



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00891**

(22) Data de depozit: **12.09.2011**

(41) Data publicării cererii:  
**28.06.2013** BOPI nr. **6/2013**

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

(72) Inventatori:  
• **PANAITESCU DENIS MIHAELA,  
STR.PIAȚA M. KOGĂLNICEANU NR 8,  
SC. B, 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;**  
• **IOVU HORIA, STR.MARIA TÂNASE NR.3,  
BL.13, SC.2, ET.4, AP.49, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **IORGA MICHAELA DOINA,  
STR. AGATHA BARSESCU NR.10, BL.V19,  
AP.8, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **STĂNESCU PAUL,  
STR. VATRA LUMINOASĂ NR. 9, BL. E4,  
AP. 30, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **NANOFIBRE CELULOZICE ȘI PROCEDU DE REALIZARE  
A ACESTORA**

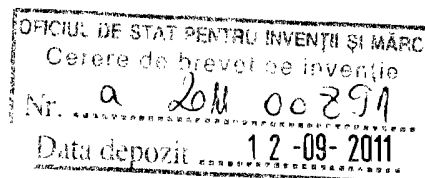
(57) Rezumat:

Invenția se referă la nanofibre celulozice și la un procedeu pentru obținerea acestora. Nanofibrele conform invenției sunt sub formă pulverulentă, cu un diametru de 10...60 nm și factor de formă 10...50, cu un grad de cristalinitate de minimum 80%. Procedeu conform invenției constă în tratarea unei dispersii apoase, de concentrație 20...50%, de sursă celulozică, cu acid sulfuric de concentrație 95...98%, la început la

temperatura camerei, și apoi la o temperatură de până la 70°C, sub agitare continuă la o viteză de 300 ...1500 rpm, apoi suspensia de nanofibre celulozice rezultată se spală până la pH de minimum 4, și se usucă prin liofilizare, rezultând nanofibre celulozice uscate.

Revendicări: 7  
Figuri: 5





## NANOFIBRE CELULOZICE SI PROCEDEU DE REALIZARE A ACESTORA

### Domeniul tehnic

Inventia se refera la nanofibre celulozice si la un procedeu de obtinere a acestora. Nanofibrele celulozice apartin noii generatii de produse prietenoase mediului care se incadreaza in efortul de aliniere a României la legislația UE în privința mediului. Procedeu care face obiectul inventiei se incadreaza in noile directii de cercetare care impun dezvoltarea unor tehnologii noi, cu impact minim asupra mediului, fără emisii toxice și produse secundare, folosind în proporție cât mai mare resurse naturale regenerabile. Nanofibrele celulozice care fac obiectul inventiei se obtin sub forma unui material pulverulent uscat pornind de la surse celulozice din produse naturale regenerabile si prezinta dimensiuni uniforme (diametrul între 10 si 60 nm), factor de forma mare (între 10 si 50) si un grad înalt de cristalinitate. Ele sunt proiectate pentru a fi folosite ca agenti de ranforsare in polimeri termoplastici, dar pot fi folosite si ca ingrosatori, aditivi in industria alimentara, farmaceutica si cosmetica sau in industria de fabricare a hartiei precum si ca aditiv in biomedicina.

### Stadiul tehnicii

Problemele actuale legate de mediu au condus la inlocuirea partiala a umpluturilor sintetice cu cele provenite din resurse naturale. Fibrele celulozice, originare din lemn sau din diferite plante anuale, sunt utilizate de mai mulți ani pentru ranforsarea polimerilor. În sens larg, fibrele celulozice pot fi definite ca agregate de microfibrile formate din regiuni cristaline și amorse, în care moleculele de celuloza sunt stabilizate lateral prin legaturile de hidrogen dintre grupele de hidroxil. (Eichhorn et al. 2010). In scopul dezintegrării fibrelor celulozice în elemente de dimensiuni submicronice pot fi aplicate diverse tratamentele chimice și mecanice sau combinatii ale acestora (Zimmermann et al. 2010; Eyholzer et al. 2010; de Moraes Teixeira et al. 2010; Rosa et al. 2010). Totusi, obținerea nanofibrelor celulozice, cu dimensiuni cuprinse în intervalul 1-100 nm, necesită un proces multifazic laborios, compus din procese mecanice-chimice sau mecanice-enzimatice. Proprietatile mecanice deosebite ale nanofibrelor celulozice, in special modulul de elasticitate ridicat, alături de factorul de formă, suprafață specifică mare și flexibilitate au impulsionat gasirea unor procedee avantajoase de obtinere a acestora. Un alt avantaj important al utilizării nanofibrelor celulozice în aplicații industriale îl constituie abundența materiei prime, aproape orice materiale celulozice reprezentând o sursă potențială pentru obținerea de nanofibre celulozice. Interesul actual este

direcționat către utilizarea acestor nanofibre în realizarea de nanocompozite și nanomateriale în care nanoumplutura celulozică să înlocuiască agenți de ranforsare tradiționali dar periculoși pentru mediu, precum fibrele de sticlă, negru de fum și altele.

Diversitatea de materie primă celulozică și a tratamentelor ce pot fi aplicate pentru dezintegrarea sau destrucția peretelui celular al fibrei celulozice originale au condus la un larg spectru de structuri și denumiri care decurg din acestea: microfibrile celulozice, nanofibre sau nanofibrile celulozice, whiskersuri și particule fine celulozice. Cele mai multe referințe consideră nanofibrele sau nanofibrilele celulozice acele fibre care au diametre de până la 100 nm și lungimi în general mai mici de 1 μm. Se considera, în general, microfibrile celulozice acele fibre care se obțin mai ales prin procedee mecanice și care prezintă diametre cuprinse între câteva zeci și sute de nanometri.

