



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2012 00640**

(22) Data de depozit: **04.09.2012**

(41) Data publicării cererii:  
**30.09.2013** BOPI nr. **9/2013**

(71) Solicitant:  
• **INSTITUTUL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE INOVARE ÎN ȘTIINȚE  
TEHNICE ȘI NATURALE AL  
UNIVERSITĂȚII "AUREL VLAICU" DIN  
ARAD, STR. ELENA DRĂGOI NR. 2-4,  
CORP M, CAMERA 63, ARAD, AR, RO**

(72) Inventatori:  
• **SÎRGHIE CECILIA, ALEEA ULISE NR. 7,  
BL. Y12, SC. C, ET. IV, AP. 17, ARAD, AR,  
RO;**

• **BOTAR ALEXANDRU, STR. DONATH  
NR. 113/39, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**  
• **BODESCU ADINA MARIA, STR. PATRIA  
NR. 25-29, BL. A4, SC. A, AP. 14, ARAD,  
AR, RO;**  
• **DOCHIA MIHAELA, STR. 6 VÂNĂTORI,  
BL.V2, SC.B, AP.15, ARAD, AR, RO**

(54) **PROCEDEU DE ALBIRE CU PEROXO-POLIOXOMETALAȚI A  
MATERIALELOR TEXTILE (FIRE, ȚESĂTURI ȘI TRICOTURI)  
DIN AMESTECURI DE FIBRE CELULOZICE CUM AR FI:  
IN-BUMBAC, CÂNEPĂ-BUMBAC**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material textil cu grad de alb ridicat din amestecuri de fibre celulozice, cu utilizare în industria textilă. Procedeu conform invenției constă dintr-o primă fază în care materialul se suspendă într-o soluție apoasă de peroxo-polioximetalați, un surfactant ionic și apă oxigenată, la o temperatură de 70...90°C, timp de 60...90 min, după care se răcește la temperatura camerei, apoi suspensia se filtrează și, într-o a doua fază, materialul tratat se

suspendă într-o soluție de hidroxid de sodiu, apă oxigenată și silicat de sodiu, la o temperatură de 70...80°C, timp de 1...2 h, în continuare materialul se răcește, se filtrează, se spală cu apă rece până la pH neutru, și se usucă la temperatura camerei, din care rezultă un material textil având un grad de alb de 70...80%.

Revendicări: 1



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MARCI  
Cerere de brevet de invenție  
Nr. *a 2012 00640*  
Data depozit *04-09-2012*

2

## Titlul invenției

Procedeu de albire cu peroxo-polioxometalati a materialelor textile (fire, țesături și tricoturi) din amestecuri de fibre celulozice cum ar fi: in-bumbac, cânepă-bumbac.

## Precizarea domeniului de aplicare

Prezenta invenție se referă la un procedeu de albire cu peroxo-polioxometalati a materialelor textile (fire, țesături și tricoturi) din amestecuri de fibre celulozice cum ar fi: in-bumbac, cânepă-bumbac.

Pentru industria textilă, albirea materialelor realizate din amestecuri de fibre celulozice cum ar fi: in-bumbac, cânepă-bumbac, prezintă un interes deosebit deoarece, compoziția chimică diferită a fiecărui component din amestecul fibros, reclamă condiții și modalități de albire diferite.

Problema ridicată de albirea acestor materiale o reprezintă rețetele de albire care trebuie să răspundă cerințelor fiecărei component din amestec fără a depolimeriza celuloza, componenta cea mai importantă a acestor categorii de fibre.

Celuloza este un polizaharid care formează pereții celulei elementare a fibrelor împreună cu lignina, diferite hemiceluloze, etc. Spre deosebire de fibrele de bumbac care au un conținut foarte scăzut de lignină sau alți însoțitori necelulozici, celelalte tipuri de fibre care intră în componența acestor amestecuri ca de exemplu: inul, cânepa, au un aspect gri, galbui, datorat în special conținutului ridicat de lignină și hemiceluloze, dar și a altor impurități (praf, etc.).

