



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **27.02.2015** BOPI nr. 2/2015

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

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

(72) Inventatori:
• **PANAITESCU DENIS MIHAELA,
PIAȚA MIHAIL 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 TĂNASE NR.3,
BL.13, SC.B, ET.4, AP.49, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **IORGA MICHAELA DOINA,
STR. AGATHA BĂRSESCU NR.10, BL.V 19,
AP.8, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **STĂNESCU PAUL,
STR.VATRA LUMINOASĂ NR.9, BL.E 4,
AP.30, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 2008146701 A1; US 2010233481 A1

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

Examinator: **ing. TEODORESCU DANIELA**



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 128509 B1

Invenția se referă la nanofibre celulozice și la un procedeu de obținere a acestora. Nanofibrele celulozice aparțin noii generații de produse prietenoase mediului, care se încadrează în efortul de aliniere a României la legislația UE în privința mediului. Procedeu, care face obiectul invenției, se încadrează în noile direcții 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.

Problemele actuale, legate de mediu, au condus la înlocuirea parțială 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 amorfe, în care moleculele de celuloză sunt stabilizate lateral prin legăturile de hidrogen dintre grupele de hidroxil. (Eichhorn et al., 2010). În scopul dezintegrării fibrelor celulozice în elemente de dimensiuni submicronice, pot fi aplicate diverse tratamentele chimice și mecanice sau combinații ale acestora (Zimmermann et al., 2010; Eyholzer et al., 2010; de Morais Teixeira et al., 2010; Rosa et al., 2010). Totuși, obținerea nanofibrelor celulozice, cu dimensiuni cuprinse în intervalul 1... 100 nm, necesită un proces multifazic laborios, compus din procese mecanice-chimice sau mecanice-enzimatice. Proprietățile mecanice deosebite, ale nanofibrelor celulozice, în special, modulul de elasticitate ridicat, alături de factorul de formă, suprafață specifică mare și flexibilitate, au impulsat găsirea unor procedee avantajoase de obținere a acestora. Un alt avantaj important al utilizării nanofibrelor celulozice în aplicații industriale îl constituie abundența materiei prime, aproape orice material celulozic 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 agenții de ranforsare tradiționali, dar periculoși pentru mediu precum fibrele de sticlă, negru de fum și altele.

Diversitatea materiei prime celulozice 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 μ m. Se consideră, 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 celuloză 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/in², iar după trecerea prin orificiu, un șoc 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 sutimi de micrometri și 40 micrometri, și proprietăți care depind de sursa de celuloză folosită. Procedeu Lindström (WO 2007/091942) de

obținere a nanofibrelor celulozice constă în trecerea unei paste celulozice (de tip sulfit, sulfat, albită sau nealbită), conținând cel puțin 5% hemiceluloză, printr-un rafinor conic sau cu discuri, de tip moară cu bile, moară coloidală sau alt tip, și tratarea pastei rafinate cu o cantitate mică de enzimă de degradare a lemnului, urmată de trecerea 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 sursă 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 îngroșători, 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 pretratamentul prin oxidare mediată 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-tetrametilpiperidin-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 hidroliza acidă, regiunile amorfice 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, ale nanofibrelor celulozice.

Un procedeu de obținere a celulozei microfibrilare prin hidroliza acidă, combinată cu metode mecanice, este descris în brevetul **US 5964983**, care este o variantă modificată a procedurii descris în **EP 0102829 A1**. Acest procedeu folosește, ca sursă de celuloză, pulpă de sfeclă de zahăr, care este supusă, ca și în metoda descrisă în brevetul 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 brevetul european), pentru îndepărtarea pectinelor și a hemicelulozei, în condiții care mențin nemodificată masa moleculară a celulozei. În brevetul european, suspensia încălzită este supusă unui tratament mecanic energic și este apoi filtrată, reziduul solid conținând celuloză. Urmează o fază de albire cu hipoclorit de sodiu, urmată de a doua defibrilare mecanică. În varianta expusă în brevetul **US 5964983**, după hidroliză acidă sau bazică, urmează o fază de filtrare, pentru îndepărtarea pectinelor și a hemicelulozei, reziduul solid (celuloza) fiind supus unui nou tratament alcalin, în cazul în care prima extracție a avut loc în mediu acid. În continuare, reziduul solid este spălat și trecut printr-un omogenizator, în condiții similare cu cele descrise în brevetele **US 4374702** și **US 5385640**. Dacă în brevetul european, hidroliza acidă a avut loc la o temperatură de 125°C, timp de maximum

