



MD 4746 B1 2021.02.28

## REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4746** (13) **B1**  
(51) Int.Cl: *C08B 37/06* (2006.01)  
*C07B 33/00* (2006.01)  
*C07B 41/08* (2006.01)  
*B01J 20/24* (2006.01)  
*B01J 20/30* (2006.01)  
*A61K 31/732* (2006.01)

### (12) BREVET DE INVENȚIE

<b>In termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului</b>	
(21) Nr. depozit: a 2020 0031 (22) Data depozit: 2020.04.08	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2021.02.28, BOPI nr. 2/2021
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE CHIMIE, MINISTERUL EDUCAȚIEI, CULTURII ȘI CERCETĂRII, MD	
(72) Inventatori: LUPAȘCU Tudor, MD; MITINA Tatiana, MD; GOREACIOC Tatiana, MD; CULIGHIN Elena, MD; CIBOTARU Silvia, MD; POVAR Igor, MD; DEMCHENKO Pavlo, UA; KOZLOV Kostiantyn, UA; VOITKO Oleksandr, UA	
(73) Titular: INSTITUTUL DE CHIMIE, MINISTERUL EDUCAȚIEI, CULTURII ȘI CERCETĂRII, MD	

#### (54) Procedeu de oxidare a pectinei

##### (57) Rezumat:

1  
Invenția se referă la un procedeu de oxidare a pectinei pentru mărirea capacității de schimb ionic a pectinelor, care pot fi utilizate în medicină în calitate de enterosorbenți pentru îndepărtarea ionilor metalelor grele și radioactive.

Procedeul de oxidare a pectinei constă în omogenizarea pectinei în peroxid de

2  
hidrogen de 35% și barbotarea unui amestec de ozon și oxigen cu concentrația ozonului de 5%, în raport de 20 g de pectină la 200 ml de peroxid de hidrogen, cu un debit de barbotare a amestecului de 10 l/min timp de 60 de min.

Revendicări: 1

Figuri: 1

MD 4746 B1 2021.02.28

**(54) Process for oxidation of pectin****(57) Abstract:**

1  
The invention relates to a process for oxidation of pectin to increase the ion-exchange capacity of pectins, which can be used in medicine as enterosorbents for removing heavy and radioactive metal ions.

The process for oxidation of pectin consists in the homogenization of pectin in 35% hydrogen peroxide and bubbling of a

2  
mixture of ozone and oxygen with an ozone concentration of 5%, in a ratio of 20 g of pectin per 200 mL of hydrogen peroxide, with a mixture bubbling rate of 10 L/min for 60 min.

Claims: 1

Fig.: 1

**(54) Способ окисления пектина****(57) Реферат:**

1  
Изобретение относится к способу окисления пектина для повышения ионообменной емкости пектинов, которые могут быть использованы в медицине в качестве энтеросорбентов для удаления ионов тяжелых и радиоактивных металлов.

Способ окисления пектина состоит в гомогенизации пектина в 35%-ной перекиси

2  
водорода и барботировании смеси озона и кислорода с концентрацией озона 5%, в соотношении 20 г пектина на 200 мл перекиси водорода, со скоростью барботирования смеси 10 л/мин в течение 60 мин.

П. формулы: 1

Фиг.: 1

**Descriere:**

Invenția se referă la un procedeu de oxidare a pectinei pentru mărirea capacității de schimb ionic a pectinelor, care pot fi utilizate în medicină în calitate de enterosorbenți pentru îndepărtarea ionilor metalelor grele și radioactive.

Este cunoscut faptul că pectinele reprezintă polizaharide care se găsesc în țesuturile vegetale atât în plantele superioare (în cantități mai mari în fructe), cât și în unele alge. Din punct de vedere chimic pectina este acid poligalacturonic, în care o parte din grupările carboxilice sunt esterificate cu alcool metilic.

Efectul terapeutic al pectinei se datorează structurii sale chimice. Lanțul de polimeri cu acid poligalacturonic, prezența grupelor carboxilice active chimic și a hidroxililor alcoolici contribuie la formarea compușilor complecși insolubili în medii biologice cu ionii metalelor radioactive și cu ionii metalelor grele, care sunt apoi excretate din corpul uman (Хотимченко Ю.С., Ермак И.М., Бедняк А.Е. и др. Фармакология некрахмальных полисахаридов. Вестник ДВО РАН, 2005, № 1, p. 72–81).

