



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00860

(22) Data de depozit: 01/11/2018

(41) Data publicării cererii:
29/05/2020 BOPI nr. 5/2020

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• CHIULAN IOANA,
ALEEA POIANA CERNEI NR. 2, BL. E5,
ET. 7, AP. 37, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;
• PANAITESCU DENIS MIHAELA,
PIAȚA KOGĂLNICEANU NR. 8, SC. B,
ET. 6, AP. 35, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;
• FRONE ADRIANA NICOLETA,
STR.UIOARA NR.4, BL.50, SC.3, AP.60,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

(54) PROCEDEU DE OBTINERE A MICRO(NANO)CRISTALELOR
DE CELULOZĂ ESTERIFICATĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a nano-cristalelor de celuloză utilizate în compozite pentru realizarea de ambalaje biodegradabile sau dispozitive medicale. Procedeu, conform invenției, constă în tratarea unei surse de celuloză netratată din fibre scurte de bumbac, ca produs secundar în cultura de bumbac, într-o etapă, cu o soluție de persulfat de potasiu în amestec cu apă/acid acetic, la care se adaugă HCl, la temperatura de 65...105°C, timp de 20 h, purificarea

suspensiei acide, dializa în apă distilată și ultrapură, uscare prin liofilizare, rezultând micro(nano) cristale de celuloză esterificată sub formă de pulbere având diametru de 15...46 nm, factor de formă mediu de 10,8 și un grad de cristalinitate de peste 87%.

Revendicări: 6
Figuri: 2



PROCEDEU DE OBTINERE A MICRO(NANO)CRISTALELOR DE CELULOZA ESTERIFICATA

Inventia se refera la obtinerea si esterificarea, intr-un singur procedeu, a nanocristalelor de celuloza si se poate aplica atat celulozei din surse comerciale cat si celulozei izolate din deseuri forestiere sau agro-industriale, ce pot fi folosite pentru obtinerea de compozite cu aplicatie in industria auto, a ambalajelor sau in domeniul biomedical. Procedeu care face obiectul inventiei presupune eliminarea unor etape intermediare, reducerea timpului de lucru, a consumului de substante chimice, apa si electricitate. De asemenea, prin acest procedeu se doreste substituirea procedeelor chimice clasice de hidroliza acida, enzimatica sau alcalina, a procedeelor de oxidare TEMPO, precum si a tratamentelor mecanice severe. Micro- si nanocristalele de celuloza (CNC) care fac obiectul inventiei se obtin din fibre scurte de bumbac (cotton linter, CL), produs secundar in cultura de bumbac, insuficient valorificat in materiale cu valoarea adaugata mare.

In urma procedurii descrise in acest patent se obtine o pulbere alba, fina, continand micro- si nano-cristale de dimensiuni micrometrice si submicrometrice (cu diametrul intre 15 si 46 nm) si factor de forma mediu de 10.8 si un grad ridicat de cristalinitate (peste 87%).

Micro(nano)-celuloza esterificata se obtine intr-o instalatie simpla de laborator, fara accesorii costisitoare (vidare, perna de azot, etc). Conditii de reactie sunt blande, ceea ce face posibila ridicarea la scala a tehnologiei descrise in acest patent. Mai mult decat atat, costurile aferente obtinerii CNC esterificate prin aceasta metoda sunt relativ reduse, intrucat se utilizeaza doar persulfat de potasiu ($K_2S_2O_8$, KPS), acid acetic glacial si o cantitate redusa de HCl, care nu sunt reactivi cu pret ridicat de achizitie.

Proprietatile finale obtinute (factor de forma, cristalinitate, grad de esterificare), uniformitate, sunt deosebit de importante pentru utilizarea CNC esterificata, ca nanoumplutura, in obtinerea de compozite pentru numeroase piese destinate industriei auto sau aerospatiale, constructii, textile, ambalaje sau chiar dispozitive medicale.

