



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENTIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 01050**

(22) Data de depozit: **07/12/2017**

(41) Data publicării cererii:
28/06/2019 BOPI nr. **6/2019**

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "ILIE MURGULESCU", SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR. 202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• SOCOTEAU GRETA MIHAELA, ALEEA PLATANULUI NR.2, BL.A 29, SC.1, AP.1, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• IONITĂ PETRE, STR.NOVACI, NR. 12, BL.P 61, SC.1, ET.2, AP.8, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;

• SPĂTARU TANȚA, B-DUL MAREȘAL AVERESCU NR.11, BL.6, SC.B, AP.25, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• CALDERON-MORENO JOSE MARIA, STR. CRINGULUI, NR.9-11, AP.2, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• SOMĂCESCU SIMONA, ȘOS.PANTELIMON NR.231, BL.69, SC.B, ET.7, AP.78, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• MUŞUC ADINA MAGDALENA, STR. PODUL GIURGIULUI NR. 7, BL. 13, SC. 1, ET. 10, AP. 42, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• CARP OANA, STR. VIITORULUI NR.197, BL.42 B, ET.7, AP.28, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **COMPOZITE MULTIFUNCȚIONALE DE TIP BIOCARBON - RADICALI LIBERI PERSISTENȚI, OBȚINUTE PRIN METODE PRIETENOASE FAȚĂ DE MEDIU**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor compozite multifuncționale cu aplicații catalitice, electro-catalitice și de stocare și conversie a energiei. Procedeul, conform inventiei, constă în sinteza hidrotermală într-o singură etapă, cu folosirea carbohidraților de tip mono-, di- sau poli-zaharide ca sursă de carbon și o sursă de radicali liberi persistenti, în mediu apos, la

temperaturi de 120...250°C, timp egal sau mai mare de 1 h; compozitul de biocarbon-radical liber persistent rezultat, uscat optional la 60°C timp de 5 h, prezintă dimensiuni micronice și un conținut de radical liber mai mare de 1%.

Revendicări: 5

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 inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIAL DE STAT PENTRU INVENTII SI MATERII	18
Cerere de brevet de inventie	
Nr.a.....2017.01050.....	
Data depozit07 -12- 2017.....	

Compozite multifuncționale de tip biocarbon-radicali liberi persistenți obținute prin metode prietenoase față de mediu

Invenția se referă la materiale multifunctionale compozite și la procedeul de obținere a acestora. Materialele obținute conform prezentei invenții sunt constituite din biocarbon și radicali liberi persistenți. Metoda de sinteză este una prietenoasă față de mediu, ce utilizează ca materii prime biomasa sau carbohidrați de tip monozaharidă, dizaharidă și polizaharidă și radicali liberi persistenți de tip nitroxid, hidrazil, trifenilmetil, verdazil, formarea biocarbonului având loc simultan cu funcționalizarea acestuia cu radicalii liberi persistenți.

Radicalii liberi persistenți sunt implicați fie ca intermediari, fie ca specii reactive în multe procese fizice, chimice sau biologice, prezentând numeroase aplicații în biochimie,^{1,2} cataliză (sintiza organică, inclusiv oxidarea alcoolilor, sulfurilor și compușilor organometalici)^{3,4} și magnetism molecular^{5,6}.

Aplicațiile industriale ale radicalilor liberi, în special cele catalitice, implică imobilizarea acestora pe diverse suporturi (SiO_2 ,⁷ grafene,^{8,9} polimeri,^{10,11} etc.), în primul rând pentru o eficientă separare de produsul/produșii de reacție.

Carbonul este considerat unul dintre cele mai versatile materiale datorită numeroaselor sale stări allotropice, flexibilității compoziționale și varietății microstructurale, caracterizate de o suprafață specifică, dimensiune a porilor și aranjament structural ce pot fi modificate prin diverse procedee fizice și/sau chimice. Proprietățile lor diverse asociate cu stabilitatea lor chimică extinsă (de la medii puternic acide la cele bazice),¹² califică aceste materiale carbonice pentru numeroase și diverse aplicații printre care cataliză,¹³ adsorbție,¹⁴ biomedicină¹⁵ și utilizări energetice^{16,17}. Pentru unele aplicații specifice, o funcționalizare a materialelor carbonice este necesară.^{18,19,20}

Principalul dezavantaj al acestor materiale este metoda lor de sinteză care implică atât folosirea carbonului fosil, al unei aparaturi complexe, condiții foarte dure (temperaturi și presiuni ridicate, prezența acizilor)^{21,22,23,24} dar și procedee laborioase de funcționalizare post-sinteză.²⁵

Materialele carbonatoase, obținute din biomasă și derivați ai acesteia printr-un proces de carbonizare hidrotermală, reprezintă o alternativă prietenoasă față de mediul de biosfără a unor materiale carbonice sau pe bază de carbon avansate, cu aplicații deja identificate în purificarea apei,²⁶ cataliză eterogenă,²⁷ conversia și stocarea energiei.^{20,28,29}

Problema pe care își propune să o rezolve prezenta invenție este realizarea unui material și a unui procedeu de obținere al unor materiale multifuncționale compozite pe bază de biocarbon funcționalizate cu radicali liberi persistenți.

