



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00784

(22) Data de depozit: 26/11/2020

(41) Data publicării cererii:  
30/05/2022 BOPI nr. 5/2022

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL DE CHIMIE  
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI" DIN  
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ 41A,  
IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:  
• DRĂGAN ECATERINA STELA,  
ȘOS.NICOLINA NR.110, BL.1005 A, ET.9,  
AP.33, IAȘI, IS, RO;  
• IGNAT MARIA, STR.CANTA NR.18,  
BL.535, SC.B, ET.2, AP.10, IAȘI, IS, RO;  
• HUMELNICU DOINA,  
BD.NICOLAE IORGA, NR.51, BL.G2, SC.C,  
AP.14, IAȘI, IS, RO

(54) COMPOZITE SILICE POROASĂ-POLIMER IONIC SINTETIC  
PENTRU SORBȚIA IONILOR METALICI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor compozite silice poroasă-polimer ionic sintetic cu proprietăți de sorbție a ionilor metalelor grele sau radioactive din ape contaminate. Procedeu, conform invenției, constă în sinteza unui polimer ionic în interiorul porilor unor microsferă de silice poroasă cu o suprafață specifică de 4...200 mp/g și o dimensiune a porilor de 15...20 nm, polimerul ionic stabilizat prin reticulare

având grupări funcționale de sare cuaternară de amoniu sau amidoximă, ponderea polimerului organic în compozit fiind de 10...40%, compozitele rezultate având proprietăți de schimb ionic/chelatilizare și rezistență superioară fizică și chimică, ceea ce asigură un grad mare de reciclabilitate.

Revendicări: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



## COMPOZITE SILICE POROASĂ-POLIMER IONIC SINTETIC PENTRU SORBȚIA IONILOR METALICI

Invenția se referă la un procedeu de sinteză a unor compozite poroase cu o mare capacitate de sorbție a ionilor metalici în care un polimer organic reticulat conținând grupe funcționale capabile de schimb ionic sau de chelatizare este sintetizat în interiorul porilor unor microsferă de silice poroasă, cantitatea de polimer organic cu proprietăți de sorbție a ionilor metalici nedoriți prezenți în apă fiind controlată prin strategia de sinteză a (co)polimerului organic și prin textura silicei poroase. Necesitatea dezvoltării de noi sorbenți inovativi reutilizabili cu capacitate ridicată de sorbție a poluanților prioritari cum sunt ionii metalelor grele și/sau radioactive a crescut proporțional cu gradul de poluare a resurselor naturale și a apelor poluate provenite din diverse domenii de activitate sau ca urmare a accidentelor de la centralele nucleare. Compozitele silice/polimer ionic sintetic preparate conform invenției pot fi utilizate la îndepărtarea ionilor metalelor grele precum  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ , sau radioactive precum  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{U}^{6+}$  etc. Numeroase materiale compozite sunt sintetizate ca alternativă la sorbenții anorganici, caracterizați, în general, prin capacități mici de sorbție a ionilor metalici, sau la schimbătorii de ioni pe bază de polimeri naturali (polizaharide reticulate) sau sintetici (polistiren reticulat și funcționalizat). Rășinile disponibile comercial posedă o mare diversitate de grupe funcționale, dimensiuni ale porilor și suprafețe specifice controlate prin procesul de sinteză, ceea ce permite alegerea adecvată a rășinii conform destinației acesteia. Principalul dezavantaj al rășinilor cu structură organică constă în stabilitatea lor mecanică redusă ceea ce determină o capacitate joasă de păstrare a formei la presiuni mari. Ca urmare, la utilizarea acestor rășini sunt unele limitări privind înălțimea coloanei, densitatea de împachetare a particulelor de rășina și presiunea la care este supusă rășina în coloană. În plus, schimbătorii de ioni organici recomandați pentru tratarea apelor încărcate cu concentrații mici de ioni metalici, inclusiv radioactive, au în general capacitate de schimb ridicată, dar cinetici de sorbție lente și rezistență mecanică redusă din cauza multiplelor variații de volum din timpul procesului de schimb ionic. O alternativă intens explorată în ultimii ani o constituie materialele compozite având drept componente de bază polimeri sintetici sau naturali și materiale anorganice de tipul silicei, a oxizilor metalici sau a aluminosilicaților care și-au găsit aplicații în diverse domenii precum separări cromatografice, construcții, aplicații farmaceutice, protecția mediului etc. Astfel, au fost sintetizați schimbători de ioni compozit caracterizați prin rezistență mecanică superioară, și fără variații de volum în procesul de sorbție/regenerare, prin funcționalizarea pereților porilor silicei poroase sau prin generarea de schimbători de ioni în interiorul silicei poroase. Stabilitatea

dimensională și cinetica schimbului ionic pe parcursul multiplelor cicluri de sorbție/desorbție au fost astfel îmbunătățite.

