



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00709**

(22) Data de depozit: **08.10.2012**

(41) Data publicării cererii:
30.04.2014 BOPI nr. **4/2014**

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

(72) Inventatori:
• **COSERI SERGIU, STR. RĂZBOIENI NR. 2,**
BL. 452, SC. C, ET. III, AP. 4, IAȘI, IS, RO;

• **BILIUTA GABRIELA, STR. DR. SAVINI**
NR. 7, BL. R1, SC. C, PARTER, AP. 1, IAȘI,
IS, RO;
• **ARDELEANU RODINEL,**
BD. TUDOR VLADIMIRESCU 16, BL. P14,
SC.D, AP.9, IAȘI, IS, RO;
• **HARABAGIU VALERIA,**
SAT VALEA LUPULUI,
COMUNA VALEA LUPULUI, IS, RO

(54) **PROCEDEU DE OXIDARE A FIBRELOR CELULOZICE
UTILIZÂND OXIGENUL MOLECULAR**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a produsului 6-carboxil celuloză, cu aplicații biomedicale. Procedeu conform invenției constă din oxidarea unui amestec de fibre celulozice de tip vâscoză, într-un amestec de apă distilată și acetonitril într-un raport de 1:1, N-hidroxifitalimidă și hexanitrat de ceriu amoniacal, la temperatura camerei, timp de 96 h, după care fibrele

tratate sunt filtrate, spălate și uscate în vid timp de 48 h, din care se obține produsul 6-carboxil celuloză, cu grad de polimerizare de aproximativ 285, și puritate avansată.

Revendicări: 1



18

OFICIUL DE STAT PATENT
Cerere de brevet de invenție
Nr. <u>a 2012 00409</u>
Data depozit <u>08-10-2012</u>

PROCEDEU DE OXIDARE A FIBRELOR CELULOZE UTILIZAND OXIGENUL MOLECULAR

Invenția se referă la un nou procedeu de oxidare selectivă a fibrelor celulozice, de tip viscoza, prin utilizarea oxigenului molecular drept agent de oxidare, N-hidroxifitalimida (NHPI) ca și reactant, iar în calitate de cocatalizator, sunt utilizate saruri metalice cum ar fi hexanitrat de ceriu amoniacal, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (CAN) și clorura de cupru, CuCl_2 .

Modificarea la suprafața a fibrelor în general și a celor de natură celulozică, în special, prin utilizarea unor metode chimice sau fizice este un procedeu esențial pentru creșterea gradului de adsorbție a coloranților și a ionilor metalelor grele, și a încărcării cu sarcini la suprafața fibrelor, ca o consecință a introducerii grupurilor carboxilice în catena celulozei.

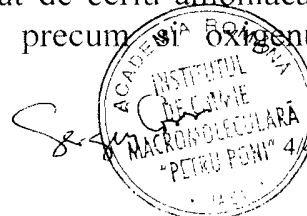
Procedeu de obținere a produsului numit 6-carboxil celuloză, constă în introducerea selectivă a grupurilor carboxilice în catena celulozei prin oxidarea carbonului din poziția 6 a ciclului piranozic, în vederea creșterii gradului de adsorbție a coloranților și a ionilor metalelor grele, și încărcării cu sarcini la suprafața fibrelor necesare aplicațiilor de decontaminare a apelor reziduale/industriale, dar și a diferitelor procese din sfera medicală.

Sunt cunoscute în literatura procedee pentru introducerea selectivă a grupurilor carboxilice prin oxidarea carbonului din poziția 6 a ciclului piranozic din catena celulozei, printre primele se numără cele care folosesc oxizii de azot (NO_2 sau N_2O_4) [1], azotitul de sodiu sau azotatul de sodiu, reacție care se desfășoară în soluție de 85% H_3PO_4 [2], sau oxidarea în lichide ionice [3].

Una dintre cele mai utilizate metode de oxidare selectivă a celulozei, utilizează drept mediator de oxidare 2,2,6,6-tetrametil piperidina N-oxil, un radical stabil, cunoscut și sub numele de TEMPO. În acest procedeu, pe lângă TEMPO, oxidarea mai necesită și prezenta hipocloritului de sodiu, drept agent de oxidare propriu-zis, dar și bromura de sodiu, utilizată drept cocatalizator [4-6].

Dezavantajul metodelor de oxidare amintite mai sus constă în aceea că, se utilizează condiții de reacție dure (presiune înaltă, temperatură, agenți de reacție corozivi, reactivi scumpi), produsul principal de reacție este contaminat de prezenta unor produse secundare care conțin azot (în cazul oxidării cu oxizii de azot), materialul de plecare (celuloza) suferă severe procese de depolimerizare, obținându-se astfel compusi cu un grad de polimerizare redus.

Problema tehnică pe care le rezolvă invenția, este aceea că folosește ca reactanți compusi mult mai ieftini, cum ar fi N-hidroxifitalimida, (NHPI) saruri metalice, în calitate de cocatalizator, cum ar fi hexanitrat de ceriu amoniacal, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (CAN) și clorura de cupru, CuCl_2 , precum și oxigenul



molecular ca agent propriu-zis de oxidare. De asemenea, produsul de reactie, celuloza oxidata, este obtinut cu mentinerea aproape neschimbata a valorii gradului de polimerizare.