Se cunosc mai multe procedee mecanice de obținere a microfibrilelor celulozice (numite inițial și celuloza microfibrilară) folosind surse diferite de celuloză și aplicând diverse procedee de desfacere a fibrelor. Astfel de microfibrile se pot obține prin procedeul Turbak (US 4341807 și US 4374702) prin care fibrele celulozice suspendate în apă sunt trecute de multe ori (de 5 până la 20 de ori), cu mare viteză printr-un orificiu foarte îngust al unui omogenizator la temperatura de 20 – 100°C. La trecerea prin orificiul îngust suspensia de celuloză este supusă unei presiuni mari, de cel puțin 3000 pounds/in<sup>2</sup> iar după trecerea prin orificiul unui soc de decelerare. Prin acest procedeu se pot obține fibre celulozice cu diametre submicronice (0,1 până la 0,5 micrometri) dar cu consum mare de energie și proprietăți care depind de sursa de celuloză folosită. Se pot obține microfibrile celulozice și prin procedeul Weibel (US 5385640), o metodă simplă și mai puțin costisitoare ca cea de mai sus în privința consumului energetic. Metoda constă în trecerea de un număr mare de ori (10 – 50 ori) a unei suspensii de fibre celulozice printr-un rafinor, printr-o zonă de mare forfecare între două suprafețe, una rotindu-se față de cealaltă. Prin această metodă se obțin, însă, microfibrile celulozice cu dimensiuni eterogene, cuprinse între sute de micrometri și 40 micrometri și proprietăți care depind de sursa de celuloză folosită. Procedeul Lindström (WO 2007/091942) de obținere a nanofibrelor celulozice constă în trecerea unei paste celulozice (de tip sulfat, sulfat, albă sau nealbă) conținând cel puțin 5% hemiceluloză printr-un rafinor conic sau cu discuri, de tip moară cu bile, moară coloidală sau de alt tip și tratarea pastei rafinate cu o cantitate mică de enzimă de degradare a lemnului, urmată de trecere printr-un omogenizator. Se obțin prin acest procedeu suspensii diluate de nanofibre celulozice cu grosimea de 1 – 17 nm, deci extrem de fine dar cu un randament scăzut și proprietăți care depind de sursa de celuloză folosită, consum relativ mare de energie și folosind un număr

mare de faze. De asemenea, procedeul este limitat la pasta celulozică, de obicei produs intermediar la fabricarea hârtiei, ca sursa de obținere a nanofibrelor. Suspensiile de microfibrile sau nanofibre celulozice, obținute prin procedeele prezentate mai sus, pot fi folosite ca aditivi cu mică valoare energetică pentru alimente, ca îngrosatori, purtători de arome sau stabilizatori de suspensie în industria alimentară sau farmaceutică precum și în industria cosmetică.

Pentru reducerea consumurilor imense de energie caracteristice tratamentelor mecanice s-au elaborat mai multe metode printre care cea mai atractivă este pre-tratamentul prin oxidare mediata de catalizatori de tip TEMPO. Prin acest procedeu, se induce oxidarea controlată a suprafețelor celulozice și crearea de grupări carboxilice prin tratarea suspensiilor celulozice conținând catalizator de tipul 2,2,6,6-tetrametilpiperidine-1-oxil-radical (TEMPO) cu o soluție apoasă de hipoclorit de sodiu (NaClO) (JP 2007/304411). Autorii brevetului US 2010/0233481 A1 au încercat să îmbunătățească metoda clasică TEMPO utilizând o soluție tampon care să mențină pH-ul bazic și au reușit prevenirea formării grupelor aldehidice în timpul reacției de oxidare și, deci, transformările de culoare în urma tratamentelor termice ulterioare. Sursele de celuloză pretratate în aceste condiții se pot dezintegra în proporție de peste 90% folosind mijloace comune de tratare mecanică precum o moară de laborator. Oricum, nanofibrele celulozice realizate în aceste condiții conțin în mare proporție derivați ai celulozei, ceea ce modifică substanțial posibilitățile de aplicare ca agenți de ranforsare în polimeri.

O altă metodă folosită pentru obținerea nanofibrelor celulozice este hidroliza acidă a celulozei, o reacție heterogenă complexă ce presupune utilizarea unor acizi minerali precum  $H_2SO_4$ , HCl sau  $H_3PO_4$ , sub formă de soluții diluate sau concentrate (Xiang et al. 2003). Prin hidroliză acidă regiunile amorfe din componența microfibrilelor sunt eliminate lăsând în urmă regiuni cristaline și eliberând nanofibre de celuloză. Urmată de destrucția mecanică sau dezagregarea cu ultrasunete, hidroliza acidă conduce la o dezintegrare mult mai avansată a materialului celulozic comparativ cu metodele descrise mai sus, obținându-se suspensii apoase stabile de nanofibrele celulozice.

Un procedeu de obținere a celulozei microfibrilare prin hidroliza acidă combinată cu metode mecanice este descris în patentul US 5964983, care este o variantă modificată a procedurii descrise în EP 0102829 A1. Acest procedeu folosește ca sursă de celuloză pulpa de sfeclă de zahăr care este supusă, ca și în metoda descrisă în patentul european, la un tratament în mediu acid ( $pH < 4.5$ ) sau bazic ( $pH > 10.0$ ) la o temperatură cuprinsă între 60 și 100°C (125°C în patentul european) pentru îndepărtarea pectinelor și a hemicelulozei în condiții care