6 min, în varianta descrisă în brevetul american, temperatura fiind mai mică, dar timpul mult mai mare: în pulpa de sfeclă de zahăr, suspendată în apă deionizată și amestecată timp de 45 min, este adăugat acid sulfuric până la atingerea unui $pH = 2$, ținută la temperatura camerei 15 min și apoi încălzită la $80^{\circ}C$, timp de două ore, menținând amestecarea constantă. Suspensia filtrată este spălată cu cantitate mare de apă și se adaugă soluție alcalină în concentrație mare, astfel încât să se atingă o concentrație finală de sodă caustică de 2%. Fazele numeroase de tratare acidă, bazică, albire (hipoclorit de sodiu), mecanică (omogenizator), fiecare cu o durată de câteva ore, fac din acest procedeu unul greu de aplicat, mai ales că nu se cunosc date referitoare la eficiența acestuia în afara pulpei de sfeclă de zahăr. De asemenea, proprietățile nanofibrelor obținute depind de caracteristicile sursei de celuloză folosită.

În brevetul **US 2008/0146701**, este descris un procedeu de extragere a nanofibrelor celulozice, cu diametrul cuprins în domeniul 5 și 50 nm, și factor de formă L/D mare din resurse naturale precum cânepa, in, iuta, diverse rădăcinoase, paie de grâu, fibre de lemn. Procedeu cuprinde o succesiune de tratamente chimice și mecanice, aplicate resurselor naturale, care nu diferă mult de cele prezentate în **US 5964983**, și anume:

- extracție în mediu acid sau bazic;
- extracție suplimentară, opțională, în mediu bazic,
- spălarea reziduului solid, după fiecare extracție;
- uscare prin înghețare și sfărâmare cu azot lichid;
- diluarea și trecerea suspensiei diluate prin omogenizator.

Pentru prima extracție, pulpa este suspendată în soluție apoasă și, în timp de câteva minute, se adaugă și se omogenizează acidul (clorhidric sau sulfuric IM) până la atingerea unui pH în jur de 2 (extracție acidă) sau bazică (hidroxid de sodiu sau de potasiu cu o concentrație de maximum 6%). Extracția decurge la o temperatură cuprinsă între 70 și $90^{\circ}C$, timp de 1 până la 4 h. După fiecare etapă de extracție, reziduul este separat prin filtrare sau centrifugare sau evaporare. O fază de albire poate fi adăugată opțional, înainte de tratamentul mecanic. Faza de uscare prin înghețare și sfărâmare cu azot lichid este nouă, comparativ cu metodele descrise mai sus. Aceasta are rolul de a ajuta la eliberarea nanofibrelor, datorită presiunii exercitate asupra pereților 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 $100^{\circ}C$. Deși aduce o îmbunătățire prin introducerea fazei de uscare 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 folosită.

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, sonochimică. 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 și $35^{\circ}C$, și apoi centrifugată, pentru îndepărtarea excesului de acid maleic. În final, suspensia a fost supusă ultrasonării, folosind o sondă de ultrasonare cu puterea de 1500 W, la puteri

cuprinse între 60 și 90%, timp de 6 până la 9 min. 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, și anume, durata procesului de hidroliză acidă, care, probabil este extrem de mare, luând în considerare temperatura mică de reacție folosită și tăria 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 min. 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 min, 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 hârtie de filtru cantitativă de tip Whatman, pentru îndepărtarea microparticulelor. Suspensia rezultată de nanofibre în apă a fost concentrată până la 1%, timp de cel puțin o oră, la 40°C, utilizând un Rotavapor (**Qua et al., 2009, Qua et al., 2011**). Procedul de hidroliză acidă, aplicat în aceste studii, conduce la obținerea de nanofibre celulozice cu un randament extrem de mic, implicând un număr mare de faze. De asemenea, filtrarea cu hârtia cantitativă și dializa nu pot fi aplicate decât la nivel de laborator.