Nanocristalele de celuloza prezinta proprietati mecanice deosebit de bune (modul de 100-140 GPa), iar costul lor de achizitie poate fi semnificativ mai mic decat al altor materiale ranforsante (grafena, fibre Kevlar, fibre de sticla, anumiți ranforsanti anorganici). Acest lucru le face foarte atractive pentru utilizarea lor ca ranforsant in compozite cu proprietati superioare. Metodele existente de obtinere si preparare a nanocristalelor de celuloza implica fie utilizarea mai multor substante chimice, cum ar fi acizi, enzime, substante oxidante, fie a tratamentelor mecanice, fie o combinatie a acestora [Li Cheng, Dongli Zhang, Zhengbiao Gu, Zhaofeng Li, Yan Hong, Caiming Li, International Journal of Biological Macromolecules 111 (2018) 959–

966]. Fibrele celulozice sunt, din punct de vedere chimic, esteri de celuloza, iar din punct de vedere morfostructural sunt constituite din agregate de microfibrile, unite prin legaturi de hidrogen, care prezinta regiuni foarte ordonate (cristaline) si dezordonate (amorfe) [Carol López de Dicastillo, Karina Roa, Luan Garrido, Alejandro Pereira and Maria Jose Galotto, *Polymers* (2017) 9-117]. Sursele comune de celuloza sunt lemnul si componentele plantelor (frunze, tulpini, seminte, radacini), dar izolarea lor presupune indepartarea celorlalti constituinti ai plantelor, respectiv hemiceluloza, lignina, pectina, ceara. Metodele de izolare a celulozei implica mai multe etape de tratament alcalin sau de albire, iar defibrilarea ei se produce prin utilizarea de acizi minerali extrem de corozivi (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4), prin utilizarea unor echipamente scumpe si cu consum mare de apa, intrucat suspensiile de celuloza sunt utilizate in dilutii foarte mari. In plus, fiecare tratament dureaza cateva ore, iar recuperarea celulozei din suspensie inseamna timpi indelungati de decantare sau de centrifugare. Toate aceste neajunsuri fac ca metoda sa nu fie rentabila la nivel industrial.

O tehnica de obtinere a nanocristalelor de celuloza, prin utilizarea de substante oxidante ca persulfatul de amoniu, de sodiu si de potasiu [Alfred C. W. Leung , Sabahudin Hrapovic , Edmond Lam , Yali Liu , Keith B. Male , Khaled A. Mahmoud , and John H. T. Luong, *Small* 7 (2011) 302–305; Chao Du, Mengru Liu, Bingyun Li, Hailong Li, Qijun Meng, Huaiyu Zhan, *Bioresources* 11(2), 4017-4021; Hua Jiang, Yu Wu, Binbin Han, Yang Zhang, *Carbohydrate Polymers* 174 (2017) 291–298], demonstrandu-se inclusiv posibilitatea de ridicare la scala a tehnologiei. Mecanismul prin care aceste substante oxidante reusesc sa inlature componentele nefolositoare din plante si sa distruga regiunile amorfe din fibrele de celuloza a fost pe deplin descris si demonstrat de autorii mai sus mentinati. Analizele SEM au evidentiat faptul ca procedeul de obtinere a CNC este unul rapid si apare in mai putin de o ora de la debutul reactiei. In urma incalzirii, persulfatul formeaza radicali liberi ($SO_4^{\cdot-}$), iar conditiile acide de reactie (pH 1.0) favorizeaza formarea de peroxid de hidrogen (H_2O_2), care au un efect cumulativ de distrugere a regiunii amorfe si de formare a CNC.

In inventia US 20120244357 A din 2012 se prezintă o metoda simpla, intr-o singura etapa, de obtinere a nanocristalelor de celuloza (CNC), carboxilate, cu un grad ridicat de cristalinitate. In studiul prezentat se utilizeaza persulfatul de amoniu (APS), ca agent oxidant si celuloza din mai multe surse (in, deseuri de in, canepa, triticala, celuloza microcristalina din surse comerciale, pulpa de lemn, celuloza bacteriana). Reactia a avut loc la temperatura de $60^\circ C$, intr-un litru de solutie 1M de APS, sub agitare viguroasa. Timpul de reactie a variat, in functie de tipul de celuloza de la care s-a plecat, si a fost 3 ore pentru celuloza bacteriana si 16 ore pentru in si canepa. Metoda cu APS a condus la obtinerea de nanofibrile de celuloza cu un diametru de 3-7

nm, indiferent de sursa, în timp ce prin procedura clasică, diametrul era de 16-28 nm în cazul inului și de 20-40 nm în cazul canepii.