Compozite conținând polimeri cu grupe funcționale de amidoximă având proprietăți de sorbție a poluanților prioritari sau de separare a izotopilor radioactivi au fost proiectate și preparate în ultimii ani prin crearea unui înveliș organic pe microparticule magnetice de chitosan demonstrând proprietăți de sorbție pentru uraniu sau europiu [1], pe zeoliți și silice, compozitele având proprietăți de sorbție pentru  $\text{Cu}^{2+}$  [2] sau de separare selectivă a ionilor de  $\text{Ga}^{3+}$  [3]. Wei și colab. au funcționalizat microsferile de silice prin grefarea fie a acidului metacrilic fie a unui polimer conținând grupări de amidoximă și au utilizat compozitul astfel obținut la sorbția ionilor de  $\text{Sr}^{2+}$  [4]. Pornind de la faptul că silicea poroasă posedă un volum generos de pori care pot găzdui și proteja polimeri organici cu proprietăți de schimb ionic, au fost proiectați noi schimbători de ioni compozit reutilizabili, prin sinteza materialului polimeric organic în interiorul porilor silicei. Sinteza unui material compozit poros în care polimerul organic reticulat a fost generat în porii suportului anorganic a fost descrisă ca strategie de obținere a unor sorbenți cu stabilitate a formei particulelor la presiuni ridicate (US 4732887) [5]. Principalul dezavantaj al acestor materiale compozite constă în capacitatea de schimb ionic mai mică decât a rășinilor organice, întrucât o mare parte din masa particulelor de compozit este ocupată de materialul anorganic care nu posedă capacitate de schimb ionic. O membrană pe baza de silice funcționalizată prin legarea chimică a poliaminoacizilor, atât pe suprafața membranei cât și în pori, a fost realizată cu scopul de a introduce un număr mare de grupe funcționale capabile să rețină ionii metalici (US 6544419 B1) [6]. Oricum, capacitatea membranei modificate de îndepărtare a ionilor metalici a fost relativ mică, date despre reciclabilitatea membranei nefiind disponibile. Wei și colab. au sintetizat compozite silice/polimer organic prin polimerizarea stirenului cu divinilbenzen în interiorul microsferelor de silice poroasă cu un volum de pori de 0,69 mL/g și un diametru mediu al porilor de 600 nm, pe care le-au impregnat cu extractanți specifici pentru separarea cromatografică a actinidelor [7]. Elwakeel și colab au sintetizat un compozit de PAN/zeolit prin polimerizarea acrilonitrilului în prezența zeolitului, urmată de funcționalizarea prin reacția cu hidroxilamină [8]. Compozitul astfel obținut a fost testat pentru sorbția ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  și  $\text{Pb}^{2+}$ , performanțele de sorbție (eficiența de îndepărtare a ionilor metalici și capacitatea maximă de sorbție) fiind relativ modeste. Jamiu și Alt au sintetizat silice mezoporoasă pe care au depus un strat dublu de polielectroliți constând din poli(dialildimetilamoniu clorură) și poli(dialilaspartat) pe care l-au utilizat la îndepărtarea ionilor de  $\text{Cd}^{2+}$ . Întrucât învelișul organic a fost stabilizat doar prin interacțiuni electrostatice,

acest tip de compozit a prezentat un nivel redus de reutilizare în cicluri de sorbție/desorbție succesive [9].

Procedeul de preparare a compozitelor poroase silice-polimer organic cu proprietăți de schimb ionic și/sau chelatizante, caracterizate prin stabilitate fizică și chimică ridicate precum și prin capacități superioare de sorbție a ionilor metalici și printr-un înalt grad de reutilizabilitate, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că propune sinteza componentei organice în porii silicei poroase fie prin adsorbția unui polimer organic preformat, cu masa moleculară de 5000 - 50000 g/mol, funcționalizat cu grupe clorometilenice, reticulat *in situ* cu o amină alifatică diterțiară în proporție de 5 - 20 %, restul grupărilor clorometilenice fiind transformate în sare cuaternară de amoniu prin reacția cu o amină terțiară, fie prin sinteza uneia sau a mai multor rețele consecutive de (co)polimer reticulat poros conținând grupe nitril, în interiorul porilor silicei poroase, urmată de transformarea grupelor nitril în grupe funcționale chelatizante de amidoximă prin reacția cu hidroxilamina.