Procedeul de obținere este prietenos față de mediul înconjurător și necesită costuri operaționale scăzute, funcționalizarea biocarbonului având loc în mediul de reacție simultan cu obținerea acestuia. Materialul este alcătuit dintr-o matrice de carbon funcționalizată cu radicali liberi persistenți și prezintă proprietăți catalitice, electrocatalitice, de stocare și conversie a energiei.

Soluția propusă elimină dezavantajele folosirii unor materii prime, aditivi și solvenți scumpi, a unei aparaturi complexe, cât și a unor tratamente termice îndelungate la temperaturi ridicate, fiind totodată simplă, rapidă, reproductibilă și aplicabilă la scală industrială.

Prezentul procedeu de obținere al unor compozite multifuncționale propune folosirea biomasei sau carbohidratilor de tip monozaharidă, dizaharidă, oligozaharidă și polizaharidă ca sursă de carbon și a diverșilor radicali liberi persistenți, sinteza efectuându-se într-o singură etapă în mediu aproape la temperaturi de la 120°C la 250°C, urmată optional de o uscare ce poate fi efectuată în diverse condiții, în aer sau în vid, sau în condiții supercritice.

Materialele tip composit prezintă un conținut de radical liber persistent mai mare de 1%, dimensiunea acestora fiind de la 50 Å la câțiva microni.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- folosirea unui amestec de sursă de carbon și radical liber persistent ca materii prime în obținerea compozitului biocarbon-radical liber persistent;
- folosirea unui proces hidrotermal de conversie a amestecului de materii prime la compozitul biocarbon-radical liber persistent;
- folosirea ca mediu de reacție a apei;

- folosirea unor temperaturi de sinteză de la 120°C la 250°C, timp egal sau mai mare de o oră;
- folosirea opțională a unei uscări a componitelor biocarbon-radical liber persistent ce poate fi efectuată în diverse condiții, în aer sau în vid, sau în condiții supercritice;
- folosirea biomasei sau a carbohidraților ca sursă de carbon, încapsulare și stabilizare, materii prime bioregenerabile, biodegradabile și ieftine;
- folosirea carbohidraților de tip monozaharidă, dizaharidă, oligozaharidă și polizaharidă;
- folosirea glucozei, fructozei, manozei *etc.* ca monozaharidă;
- folosirea zaharozei, lactozei, maltozei, *etc.* ca dizaharidă;
- folosirea amidonului, celulozei și derivaților acesteia, dextranului, alginatului, carageneanului, chitosanului, *etc.* ca polizaharidă;
- folosirea unor radicali liberi persistenți de tipul nitroxid, trifenilmetil, verdazil sau hidrazil ca sursă de radicali liberi;
- procedeul este simplu, rapid, ieftin, reproductibil, prietenos față de mediu și scalabil, fiind aplicabil la scară industrială.

In continuare se prezintă un exemplu de realizare a invenției:

1. 1.744 g sucroză și 0.310 g 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxil (4-amino-TEMPO) se omogenizează prin agitare în apă jumătate de oră. Amestecul se transferă într-un recipient de teflon și se introduce în etuva preîncălzită la 150°C, menținându-se această temperatură timp de 24 ore. Produsul obținut este spălat prin centrifugare cu apă și etanol, apoi uscat la 60°C, 5 ore, obținându-se compozitul TEMPO-biocarbon hidrotermal.

¹ G. E. Fanucci and D. S. Cafiso, *Curr. Opin. Struct. Biol.*, 2006, **16**, 644-653.

² N. Roques, V. Mugnaini and J. Veciana, *Top. Curr. Chem.*, 2010, 207-221.

³ L. Tebben and A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 5034-5068 .

⁴ T. Vogler and A. Studer, *Synthesis*, 2008, **13**, 1979-1993.

⁵ D. Gatteschi, *Adv. Mater.*, 1994, **6**, 635-645.

⁶ C. Train, L. Norel and M. Baumgarten, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 2342-2351.

