



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2022** BOPI nr. **2/2022**

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

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

(72) Inventatori:
• **SOCOTEANU GRETA MIHAELA,
ALEEA PLATANULUI NR.2, BL.A 29, SC.1,
AP.1, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **IONIȚĂ 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;**
• **MUȘUC 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**DR. AMIT DAS, PROF. DR. SHANNON
S. STAHL, "NONCOVALENT
IMMOBILIZATION OF MOLECULAR
ELECTROCATALYSTS FOR CHEMICAL
SYNTHESIS: EFFICIENT
ELECTROCHEMICAL ALCOHOL
OXIDATION WITH A PYRENE - TEMPO
CONJUGATE", ANGEWANDTE CHEMIE
INTERNATIONAL EDITION, ISSUE 30,
VOL. 56, PP. 8892-8897, 2017; A. J.
SHAKIR, D. C. CULITA, J.
CALDERON-MORENO, A. MUSUC,
O.CARP, G. IONITA AND P. IONITA,
"COVALENTLY GRAFTED TEMPO ON
GRAPHENE OXIDE: A COMPOSITE
MATERIAL FOR SELECTIVE OF
ALCOHOLS", CARBON, VOL. 105,
PP. 607-614, 2016; G. PATRINOIU, J. M.
CALDERON-MORENO, R. BIRJEGA, D. C.
CULITA, S. SOMACESCU, A. M. MUSUC, T.
SPATARU AND O CARP, "SUSTAINABLE
ONE-POT INTEGRATION OF ZnO
NANOPARTICLES INTO CARBON
SPHERES; MANIPULATION OF THE
MORPHOLOGICAL, OPTICAL AND
ELECTROCHEMICAL PROPERTIES",
PHYS. CHEM. CHEM. PHYSICS, VOL. 18,
PP. 30794-30807, 2016**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE PRIN SINTEZĂ HIDROTERMALĂ
A UNOR COMPOZITE MULTIFUNCȚIONALE DE TIP
BIOCARBON - RADICALI LIBERI PERSISTENȚI**



1 Invenția se referă la materiale multifuncționale compozite care sunt constituite din
biocarbon și radicali liberi persistenti. Metoda de sinteză este una prietenoasă față de mediu,
3 ce utilizează ca materii prime biomasă sau carbohidrați de tip monozaharidă, dizaharidă și
polizaharidă și radicali liberi persistenti de tip nitroxid, hidrazil, trifenilmetil, verdazil, formarea
5 biocarbonului având loc simultan cu funcționalizarea acestuia cu radicalii liberi persistenti.

Este cunoscută din articolul "**Noncovalent Immobilization of Molecular
7 Electrocatalysts for Chemical Synthesis: Efficient Electrochemical Alcohol Oxidation
with a Pyrene - TEMPO Conjugate**"- Dr.Amit Das, prof. dr. Shannon S. Stahl,
9 **Angewandte Volume 56, Issue 30, 2017, Pages 8892-8897** sinteza unui derivat TEMPO
legat de piren (TEMPO = 2,2,6,6-tetra-metilpiperidinil-N-oxil) care suferă o imobilizare non-
11 covalentă ușoară *in situ* pe un electrod de carbon, studiile de voltametrie ciclica și electroliza
controlată demonstrează că activitatea catalizatorului imobilizat este mult mai mare față de,
13 4-acetamido-TEMPO, un catalizator omogen similar din punct de vedere electronic.

De asemenea, este cunoscut din articolul "**Covalently grafted TEMPO on graphene
15 oxide: A composite material for selective oxidations of alcohols**", A. J. Shakir, D. C.
Culita, J. Calderon-Moreno, A. Musuc, O. Carp, G. Ionita and P. Ionita, **Carbon, 2016,
17 vol. 105, pag. 607-614** un radical liber nitroxid stabil 4-Amino-TEMPO, legat covalent pe
oxizi de grafen printr-o legătură amidică și noile materiale solide compozite astfel obținute
19 au fost caracterizate folosind microscopie electronică de scanare, analiză termică și
elementară, infraroșu, Raman și spectroscopie de rezonanță a spinului de electroni.