Lce et al. au descris un alt procedeu de obținere a nanofibrelor celulozice prin hidroliză 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 h, după care amestecul rezultat a fost ultrasonat, timp de 60 min, folosind un sistem a cărui putere nu a fost specificată 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 h. 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 (**Lce et al., 2009**). Unul dintre dezavantajele aplicării acestui procedeu constă în diametrul destul de mare (100 nm) al nanofibrelor obținute și factorul de formă relativ scăzut, ceea ce implică o eficiență scăzută de ranforsare. De asemenea, nu sunt prezentate suficiente date referitoare la parametrii de ultrasonare și de uscare, aplicați.

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

Pentru folosirea nanofibrelor celulozice la obținerea 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 convenționale 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, uscarea sub vid și altele au fost prezentate în brevetele discutate mai sus.

Este bine cunoscută dificultatea dispersării în polimeri, de obicei, insolubili în apă, a micro și nanofibrelor celulozice care rezultă sub formă de suspensii diluate în apă. De asemenea, diferența mare dintre hidrofilicitatea fibrelor celulozice și hidrofobicitatea celor mai

mulți polimeri uzuali face ca dispersia la nanoscară a nanoumpluturii celulozice în topitura de polimer să nu poată fi atinsă, rezultând, de regulă, aglomerări micronice de nanofibre în matricele polimerice. Introducerea unor agenți de cuplare sau modificarea superficială a nanofibrelor a condus doar la puține rezultate remarcabile, conform datelor publicate.

Conform celor prezentate mai sus, nu există procedee care să permită obținerea, cu randament satisfăcător și cu consum mic de energie, a nanofibrelor celulozice cu dimensiuni relativ uniforme (între 10 și 60 nm), sub formă uscată, care să poată fi folosite ca agenți de ranforsare a polimerilor.

Problemele tehnice pe care le rezolvă invenția se referă la obținerea, din resurse naturale, regenerabile, cu caracteristici controlate, a unor materiale de ranforsare a polimerilor, nanofibrele celulozice, care pot să înlocuiască fibrele de sticlă și alte umpluturi dăunătoare mediului, în materialele compozite, utilizate în prezent.

Procedeul de obținere a nanofibrelor celulozice, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că se obțin din celuloză microcristalină, care (1) este dispersată în apă distilată în proporție de 20...50% și (2), se adaugă în picătură acid sulfuric cu concentrația de 95...98%, temperatura suspensiei fiind menținută între 20 și 30°C și viteza de amestecare între 100 și 150 rpm, (3) suspensia acidă rezultată fiind încălzită apoi la o temperatură constantă, un timp cuprins între 60 și 540 min, sub agitare puternică (între 300 rpm și 2000 rpm), (4) suspensia de nanofibre celulozice rezultată fiind spălată cu apă distilată și centrifugată până la atingerea unui pH de minimum 4, apoi ultrasonată (5) și uscată (6) prin înghețare, un timp de 30 până la 70 h, în funcție de concentrația suspensiei, folosind un liofilizator.

Sursa de celuloză prezintă caracteristici controlate, fiind o celuloză microcristalină cu diametrul cuprins între 10 și 50 μm, un factor de formă cuprins între 2 și 6, și densitate în vrac mai mică de 1 g/cm³.

Acidul sulfuric se adaugă în picătură, până la atingerea unei concentrații finale, cuprinsă între 45 și 70%.

Reacția de hidroliză acidă decurge la o temperatură constantă, cuprinsă între 45 și 70°C.