Obținerea unor materiale cu grad de alb ridicat, din amestecurile fibroase enumerate mai sus, se realizează în mai multe etape succesive, în care se îndepărtează treptat lignina și hemicelulozele utilizând cantități mari de reactivi chimici, lucrând la temperaturi și presiuni ridicate ( Geier J., Holzforschung 1982, 36, 55, Brage C., Erickson T. Și Gierer J., 1991 Sing R.P., 1979).

Principiul de realizare a operației de albire a materialelor de bumbac se bazează pe distrugerea, prin reacții de oxidare a dublelor legături  $>C=C<$  (cromoforul pigmentilor naturali), electronii  $\pi$  ai acestora fiind responsabili de efectul de culoare [ M.Pustianu, M.S.Bucur, Finisarea produselor textile, Vol.1, Albitorie, Editura Universității "Aurel Vlaicu" Arad 2004, ISBN 973-8363-60-8, pag.27]. În acest caz albirea se poate realiza folosind NaOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (40% vol.) și Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(40<sup>0</sup>Be). În cazul materialelor din in sau cânepă, albirea clasică se realizează utilizând hipoclorit de sodiu, hidroxid de sodiu și apă oxigenată [M.Pustianu, M.S.Bucur, Finisarea produselor textile, Vol.1, Albitorie, Editura Universității "Aurel Vlaicu" Arad 2004, ISBN 973-8363-60-8, pag.49] sau în cicluri repetate după o fază de fierbere cu carbonat de sodiu, pirosulfit, hidroxid de sodiu (în cazul materialelor de in) respectiv cu carbonat de sodium, pirosulfit și silicat de sodiu (în cazul materialelor de cânepă) urmează faza de albire utilizând hipoclorit, acid sulfuric și pirosulfit. Pentru obținerea unui grad de alb mai ridicat se repetă operația de albire [E. Bucurenci, N Boitor, Călăuza finisorului de bumbac, in și cânepă,

Centrul de documentare și publicații tehnice al ministerului Industriei ușoare, 1973, pag. 75-77]. Dezavantajele obținerii unui grad de alb mai ridicat pentru aceste materiale constau în reducerea gradului de polimerizare al celulozei.

Produceții de oxidare rezultate prin utilizarea acestor procedee cunoscute sunt compuși aromatici clorurați, care după etapa de extracție alcalină ajung în apele de spălare (Boman B. și Frostell B., 1988, Sun Z.J. și Argyropoulos D.S., 1966, Smook G.A., 1982). Acești produși secundari sunt cunoscuți prin acțiunea lor toxică și cancerigenă, ridicând probleme serioase de poluare a mediului.

### **Stadiul cunoscut al tehnicii**

În ultimii ani s-au făcut cercetări intense și sistematice în vederea elaborării unor tehnologii nepoluante de obținere a unor materiale din fibre naturale cu grad ridicat de alb ( Sedelnik N., 1999, Grundersby P., 1997 Call H.P. și Muckle J., 1997, Sekar N., 2001, Vitelli M.L., Arbo G. și Montecatim A., 1956 Szmanowicz B.L., Tanska B și Sapieja A., 2004). Astfel s-au elaborat tehnologii noi de albire a fibrelor naturale în care, în prima etapă, acestea sunt pretratate cu diferite enzime și mediatori. Ca enzime se utilizează lacaza și xilanaza, iar ca mediatori 1-hidroxibenzotriazol (HOBT), tetra-acetil etilendiamina (TAED) și 2,2 azinobis (ABTS).

După etapa enzimatică de pretratere a fibrelor naturale, urmează alte etape de tratare chimică a acestora, în special cu NaOH și H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> la temperaturi și presiuni ridicate (Khrstova P., Tomkinson J., Valchev I. Dimitrov J. și Jones G.L 2002, Kadla J.F., Chang H.M și Jameel H., 1999, Garcia O., Coldon J.F. Vidal T., 2000, P200102804, Garcia O., Camarero S., Colom J.F., Martinez M.J., Monje R., 2003, Camarero S., Garcia O., Vidal T., Colom J.F și del Rio J.C., 2001, Mussing J., Dreyer J., Haring H., și Identhal W.D., 2000).

Dezavantajele acestor procedee constau în faptul că, este afectată fibra de celuloză, reacția de oxidare a ligninei în mediu bazic (cu NaOH și H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) este foarte greu de controlat. De asemenea, utilizarea unor cantități mari de reactivi chimici, a temperaturilor și presiunilor ridicate, determină o scădere a parametrilor fizico-mecanici a fibrelor naturale fără a se realiza un grad de alb corespunzător.