*Handwritten signature*

mentin nemodificata masa moleculara a celulozei. In patentul european suspensia incalzita era supusa unui tratament mecanic energie si era apoi filtrata, reziduul solid continand celuloza. Urma o faza de albire cu hipoclorit de sodiu urmata de a doua defibrilare mecanica. In varianta expusa in patentul US 5964983, dupa hidroliza acida sau bazica urma o faza de filtrare pentru indepartarea pectinelor si a hemicelulozei, reziduul solid (celuloza) fiind supus unui nou tratament alcalin, in cazul in care prima extractie a avut loc in mediu acid. In continuare, reziduul solid era spalata si trecut prin omogenizator in conditii similare cu cele descrise in patentele US 4374702 si US 5385640. Daca in patentul european hidroliza acida avea loc la o temperatura de 125°C timp de maxim 6 minute, in varianta descrisa in brevetul american temperatura era mai mica dar timpul mult mai mare: in pulpa de sfecla de zahar suspendata in apa deionizata si amestecata timp de 45 minute era adaugat acid sulfuric pana la atingerea unui pH = 2, tinuta la temperatura camerei 15 minute si apoi incalzita la 80°C timp de 2 ore mentinand amestecarea constanta. Suspensia filtrata era spalata cu cantitate mare de apa si se adauga solutie alcalina in concentratie mare astfel incat sa se atinga o concentratie finala de soda caustica de 2%. Fazele numeroase de tratare acida, bazica, albire (hipoclorit de sodiu), mecanica (omogenizator), fiecare cu o durata de cateva ore, fac din acest procedeu unul greu de aplicat mai ales ca nu se cunosc date referitoare la eficienta lui inafara pulpei de sfecla de zahar. De asemenea, proprietatile nanofibrelor obtinute depind de caracteristicile sursei de celuloza folosite.

In patentul US 2008/0146701 este descris un procedeu de extragere a nanofibrelor celulozice cu diametrul cuprins in domeniul 5- 50 nm si factor de forma L/D mare din resurse naturale precum canepa, in, iuta, diverse radacinoase, paie de grau, fibre de lemn. Procedeu cuprinde o succesiune de tratamente chimice si mecanice aplicate resurselor naturale care nu difera mult de cele prezentate in US 5964983, si anume:

- extractie in mediu acid sau bazic;
- extractie suplimentara optionala in mediu bazic;
- spalarea reziduului solid dupa fiecare extractie;
- uscare prin inghetare si sfaramare cu azot lichid;
- diluare si trecerea suspensiei diluate prin omogenizator.

Pentru prima extractie pulpa este suspendata in solutie apoasa si, in timp de cateva minute se adauga si se omogenizeaza acidul (clorhidric sau sulfuric 1M) pana la atingerea unui pH in jur de 2 (extractie acida) sau baza (hidroxid de sodiu sau de potasiu cu o concentratie de max 6%). Extractia decurge la o temperatura cuprinsa intre 70 si 90°C, timp de 1 pana la 4 ore.

Dupa fiecare etapa de extractie reziduul este separat prin filtrare sau centrifugare sau

evaporare. O fază de albire poate fi adăugată opțional înainte de tratamentul mecanic. Faza de uscarea prin înghețare și sfărâmare cu azot lichid este nouă comparativ cu metodele descrise mai sus. Ea are rolul de a ajuta la eliberarea nanofibrelor datorită presiunii exercitate asupra peretilor celulei de către cristalele de gheață. Faza de tratare mecanică în omogenizator este identică cu cea prezentată mai sus, numărul de treceri variind între 15 și 30 și are loc la o temperatură mai mare de 100°C. Deși aduce o îmbunătățire prin introducerea fazei de uscarea prin înghețare și sfărâmare cu azot lichid și extinde aria surselor de celuloză care pot fi folosite la obținerea nanofibrelor, brevetul nu aduce schimbări esențiale și prezintă dezavantajul unor faze de lucru laborioase și lungi cu mare pericol de impurificare. De asemenea, domeniul de variație al dimensiunilor nanofibrelor obținute prin acest procedeu este mare, iar proprietățile nanofibrelor obținute depind de caracteristicile sursei de celuloză folosite.

În literatura de articole publicate sunt prezentate câteva exemple punctuale de obținere a nanofibrelor celulozice prin hidroliză acidă cu observația că procedeele enunțate presupun condiții stricte și limitate de lucru în ceea ce privește tipul și concentrația acidului, temperatura, timpul de reacție, etc.

Filson et al. prezintă un procedeu de obținere a nanofibrelor celulozice aplicând o metodă combinată, sono-chimică. În acest studiu, sursa de celuloză (celuloză microcristalină derivată din lemn) a fost supusă hidrolizei acide utilizând concentrații diferite de acid maleic (50-100 moli/l). Suspensia rezultată a fost apoi încălzită la o temperatură cuprinsă între 15°C și 35°C și apoi centrifugată pentru îndepărtarea excesului de acid maleic. În final suspensia a fost supusă ultrasonării folosind o sonda de ultrasonare cu puterea de 1500 W, la puteri cuprinse între 60 și 90%, timp de 6 până la 9 minute. Au rezultat, prin aplicarea parametrilor maximi ai tratamentului cu acid maleic, nanofibre celulozice cu formă cilindrică cu diametrul cuprins între 15 și 32 nm și un factor de formă de aproximativ 4.33 (Filson et al. 2009). Totuși condițiile de hidroliză acidă din acest studiu nu sunt complete, autorii nespecificând un parametru foarte important în acest procedeu, durata procesului de hidroliză acidă, care, probabil este extrem de mare luând în considerare temperatura mică de reacție folosită și taria acidului folosit.

Qua et al. prezintă un procedeu de hidroliză acidă care a condus la izolarea de nanofibre celulozice cu o lungime cuprinsă între 21 și 300 nm și un diametru variind între 2 și 22 nm. În primă fază, sursa de celuloză (celuloza microcristalină) a fost hidrolizată cu acid sulfuric concentrat (60%) la temperatura de 45°C timp de 130 minute. Amestecul rezultat în

urma hidrolizei acide a fost centrifugat de 5 ori pentru îndepărtarea excesului de acid (timp de 10 min la o viteză de 9500 rpm) și apoi ultrasonat timp de 30 minute la 25°C folosind o baie de ultrasonare cu puterea de 150 W. După centrifugare următoarea fază a constat în dializarea suspensiei timp de 2 zile până la pH 7 și filtrarea acesteia printr-o hartie de filtru cantitativa de tip Whatman pentru îndepărtarea microparticulelor. Suspensia rezultata de nanofibre în apa a fost concentrata până la 1% timp de cel puțin o ora la 40°C, utilizand un Rotavapor (Qua et al. 2009, Qua et al. 2011). Procedeu de hidroliză acidă aplicat în aceste studii conduce la obtinerea de nanofibre celulozice cu un randament extrem de mic implicand un numar mare de faze. De asemenea, filtrarea cu hartia cantitativa și dializa nu pot fi aplicate decat la nivel de laborator.

