelin,  
36 J.-F. Lambert, F. Jaber, F. Tielens, M. Jaber, Chemical Engineehng Journal, Vol. 314,  
37 406-417, 2017]. Montmorilonitul este foarte răspândit în natură și deține de asemenea  
38 excelente proprietăți biologice, precum cele antibacteriene, regenerative, de detoxifiere și  
39 biodegradabilitate în organismul uman

40 [R. Zhu, Q. Chen, Q. Zhou, Y. Xi, J. Zhu, H. He, Applied Clay Science, Vol. 123, 239-  
41 258,2016]. Cercetările la nivel internațional s-au concentrat pe dezvoltarea unor metode de  
42 îmbunătățire a capacității de adsorbție prin tratarea/activarea cu acizi sau modificarea cu  
43 surfactanți anionici/cationici [K.G. Akpomie, F.A. Dawodu, Beni-Suef University Journal  
44 of Basic and Applied Sciences, Vol. 5, 1-12, 2016], [K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta,  
45 Adv Colloid Interface Sci., Vol. 140, 114-131, 2008].

46 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în sinteza material hibrid pe bază  
47 de montmorilonit modificat cu poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu dopamina  
printr-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**.

Fig. 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 -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 Si-O-Si, iar la  $465\text{ cm}^{-1}$  și  $524\text{ cm}^{-1}$  cele corespunzătoare vibrațiilor legăturilor Si-O-Mg, respectiv Si-O-Al. În ceea ce privește spectrul polimerului **2** de remarcat sunt cele două benzi de absorbție corespunzătoare legăturii 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 -CO-NH.

# RO 133609 B1

1 Fig. 2, curba termogravimetrică a montmorilonitului **1**, a poli(benzofuran-co-acid  
2 arilacetic) **2**, respectiv a montmorilonitului modificat cu poli(benzofuran-co-acid arilacetic) **5**  
3 de la temperatura camerei până la 800°C. În condiții de stres termic, montmorilonitul **1**  
4 prezintă **2** etape de degradare: o pierdere masică de 8% între 40-153°C, corespunzătoare  
5 eliminării moleculelor de apă absorbite în spațiul intra-lamelar și o a doua de 2% începând  
6 de la 360°C și continuând până la 700°C. Se observă o tendință de accelerare a descom-  
7 punerii materiei organice în cazul curbei de pierdere masică a montmorilonitului modificat **5**  
8 față de **1**, fapt care se datorează aportului organic al polimerului **2**. Astfel, pentru polimerul  
9 **2** se înregistrează o pierdere masică inițială de 6,9% la temperatura de 284°C (asociată  
10 decarboxilării), urmată de o continuă descompunere, atingând 100% la temperatura de  
11 500°C. În ceea ce privește noul material **5**, se observă o pierdere masică de 21%, caracte-  
12 rizată prin 2 etape: prima între 40-110°C (6% pierdere masică) și cea de-a doua între 350-  
13 800°C (15% pierdere masică). După prima etapă în care sunt eliminate moleculele de apă  
14 se constată o stabilitate a lanțului polimeric care ajunge până la 350°C, după această tempe-  
15 ratură structura polimerului devine instabilă degradându-se până la eliminarea totală a părții  
16 organice.

17 Fig. 3, imagini de microscopie electronică de tip scanning (SEM) a: (a) montmorilo-  
18 nitului **1**, (b) poli(benzofuran-co-acid arilacetic) **2**, respectiv (c) montmorilonitului modificat  
19 cu poli(benzofuran-co-acid arilacetic) **3**. Din punct de vedere morfologic sunt evidențiate  
20 modificări importante, astfel că, montmorilonitul **1** formează agregate, pe când polimerul **2**  
21 are o structură morfologică de tip arbore, iar montmorilonitul modificat **3** se prezintă sub  
22 formă lobată. Suprafața rugoasă, eterogenă a montmorilonitului modificat cu poli(benzofuran-  
23 co-acid arilacetic) **3**, cu o abundență de pori, îl face adecvat pentru diverse aplicații sub  
24 formă de adsorbant.