Un procedeu similar a fost utilizat cu succes pe fibre lyocell de către Cheng et al. care au încercat să identifice condițiile optime de reacție (timp, temperatură și concentrație de APS) [Miao Cheng, Zongyi Qin, Yinnan Liu, Yunfeng Qin, Tao Li, Long Chen, Meifang Zhu, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014), 251-258]. Spre deosebire de Leung, care a obținut nanocristale de celuloză, cu un diametru de până în 10 nm, în cazul studiului derulat de Cheng, s-au obținut nanoparticule sferice de celuloză, cu un diametru de aproximativ 40-45 nm, după un timp de reacție de 12-16 ore. Un timp mai mare de reacție, de peste 24 h, nu a favorizat în continuare reducerea diametrului nanoparticulei de celuloză. Rezultatele au arătat că pentru obținerea nanoparticulelor de celuloză, o creștere a temperaturii de reacție de la 70°C la 90°C duce la înjumătățirea timpului de reacție. În ceea ce privește influența concentrației de APS, reducerea acesteia de la 1 M la 0,5 M a condus la o schimbare foarte interesantă a morfologiei nanocelulozei, respectiv la apariția unor nanofibre tubulare („rod-like”), și whiskers-uri. Din rezultatele obținute, autorii au concluzionat că cele mai bune condiții de hidroliză sunt: 16 ore, la 80°C și o concentrație de 1 M APS.

Trestia de zahăr este un sub-produs agro-industrial, obținut în cantități deosebit de mari, și este considerată o excelentă sursă de fibre pentru producerea de hârtie. Du et al. [Du et al., 2016] au reușit obținerea de CNC prin oxidare cu o soluție de 1 M APS (cu o concentrație masică de 1% a celulozei albite extrase din trestie de zahăr). Reacția a decurs la 65°C, timp de 8h, la o viteză de 600 rpm. După terminarea reacției, suspensia a fost centrifugată și spălată cu 500 ml de apă deionizată și din nou centrifugată. Succesiunea de operații a fost repetată până când pH-ul suspensiei a fost 7. Randamentul reacției pe celuloză extrasă din trestie de zahăr a fost unul ridicat, de 44,6%, comparativ cu randamentul reacției obținut de Leung [Leung et al. 2011], care a fost de 28-36%, în studiul efectuat pe pulpa de lemn și canepă. Nanocristalele obținute au dimensiuni de 10-30 nm în diametru și de 150-200 nm în lungime.

Mai recent, Jiang et al. au utilizat APS-ul pentru obținerea de CNC din reziduuri hibride de plop (HPLH), studiind influența timpului reacției de oxidare asupra randamentului, cristalinității și potențialului zeta al CNC rezultate. În plus, regioselectivitatea grupelor hidroxil a fost analizată în funcție de timpii de oxidare diferiți. În acest procedeu, HPLH a fost extras în prealabil cu un amestec toluen-etanol timp de 6 ore și apoi tratat cu o soluție de 70% etanol cu 1% NaOH și apoi cu o soluție 8% NaOH, la 90°C. Apoi s-au adăugat 2.5 g de HPLH într-o soluție de 1 M de APS, iar suspensia a fost ținută la 70°C, pentru 12, 14, 16 și 18 ore. După terminarea reacției, suspensia a fost racită la temperatura camerei și supusă unor cicluri repetate

de centrifugare / agitare. În urma experimentelor derulate, autorii au tras concluzia că în primele 10 ore de la începutul reacției are loc îndepărtarea ligninei și hemicelulozei, urmând ca abia după aceea să se producă oxidarea grupărilor hidroxil de pe suprafața CNC la grupări carboxil. Reacția este galopantă, pe măsura ce regiunile amorfe sunt îndepărtate din probă, din ce în ce mai multe zone cristaline sunt expuse oxidării cu APS. Aceasta conduce la o creștere exponențială a randamentului, potențialului zeta și gradului de oxidare, ajungându-se la un platou, după aproximativ 16 ore de reacție.

Alte substanțe utilizate cu succes pentru obținerea de CNC sunt acizii lignosulfonici, acid acetic, acid formic, dioxid de sulf, împreună cu tratamente mecanice și/sau enzimatic. În patentul US 20150368368 A1, autorii obțin CNC din biomasa lignocelulozică, prin mai multe etape: fractionarea ei în prezența unui amestec de acid, solvent pentru lignină, apă, urmat de un tratament mecanic al celulozei, cu obținerea unui material cu 60% cristalinitate [US 20150368368 A1, Retsina, et al., 2016]. Nanoceluloza rezultată se obține sub formă de spumă sau aerogel, și poate conține, pe lângă nanoceluloză și un derivat al acesteia.

