



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00436**

(22) Data de depozit: **22/07/2022**

(41) Data publicării cererii:  
**30/01/2024** BOPI nr. 1/2024

(71) Solicitant:  
• **INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "ILIE MURGULESCU" AL ACADEMIEI ROMÂNE,**  
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;  
• **IANCULESCU ADELINA-CARMEN,**  
STR.ODOBEȘTI NR.5, BL.Z1, SC.1, ET.3,  
AP.14, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;  
• **MUȘUC ADINA MAGDALENA,**  
STR. PODUL GIURGIULUI NR. 7, BL. 13,  
SC. 1, ET. 10, AP. 42, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO;

• **FLOREA MIHAELA,**  
CALEA 13 SEPTEMBRIE, NR. 226, BL.V54,  
SC.1, ET.2, AP.2, SECTOR 5, BUCUREȘTI,  
B, RO;  
• **NEAȚU FLORENTINA,**  
STR. ALEXANDRU VLAHUȚĂ NR.6,  
BL.M46, SC.2, ET.8, AP.70, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• **CUCOȘ ANDREI,**  
ALEEA BARAJUL DUNĂRII NR.4 B, BL.21  
B, SC.1, AP.1, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• **AVRAMESCU SORIN MARIUS,**  
STR. NICOLAE FILIMON NR. 30, BL. 17,  
AP. 17, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• **IONIȚĂ PETRE,** STR. NOVACI, NR.12,  
BL.P 61, SC.1, ET.2, AP.8, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **METODĂ DE OBȚINERE A UNOR BIOMATERIALE  
AVANSATE DE TIP BIOCARBON FUNCȚIONALIZAT  
CU GRUPĂRI ETILENGLICOL PENTRU PURIFICAREA  
APELOR REZIDUALE ȘI RECUPERAREA UNOR IONI  
METALICI**

(57) Rezumat:

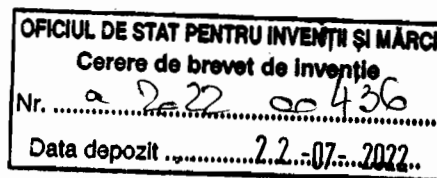
Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor biomateriale funcționalizate cu aplicații în remedierea apelor reziduale poluate cu metale sau poluanți organici. Procedeu, conform invenției, constă în sinteza de tip hidrotermal în mediul de reacție folosind materii prime zaharide de tip biomasă și amino-etilenglicol liniar sau ciclic și apa ca solvent, la temperaturi de

120...180°C, timp de 24 h, rezultând un biomaterial de tip biocarbon funcționalizat sub formă de sfere de dimensiuni micrometrice, insolubil în solvenți organici sau apă, cu proprietăți de complexare selectivă a ionilor metalici din ape reziduale.

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 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).





## **Metodă de obținere a unor biomateriale avansate de tip biocarbon funcționalizat cu grupări etilenglicol pentru purificarea apelor reziduale și recuperarea unor ioni metalici**

Această invenție prezintă detaliile de obținere a unor materiale avansate folosind un procedeu simplu, rapid și ieftin, pornind de la biomasă și derivați ai etilenglicolilor. Procedeu respectă criteriile și recomandările privind folosirea unor sinteze verzi, implicând biomasa (disponibilă în cantități uriașe) și tehnici care nu afectează mediul.

Obținerea unor materiale funcționalizate cu aplicații industriale în scopul purificării sau remedierii apelor poluate cu metale sau diverși compuși organici reprezintă un obiectiv de interes major în dezvoltarea unor noi procedee/tehnologii simple, fără impact negativ asupra mediului, utilizând ca materii prime produse disponibile în cantități foarte mari, precum biomasa sau (poli)etilenglicolii.

Biomasa reprezintă sursa ideală pentru obținerea unor noi biomateriale, fiind uniform răspândită pe glob și având capacitatea de a fi ușor transformată în compuși de interes.<sup>1</sup> Materialele carbonatoase care se pot obține din aceasta sunt cunoscute în literatură sub numele de *biochar*<sup>2,3,4</sup> și sunt în principal obținute printr-un proces termic uscat (piroliză) sau umed (hidrotermal).