Studiile comparative au arătat că valoarea sorbției plumbului, cadmiului, mercurului, stronțului, cesiului, ceriului și a altor metale bivalente și trivalente pe pectine cu un grad de metoxilare scăzută este de 3-10 ori mai mare decât în cazul utilizării cărbunelui activ sau a celulozei (Khotimchenko M., Khozhaenko E., Kolenchenko E., Khotimchenko Y. Influence of pectin substances on strontium removal in rats. Int. J. Pharm. Pharmac. Sci., 2012, vol. 4, p. 269–273; Khotimchenko M.Y., Kolenchenko E.A., Khotimchenko Y.S. Zinc-binding activity of different pectin compounds in aqueous solutions. J. Colloid Interface Sci., 2008, vol. 323, p. 216–222; Khotimchenko M.Y., Kolenchenko E.A., Khotimchenko Y.S. et al. Cerium binding activity of different pectin compounds in aqueous solutions. Colloid. Surf. B., 2010, vol. 77, p. 104–110).

Capacitatea de a forma compuși complecși cu ionii metalelor radioactive și a celor grele depinde de conținutul grupărilor carboxilice puternice în scheletul molecular al pectinei, adică de gradul de esterificare cu alcoolul metilic. Cu cât cantitatea de grupări puternic acide este mai mare în pectine, cu atât este mai mare și capacitatea de imobilizare a ionilor metalelor radioactive și a celor grele (Тарасенко Ю.А., Геращенко И.И., Картель Н.Т. Энтеросорбция как метод выведения из организма тяжелых металлов и радионуклидов. Поверхность, 2014, v. 6(21), p. 110–121).

Cea mai apropiată soluție de obiectul revendicat permite mărirea cantității de grupări funcționale carboxilice prin procedee de oxidare a pectinelor cu peroxid de hidrogen sau cu amestecul de gaze ozon-oxigen în soluție apoasă [1]. Dezavantajul acestei metode constă în faptul că ea nu permite obținerea unei pectine cu cantități sporite de grupări funcționale puternic acide.

Problema soluționată în invenție constă în sporirea cantitativă a grupărilor puternic acide pe o unitate de masă de pectină.

Problema se soluționează prin omogenizarea pectinei în peroxid de hidrogen de 35% și barbotarea unui amestec de ozon și oxigen cu concentrația ozonului de 5%, în raport de 20 g de pectină la 200 ml de peroxid de hidrogen, cu un debit de barbotare a amestecului de 10 l/min timp de 60 de min.

Rezultatul tehnic al invenției constă în aceea că concentrația grupărilor puternic acide în pectina oxidată cu ozon în peroxid de hidrogen se mărește de 3,3 ori față de pectina intactă și de 2,3 ori față de pectina oxidată cu peroxid de hidrogen concentrat.

Avantajul procedeuului elaborat constă în faptul că asigură sporirea procesului de imobilizare a metalelor grele pe pectina oxidată cu ozon în peroxid de hidrogen de circa 3,0 ori față de pectina intactă și de circa 2,1 ori față de pectina oxidată cu peroxid de hidrogen concentrat.

Invenția este ilustrată prin figura care prezintă Izotermele de adsorbție a ionilor de  $Pb^{2+}$  pe pectine comerciale obținute din fructe de măr.

Exemple de realizare a invenției

Exemplul 1. Oxidarea pectinei obținută din mere cu ozon în apă

Intr-un balonaș cu volumul de 350 ml au fost trecute 20 g de pectină comercială obținută din mere, la care s-au adăugat 200 ml de apă. Conținutul a fost omogenizat la un agitator magnetic timp de 4 ore. Balonașul cu pectina omogenizată a fost conectat la ozonatorul din laborator și trecut ozon timp de 60 minute. Concentrația ozonului în oxigen alcătuia 5 %. Debitul barbotării alcătuia 10 l/min. Conținutul balonașului a fost supus agitării permanente cu

ajutorul unui agitator magnetic. Conținutul din balonaș a fost trecut în 2 talere pentru cuptorul cu microunde și supus uscării la temperatura de 53°C timp de 12 ore. În rezultat s-au obținut 18,4 g de pectină oxidată, care reprezintă un randament de 92%. Pectina oxidată s-a măcinat la o râșniță de cafea până la o fracție fină și trecută într-un borcânaș cu dop etanș.