Se dau în continuare câteva exemple de realizare a invenției.

#### Exemplul 1

În acest exemplu este prezentată sinteza unui compozit în care un prepolimer conținând grupe reactive clorometilenice este adsorbit în porii silicei, un schimbător de anioni cu grupe cuaternare de amoniu fiind sintetizat *in-situ*. Astfel, 1 g de poli(vinilbenzil clorură) cu masa moleculară de 40 kDa, solvit în 10 mL tetrahidrofuran (THF) s-a adsorbit în 5 g de silice poroasă având o suprafață specifică de  $96 \text{ m}^2/\text{g}$  și o rază medie a porilor de 26 nm. După o spălare rapidă cu THF pentru îndepărtarea polimerului de pe suprafața microsferelor, compozitul rezultat a fost uscat și caracterizat prin conținutul în clor reactiv. În etapa a doua, s-a realizat reacția poli(vinilbenzil clorurii) cu N,N,N',N'-tetrametil-1,3-propandiamina, la un raport de 0,1 moli amină diterțiară:1 mol grupe clorometilenice (0.143 mL amina în 9 mL THF). Reacția a avut loc la temperatura camerei, cu agitare intermitentă. Pentru obținerea *in situ* a unui schimbător de anioni, excesul de grupe reactive clorometilenice a fost reacționat cu dietil 2-hidroxietyl amină, la un raport de 2 moli amină la 1 mol grupe clorometilenice, reacția având loc în dimetilsulfoxid (25 mL), într-un balon de reacție cu trei găuri, la 60 °C, timp de 15 ore. După răcire, compozitul de silice/schimbător de anioni a fost spălat intens cu apă, și final cu metanol. Compozitul ionic poros astfel obținut a fost testat la sorbția oxianionilor de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . La 10 mL soluție de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  cu o concentrație de 100 mg/L s-au adăugat 10 mg compozit, la pH 4.0, și o temperatură de 23 °C, cu agitare continuă, într-o baie de apă

termostată (GFL 1083, Gemini BV). Echilibrul de sorbție s-a stabilit în ~ 100 min, eficiența îndepărtării oxianionilor fiind de 100%. Capacitatea maximă de sorbție a compozitului a fost de 311,78 mg Cr<sup>6+</sup>/g compozit, doza de sorbent fiind de 1 g/L, și timpul de contact de 8 ore. După cinci cicluri de sorbție/desorbție, eficiența de îndepărtare a oxianionilor de Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> a fost de 98%, ca eluent fiind folosită soluție de NaOH 0.1 M.

### Exemplul 2

În acest exemplu este prezentată sinteza unui compozit având un schimbător de ioni cu grupe de amidoximă generat în interiorul porilor silicei cu suprafața specifică inițială de 96 m<sup>2</sup>/g și dimensiunea medie a porilor de 26 nm. Faza organică formată din 13 mL monomeri (acrilonitril și etilenglicol dimetacrilat ca reticulant, concentrația reticulantului fiind de 10 % din masa totală a monomerilor), conținând 1 % din masa monomerilor azoizibutironitril (AIBN), și 13 mL toluen ca agent porogen, a fost adsorbită treptat în 7,5 g silice, cu agitare manuală timp de ~ 15 min pentru distribuția uniformă a monomerilor în porii silicei. Polimerizarea a fost condusă 2 ore la 60 °C, 3 ore la 70 °C și 8 ore la 85 °C. După răcire, compozitul a fost extras cu N,N-dimetilformamidă (DMF), de trei ori câte două ore, pentru îndepărtarea poli(acrilonitrilului) homopolimer, eventual format în timpul sintezei, și a toluenului utilizat ca agent porogen, și final cu metanol pentru îndepărtarea DMF. După uscare la temperatura camerei 24 ore și în etuvă la 40 °C timp de 24 ore, s-a efectuat transformarea grupelor nitril în amidoximă prin reacția cu hidroxilamină. În acest scop, 40 mL soluție metanolică de hidroxilamină cu concentrația de ~ 15% și pH ~ 9 s-au adăugat peste 5 g compozit silice/poliacrilonitril, reacția având loc sub agitare în baie de apă, la 70 °C, timp de 7 ore. După răcire, compozitul a fost separat de supernatant, spălat intens cu apă până la pH neutru și final cu metanol. După 24 de ore de uscare la temperatura camerei, compozitul a fost uscat în etuva de vid la 40 °C, timp 24 ore, fiind astfel pregătit pentru testele de sorbție a ionilor metalici. Capacitatea de sorbție a ionilor metalici a acestui sorbent compozit, testată în condiții statice, cu o doză de sorbent de 1 g/L, la o concentrație a soluției de 100 mg/L, pH-ul inițial fiind 8, la temperatura de 25 °C și o durată de contact de 8 ore a fost de: 60 mg Cd<sup>2+</sup>, 85 mg Pb<sup>2+</sup>, 81 mg Cs<sup>+</sup>, și 91 mg Sr<sup>2+</sup>/g compozit.