Prin procedeul hidrotermal se obțin microsfele de carbon pe a căror suprafață externă există grupări hidroxil, cetonă sau carboxil. Aceste grupări sunt cunoscute ca având capacitatea de a fixa anumite metale. În plus, polietilenglicolii, dar mai ales eterii coroană (care de fapt reprezintă tot derivați de etilenglicol) sunt compuși macromoleculari liniari sau ciclici care au capacitatea de a complexa mult mai selectiv anumiți ioni metalici.<sup>5</sup> În cazul eterilor coroană, această capacitate specifică este dată de potrivirea dimensională între cavitatea eterului coroană și a metalului complexat- subiect foarte bine-cunoscut în chimia supramoleculară.

1. Cercetări anterioare au demonstrat că eterii coroană pot fi fixați prin diferite metode pe oxidul de grafenă,<sup>6</sup> amidon<sup>7</sup> sau lignina,<sup>8</sup> materiale cu multiple aplicații tehnice (într-un mod asemănător, un radical liber stabil de tip nitroxid a fost atașat de o matrice carbonatoasă tip

biochar<sup>9</sup>). Astfel, s-a dovedit că oxidul de grafenă funcționalizat cu eteri coroană prezintă proprietăți îmbunătățite în captarea ionilor de sodiu și cupru. Cu toate acestea, în cazul oxidului de grafenă, producția în cantitate mare a acestui material compozit necesită multiple etape de reacție, utilizează ca reactivi compuși toxici și corozivi, adică necesită timpi mai mari de lucru, cheltuieli suplimentare majore, aparând astfel și probleme de mediu. În aceste condiții, procedeul descris de prezenta invenție este deosebit de facil, decurgând într-o singură etapă în care funcționalizarea biocarbonului are loc în mediul de reacție simultan cu obținerea acestuia, nu folosește compuși toxici sau corozivi, este rapid și simplu, scalabil la cantități mari și, mai ales, este ieftin.

*Soluția propusă rezolvă într-o manieră simplă și elegantă mai multe probleme, cum ar fi:*

- materiile prime scumpe sau rare (se folosește biomasa și (poli)etilenglicoli disponibili, produse industriale ieftine);
- utilizarea unor compuși toxici (biomasa și (poli)etilenglicolii nu sunt toxici);
- utilizarea solvenților organici (se folosește apa ca solvent);
- tratamente chimice complicate (o singură etapă de sinteză);
- tehnologii poluante (nu se folosesc compuși corozivi/poluanți), sau care produc reziduuri (nu se formează compuși secundari);
- reproductibilitate perfectă și scalabilitate (același rezultat se obține lucrând pe cantități diferite).

**Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:**

- ✓ sursa de carbon este biomasa (zahăr, amidon, celuloză, etc.);
- ✓ sursa grupărilor etilenglicolice este un compus macromolecular liniar sau ciclic de tip (poli)etilenglicol (di-, tri-, tetra-, etc.) sau eter coroană;
- ✓ procedeul hidrotermal implică folosirea apei ca solvent;
- ✓ o singură etapă de sinteză;
- ✓ temperaturi moderate de lucru (120-180 °C);
- ✓ separarea biomaterialului de tip biochar funcționalizat cu grupări de tip etilenglicol se poate face prin simpla decantare și spălare cu apă (și eventual cu alcool);
- ✓ nu este necesară o condiționare ulterioară a materialului;

- ✓ proprietățile biomaterialului funcționalizat pot fi modificate prin simpla schimbare a unor condiții de lucru (natura materiilor prime, raportul dintre reactanți, temperatura, timpul de reacție);
- ✓ reproductibilitate perfectă.

În continuare se prezintă două exemple de realizare a invenției:

### Exemplul I

1.752 g sucroză și 0.498 g 4'-aminobenzo-15-coroană-5-eter se omogenizează prin agitare în apă distilată, la temperatura camerei, timp de jumătate de oră. Amestecul obținut se transferă într-un recipient de teflon (component al unei bombe de digestie, utilizată în sinteza hidrotermală) care se introduce în etuva preîncălzită la 180°C, menținându-se la această temperatură timp de 24 ore. Produsul obținut este spălat prin centrifugare cu apă distilată și etanol, apoi uscat la 60°C timp de 5 ore, în final obținându-se compozitul de tip eter coroană-biocarbon hidrotermal.

### Exemplul II

1.589 g fructoză și 0.5 g 4'-aminobenzo-15-coroană-5-eter se omogenizează prin agitare în apă distilată, la temperatura camerei, timp de jumătate de oră. Amestecul obținut se transferă într-un recipient de teflon care se introduce în etuva preîncălzită la 180°C, menținându-se această temperatură timp de 24 ore. Produsul obținut este spălat prin centrifugare cu apă distilată și etanol, apoi uscat la 60°C timp de 5 ore, obținându-se compozitul eter coroană-biocarbon hidrotermal.