Este cunoscut din articolul "**Sustainable one-pot integration of ZnO nanoparticles
21 into carbon spheres: manipulation of the morphological, optical and electrochemical
properties**" -G. Patrinoiu, J. M. Calderon-Moreno, R. Birjega, D. C. Culita, S.
23 **Somacescu, A. M. Musuc, T. Spataru and O.Carp, Phys. Chem. Chem. Physics, 2016,
18, pag. 30794-30807** faptul că sferele compozite ZnO-carbon au fost sintetizate prin car-
bonizare hidrotermală a amidonului în prezența unei sări solubile de zinc (acetat), urmată de
27 procesare termică sub o atmosferă de argon.

Radicalii liberi persistenti sunt implicați fie ca intermediari, fie ca specii reactive în
29 multe procese fizice, chimice sau biologice, prezentând numeroase aplicații în biochimie, [G.
E. Fanucci and D. S. Cafiso, **Curr. Opin. Struct. Biol, 2006, 16, 644-653**; N. Roques, V.
31 **Mugnaini and J. Veciana, Top. Curr. Chem., 2010, 207-221**] cataliză (sinteza organică,
inclusiv oxidarea alcoolilor, sulfurilor și compușilor organometalici), [L. Tebben and A.
33 **Studer, Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 50, 5034-5068**; T. Vogler and A. Studer, **Synthesis,
2008,13, 1979-1993**] și magnetism molecular [D. Gatteschi, **Adv. Mater., 1994, 6, 635-645**;
35 **C. Train, L. Norel and M. Baumgarten, Coord. Chem. Rev., 2009, 253, 2342-2351**].

Aplicațiile industriale ale radicalilor liberi, în special cele catalitice, implică imobilizarea
37 acestora pe diverse suporturi (SiO₂, [R. Ciriminna, J. Blum, D. Avnir and M.
Pagliaro, **Chem. Commun. 2000, 1441-1442**], grafene [A. Schutz, R. N. Grass, W. J. Stark
39 and O. Reiser, **Chem. Eur. J., 2008,14, 8262-8266**]; polimeri [J. Luo, C. Pardin, W. D.
Lubell and X. X. Zhu, **Chem. Commun., 2007, 2136-2138**; Ferreira, E. Phillips, D.
41 **Rippon, S. C. Tsang and W. Hayes, J. Org. Chem., 2004, 69, 6851-6859**] etc. în primul
rând pentru o eficientă separare de produsul/produșii de reacție.

Carbonul este considerat unul dintre cele mai versatile materiale datorită numeroaselor
43 sale stări alotropice, flexibilității compoziționale și varietății microstructurale, caracte-
45 rizate de o suprafață specifică, dimensiune a porilor și aranjament structural ce pot fi modi-
ficate prin diverse procedee fizice și/sau chimice. Proprietățile lor diverse asociate cu stabili-
47 tatea lor chimică extinsă (de la medii puternic acide la cele bazice), [H. Tang, J. H. Chen,

RO 133405 B1

Z. P. Huang, D. Z. Wang, Z. F. Ren, L. H. Nie, Y. F. Kuang and S. Z. Yao, Carbon, 2004, 42, 191-197. 10 C. Liane, Z. Li and S. Dai, Angew. Chem., Int. Ed., 2008, 47, 3696-3717]	1
califică aceste materialele carbonice pentru numeroase și diverse aplicații printre care cataliză, [L. M. Pastrana-Martinez, 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]	3
adsorbție, [J. Bahadur, Y. B. Melnichenko, L. He, C. I. Contescu, N. C. Gallego and J. R. Carmichael, Carbon, 2015, 95, 535-544] biomedicină [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]și utilizări energetice [V. Etacheri, G. A. Seiseribaeva, J. Caruthers, G. Daniel, J.- M. Nedelec, V. G. Kessler and V. G. Pol, Adv. Energy Mater., 2014, 5, 1401289; Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P. F. Fulvio, R. T. Mayes and S. Dai, Adv. Mater., 2011, 23, 4828-4850].	5
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) [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; A. Eftekhari, P. Jafarkhani and F. Moztafzadeh, Carbon, 2006,44, 1343-1345; L. Gherghel, C. Kubel, G. Lieser, H. J. Rader and K. Mullen, J. Am. Chem. Soc, 2002, 124, 13130-13138; Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts and R. S. Ruoff, Adv. Mater. 2010,22,3906-3924] dar și procedee laborioase de funcționalizare post-sinteză.	7
Materialele carbonatoase, obținute din biomasă și derivați ai acesteia printr-un proces de carbonizare hidrotermală, reprezintă o alternativă prietenoasă față de mediul de sinteză a unor materiale carbonice sau pe bază de carbon avansate, cu aplicații deja identificate în purificarea apei, cataliză eterogenă, conversia și stocarea energiei .	9
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor compozite multifuncționale de tip biocarbon-radicali liberi persistenti, fără folosirea unor materii prime, aditivi și solvenți scumpi, a unei aparaturi complexe, cât și a unor tratamente termice îndelungate la temperaturi ridicate.	11
Procedeele de obținere conform invenției 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 persistenti și prezintă proprietăți catalitice, electrocatalitice, de stocare și conversie a energiei.	13
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.	15
Procedeele de obținere al unor compozite multifuncționale conform invenției folosește biomasa sau carbohidrații de tip monozaharidă, dizaharidă, oligozaharidă și polizaharidă ca sursă de carbon și diverși radicali liberi persistenti, sinteza efectuându-se într-o singură etapă în mediu apos la temperaturi de la 120°C la 250°C, urmată opțional de o uscare ce poate fi efectuată în diverse condiții, în aer sau în vid, sau în condiții supercritice.	17
Materialele tip compozit prezintă un conținut de radical liber persistent mai mare de 1%, dimensiunea acestora fiind de la 50 Å la câțiva microni.	19
Procedeele 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;	21