Într-un alt patent [US 20150204017 A1, Nelson, et al. 2016] acidul lignosulfonic a fost folosit pentru fractionarea biomasei și izolarea celulozei pure, iar obținerea de nanofibrile și/sau nanocristale a fost mai departe realizată prin tratamente mecanice. Nanoceluloza obținută prin procedeele descrise în acest patent are un grad de cristalinitate între 60 și 85%. Când se prezintă sub formă de nanocristale, lungimea acestora se prezintă între 100 nm și 500 nm și cu un diametru de 4 nm, ceea ce înseamnă un raport între 25 și 125. Când s-au obținut sub formă de nanofibrile, acestea au avut lungimea de aproximativ 2000 nm și diametrul variind între 5 și 50 nm, obținându-se un raport între 40 și 400. În unele experimente însă, raportul lungime/lățime a fost chiar mai mic de 10.

Din nefericire, prezența numeroaselor grupe hidroxil de pe suprafața celulozei conduce la aglomerarea nanocristalelor sau a nanofibrelor de celuloză, în timpul proceselor de prelucrare, ceea ce limitează puternic utilizarea acestora ca ranforsant în diverse matrici polimerice. Creșterea dispersării și a compatibilității se realizează prin următoarele metode de modificare a suprafeței: esterificare, eterificare, silanizare și grefarea diferitelor polimeri.

Esterificarea cu acid acetic este considerată în prezent o abordare insuficient valorificată, cu un foarte ridicat potențial pentru obținerea de nanoceluloză hidrofobă, potrivită pentru matricile polimerice hidrofobe. Braun and Dorgan și mai târziu Spinella et al. au încercat utilizarea unui procedeu unic, în care esterificarea și defibrilarea celulozei din fibre de bumbac se realizează într-o singură etapă [Birgit Braun and John R. Dorgan, *Biomacromolecules* 2009, 10, 334–341; Stephen Spinella, Giada Lo Re, Bo Liu, John Dorgan, Youssef Habibi, Philippe

Leclere, Jean-Marie Raquez, Philippe Dubois, Richard A. Gross, Polymer 65 (2015) 9-17]. Pe scurt, fibrele de bumbac se taie in bucati de aproximativ 1 cm, se lasa peste noapte in acid acetic, iar a doua se adauga HCl, iar suspensia este lasata la 105°C, timp de 3 ore. Lungimea nanocristalelor obtinute a fost de aproximativ 200 nm, iar diametrul de cca 20 nm, astfel raportul dintre ele fiind de aproximativ 10.

In patentul US 20170226692 A1, autorii au folosit ca solvent un amestec acid acetic / acid oxalic (70/30). Spre deosebire de Braun si Spinella, nanoceluloza prezentata in acest patent a prezentat si grupari carboxil. Stabilitatea termica a celulozei carboxilate prin aceasta metoda este mai mare decat cea a materialului de la care s-a plecat, asa cum reiese din cresterea temperaturii la care incepe degradarea termica (T_{onset}), cu 10°C sau chiar 40°C. Prin aceasta metoda s-au obtinut CNC cu lungimi intre 60 si 1000 nm si un diametru intre 5 si 50 nm, ceea ce conduce la un raport intre 1 si 200. Temperatura la care au avut loc reactiile de esterificare a fost intre 80 si 100°C. Concentratia grupelor carboxil de pe suprafata a fost determinata prin titrare conductometrica si a fost intre 0.022 si 2 mmol/g.

Defibrilarea cu APS sau KPS s-a dovedit a fi mai eficienta in obtinerea unor CNC cu dimensiuni nanometrice, cu uniformitate mare, mai stabile din punct de vedere termic, cu cristalinitate mai ridicata, decat in procedeele clasice, de oxidare TEMPO sau hidroliza acida. De exemplu Saito et al. a concluzionat ca procedeul TEMPO nu conduce la o inlaturare completa a regiunii amorfe din celuloza [T. Saito , Y. Okita , T. T. Nge , J. Sugiyama , A. Isogai , Carbohydrate Polymer 65 (2006), 435-440; T. Saito , Y. Nishiyama , J.-L. Putaux , M. Vignon , A. Isogai , Biomacromolecules 7 (2006), 1687-1691].

Oxidarea cu APS sau KPS este simpla, usor de ridicat la scala, se poate folosit direct pe biomasa, fara a izola in prealabil celuloza de componentii non-celulozici, precum lignina si hemiceluloza. In opinia multor autori din literatura de specialitate, aceasta metoda de obtinere a CNC este o alternativa viabila comparativ cu oxidarea TEMPO sau hidroliza acida. Totodata, s-a demonstrat ca reactia de oxidare este usor controlabila, timpul de reactie dictand gradul de oxidare al CNC, fara sa existe riscul unei oxidari excesive, pana la obtinerea de componente solubile in apa, asa cum se poate intampla in urma oxidarii TEMPO [Jiang et al. 2017].