Cercetări științifice recente realizate în domeniul delignificării pulpei de celuloză cu compuși din clasa polioxometalaților au condus la înlocuirea compușilor cu clor din acest proces reușind oxidarea selectivă a ligninei fără o depolimerizare semnificativă a celulozei. Aplicabilitatea acestei clase de compuși în albirea fibrelor naturale cum ar fi bumbac, in, cânepă, ramie, sisal a fost dovedită printr-un brevet de invenție românesc [Sîrghie C., Botar A., Dincă N., Crăciun G., Dochia M., Brevet de invenție RO nr. 122728 B1 /2007] în care s-au folosit patru compuși polioxometalați după cum urmează: POM 1= Na<sub>5</sub>PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>O<sub>40</sub>, POM 2= K<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PMo<sub>6</sub>V<sub>6</sub>O<sub>40</sub>, POM 3 = K<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PW<sub>6</sub>V<sub>6</sub>O<sub>40</sub> și POM 4= H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. Acești compuși au rolul de a oxida selectiv lignina din fibrele de in, cânepă, ramie, sisal,

etc. și acțiunea lor se concentrează asupra ligninei pe care o rupe și o solubilizează. După faza de extracție alcalină crește gradul de alb al fibrelor.

Cercetări ulterioare au condus la dezvoltarea unei clase speciale de polioxometalați și anume peroxo-polioxometalații ca și catalizatori în chimia organică și biochimie [Dickmann D.H, pope M.T, Chem Rev. 1994, 94, pag 569-584; Tamasini B., Yeganeh H., React.Funct,Polym 2002, vol 50 pag 101-106, Zhou Z.H., Hou S.Y., Wan H.L J.Chem.Soc.,Dalton Trans, 2004,1393-1399].

### **Problema tehnică rezolvată**

Prezenta invenție propune utilizarea mecanismului de reacție a peroxo-polioxometalaților în procesul de albire al materialelor din amestecuri de fibre celulozice ca de exemplu: in-bumbac, cânepă-bumbac, deoarece peroxo-polioxometalații sunt mult mai reactivi decât clasicii polioxometalați și în consecință oxidarea selectivă a ligninei din fibrele de in și cânepă, va fi mult mai eficientă decât metodele cunoscute până în prezent. Acești catalizatori, în condiții blânde și în prezență de apă oxigenată pun în libertate oxigen care este specia activă în oxidarea selectivă a ligninei din fibrele de bumbac, in, cânepă, componente ale materialelor celulozice amestec. În fapt, are loc o reacție de distrugere a grupărilor cromofore din componența nucleelor aromatice din lignină care este responsabilă de obținerea unui grad de alb ridicat.

Problema pe care o rezolvă invenția este albirea materialelor din amestecuri de fibre celulozice ca de exemplu: in-bumbac, cânepă-bumbac, prin utilizarea peroxo-polioxometalaților  $\{(NH_4)_8[Mo_{10}O_{22}(O_2)_{12}]; Na_2[MoO(O_2)_2(C_2O_4)]; MoO(O_2)_2; WO(O_2)_2\}$  prin realizarea unor condiții blânde de oxidare selectivă a ligninei și hemicelulozelor din amestecurile mai sus enumerate, fără a afecta semnificativ celuloza din fibre concomitent cu obținerea unui grad ridicat de alb.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este aplicarea unui mecanism de oxidare bazat pe acțiunea oxigenului activ la gruparea cromoforă din lignină. Peroxo-polioxometalații  $\{(NH_4)_8[Mo_{10}O_{22}(O_2)_{12}]; Na_2[MoO(O_2)_2(C_2O_4)]; MoO(O_2)_2; WO(O_2)_2\}$  utilizați se regenerează și se reutilizează în procesul de albire prin adaos de apă oxigenată, nu apar produși toxici în procesul de albire și de regenerare a catalizatorilor, iar lignina este oxidată în final la  $CO_2$  și apă.