RO 133405 B1

- 1 - folosirea unui proces hidrotermal de conversie a amestecului de materii prime la
compozitul biocarbon-radical liber persistent;
- 3 - folosirea ca mediu de reacție a apei;
- folosirea unor temperaturi de sinteză de la 120°C la 250°C, timp egal sau mai mare
- 5 de o oră;
- folosirea opțională a unei uscări a compozitelor biocarbon-radical liber persistent
7 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 stabili-
9 zare, materii prime bioregenerabile, biodegradabile și ieftine;
- folosirea carbohidraților de tip monozaharidă, dizaharidă, oligozaharidă și
11 polizaharidă;
- folosirea glucozei, fructozei, manozei etc. ca monozaharidă;
- 13 - folosirea zaharozei, lactozei, maltozei etc. ca dizaharidă;
- folosirea amidonului, celulozei și derivaților acesteia, dextranului, alginatului,
15 carageneanului, chitosanului etc. ca polizaharidă;
- folosirea unor radicali liberi persistenti de tipul nitroxid, trifenilmetil, verdazil sau
17 hidrazil ca sursă de radicali liberi;
- procedeul este simplu, rapid, ieftin, reproductibil, prietenos față de mediu și scalabil,
19 fiind aplicabil la scară industrială.

În continuare se prezintă exemple de realizare a invenției:

- 21 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
23 într-un recipient de teflon și se introduce în etuva preîncălzită la 150°C, menținându-se
această temperatură timp de 24 h. Produsul obținut este spălat prin centrifugare cu apă și
25 etanol, apoi uscat la 60°C, 5 h, obținându-se compozitul TEMPO-biocarbon hidrotermal.
- 27 2. 1,835 g fructoză 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
29 temperatură timp de 24 h. Produsul obținut este spălat prin centrifugare cu apă și etanol,
apoi uscat la 60°C, 5 h, obținându-se compozitul TEMPO-biocarbon hidrotermal.

RO 133405 B1

Revendicări

- | | |
|---|------------------|
| | 1 |
| 1. Procedeu de obținere prin sinteză hidrotermală a unor compozite multifuncționale de tip biocarbon-radicali liberi persistenti, caracterizat prin aceea că , are loc într-o singură etapă cu folosirea de biomasă sau carbohidrați de tip mono-, di- sau polizaharide ca sursă de carbon și o sursă de radicali liberi persistenti, în mediu apos, la temperaturi de 120...250°C, un timp de 1 h până la 24 h, opțional, compozitul obținut poate fi uscat în aer sau în vid, la 60°C timp de 5 h, formarea biocarbonului având loc simultan cu funcționalizarea acestuia. | 3
5
7
9 |
| 2. Compozit multifuncțional de tip biocarbon-radicali liberi persistenti obținut conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că , prezintă un conținut de radical liber persistent de minimum 1% și prezintă proprietăți catalitice, electrocatalitice și de stocare și conversie a energiei. | 11
13 |



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 80/2022