5 Exemplul 2. Oxidarea pectinei obținută din mere cu peroxid de hidrogen concentrat

Intr-un pahar cu volumul de 1000 ml au fost trecute 20 g de pectină comercială obținută din mere, la care s-au adăugat 150 ml de peroxid de hidrogen concentrat de 35%. Conținutul a fost omogenizat prin amestecare periodică timp de 60 de min la temperatura de 53°C într-o etuvă termică. După aceasta conținutul omogenizat a fost trecut într-un taler pentru cuptor cu microunde și supus uscării într-o etuvă termică timp de 12 ore la temperatura de 53°C până la masa constantă. În rezultat s-au obținut 18,0 g de pectină oxidată, ceea ce alcătuiește 90 %. Pectina oxidată a fost separată de pe talerul menționat și măcinată fin la o râșniță electrică și trecută într-un borcânaș cu dop etanș.

15 Exemplul 3. Oxidarea pectinei din mere cu ozon în peroxid de hidrogen concentrat

Intr-un balonaș cu volumul de 350 ml au fost trecute 20 g de pectină comercială din mere, la care s-au adăugat 200 ml de peroxid de hidrogen concentrat de 35%. Conținutul a fost omogenizat la un agitator magnetic timp de 4 ore. Balonașul cu pectina omogenizată a fost conectat la ozonatorul din laborator și trecut ozon timp de 60 minute. Concentrația ozonului în oxigen alcătuia 5%. Debitul barbotării alcătuia 10 l/min. Conținutul balonașului a fost supus agitării permanente cu ajutorul unui agitator magnetic. Conținutul din balonaș a fost trecut în 2 talere pentru cuptorul cu microunde și supus uscării la temperatura de 53°C timp de 12 ore. În rezultat s-au obținut 17,4 g de pectină oxidată, care reprezintă un randament de 87%. Pectina oxidată s-a măcinat la o râșniță de cafea, până la o fracție fină și trecută într-un borcânaș cu dop etanș.

25 Pectinele intacte și cele oxidate au fost supuse cercetărilor cu scopul de a stabili calitatea și cantitatea de grupări funcționale, utilizând metoda Boehm (Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. Carbon, 1994, vol. 32, nr. 5, p. 759-769). Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul de mai jos.

Tabel

30 Cantitatea și calitatea grupărilor funcționale în pectina intactă și oxidată

Mostra	Cantitatea de grupări funcționale, mg-echiv/g				Calitatea grupărilor funcționale, mg-echiv/g			
	Titrantul				Carboxilice		Fenolice	Bazice
	0,05 N NaHCO <sub>3</sub>	0,05 N Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,05 N NaOH	0,05 N HCl	Puternic acide	Slab acide		
Pectină intactă	0,30±0,05	1,85±0,09	3,41±0,03	0,17±0,01	0,30	1,55	1,56	0,17
Pectină oxidată cu ozon în apă	0,31±0,06	0,93±0,02	3,62±0,02	0	0,31	0,62	2,69	0
Pectină oxidată în H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,68±0,01	2,51±0,01	3,79±0,04	0	0,68	1,83	1,28	0
Pectină oxidată cu ozon în H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,99±0,01	1,49±0,01	3,64±0,05	0	0,99	0,50	2,15	0

Analiza rezultatelor obținute vizând identificarea calității și cantității grupărilor funcționale ale pectinelor comerciale intacte și oxidate obținute din măr, pune în evidență faptul că în procesul oxidării pectinei cu ozon în apă, cantitatea de grupări funcționale puternic acide crește nesemnificativ, de la 0,30 până la 0,31 mg-echiv/g. Concentrația grupărilor funcționale slab acide descrește de la 1,55 la 0,62 mg-echiv/g, iar cantitatea grupărilor funcționale fenolice crește de la 1,56 la 2,69 mg-echiv/g. În procesul de oxidare a pectinelor comerciale obținute din fructe de măr cu peroxid de hidrogen grupările funcționale totale acide se modifică tot nesemnificativ de la 3,41 cresc până la 3,79 mg-echiv/g. În schimb cantitatea grupărilor puternic acide în procesul de oxidare crește semnificativ, de la 0,30 până la 0,68 mg-

echiv/g pentru pectina oxidată cu peroxid de hidrogen și până la 0,99 mg-echiv/g pentru pectina oxidată cu ozon în soluție de peroxid de hidrogen. Transformările respective probabil vor influența și asupra proceselor de imobilizare a metalelor grele pe pectinele modificate.