### **Prezentarea principală a invenției**

Procedeu de albire cu peroxo-polioxometalați  $\{(NH_4)_8[Mo_{10}O_{22}(O_2)_{12}]; Na_2[MoO(O_2)_2(C_2O_4)]; MoO(O_2)_2; WO(O_2)_2\}$  a materialelor textile (fire, țesături și tricouri) din amestecuri de fibre celulozice cum ar fi: in-bumbac, cânepă-bumbac, conform invenției, înlătură dezavantajele procedeelelor existente prin aceea că, materialele textile din amestecuri de fibre celulozice, așa cum sunt enumerate mai sus, se albesc utilizând cantități mici de NaOH,  $Na_2SiO_3$  și  $H_2O_2$  ca urmare a introducerii peroxo-polioxometalaților și se elimină total utilizarea hipocloritului, acidului sulfuric și piro-sulfurului care

poluează apele reziduale. Procedeu se bazează pe recuperarea și reutilizarea catalizatorilor contribuind astfel la eficientizarea economică a procesului și la protecția mediului.

Procesul de albire cu peroxo-polioxometalați decurge în două etape după cum urmează: în prima etapă materialele se suspendă într-o soluție apoasă ce conține catalizatori de tipul peroxo-polioxometalați  $\{(NH_4)_8[Mo_{10}O_{22}(O_2)_{12}]; Na_2[MoO(O_2)_2(C_2O_4)]; MoO(O_2)_2; WO(O_2)_2\}$  surfactant ionic și  $H_2O_2$ . Suspensia se încălzește la temperatura de 70-90 grade sub agitare timp de 60-90 minute după care se răcește la temperatura camerei. După acest timp suspensia se filtrează și se spală cu apă până la pH neutru. Filtratul care conține catalizatori se păstrează pentru reactivare și refolosire ulterioară. În a doua etapă, materialul tratat în prima etapă se suspendă într-o soluție ce conține NaOH,  $Na_2SiO_3$  și  $H_2O_2$  și se încălzește până la 70-80°C timp de 60-90 minute. După răcire, materialul se filtrează, se spală cu apă rece până la pH neutru și se usucă în aer la temperatura camerei. Materialele astfel tratate vor avea un grad de alb cuprins între 70-80% în condițiile în care proprietățile fizico-mecanice nu se deteriorează iar tratamentul aplicat este eficient pentru ambele tipuri de fibre din componența amestecurilor. Acest procedeu de albire se poate aplica materialelor textile (fire, țesături și tricouri) din amestecuri de fibre celulozice cum ar fi: in-bumbac, cânepă-bumbac dar și celor din ramie-bumbac sau urzică-bumbac.

### Prezentarea avantajelor

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- peroxo-polioxometalații  $\{(NH_4)_8[Mo_{10}O_{22}(O_2)_{12}]; Na_2[MoO(O_2)_2(C_2O_4)]; MoO(O_2)_2; WO(O_2)_2\}$ , chiar și în cantități mici, în prezența apei oxigenate realizează oxidarea selectivă a ligninei, de către oxigenul activ, la un pH aproape neutru, fără a afecta semnificativ celuloza din fibră.
- peroxo-polioxometalații  $\{(NH_4)_8[Mo_{10}O_{22}(O_2)_{12}]; Na_2[MoO(O_2)_2(C_2O_4)]; MoO(O_2)_2; WO(O_2)_2\}$  se recuperează după prima etapă de albire, se regenerează și se reutilizează;
- peroxo-polioxometalații  $\{(NH_4)_8[Mo_{10}O_{22}(O_2)_{12}]; Na_2[MoO(O_2)_2(C_2O_4)]; MoO(O_2)_2; WO(O_2)_2\}$  utilizați se sintetizează și se utilizează direct în soluție apoasă din motive economice;
- materialele albite prin acest procedeu, au un grad de alb ridicat și își păstrează caracteristicile fizico-mecanice.
- Procedeu elimină utilizarea derivaților clorurați ceea ce permite protejarea mediului.

În finalul procesului de albire lignina este oxidată la  $CO_2$  și apă.

### Prezentarea exemplului de realizare a invenției

În continuare se dă un exemplu de realizare a invenției.