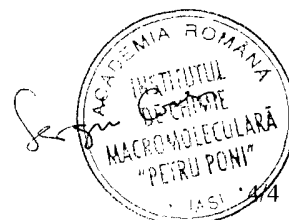
Procedeul de obtinere a produsului numit 6-carboxil celuloza, conform inventiei, inlatura dezavantajele mentionate mai sus, prin aceea ca se supune reactiei de oxidare un amestec heterogen format din fibre celulozice de tip vascoza, imersate intr-un amestec 1:1 (vol) de apa bidistilata si acetonitril, N-hidroxiftalimida si un cocatalizator, care poate fi o sare a unui metal tranzitional, fie hexanitrat de ceriu amoniacal, fie clorura de cupru (II). Reactia are loc la temperatura camerei, sub agitare viguroasa. Fibrele celulozice oxidate sunt apoi separate din amestec prin filtrare, spalate cu etanol, acetona si apa bidistilate si uscate la vid. Continutul de grupari carboxilice se determina prin titrare potentiometrica, iar masa moleculara a fibrelor se determina vascozimetric.

Prin aplicarea procedeului conform inventiei, se obtine un produs cu posibile aplicatii biomedicale, 6-carboxil celuloza, in conditii tehnice ieftine, nepoluante, cu puritate avansata si cu masa moleculara ridicata (grad de depolimerizare aproape inexistent).

Se prezinta in continuare doua exemple de realizare a procedeului conform inventiei:

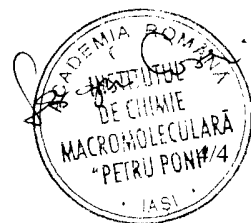
Exemplul 1:

10 grame de fibre celulozice de tip vascoza (avand densitatea liniara de 1,88 dtex, lungimea fibrei de 40 mm, diametru fibrei de 14,3 micrometri, densitatea: $1,50 \text{ g/cm}^3$, gradul de polimerizare: 308, masa moleculara: 49957, indicele de cristalinitate: 0,25) sunt introduse intr-un balon de sticla cu trei gaturi, cu o capacitate de 3 litri, care contine un amestec de 1,2 litri de apa bidistilata si acetonitril (50:50 vol). Vasul de reactie este prevazut cu un circuit de alimentare cu oxigen gazos de la o butelie de oxigen. N-hidroxiftalimida (NHPI) (0,33 grame) se adauga in vasul de reactie, urmat apoi de adaugarea a 1,096 grame de cocatalizator: hexanitrat de ceriu amoniacal, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (CAN). Dupa adaugarea CAN, se deschide circuitul de barbotare a oxigenului. Intreg amestecul este tinut la temperatura camerei, sub agitare viguroasa, timp de 96 de ore. Instalatia este prevazuta de asemenea cu un traseu de evacuare a suprapresiunii care se poate crea prin barbotarea oxigenului. Dupa 96 de ore, reactia este stopata, fibrele fiind filtrate, spalate cu alcool etilic acetona si apa bidistilata, apoi uscate la vid pentru 48 de ore. Continutul de grupari carboxilice introduse a fost determinat prin titrare potentiometrica, fiind egal cu 60 mmol/kg. Analiza de masa moleculara determinata vascozimetric a fost gasita ca fiind egala cu 45.881, ceea ce corespunde unei valori a gradului de polimerizare de aproximativ 285, comparativ cu valoarea masei moleculare a materialului de plecare de 49.957 (grad de polimerizare = 308).



Exemplul 2:

2 grame de fibre celulozice de tip vascoza (avand densitatea liniara de 1,88 dtex, lungimea fibrei de 40 mm, diametru fibrei de 14,3 micrometri, densitatea: 1,50 g/cm³, gradul de polimerizare: 308, masa moleculara: 49957, indicele de cristalinitate: 0,25) sunt introduse intr-un balon de sticla cu trei gaturi, cu o capacitate de 1 litru, care contine un amestec de 200 mililitri de apa bidistilata si acetonitril (50:50 vol). Vasul de reactie este prevazut cu un circuit de alimentare cu oxigen gazos de la o butelie de oxigen. N-hidroxiftalimida (NHPI) (0,067 grame) se adauga in vasul de reactie, urmat apoi de adaugarea a 0,054 grame de cocatalizator: clorura de cupru, CuCl₂. Dupa adaugarea CuCl₂, se deschide circuitul de barbotare a oxigenului. Intreg amestecul este tinut la temperatura camerei, sub agitare viguroasa, timp de 72 de ore. Instalatia este prevazuta de asemenea cu un traseu de evacuare a suprapresiunii care se poate crea prin barbotarea oxigenului. Dupa 72 de ore, reactia este stopata, fibrele fiind filtrate, spalate cu alcool etilic, acetona si apa bidistilata, apoi uscate la vid pentru 48 ore. Continutul de grupari carboxilice introduse a fost determinat prin titrare potentiometrica, fiind egal cu 75 mmol/kg. Analiza de masa moleculara determinata vascozimetric a fost gasita ca fiind egala cu 45.881, ceea ce corespunde unei valori a gradului de polimerizare de aproximativ 285, comparativ cu valoarea masei moleculare a materialului de plecare de 49.957 (grad de polimerizare = 308).



REVENDICARE : Procedeu de obtinere a 6-carboxil celuloza, **caracterizat prin aceea ca** se supune reactiei de oxidare un amestec heterogen format din fibre celulozice de tip vascoza, imersate intr-un amestec 1:1 (vol) de apa bidistilata si acetonitril, N-hidroxiftalimida si un cocatalizator, care poate fi o sare a unui metal tranzitional, fie hexanitrat de ceriu amoniacal, fie clorura de cupru (II). Reactia incepe cand se deschide traseul de alimentare al vasului de reactie cu oxigen molecular, fiind mentinuta barbotarea pentru un interval de timp prestabilit de la 72 de ore, pana la 96 de ore. Reactia are loc la temperatura camerei, sub agitare viguroasa. Fibrele celulozice oxidate sunt apoi separate din amestec prin filtrare, spalate cu etanol, acetona si apa bidistilate si uscate la vid pentru 48 de ore.