La faza de ultrasonare a suspensiei de nanofibrile (5), se folosește o sondă de cel puțin 500 W, timp de maximum 10 min, astfel încât temperatura să nu crească mai mult de 50°C.

Nanofibrele celulozice, obținute conform invenției, sunt sub formă pulverulentă, uscată, având caracteristici controlate și dimensiuni uniforme (diametrul între 10 și 60 nm), factor de formă mare (între 10 și 50) și un grad înalt de cristalinitate, de peste 80%, printr-o reacție de hidroliză acidă, la temperatură moderată, de maximum 70°C, pornind de la o sursă celulozică cu caracteristici controlate, celuloză microcristalină.

Nanofibrele de celuloză, conform invenției, se pot păstra vreme îndelungată, de până la un an, sub formă de suspensie apoasă, în condițiile în care pH-ul este menținut între 3,5 și 5, iar temperatura mediului de stocare nu depășește 30°C.

Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:

- se obțin nanofibre de celuloză cu caracteristici controlate, în formă pulverulentă, ușor de manevrat și cu posibilități universale de folosire;

- nanofibrele de celuloză în formă pulverulentă, conform invenției, sunt ușor redisperabile în mediul apos, putând fi folosite, în amestec cu latexuri, la acoperiri, industria farmaceutică, cosmetică sau industria alimentară, dar se pot folosi și ca atare, în stare pulverulentă, pentru realizarea de nanocompozite cu polimeri termoplastici sau termorigizi, pentru aplicații industriale (auto, electrotehnică, construcții, bunuri de larg consum etc.), precum și în aplicațiile menționate mai sus, în cazul suspensiilor apoase (farmaceutică sau cosmetică);

- nanofibrele de celuloză se pot păstra vreme îndelungată, de până la un an, sub formă de suspensie apoasă, în condițiile în care pH-ul este menținut între 3,5 și 5, iar temperatura mediului de stocare nu depășește 30°C;	1
- nanofibrele celulozice sunt materiale 100% biodegradabile și prin folosirea ca umpluturi în polimeri, măresc biodegradabilitatea acestora, conducând astfel, la obținerea unor materiale prietenoase mediului;	3
- evitarea obținerii de produse secundare și deșeuri, care pun probleme de separare, recuperare sau distrugere;	5
- reducerea consumului de materii prime, derivând din prelucrarea petrolului, prin utilizarea, ca umpluturi ecologice, în compozitele polimerice ale nanofibrelor celulozice, provenind din resurse regenerabile;	7
- reducerea consumurilor energetice, prin înlocuirea unor operații energofage de tipul rafinării sau mărunțirii repetate, caracteristice procedeelor mecanice de obținere a nanofibrelor de celuloză, cu un procedeu care are loc într-o singură fază, la temperaturi relativ scăzute (< 70°C).	9
În urma aplicării acestui procedeu, se obțin nanofibre celulozice sub formă pulverulentă, uscată, care pot fi ușor amestecate cu polimeri termoplastici sub orice formă, pulberi, granule sau fibre, prin procedeele specifice de prelucrare în topitură, dar sunt, de asemenea, și ușor redispersabile în mediul apos, în cazul aplicării la ranforsarea latexurilor polimerice.	11
Sursa de celuloză și nanofibrele obținute au fost caracterizate prin:	13
- difracție de raze X, pentru obținerea gradului de cristalinitate, utilizând un difractometru de tip DRON-UM cu geometrie Bragg-Brentano; radiația de Co K α (lungimea de undă $\lambda = 1,79021 \text{ \AA}$) cu viteza de scanare de 0,05°/sec;	15
- microscopia de forță atomică AFM, pentru determinarea dimensiunilor și a 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.	17
Se dau, în continuare, cinci exemple de realizare a invenției.	19
Exemplul 1. Într-un vas de reacție din sticlă termozistentă, conținând 180 ml apă distilată, se introduc 100 g celuloză microcristalină, cu diametrul cuprins între 10 și 50 μm , și factorul de formă cuprins între 2 și 6, și densitate în vrac de 0,6 g/cm ³ , și se amestecă timp de 2...3 min, la temperatura camerei. Se adaugă în picătură 310 g acid sulfuric cu concentrația de 96%, menținându-se, în tot acest timp, o temperatură cuprinsă între 20 și 30°C, și o viteză de amestecare de 100 rpm. Suspensia acidă de celuloză este încălzită apoi la o temperatură de 46°C, timp de 300 min, sub agitare puternică (700 rpm). Suspensia de nanofibre celulozice, rezultată în urma reacției, este spălată cu apă distilată și centrifugată (7000 rpm), până la atingerea unui pH de 5 și, apoi, ultrasonată, folosind o sondă de 500 W, timp de 3 min. Suspensia de nanofibre celulozice rezultată este apoi uscată, folosind un liofilizator. Se obțin aproximativ 85 g de nanofibre celulozice cu un grad de cristalinitate mai mare decât al celulozei microcristaline de la care s-a plecat, așa cum se observă din intensitatea mai mare a picului corespunzător nanofibrelor, în comparație cu cel al sursei de celuloză în difractogramele de raze X din fig. 1. Grosimea acestor nanofibre este cuprinsă între 19 și 44 nm, iar lungimea între 600 și 1000 nm, unele depășind suprafața scanată, așa cum se observă în imaginea 3D, înregistrată la AFM (fig. 2).	21
Exemplul 2. Se lucrează ca la exemplul 1, cu deosebirea că suspensia acidă de celuloză este încălzită timp de 150 min. Se obțin aproximativ 82 g de nanofibre celulozice, cu grosimea cuprinsă între 28 și 60 nm, iar lungimea între 300 și 800 nm.	23
O cantitate de 0,5 g nanofibre celulozice, obținute conform exemplului 2, s-au amestecat cu 49,5 g acid polilactic într-un malaxor de laborator, rezultând un material omogen la nanoscară, așa cum se observă din imaginea 2D, înregistrată la AFM din fig. 3.	25