-
- ⁷ R. Ciriminna, J. Blum, D. Avnir and M. Pagliaro, *Chem. Commun.* 2000, 1441-1442.
- ⁸ A. Schutz, R. N. Grass, W. J. Stark and O. Reiser, *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**, 8262-8266.
- ⁹ A. J. Shakir, D. C. Culita, J. Calderon-Moreno, A. Musuc, O. Carp, G. Ionita and P. Ionita, *Carbon*, 2016, **105**, 607-614.
- ¹⁰ J. Luo, C. Pardin, W. D. Lubell and X. X. Zhu, *Chem. Commun.*, 2007, 2136-2138.
- ¹¹ P. Ferreira, E. Phillips, D. Rippon, S. C. Tsang and W. Hayes, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 6851-6859.
- ¹² H. Tang, J. H. Chen, Z. P. Huang, D. Z. Wang, Z. F. Ren, L. H. Nie, Y. F. Kuang and S. Z. Yao, *Carbon*, 2004, **42**, 191-197.
- ¹³ C. Liang, Z. Li and S. Dai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 3696-3717.
- ¹⁴ L. M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, V. Likodimos, P. Falaras, J. L. Figueiredo, J. L. Faria and A. M. T. Silva, *Appl. Catal. B*, 2014, **158-159**, 329-340.
- ¹⁵ J. Bahadur, Y. B. Melnichenko, L. He, C. I. Contescu, N. C. Gallego and J. R. Carmichael, *Carbon*, 2015, **95**, 535-544.
- ¹⁶ E. Bekyarova, Y. Ni, E. B. Malarkey, V. Montana, J. L. McWilliams, R. C. Haddon and V. Parpura, *J. Biomed. Nanotechnol.*, 2005, **1**, 3-17.
- ¹⁷ V. Etacheri, G. A. Seisenbaeva, J. Caruthers, G. Daniel, J.-M. Nedelec, V. G. Kessler and V. G. Pol, *Adv. Energy Mater.*, 2014, **5**, 1401289.
- ¹⁸ Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P. F. Fulvio, R. T. Mayes and S. Dai, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 4828-4850.
- ¹⁹ D. Hulicova, M. Kodama, H. Hatori, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 2318-2326.
- ²⁰ Y. Lin, A. M. Rao, B. Sadanadan, E. A. Kenik, Y. P. Sun, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 1294-1298.
- ²¹ G. Patrinoiu, J. M. Calderon-Moreno, R. Birjega, D. C. Culita, S. Somacescu, A. M. Musuc, T. Spataru and O. Carp, *Phys. Chem. Chem. Physics*, 2016, **18**, 30794-30807.
- ²² A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer and R. E. Smalley, *Science*, 1996, **273**, 483-487.
- ²³ A. Eftekhari, P. Jafarkhani and F. Moztarzadeh, *Carbon*, 2006, **44**, 1343-1345.
- ²⁴ L. Gherghel, C. Kubel, G. Lieser, H. J. Rader and K. Mullen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 13130-13138.
- ²⁵ Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts and R. S. Ruoff, *Adv. Mater.* 2010, **22**, 3906-3924
- ²⁶ F. Xu, H. Xu, X. Chen, D. Wu, Y. Wu, H. Liu, C. Gu, R. Fu and D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 1-6
- ²⁷ R. Demir-Cakan, N. Baccile, M. Antonietti and M. M. Titirici, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 484-490.
- ²⁸ R. Demir-Cakan, P. Makowski, M. Antonietti, F. Goettmann, M. M. Titirici, *Catalysis Today*, 2010, **150**, 115-118.
- ²⁹ Y. S. Hu, R. Demir-Cakan, M. M. Titirici, J. O. Müller, R. Schlögl, M. Antonietti and J. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 1645-1649.
- ³⁰ V. Etacheri, C. Wang, M. J. O'Connell, C. K. Chan and V. G. Pol, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 9861-9868

Revendicări

1. Procedeu de obținere al componitelor de biocarbon-radicali liberi persistenți, printr-o sinteză dintr-o singură etapă, în care formarea biocarbonului are loc simultan cu funcționalizarea acestuia;
2. Sinteza componitelor de biocarbon-radicali liberi persistenți este una hidrotermală ce are loc în mediu apos, la temperaturi între 120-250°C, timp egal sau mai mare de o oră, în prezența unor surse de carbon, biomasă sau carbohidrați de tip monozaharidă, dizaharidă, și polizaharidă și radicali liberi persistenți.
3. Materialul compozit - biocarbon-radicali liberi persistenți - obținut în urma procedeului hidrotermal este supus unei uscări optionale ce poate fi efectuată în diverse condiții, în aer sau în vid, sau în condiții supercritice;
4. Morfologiile tridimensionale ale componitelor biocarbon-radicali liberi persistenți au dimensiuni de la 50 Å la câțiva microni;
5. Compozitele biocarbon-radicali liberi persistenți prezintă proprietăți catalitice, electrocatalitice și de stocare și conversie a energiei.