În prima etapă de tratare se iau 100 gr material textil (țesătură) din amestec de fibre de bumbac cu fibre de in care se suspendă în 1,2 litri apă ce conține: 0,3 gr catalizator  $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{22}(\text{O}_2)_{12}]$ ; 7 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%); 0,1 gr lauril sulfat de sodiu. Amestecul de reacție se încălzește la temperatura de 70-90°C timp de o oră. După racire, amestecul se filtrează și materialul se spală cu puțină apă. Filtratul care conține catalizatorul uzat se păstrează pentru regenerare și re folosire. În a doua etapă materialul rezultat din prima etapă se suspendă în 1,2 litri soluție 0,1 N NaOH ce conține 2,5 gr apă oxigenată și 1 gr silicat de sodiu. Amestecul de reacție astfel obținut se încălzește la 70-80°C timp de o oră. După răcire, materialul se spală cu apă până la pH neutru și se usucă. În funcție de compoziția fibroasă a materialului, gradul de alb obținut va avea valori cuprinse între 70-80%.

Procedeeul conform invenției permite obținerea unui material albit, cu un grad de alb mai mare de 70% atunci când compoziția fibroasă cuprinde un procent de fibre de in sau cânepă (peste 40%).

### Revendicări

Procedeu de albire a materialelor textile (fire, țesături și tricoturi) din amestecuri de fibre celulozice cum ar fi: in-bumbac, cânepă-bumbac, conform invenției, se caracterizează prin aceea că, materialele textile din amestecuri de fibre celulozice, așa cum sunt enumerate mai sus, se albesc utilizând cantități mici de peroxo-polioxometalați  $\{(NH_4)_8[Mo_{10}O_{22}(O_2)_{12}]$ ;  $Na_2[MoO(O_2)_2(C_2O_4)]$ ;  $MoO(O_2)_2$ ;  $WO(O_2)_2\}$  respectiv cantități mici de NaOH,  $Na_2SiO_3$  și  $H_2O_2$ .

Ca urmare a introducerii peroxo-polioxometalților procedeul se caracterizează prin aceea că, se elimină total utilizarea hipocloritului, acidului sulfuric și piro-sulfitei care poluează apele reziduale.

Procedeul se caracterizează prin aceea că, dă posibilitatea recuperării și reutilizării catalizatorilor contribuind astfel la eficientizarea economică a procesului și la protecția mediului.

Procedeul de albire cu peroxo-polioxometalați se caracterizează prin aceea că, procesul decurge în două etape după cum urmează: în prima etapă materialele se suspendă într-o soluție apoasă ce conține: 0,01-0,03 gr/l de catalizatori de tipul peroxo-polioxometalați  $\{(NH_4)_8[Mo_{10}O_{22}(O_2)_{12}]$ ;  $Na_2[MoO(O_2)_2(C_2O_4)]$ ;  $MoO(O_2)_2$ ;  $WO(O_2)_2\}$ , 0,001-0,003 % surfactant ionic și maxim 5%  $H_2O_2$ . Suspensia se încălzește la temperatura de 70-90 grade sub agitare timp de 60-90 minute după care se răcește la temperatura camerei. După acest timp suspensia se filtrează și se spală cu apă până la pH neutru. Filtratul care conține catalizatori se păstrează pentru reactivare și refolosire ulterioară. În a doua etapă, materialul tratat în prima etapă se suspendă într-o soluție ce conține 1,5-7 gr NaOH, 0,2-1,3 gr  $Na_2SiO_3$  și 0,8-3,2 gr  $H_2O_2$ . Suspensia se încălzește până la 70-80°C timp de 1-1,5 ore. După răcire, materialul se filtrează, se spală cu apă rece până la pH neutru și se usucă în aer la temperatura camerei.

Materialele astfel tratate se caracterizează prin aceea că, vor avea un grad de alb cuprins între 70-80% în condițiile în care proprietățile fizico-mecanice nu se deteriorează iar tratamentul aplicat este eficient pentru ambele tipuri de fibre din componența amestecurilor.

Acest procedeu de albire a materialelor textile (fire, țesături și tricoturi) din amestecuri de fibre celulozice cum ar fi: in-bumbac, cânepă-bumbac se caracterizează prin aceea că se poate aplica și la alte tipuri de materiale cum ar fi: ramie-bumbac sau urzică-bumbac.