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

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

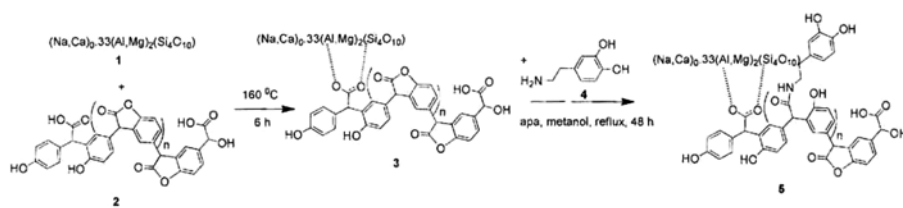
## Exemplul

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

# RO 133609 B1

## Revendicări

- |  |          |
|--|----------|
|  | 1        |
| 1. Material hibrid pe bază de montmorilonit, <b>caracterizat prin aceea că</b> , este modificat cu poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu dopamină, este stabil termic până la temperatura de 350°C, insolubil în apă și are o pierdere masică până la temperatura de 800°C, în aer de 21%. | 3<br>5   |
| 2. Procedeu de modificare a montmorilonitului cu poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizat cu dopamină conform revendicării 1, <b>caracterizat prin aceea că</b> , are loc în două etape de reacție:  | 7<br>9   |
| - adsorbția poli(benzofuran-co-acid arilacetic) pe suprafața montmorilonit prin dizolvarea în prealabil a materiilor prime într-un amestec format din apă și metanol, mixtura obținută fiind tratată la temperatura de 160°C, timp de 6 h;   | 11       |
| - reacția de deschidere a ciclului lactonic prezent în structura poli(benzofuran-co-acid arilacetic) de către gruparea amino liberă a dopaminei, această etapă având loc la reflux și sub agitare magnetică, fără adăugarea catalizatorilor, timp de 48 h.   | 13<br>15 |



Schema 1

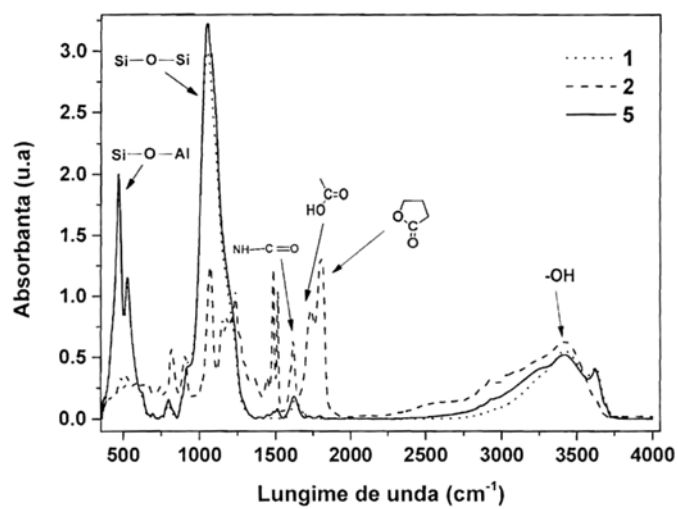


Fig. 1

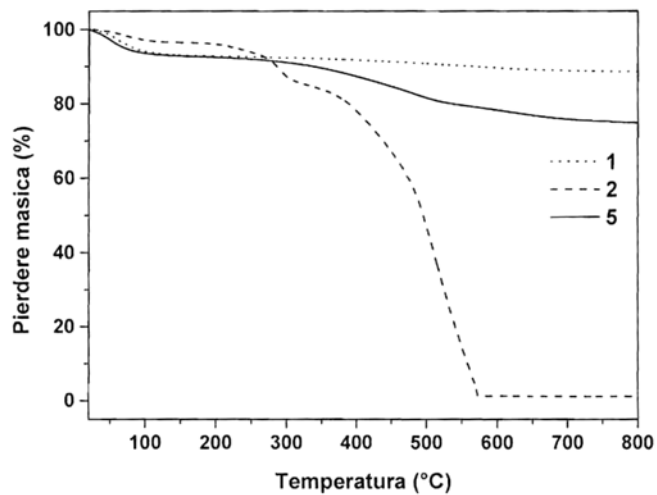


Fig. 2

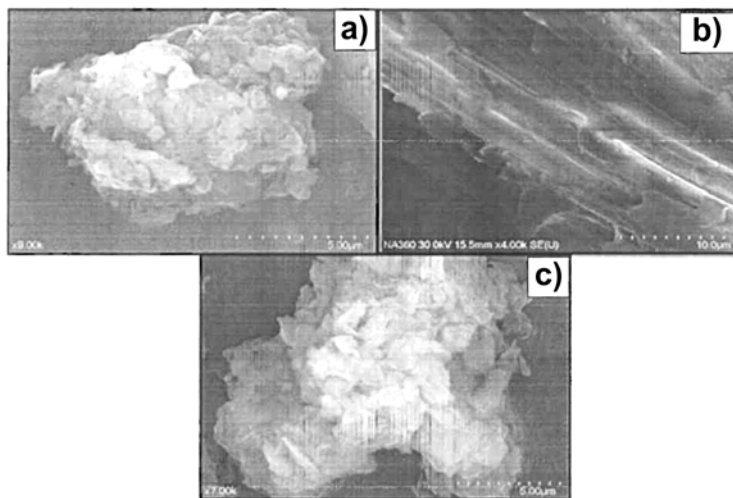


Fig. 3