In studiile care stau la baza acestui patent, s-a obtinut celuloza cu dimensiuni nanometrice dar care este si acetilata, adica pe suprafata ei exista grupari acetil, care o fac utilizabila la realizarea de nanocompozite polimerice sau biocompozite, daca se lucreaza cu biopolimeri. Rezultatele TEM au aratat ca prin acest procedeu se obtin CNC cu diametru redus si o distributie ingusta a dimensiunii, fara sa fie necesara ultrasonarea sau tratarea suspensiei prin alte metode

mecanice. In plus, sunt eliminate etape intermediare de separare, ce necesita mult timp, precum centrifugarea.

Mai mult decat atat, modificarea CNC-ului cu lanturi alchil lungi poate conduce la o crestere a hidrofobicitatii, ca impact pozitiv in prelucrare, prin cresterea compatibilitatii cu matricile polimerice hidrofoabe. Este bine cunoscut faptul ca dimensiunile si cristalinitatea nanofibrelor de celuloza depind de sursa de celuloza si de conditiile de oxidare utilizate. Prin procedeul descris aici, autorii si-au propus sa implementeze conditiile de obtinere a CNC in prezenta de persulfat de potasiu prin inlocuirea mediului apos cu acid acetic, in vederea producerii reactiei de esterificare. Conform celor expuse, nu exista un procedeu similar, care sa implice utilizarea concomitenta a persulfatilor anorganici (cu precadere de potasiu, care face obiectul acestei inventii) si a acidului acetic, in cadrul unei singure reactii.

Prezenta grupelor hidroxil ofera locuri active pentru modificarea suprafetei prin reactii de grefare, esterificare, in timp ce prezenta grupelor carboxilice ofera posibilitatea imobilizarii de proteine/enzime, sau sabloane pentru obtinerea de nanoparticule. Nanocristalele de celuloza obtinute prin metoda propusa aici pot fi mai departe utilizate ca suport pentru reactii de grefare la gruparea carboxil de la C6, sau ca ranforsant in obtinerea de compozite cu proprietati imbunatatite, intrucat cristalinitatea lor este de aproximativ 87%.

Procedeul de obtinere a CNC esterificate, conform inventiei, aduce avantajul renuntarii la pre-tratamente mecanice sau chimice. Materia prima de la care s-a plecat a constat in fibre de bumbac, de aproximativ 1 cm lungime, iar pentru validarea tehnologiei s-a folosit celuloza microcristalina (MCC), disponibila comercial. Instalatia utilizata a fost una simpla, constand intr-un balon de 500 ml, prevazut cu agitator mecanic si plita magnetica, cu baie de ulei siliconic. Agitarea magnetica s-a dovedit a fi insuficienta, fibrele avand dimensiuni preponderent micronice, dupa cum a reiesit din analizele TEM. Experimentele ulterioare au fost realizate sub agitare mecanica, la o turatie de peste 400 rpm.

Procedeul de defibrilare si esterificare simultana s-a realizat dupa cum urmeaza: peste 10 g fibre de bumbac, respectiv pulbere de MCC, s-au adaugat KPS-ul (46 g), solventul (apa cu acid acetic in diferite rapoarte: 20/80, 10/90, 5/95), in raport masic de 1:30 fata de celuloza si HCl (18 ml). Amestecul de reactie a fost mentinut timp de 20 de ore, la o temperatura cuprinsa intre 65°C si 105°C, sub agitare puternica. Suspensia acida se purifica de acizii nereactionati si de KPS prin adaugare/decantare de apa pana la stabilizarea pH-ului la 2 si dializa in apa distilata si ultrapura, timp de o saptamana, cu schimbarea zilnica a apei si sub agitare magnetica, care, in final, se usuca prin liofilizare. La final s-a obtinut o suspensie alba, cu micro- si nanoceluloza,

avand lungimi intre 154 si 647 nm si diametru intre 16 si 46 nm, ceea ce conduce la un raport mediu de 10.8.

Dupa purificarea suspensiei de reactantii nereactionati s-a procedat la liofilizarea ei, cu scopul de a obtine o pulbere alba, ce poate fi cu usurinta utilizata prin procedee clasice de obtinere a compozitelor, in topitura.