1 **Exemplul 3.** Se lucrează ca la exemplul 2, cu deosebirea că suspensia acidă de
celuloză este încălzită la temperatura de 60°C, folosind o turație a agitatorului de 900 rpm.
3 Se obțin aproximativ 83 g de nanofibre celulozice, cu grosimea cuprinsă între 10 și 21 nm,
iar lungimea între 200 și 600 nm, așa cum se observă în imaginea 3D, înregistrată la AFM
5 (fig. 4).

7 **Exemplul 4.** Se lucrează ca la exemplul 2, cu deosebirea că se adaugă în picătură
149 g acid sulfuric cu concentrația de 96%, menținându-se aceleași condiții de reacție. Se
obțin aproximativ 85 g de nanofibre celulozice, cu grosimea cuprinsă între 35 și 60 nm, iar
9 lungimea între 600 și 1000 nm.

11 **Exemplul 5.** În vasul de reacție conținând 150 ml apă distilată, se introduc 100 g
celuloză microcristalină cu caracteristicile prezentate la exemplul 1 și se amestecă timp de
3 min, la temperatura camerei. Se adaugă în picătură 225 g acid sulfuric cu concentrația de
13 96%, menținându-se o temperatură cuprinsă între 20 și 30°C, și o viteză de amestecare de
150 rot/min. Suspensia acidă de celuloză este încălzită apoi la o temperatură de 66°C, timp
de 60 min sub agitare puternică (900 rot/min). Suspensia de nanofibre celulozice, rezultată
15 în urma reacției, este în continuare tratată în același mod ca la exemplul 1. Se obțin aproxi-
mativ 83 g de nanofibre celulozice cu factor de formă mare, cu grosimea cuprinsă între 12
17 și 38 nm, iar lungimea între 800 și 1000 nm, unele depășind suprafața scanată, așa cum se
observă în imaginea 3D, înregistrată la AFM (fig. 5).
19