Lee et al. a descris un alt procedeu de obținere a nanofibrelor celulozice prin hidroliza acidă a celulozei microcristaline. În acest caz au fost utilizate două concentrații diferite de acid bromhidric (HBr), 1.5 M și respectiv 2.5 M. Reacția de hidroliză acidă a decurs la temperatura de 100°C timp de 4 ore după care amestecul rezultat a fost ultrasonat timp de 60 minute folosind un sistem a carui putere nu a fost specificata în articol și centrifugat de cinci ori cu apă distilată. Uscarea nanofibrelor celulozice s-a făcut prin aplicarea procedurii de uscare prin înghețare timp de 48 ore. Prin aplicarea acestui tratament s-au obținut nanofibre individuale cu formă de „ace” și diametre de aproximativ 100 nm indiferent de concentrația de acid bromhidric utilizată (Lee et al. 2009). Unul dintre dezavantajele aplicării acestui procedeu constă în diametrul destul de mare (100 nm) al nanofibrelor obtinute și factorul de formă relativ scăzut, ceea ce implică o eficiență scăzută de rafinare. De asemenea, nu sunt prezentate suficiente date referitoare la parametri de ultrasonare și uscare aplicați.

Rezistența înaltă a nanofibrelor celulozice, împreună cu celelalte avantaje economice și ecologice, le recomandă ca agenți eficienți de rafinare a polimerilor.

Pentru folosirea nanofibrelor celulozice la obtinerea materialelor compozite cu matrice polimeri termoplastici prin procedeele uzuale de prelucrare (malaxare, extrudare sau injecție) este necesar ca celuloza microfibrilară să fie livrată ca gel uscat sau ca pulbere care să poată fi amestecată cu granulele sau pulberea de polimer folosind mijloacele conventionale de amestecare. Un procedeu de uscare a suspensiei celulozice este descris în WO 2010/102802 și constă în trecerea suspensiei de microfibrile celulozice peste o suprafață rece (nu mai mult de -100°C, de preferință între -40 și -80°C) care să permită înghețarea suspensiei și uscarea particulelor înghețate în curent de aer rece (în pat fluidizat). Alte procedee precum liofilizarea, uscare sub-vid și altele au fost prezentate în brevetele discutate mai sus.

*Handwritten signature*

### **Problemele tehnice pe care le rezolva inventia**

Este binecunoscuta dificultatea dispersarii in polimeri, de obicei insolubili in apa, a micro si nanofibrelor celulozice care rezulta sub forma de suspensii diluate in apa. De asemenea, diferenta mare dintre hidrofilicitatea fibrelor celulozice si hidrofobicitatea celor mai multi polimeri uzuali face ca dispersia la nanoscala a nanoumpluturii celulozice in topitura de polimer sa nu poata fi atinsa, rezultand de regula aglomerari micronice de nanofibre in matricile polimerice. Introducerea unor agenti de cuplare sau modificarea superficiala a nanofibrelor a condus doar la putine rezultate remarcabile conform datelor publicate.

Problemele tehnice pe care le rezolva inventia se refera la obtinerea din resurse naturale regenerabile cu caracteristici controlate a unor materiale de ranforsare a polimerilor, nanofibrele celulozice, care pot sa inlocuiasca fibrele de sticla si alte umpluturi daunatoare mediului in materialele compozite utilizate in prezent. Procedeu de obtinere a nanofibrelor celulozice cuprinde un numar mic de faze, cu consum redus de energie si fara produsi secundari nocivi pentru mediul inconjurator. In urma aplicarii acestui procedeu se obtin nanofibre celulozice sub forma pulverulenta, uscata, care pot fi usor amestecate cu polimeri termoplastici sub orice forma, pulberi, granule, sau fibre prin procedeele specifice de prelucrare in topitura dar sunt, de asemenea, si usor redispersabile in mediul apos in cazul aplicarii la ranforsarea latexurilor polimerice. Nanofibrele celulozice conform acestei inventii se pot pastra vreme indelungata, de pana la un an, sub forma de suspensie apoasa in anumite conditii de pH si temperatura.

### **Descrierea inventiei**

Conform celor prezentate mai sus, nu exista procedee care sa permita obtinerea, cu randament satisfacator si cu consum mic de energie a nanofibrelor celulozice cu dimensiuni relativ uniforme (intre 10 si 60 nm), sub forma uscata, care sa poata fi folosite ca agenti de ranforsare a polimerilor.

Procedeu de obtinere a nanofibrelor celulozice permite obtinerea, pornind de la o sursa celulozica controlata, a unor nanofibre celulozice pulverulente, uscate, cu dimensiuni uniforme in domeniul 10 - 60 nm prin hidroliza acida si liofilizare.