Conform datelor de literatura un procedeu care sa nu implice utilizarea apei poate favoriza reactia de esterificare. Cu toate acestea, in metoda descrisa aici, apa a fost adaugata pentru favorizarea dizolvării KPS-ului. Prin indepartarea regiunii amorfe, zonele cristaline devin mai usor accesibile acidului acetic si deci mai susceptibile reactiei de esterificare.

Temperatura influenteaza de asemenea rezultatul reactiei, atat din punct de vedere al stabilitatii termice a nanocelulozei obtinute, cat si din punct de vedere al numarului de grupe carboxil, respectiv acetil, de pe suprafata celulozei. Totusi, cristalinitatea se mentine ridicata indiferent de temperatura de lucru, dupa cum reiese din Tabelul 1.

Tabelul 1. Date XRD proba netratata (CL), tratata doar cu KPS (CLm), tratata cu KPS si acid acetic la 65°C (CL65), respectiv la 85°C (CL85)

Proba	CL	CLm	CL65	CL85
Cristalinitate (%)	84,95	83.89	87.94	87

Prezentul procedeu este avantajos pentru ca implica obtinerea, intr-o singura etapa, a CNC esterificate, din orice biomasa, fara a fi necesara pre-tratarea ei. Avantajele inventiei sunt : usurinta cu care tehnologia descrisa poate fi ridicata la scala; siguranta procedurii; persulfatul de potasiu nu impune masuri speciale de utilizare si nu prezinta toxicitate pe termen lung; sustenabilitate; costuri reduse, prin eliminarea echipamentelor automatizate scumpe (de exemplu aparate utilizate la pre-purificarea cu aburi), eliminarea cu substante de inalbite sau diversi acizi organici (nemaifiind necesare etape de pre- si post-purificare); aspecte pozitive legate de protectia mediului, prin reducerea consumului total de substante chimice, indiferent de gradul lor de toxicitate; proprietatile CNC obtinute prin acest procedeu sunt fie comparabile, fie imbunatatite comparativ cu CNC obtinute prin alte procedee clasice; reactivitatea este crescuta prin aparitia de grupari carboxil, care, conform unor autori, cresc flexibilitatea si procesabilitatea in compozite; cristalinitatea CNC obtinute a fost mai mare de 87%, ceea ce se traduce prin proprietati bune de ranforsare in compozite; pentru anumite aplicatii, cresterea hidrofobicitatii rezultate prin introducerea de grupari esterice, este benefica.

Nanocristalele de celuloza au fost caracterizate prin urmatoarele analize:

XRD: Măsurătorile de difracție de raze X au fost efectuate cu un difractometru Rigaku Smartlab folosindu-se radiația Cu K α ($\lambda=1.54184\text{\AA}$). Tensiunea de accelerare a generatorului de raze X a

fost setat la 45kV, iar curentul de emisie la 200mA. Difractogramele au fost înregistrate în geometrie de raze paralele, în intervalul $2\theta = 5^\circ - 90^\circ$, cu pasul de 0.02° și viteza de $4^\circ/\text{min}$.

TEM: Analiza a fost efectuată la 200kV, utilizând un microscop electronic de transmisie Tecnai F20 G2 TWIN. Proba a fost depusă pe griduri din cupru acoperite cu un film de carbon. Imaginile obținute sunt prezentate în Figura 1 (A – Imagine TEM suspensie de nanoceluloza esterificată din fibre de bumbac tratată magnetic ; B - Imagine TEM suspensie de nanoceluloza esterificată din fibre de bumbac tratată mecanic.

Spectrele FTIR, realizate cu un echipament JASCO 6300, au fost obținute în modul ATR, pentru toate probele. Analiza FTIR a pus în evidență oxidarea grupării CH_2OH la carboxil și esterificarea grupelor hidroxil, evidențiate prin peak-ul de la 1731, după cum reiese din Figura 2 (Figura 2. Spectrele FTIR pentru proba simplă (CL), tratată doar cu KPS în apă (CLm) și esterificată la 65, respectiv 85°C (probele CL65 și CL85).