### Exemplul 3

În acest exemplu este prezentată obținerea unui compozit silice/amidoximă îmbogățit în grupări chelatizante. În 10 g compozit silice/PAN obținut în Exemplul 2 s-au adsorbit 10 mL fază organică constând din 5 mL monomeri (acrilonitril și etilenglicol dimetacrilat,

concentrația reticulantului fiind de 10 % din masa totală a monomerilor) conținând 1 % din masa monomerilor AIBN ca inițiator de polimerizare și 5 mL toluen ca agent porogen, sub agitare manuală energetică pentru adsorbția omogenă a fazei organice în porii compozitului. Polimerizarea s-a condus 2 ore la 60 °C, 3 ore la 70 °C și 8 ore la 85 °C. După răcire, compozitul a fost extras cu DMF, de trei ori câte două ore, și final spălat cu metanol pentru îndepărtarea DMF. După uscarea compozitului, s-a efectuat transformarea grupelor nitril în amidoximă prin reacția cu hidroxilamină, în aceleași condiții ca în Exemplul 2. Capacitatea maximă de sorbție a acestui compozit îmbogățit în amidoximă a fost de 345 mg Cs<sup>+</sup>/g compozit și 360 mg Sr<sup>2+</sup>/g compozit, condițiile de sorbție fiind: doza de sorbent 1 g/L, temperatura 23 °C, pH-ul initial al soluției = 7, timp de contact 8 ore. Compozitele obținute conform invenției au prezentat un grad ridicat de reciclabilitate, eficiența îndepărtării ionilor scăzând de la 89,7 la 85,64 % în cazul Cs<sup>+</sup>, și de la 99,91 la 95,36 % în cazul Sr<sup>2+</sup>, după cinci cicluri succesive de sorbție/desorbție. Factorii de separare a ionilor de Cs<sup>+</sup> în raport cu Na<sup>+</sup> și K<sup>+</sup> au fost de 10,31 și respectiv 2,63, în timp ce pentru ionii de Sr<sup>2+</sup>, în raport cu aceeași ioni monovalenți, au fost de 8,61 și respectiv 9,47.

#### Exemplul 4

În acest exemplu este prezentată sinteza unui compozit silice/schimbător de ioni îmbogățit în grupe de amidoximă prin sinteza succesivă a două rețele de PAN în interiorul porilor unei silice macroporoase cu suprafața specifică inițială de 24 m<sup>2</sup>/g și dimensiunea medie a porilor de 125 nm. Pentru prima rețea, faza organică formată din 7,2 mL acrilonitril, 0,064 g AIBN, 0,616 mL EGDMA și 7,82 mL toluen a fost adsorbită în 8 g silice, cu agitare manuală energetică pentru distribuția omogenă a fazei organice în porii silicei. Polimerizarea s-a condus 2 ore la 60 °C, 3 ore la 70 °C și 8 ore la 85 °C. După răcire, compozitul a fost extras cu DMF, de trei ori câte două ore, și final cu metanol pentru îndepărtarea DMF. În 4 g compozit silice/PAN uscat s-a adsorbit faza organică formată din: 3,2 mL acrilonitril, 0,029 g AIBN, 0,277 mL EGDMA și 1,5 mL toluen, pentru sinteza celei de a doua rețele de PAN, cu agitare manuală ~ 15 min. Polimerizarea s-a condus două ore la 61 °C, 3 h la 71 °C și 7 ore la 85 °C. Îndepărtarea PAN homopolimer și a toluenului s-a făcut cu DMF în două etape câte 2 ore, după care s-a îndepărtat DMF prin spălare cu metanol. La 3,3 g compozit s-au adaugat 30 mL soluție metanolică de hidroxilamină cu concentrația ~ 15 %, reacția având loc la 70 - 71 °C, timp de 7 ore. După răcire, compozitul a fost separat de supernatant, spălat intens cu apă până la pH neutru și final cu metanol. Capacitatea maximă de sorbție a acestui compozit silice/poli(amidoximă), după uscare la temperatura camerei 24 de ore și la etuva de vid 48 de

ore, față de ionii metalici a fost de 182 mg Cs<sup>+</sup>/g compozit și 254 mg Sr<sup>2+</sup>/g compozit, în următoarele condiții: doza de sorbent 1 g/L, concentrația soluției 100 mg/L, pH-ul inițial al soluției 8, temperatura de 25 °C și o durată de contact de 8 ore.