Procedeu de obtinere a nanofibrelor celulozice conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate prin aceea ca se obtin din celuloza microcristalina cu diametrul cuprins intre 10 si 50  $\mu\text{m}$ , un factor de forma cuprins intre 2 si 6 si densitate in vrac mai mica

de  $1 \text{ g/cm}^3$  care este dispersata in apa distilata in proportie de 20 - 50% si se adauga in picatura acid sulfuric cu concentratia de 95-98% pana la atingerea unei concentratii finale cuprinse intre 45 si 70%, in conditiile in care temperatura suspensiei este mentinuta pe durata adaugarii acidului intre 20 si 30°C iar viteza de amestecare intre 100 si 150 rpm, suspensia acida rezultata fiind incalzita apoi la o temperatura constanta cuprinsa intre 45 si 70°C, un timp cuprins intre 60 si 540 minute sub agitare puternica (intre 300 rpm si 2000 rpm, preferabil intre 500 si 1500 rpm), suspensia de nanofibre celulozice rezultata fiind spalata cu apa distilata si centrifugata pana la atingerea unui pH minim de 4 precum si ultrasonata folosind o sonda de cel putin 500 W timp de maxim 10 minute, astfel incat temperatura sa nu creasca mai mult de 50°C si apoi uscata prin inghetare un timp de 30 pana la 70 de ore, in functie de concentratia suspensiei, folosind un liofilizator.

Nanofibrele celulozice conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate prin aceea ca se obtin sub forma pulverulenta, uscata avand caracteristici controlate si dimensiuni uniforme (diametrul intre 10 si 60 nm), factor de forma mare (intre 10 si 50) si un grad inalt de cristalinitate, de peste 80%, printr-o reactie de hidroliza acida la temperatura moderata, de maxim 70°C pornind de la o sursa celulozica cu caracteristici controlate, celuloza microcristalina.

#### **Avantajele inventiei in raport cu stadiul tehnicii**

Prin aplicarea inventiei se obtin urmatoarele avantaje:

- se obtin nanofibre de celuloza cu caracteristici controlate, in forma pulverulenta usor de manevrat si cu posibilitati universale de folosire;

- nanofibrele de celuloza in forma pulverulenta conform inventiei sunt usor redispersabile in mediu apos putand fi folosite in amestec cu letexuri la acoperiri, industria farmaceutica, cosmetica sau industria alimentara, dar se pot folosi si ca atare, in stare pulverulenta pentru realizarea de nanocompozite cu polimeri termoplastici sau termorigizi pentru aplicatii industriale (auto, electrotehnica, constructii, bunuri de larg consum, etc) precum si in aplicatiile mentionate mai sus in cazul suspensiilor apoase (farmaceutica sau cosmetica);

- nanofibrele de celuloza se pot pastra vreme indelungata, de pana la un an, sub forma de suspensie apoasa in conditiile in care pH este mentinut intre 3,5 si 5 iar temperatura mediului de stocare nu depaseste 30°C;

*[Handwritten signature]*

- nanofibrele celulozice sunt materiale 100% biodegradabile si, prin folosirea ca umpluturi in polimeri maresc biodegradabilitatea acestora conducand astfel la obtinerea unor materiale prietenoase mediului;

- evitarea obtinerii de produse secundare si deseuri, care pun probleme de separare, recuperare sau distrugere

- reducerea consumului de materii prime derivand din prelucrarea petrolului, prin utilizarea ca umpluturi ecologice in compozitele polimerice a nanofibrelor celulozice provenind din resurse regenerabile;

- reducerea consumurilor energetice, prin inlocuirea unor operatii energofage de tipul rafinarii sau maruntirii repetate caracteristice procedeelor mecanice de obtinere a nanofibrelor de celuloza cu un procedeu care au loc intr-o singura faza, la temperaturi relativ scazute (< 70°C).

Sursa de celuloza si nanofibrele obtinute au fost caracterizate prin:

- difractie de raze X pentru obtinerea gradului de cristalinitate utilizand un difractometru de tip DRON-UM cu geometrie Bragg-Brentano; radiatia de Co K $\alpha$  (lungimea de unda  $\lambda = 1,79021 \text{ \AA}$ ) cu viteza de scanare de 0,05°/5 sec.
- microscopie de forta atomica AFM pentru determinarea dimensiunilor si dispersiei acestora folosind un microscop MultiMode 8 dotat cu un convertor Nanoscope V la temperatura camerei cu viteza de scanare de 1 Hz folosind un cantilever de siliciu netratat.

Se dau in continuare exemple de realizare a inventiei.

### **Exemplul 1**

Intr-un vas de reactie din sticla termorezistenta continand 180 ml apa distilata se introduc 100 g celuloza microcristalina cu diametrul cuprins intre 10 si 50  $\mu\text{m}$  si factorul de forma cuprins intre 2 si 6 si densitate in vrac de 0,6 g/cm<sup>3</sup> si se amesteca timp de 2-3 minute la temperatura camerei. Se adauga in picatura 310 g acid sulfuric cu concentratia de 96% mentinandu-se in tot acest timp o temperatura cuprinsa intre 20 si 30°C si o viteza de amestecare de 100 rpm. Suspensia acida de celuloza este incalzita apoi la o temperatura de 46°C timp de 300 minute sub agitare puternica (700 rpm). Suspensia de nanofibre celulozice rezultata in urma reactiei este spalata cu apa distilata si centrifugata (7000 rpm) pana la atingerea unui pH de 5 si, apoi, ultrasonata folosind o sonda de 500 W timp de 3 minute. Suspensia de nanofibre celulozice rezultata este apoi uscata folosind un liofilizator. Se obtin aproximativ 85 g de nanofibre celulozice cu un grad de cristalinitate mai mare decat al celulozei microcristaline de la care s-a plecat asa cum se observa din intensitatea mai mare a

picului corespunzator nanofibrelor in comparatie cu cel al sursei de celuloza in difractogramele de raze X din Fig. 1. Grosimea acestor nanofibre este cuprinsa intre 19 si 44 nm, iar lungimea intre 600 si 1000 nm, unele depasind suprafata scanata, asa cum se observa in imaginea 3D inregistrata la AFM (Fig. 2).