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1 Într-un balon de 500 mL se pun 10 g de celuloză (fibre de bumbac, disponibile comercial sub denumirea de „cotton linter”), care se taie în bucăți de lungime de maxim 1 cm. Se adaugă 334 g de amestec acid acetic și apă distilată, 46 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ și 18 mL de HCl. Se montează agitatorul mecanic (poziția 2) și se încălzește amestecul de reacție la 65°C . După 20 de ore se oprește reacția prin răcirea suspensiei și diluare cu aproximativ 400 mL de apă distilată. După decantarea celulozei, se dializează în apă suspensia de micro(nano) celuloză, timp de o săptămână, în tuburi de dializă, sub agitare magnetică și cu schimbarea zilnică a apei.

Exemplul 2 Se lucrează ca în Exemplul 1, dar se utilizează ca solvent doar apă distilată, la temperatura de 65°C .

Exemplul 3 Se lucrează ca în Exemplul 1, dar în prezenta unui amestec de acid acetic (300 g) și apă distilată (34 mL), la temperatura de 85°C .

Exemplul 4 Se lucrează ca în Exemplul 1, dar se utilizează celuloză microcristalină Sigma-Aldrich, cu diametrul de aproximativ $20\ \mu\text{m}$ și densitate relativă de $0,6\ \text{g}/\text{cm}^3$, la temperatura de 65°C .

Exemplul 5 Se lucrează ca în Exemplul 2, dar se utilizează celuloză microcristalină Sigma-Aldrich, cu diametrul de aproximativ $20\ \mu\text{m}$ și densitate relativă de $0,6\ \text{g}/\text{cm}$.

PROCEDEU DE OBTINERE A MICRO(NANO)CRISTALELOR DE CELULOZA ESTERIFICATA CU ACID ACETIC, INTR-O SINGURA ETAPA

Revendicari

1) Procedeu de obtinere a (micro)nanocristalelor de celuloza esterificate cu acid acetic, intr-o singura etapa, **caracterizat prin** faptul ca se obtin nanocristale de celuloza esterificata dintr-o celuloza netratata (fibre de bumbac), pornind de la celuloza din fibre de bumbac de dimensiuni de aproximativ 1 cm lungime care este amestecata cu o solutie de persulfat de potasiu in amestec apa/acid acetic, in care se adauga 18 mL HCl si care se mentine la o temperatura de 65-105°C, timp de 20 de ore, la o viteza de amestecare de 400 rpm, suspensia acida se purifica de acizii nereactionati si de KPS prin adaugare/decantare de apa pana la stabilizarea pH-ului la 2 si dializa in apa distilata si ultrapura, timp de o saptamana, cu schimbarea zilnica a apei si sub agitare magnetica, care, in final, se usuca prin liofilizare, rezultand o pulbere alba, de micro- si nanocristale de celuloza.

2) Procedeu de obtinere a (micro)nano-cristalelor de celuloza, conform revendicarii 1, **caracterizat prin** aceea ca suspensia de celuloza este tratata cu KPS in apa distilata.

3) Procedeu de obtinere a (micro)nano-cristalelor de celuloza, conform revendicarii 1, **caracterizat prin** aceea ca suspensia de celuloza trebuie sa fie amestecata mecanic.

4) Procedeu de obtinere a unor micro(nano)cristale de celuloza, conform revendicarii 1, **caracterizat prin** aceea ca sursa de celuloza (celuloza microcristalina, MCC) prezinta caracteristici controlate, fiind o celuloza cristalina, cu diametrul de aproximativ 20 µm.

5) Procedeu de obtinere a (micro)nanocristalelor de celuloza, conform revendicarii 1, **caracterizat prin** aceea ca suspensia de celuloza trebuie sa fie mentinuta la o temperatura constanta, de 85°C, timp de 20 de ore.

6) Micro(nano)cristalele de celuloza esterificata, obtinuta conform revendicarii 1, printr-un amestec combinat de oxidare in prezenta de KPS si esterificare cu acid acetic, neutilizat pana in prezent, **caracterizate prin** aceea ca se obtin in stare pulverulenta, uscata, avand caracteristici controlate si dimensiuni uniforme, cu un factor de forma de aproximativ 10.8 si un grad ridicat de cristalinitate, de peste 84%, care se pot pastra in conditii ambientale, pe perioade lungi de timp si care pot fi folosite atat ca ranforsant in matrici polimerice hidrofoabe, datorita gruparilor ester, cat si in reactii de grefare, datorita gruparilor carboxil.