Studiul proceselor de sorbție a ionilor de  $Pb^{2+}$  pe pectine intacte și oxidate

5        Procesele de sorbție a ionilor de  $Pb^{2+}$  pe pectine intacte și oxidate au fost studiate prin metoda descrisă mai jos.

În 15 balonașe cu volum de 150 ml au fost cântărite și trecute câte 100 mg de adsorbant. În fiecare balonaș au fost trecute câte 50 ml soluție de  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$  de diferite concentrații identificată inițial. Balonașele au fost fixate într-un agitator mecanic și agitat timp de 6 ore la o amplitudă medie. Timpul de agitate a soluțiilor de 6 ore a fost stabilit din rezultatele cercetărilor vizând cinetica proceselor de sorbție. După aceasta, faza solidă a fost separată de faza lichidă prin filtru cu bandă albastră. Concentrația de echilibru a soluției de plumb după procesul de adsorbție a fost determinată prin metoda spectroscopiei de adsorbție atomică la un spectrometru de tip AAS-1N. Valoarea sorbției ionilor de  $Pb^{2+}$  a fost stabilită din relația:  $a = (C_0 - C_e) \cdot V/m$ , în care  $C_0$  este concentrația inițială a soluției,  $C_e$ -concentrația de echilibru a soluției după finisarea procesului de adsorbție,  $V$  reprezintă volumul soluției, iar  $m$  reprezintă masa adsorbantului. Izotermele de adsorbție a ionilor de  $Pb^{2+}$  pe pectina comercială intactă obținută din fructe de măr și oxidată prin diferite procedee sunt prezentate în figură.

Analiza izotermelor de adsorbție a ionilor de plumb pe pectine obținute din fructe de mere intacte și oxidate prin diferite procedee scoate în evidență faptul că toate izotermele sunt de tipul 1 după clasificarea internațională cunoscute și ca izoterme de tip Langmuir. Valoarea maximă a adsorbției este după cum urmează: pe pectina intactă - 0,27 mg-echiv/g, pe pectina oxidată cu ozon în apă - 0,29 mg-echiv/g, pe pectina oxidată cu peroxid de hidrogen concentrat - 0,55 mg-echiv/g, pe pectina oxidată cu ozon în peroxid de hidrogen concentrat - 0,81 mg-echiv/g. Valorile adsorbției ionilor de plumb pe pectine au fost comparate cu valorile concentrațiilor grupărilor functionale care se conțin în pectinele intacte și oxidate. În rezultatul acestor comparații putem concluziona că aceste valori sunt practic egale pentru pectina intactă și pentru pectina oxidată cu ozon în apă. În cazul pectinei oxidate cu peroxid de hidrogen concentrat valoarea adsorbției alcătuiește 81 %, iar în cazul pectinei oxidate cu ozon în peroxid de hidrogen concentrat acest raport alcătuiește 82 %. În concluzie, se poate afirma că imobilizarea metalelor radioactive și cele grele din soluții biologice se realizează prin schimb ionic între ionul de hidrogen din grupa funcțională puternic acidă cu ionul metalului radioactiv și a celor grele.

Rezumând datele obținute, putem concluziona că oxidarea pectinelor este însoțită de distrugerea moleculelor lor, conducând la crearea de produse polimerice cu molecule mai mici și cu grupări funcționale acide suplimentare. Deci, utilizând procedeul de oxidare a pectinelor cu ozon în peroxid de hidrogen concentrat, putem spori capacitatea de schimb ionic a pectinelor.

#### **(56) Referințe bibliografice citate în descriere:**

1. Тимирбаева Г.Р., Зимин Ю.С., Мударисова Р.Х. Окисление и деструкция цитрусового пектина. Вестник Башкирского университета, 2008, v. 13, nr. 4, p. 899-902

#### **(57) Revendicări:**

Procedeu de oxidare a pectinei, care constă în omogenizarea pectinei în peroxid de hidrogen de 35% și barbotarea unui amestec de ozon și oxigen cu concentrația ozonului de 5%, în raport de 20 g de pectină la 200 ml de peroxid de hidrogen, cu un debit de barbotare a amestecului de 10 l/min timp de 60 de min.