### **Exemplul 2**

Se lucreaza ca la exemplul 1 cu deosebirea ca suspensia acida de celuloza este incalzita timp de 150 minute. Se obtin aproximativ 82 g de nanofibre celulozice cu grosimea cuprinsa intre 28 si 60 nm, iar lungimea intre 300 si 800 nm.

O cantitate de 0,5 g nanofibre celulozice obtinute conform exemplului 2 s-au amestecat cu 49,5 g acid polilactic intr-un malaxor de laborator, rezultand un material omogen la nanoscara asa cum se observa din imaginea 2D inregistrata la AFM din fig. 3.

### **Exemplul 3**

Se lucreaza ca la exemplul 2 cu deosebirea ca suspensia acida de celuloza este incalzita la temperatura de 60°C folosind o turatie a agitatorului de 900 rpm. Se obtin aproximativ 83 g de nanofibre celulozice cu grosimea cuprinsa intre 10 si 21 nm, iar lungimea intre 200 si 600 nm, asa cum se observa in imaginea 3D inregistrata la AFM (Fig. 4).

### **Exemplul 4**

Se lucreaza ca la exemplul 2 cu deosebirea ca se adauga in picatura 149 g acid sulfuric cu concentratia de 96% mentinandu-se aceleasi conditii de reactie. Se obtin aproximativ 85 g de nanofibre celulozice cu grosimea cuprinsa intre 35 si 60 nm, iar lungimea intre 600 si 1000 nm.

### **Exemplul 5**

In vasul de reactie continand 150 ml apa distilata se introduce 100 g celuloza microcristalina cu caracteristicile prezentate la exemplul 1 si se amesteca timp de 3 minute la temperatura camerei. Se adauga in picatura 225 g acid sulfuric cu concentratia de 96% mentinandu-se o temperatura cuprinsa intre 20 si 30°C si o viteza de amestecare de 150 rpm. Suspensia acida de celuloza este incalzita apoi la o temperatura de 66°C timp de 60 minute sub agitare puternica (900 rpm). Suspensia de nanofibre celulozice rezultata in urma reactiei este in continuare tratata in acelasi mod ca la exemplul 1. Se obtin aproximativ 83 g de nanofibre celulozice cu factor de forma mare, cu grosimea cuprinsa intre 12 si 38 nm, iar lungimea intre 800 si 1000 nm, unele depasind suprafata scanata, asa cum se observa in imaginea 3D inregistrata la AFM (Fig. 5)

*[Faint handwritten signature or stamp]*

## Revendicari

1. Un procedeu de obtinere a nanofibrelor celulozice cu caracteristici controlate, in forma pulverulenta, usor de manevrat si de folosit ca material de umplutura si modificator **caracterizat prin aceea ca** se obtin din celuloza microcristalina care (1) este dispersata in apa distilata in proportie de 20 - 50% si (2) se adauga in picatura acid sulfuric cu concentratia de 95-98%, temperatura suspensiei fiind mentinuta intre 20 si 30°C iar viteza de amestecare intre 100 si 150 rpm, (3) suspensia acida rezultata fiind incalzita apoi la o temperatura constanta, un timp cuprins intre 60 si 540 minute sub agitare puternica (intre 300 rpm si 2000 rpm), (4) suspensia de nanofibre celulozice rezultata fiind spalata cu apa distilata si centrifugata pana la atingerea unui pH minim de 4, apoi (5) ultrasonata si (6) uscata prin inghetare un timp de 30 pana la 70 de ore, in functie de concentratia suspensiei, folosind un liofilizator.

2. Un procedeu de obtinere a unor a nanofibrelor celulozice, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** sursa de celuloza prezinta caracteristici controlate fiind o celuloza microcristalina cu diametrul cuprins intre 10 si 50  $\mu\text{m}$ , un factor de forma cuprins intre 2 si 6 si densitate in vrac mai mica de 1  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

3. Un procedeu de obtinere a unor a nanofibrelor celulozice, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** acidul sulfuric se adauga in picatura pana la atingerea unei concentratii finale cuprinse intre 45 si 70%.

4. Un procedeu de obtinere a unor a nanofibrelor celulozice, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** reactia de hidroliza acida decurge la o temperatura constanta cuprinsa intre 45 si 70°C.

5. Un procedeu de obtinere a unor a nanofibrelor celulozice, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** la faza de ultrasonare a suspensiei de nanofibrile (5) se foloseste o sonda de cel putin 500 W timp de maxim 10 minute, astfel incat temperatura sa nu creasca mai mult de 50°C.

6. Nanofibrele celulozice obtinute conform revendicarii 1, **caracterizate prin aceea ca** se obtin sub forma pulverulenta, uscata avand caracteristici controlate si dimensiuni uniforme (diametrul intre 10 si 60 nm), factor de forma mare (intre 10 si 50) si un grad inalt de cristalinitate, de peste 80% printr-o reactie de hidroliza acida la temperatura moderata, de maxim 70°C pornind de la o sursa celulozica cu caracteristici controlate, celuloza microcristalina.

7. Nanofibrele de celuloza conform revendicarii 6 caracterizate prin aceea ca se pot pastra vreme indelungata, de pana la un an, sub forma de suspensie apoasa in conditiile in care pH este mentinut intre 3,5 si 5 iar temperatura mediului de stocare nu depaseste 30°C.