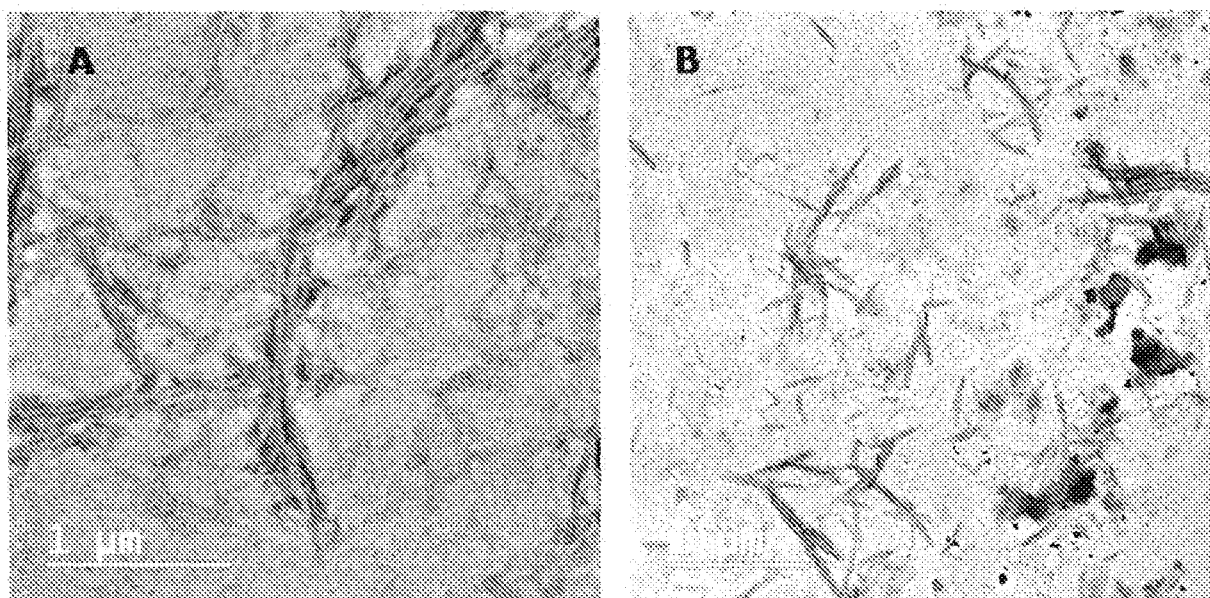


Fig. 1. A – Imagine TEM suspensie de nanoceluloza esterificata din fibre de bumbac tratata magnetic ; B - Imagine TEM suspensie de nanoceluloza esterificata din fibre de bumbac tratata mecanic

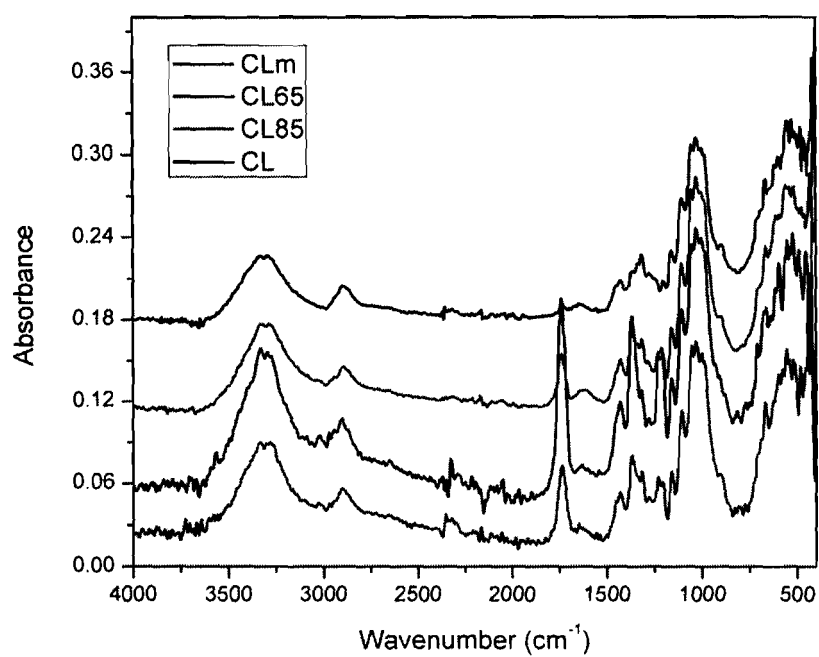


Fig. 2. Spectrele FTIR pentru proba simpla (CL), tratata doar cu KPS in apa (CLm) si esterificata la 65, respectiv 85°C (probele CL65 si CL85)