### Referințe bibliografice

---

<sup>1</sup> M.-M. Titirici, R. J. White, N. Brun, V. L. Budarin, D. S. Su, F. Monte, J. H. Clark, M. J. MacLachlan, Sustainable Carbon Materials, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 250-290. DOI:10.1039/c4cs00232f

<sup>2</sup> W.-J. Liu, H. Jiang, H.-Q. Yu, Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12251-12285. DOI:10.1021/acs.chemrev.5b00195

- 
- <sup>3</sup> X. Zhang, Y. Wang, J. Cai, K. Wilson, A. F. Lee, Bio/hydrochar Sorbents for Environmental Remediation, *Energy Environ. Mater.* **2020**, *3*, 453-468. DOI:10.1002/eem2.12074
- <sup>4</sup> X. Tan, Y. Liu, Y. Gu, Y Xu, G. Zeng, X. Hu, S. Liu, X. Wang, J. Li. Biochar-based Nanocomposites for the Decontamination of Wastewater: A review, *Biores. Technol.* **2016**, *212*, 318-333. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.04.093
- <sup>5</sup> G. W. Gokel, W. M. Leevy, M. E. Weber, Crown Ethers: Sensors for Ions and Molecular Scaffolds for Materials and Biological Models, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2723-2750. DOI:10.1021/cr020080k
- <sup>6</sup> S. Petrescu, S. Avramescu, A.M. Musuc, F. Neatu, M. Florea, P. Ionita. Crown-Ether Functionalized Graphene Oxide for Metal Ions Sequestration. *Mater. Res. Bull.* **2020**, *122*, 110643. DOI: 10.1016/j.materresbull.2019.110643
- <sup>7</sup> B. M. Ibrahim, N. A. Fakhre. Crown Ether Modification of Starch for Adsorption of Heavy Metals from Synthetic Wastewater, *Int. J. Bio. Macromol.* **2019**, *123*, 70-80. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2018.11.058
- <sup>8</sup> C. Jin, G. Liu, G. Wu, S. Huo, Z. Liu, Z. Kong. Facile Fabrication of Crown Ether Functionalized Lignin-based Biosorbent for the Selective Removal of Pb(II), *Ind. Crops Prod.* **2020**, *155*, 112829. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112829
- <sup>9</sup> G. Patrinoiu, J. M. Calderon Moreno, S. Somacescu, A. M. Musuc, T. Spataru, P. Ionita, O. Carp. Rational Functionalization Towards Green Materials: Novel Redox Active TEMPO Stable Free Radical-Hydrochar Composites, *ChemSusChem* **2021**, *14*, 2042-2049. DOI: 10.1002/cssc.202100100

### Revendicări

1. Procedeu de obținere a unui nou tip de biomaterial avansat de tip biocarbon funcționalizat cu grupări liniare sau ciclice de etilenglicol, caracterizat prin aceea că se obține într-o etapă unică de sinteză, în care funcționalizarea biocarbonului are loc în mediul de reacție simultan cu obținerea acestuia, respectând totodată criteriile chimiei verzi, fiind astfel sustenabil, re folosibil, nepoluant, ieftin și rapid de obținut, folosind biomasa ca materie primă (total prietenoasă cu mediul și sustenabilă);
2. Etapa de sinteză este de tip hidrotermal, caracterizată prin aceea că utilizează apa ca solvent, la temperaturi cuprinse între 120-180 °C, iar ca materii prime zaharide de tip biomasă (zahăr, glucoză, fructoză, amidon, celuloză) și un amino-etilenglicol liniar sau ciclic;
3. Biomaterialul astfel obținut are capacitatea de a reține diferiți ioni metalici alcalini sau tranziționali, putând fi folosit la purificarea apelor reziduale sau la recuperarea unor astfel de metale;
4. Biomaterialul este caracterizat prin aceea că se prezintă sub formă de sfere de dimensiuni micrometrice, insolubil în solvenți organici sau apă și poate fi astfel ușor separat, iar metalele absorbite pot fi recuperate, regenerând biomaterialul care poate fi în acest fel reutilizat;
5. Proprietățile specifice acestui nou tip de biomaterial funcționalizat cu etilenglicoli liniari sau ciclici îl recomandă pentru utilizarea în diferite procedee de purificare, nu numai în cazul metalelor, dar și a poluanților organici.