*Procedeu...*

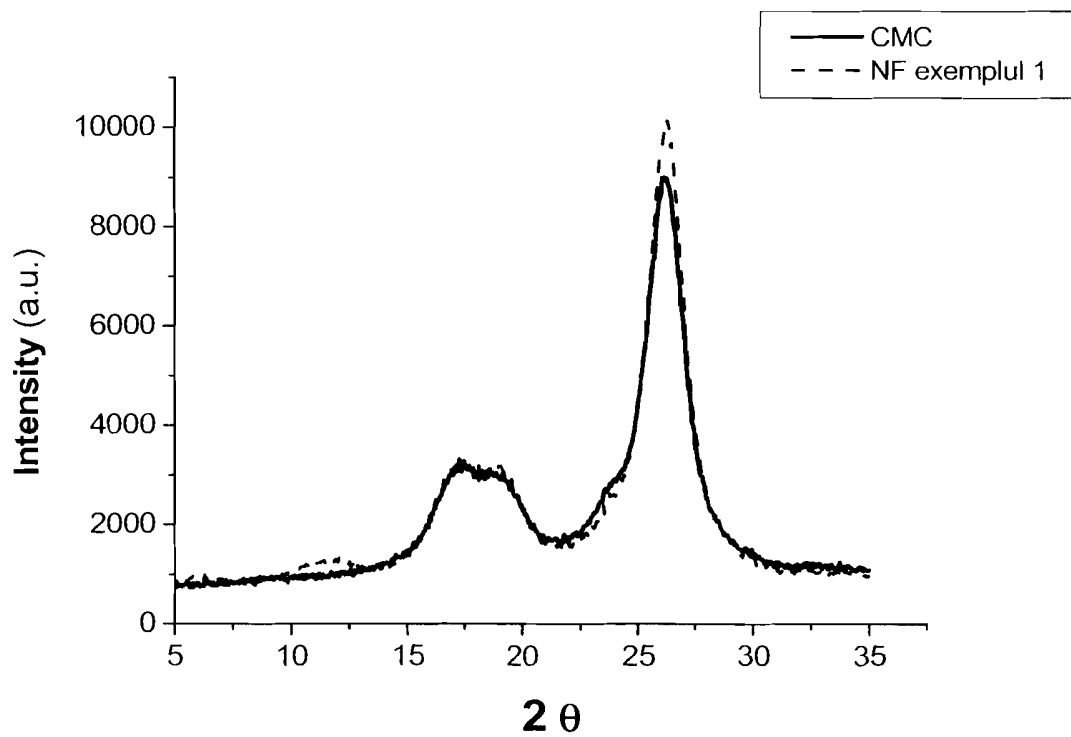
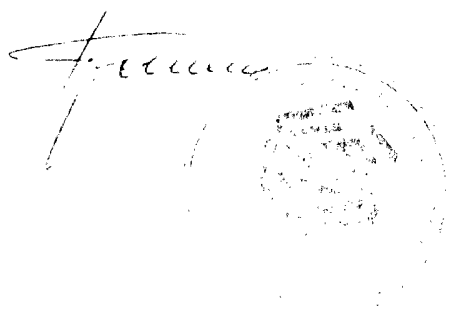


Fig.1



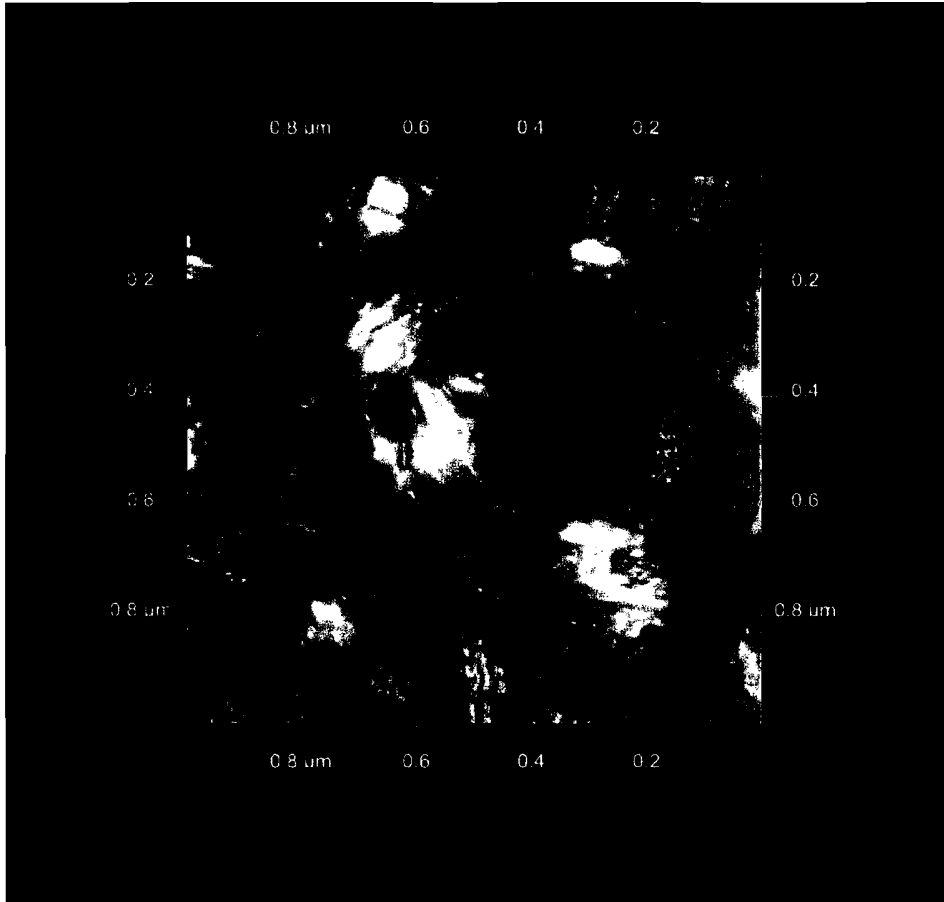
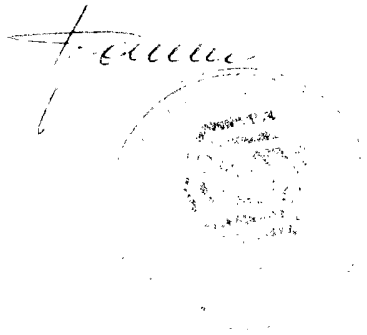