Procedul de preparare a compozitelor ionice poroase pe bază de silice poroasă și polimer ionic conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- prepararea compozitelor ionice poroase conform invenției permite obținerea unei mari diversități de structuri cu proprietăți de schimb ionic/chelatizare prin alegerea corespunzătoare a silicei suport și a strategiei de sinteză a polimerului organic reticulat în porii silicei;
- compozitele astfel obținute prezintă o rezistență superioară fizică și chimică ceea ce asigură un grad mare de reciclabilitate și respectiv economisirea de materii prime și de energie;
- instalațiile de sinteză sunt accesibile și permit realizarea compozitelor silice poroasă/polimer ionic sintetic în condiții de maximă siguranță.

#### Bibliografie

1. M. F. Hamza, J. C. Roux, E. Guibal, *Chem. Eng. J.* 344 (2018) 124-137.
2. I.A. Khan, T. Yasin, H. Hussain. *J. Appl. Polym. Sci.* 134 (2017) Nr. 45437.
3. S. Lu, L. Chen, M.F. Hamza, C. He, X. Wang, Y. Wei, E. Guibal, *Chem. Eng. J.* 368 (2019) 459-473.
4. Y. Wei, M. Rakhatkyzya, K.A.M. Salih, K. Wang, M.F. Hamza, E. Guibal, *Chem. Eng. J.* 402 (2020) 125220.
5. US 4732887, 22.03.1988
6. US 6544419 B1, 8.04.2003
7. Y. Wei, M. Kumagai, Y. Takashima, G. Modolo, R. Odoj, *Nuclear Technol.* 132 (2000) 413-423.
8. K.Z. Elwakeel, A.A. El-Bindary, E.Y. Kouta, Eric Guibal, *Chem. Eng. J.* 332 (2018) 727-736.
9. Z. A. Jamiu, S. A. Alt, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 89 (2019) 830-843.

## REVENDICARE

### COMPOZITE SILICE POROASĂ-POLIMER IONIC SINTETIC PENTRU SORBȚIA IONILOR METALICI

Procedeu de preparare a unor compozite cu proprietăți de sorbție a ionilor metalelor grele sau radioactive caracterizat prin aceea că una sau mai multe rețele de polimer ionic sintetic sunt construite în interiorul microsferelor de silice poroasă având diametrul de 40 - 60  $\mu\text{m}$ , o suprafață specifică de 6 - 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , și o rază medie a porilor de 10 - 160 nm, rețelele de polimer organic fiind generate fie prin adsorbția unui polimer liniar preformat conținând grupe funcționale clorometilenice, cu masa moleculară de 5000 – 50000 g/mol, reticulat *in situ* prin reacția cu o amină diterțiară în proporție de 5 - 20%, la temperatura camerei, și ulterior transformat total în polimer reticulat cu grupe de sare cuaternară de amoniu prin reacția cu un exces de amină terțiară alifatică, la 60 °C, timp de 15 ore, tot procesul putând fi repetat pentru a construi o nouă rețea, fie prin polimerizarea radicalică reticulantă în porii silicei a unor monomeri acrilici conținând grupe nitril care ulterior sunt transformate în grupări chelatizante de amidoximă, îmbogățirea compozitului în grupe chelatizante având loc prin sinteza succesivă a două sau mai multor rețele de polimeri conținând grupe funcționale nitril, rezultând compozite cu capacități de sorbție a ionilor metalici de 300 - 400 mg  $\text{Cr}^{6+}/\text{g}$  compozit cu grupe de sare cuaternară de amoniu, 200 – 350 mg  $\text{Cs}^+/\text{g}$  compozit cu grupări de amidoximă, 250 – 400 mg  $\text{Sr}^{2+}/\text{g}$  compozit, sorbția atingând echilibrul într-un interval de 60-100 min, eficiența sorbției ionilor metalici scăzând cu 2 – 6 %, după cinci cicluri de sorbție/desorbție.