1. Procedeu de obținere a unor nanofibre celulozice cu caracteristici controlate, în formă pulverulentă, ușor de manevrat și de folosit, ca material de umplutură și modificador, **caracterizat prin aceea că** se obțin din celuloză microcristalină care este dispersată (1) în proporție de 20...50% în apă distilată, la care se adaugă (2) în picătură acid sulfuric cu concentrația de 95...98%, temperatura suspensiei fiind menținută între 20 și 30°C, cu o viteză de amestecare între 100 și 150 rot/min, suspensia acidă rezultată fiind încălzită (3) apoi la o temperatură constantă, un timp cuprins între 60 și 540 min, sub agitare puternică (între 300 și 2000 rot/min), suspensia de nanofibre celulozice rezultată fiind spălată (4) cu apă distilată și centrifugată până la atingerea unui pH de minimum 4, apoi ultrasonată (5) și uscată (6) prin înghețare, un timp de 30 până la 70 h, în funcție de concentrația suspensiei, folosind un liofilizator. 3 5 7 9 11 13
2. Procedeu de obținere a unor nanofibre celulozice, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** sursa de celuloză prezintă caracteristici controlate, fiind o celuloză microcristalină cu diametrul cuprins între 10 și 50 μm, un factor de formă cuprins între 2 și 6, și densitate în vrac mai mică de 1 g/cm³. 15 17
3. Procedeu de obținere a unor nanofibre celulozice, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** acidul sulfuric se adaugă în picătură până la atingerea unei concentrații finale, cuprinsă între 45 și 70%. 19
4. Procedeu de obținere a unor nanofibre celulozice, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** reacția de hidroliză acidă decurge la o temperatură cuprinsă între 45 și 70°C. 21 23
5. Procedeu de obținere a unor nanofibre celulozice, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, la faza de ultrasonare (5) a suspensiei de nanofibre, se folosește o sondă de cel puțin 500 W, timp de maximum 10 min, astfel încât temperatura să nu crească mai mult de 50°C. 25 27
6. Procedeu de obținere a unor nanofibre celulozice, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se obțin nanofibre sub formă pulverulentă, uscată, având caracteristici controlate și dimensiuni uniforme, cu diametrul între 10 și 60 nm, factor de formă mare, între 10 și 50, și un grad înalt de cristalinitate de peste 80%, printr-o reacție de hidroliză acidă la o temperatură moderată, de maximum 70°C, pornind de la o sursă celulozică microcristalină cu caracteristici controlate. 29 31 33
7. Procedeu de obținere a unor nanofibre celulozice, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se pot păstra până la un an, sub formă de suspensie apoasă, în condițiile în care pH-ul este menținut între 3,5 și 5, iar temperatura mediului de stocare nu depășește 30°C. 35 37