Fig.2



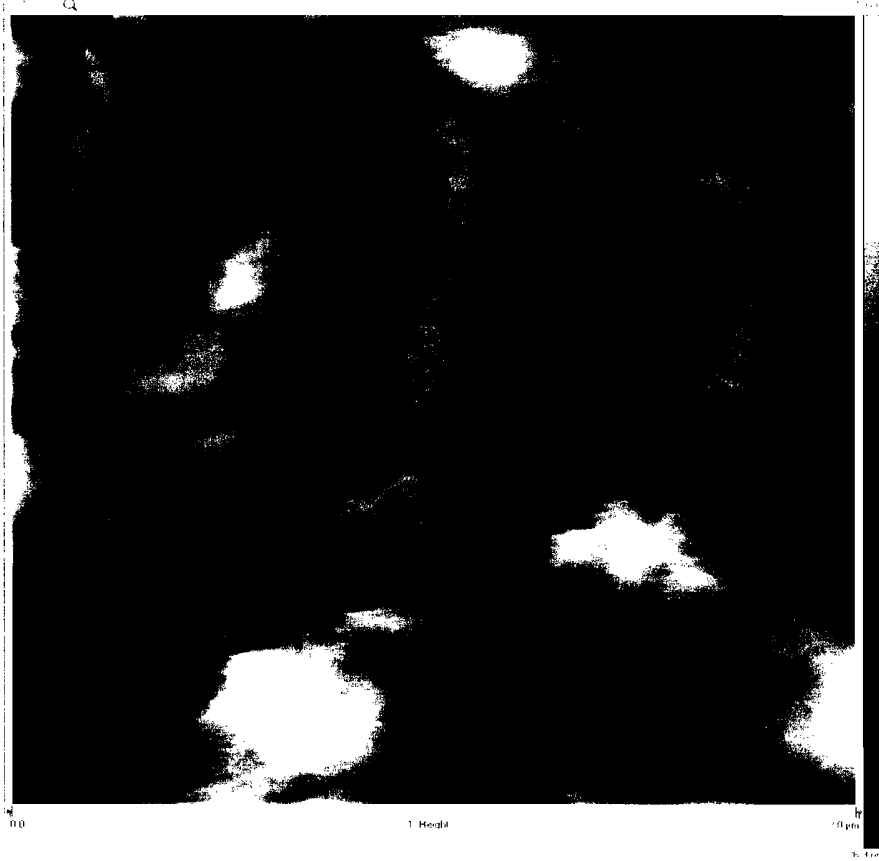


Fig. 3

*Handwritten signature*  
110

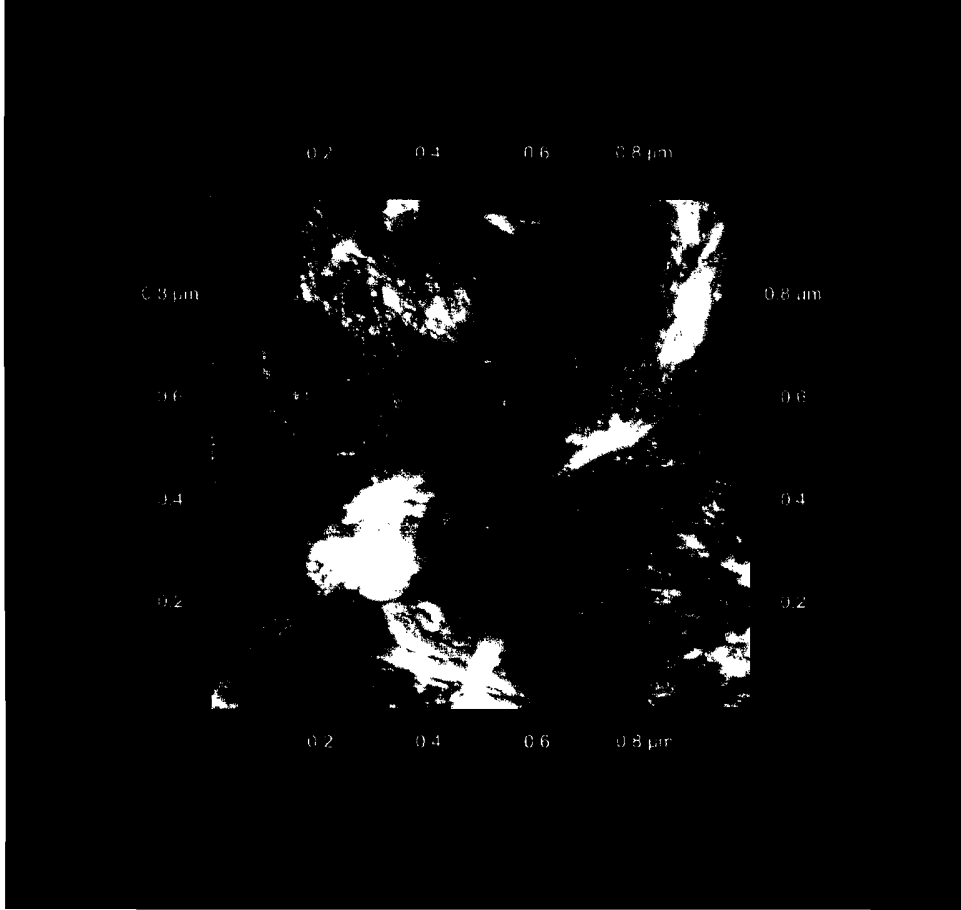


Fig. 4

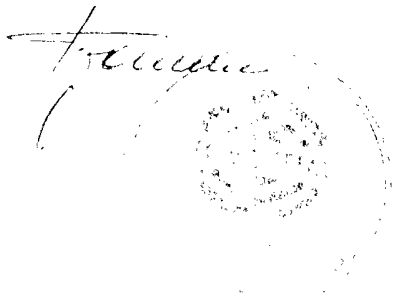




Fig. 5

*Handwritten signature*  
[Circular stamp]