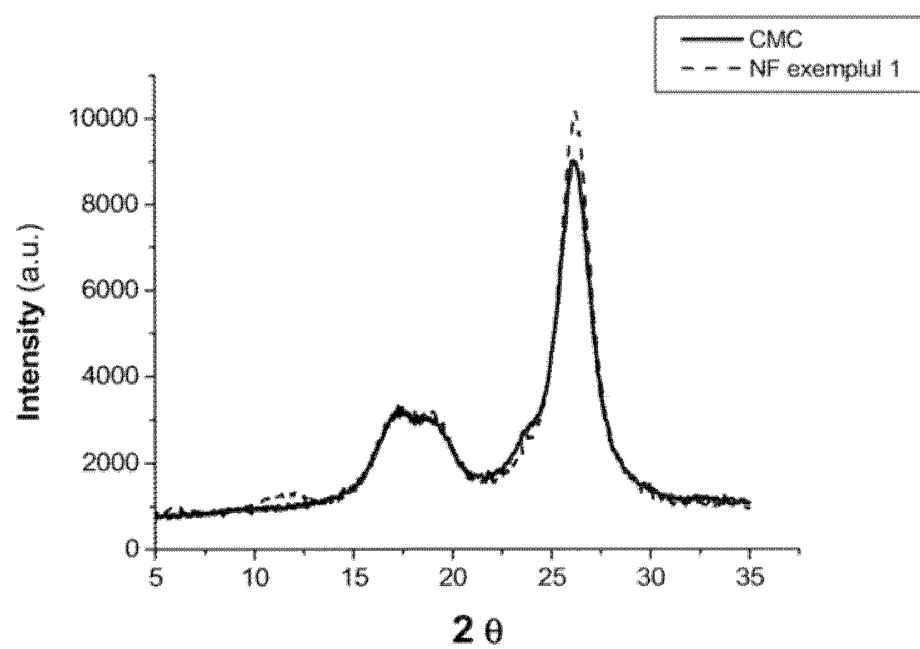


Fig. 1

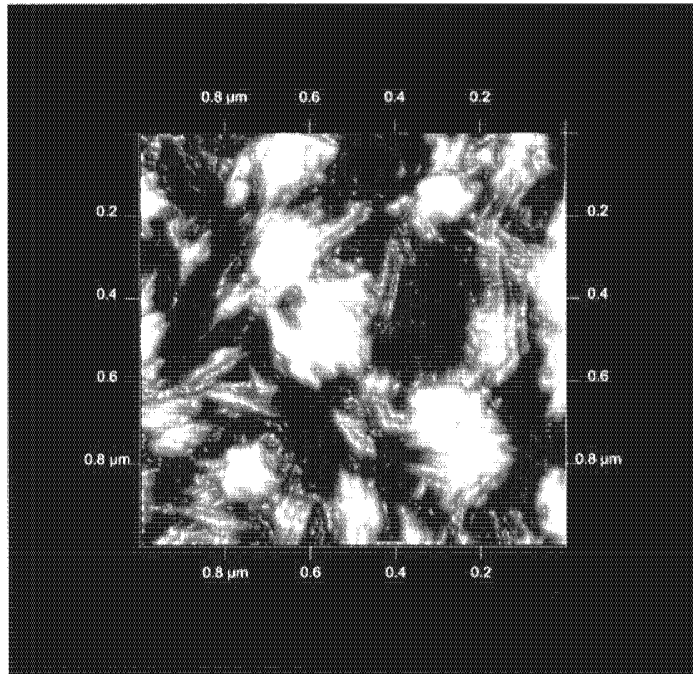


Fig. 2

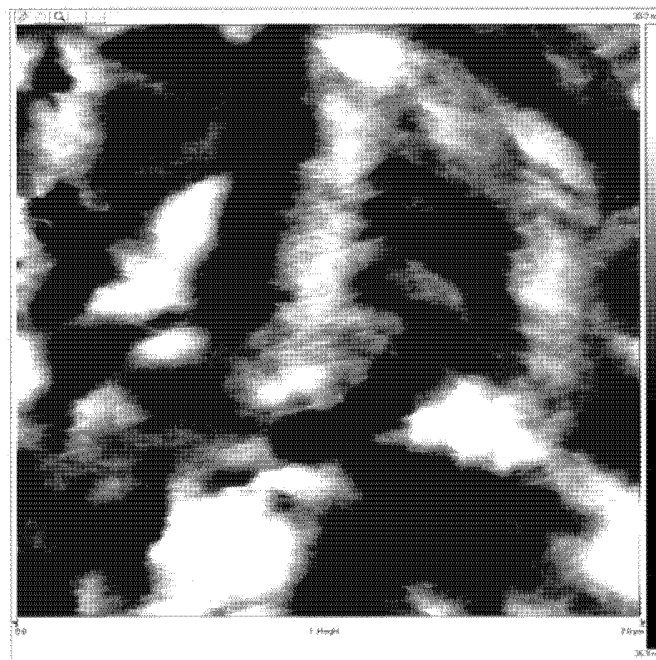


Fig. 3

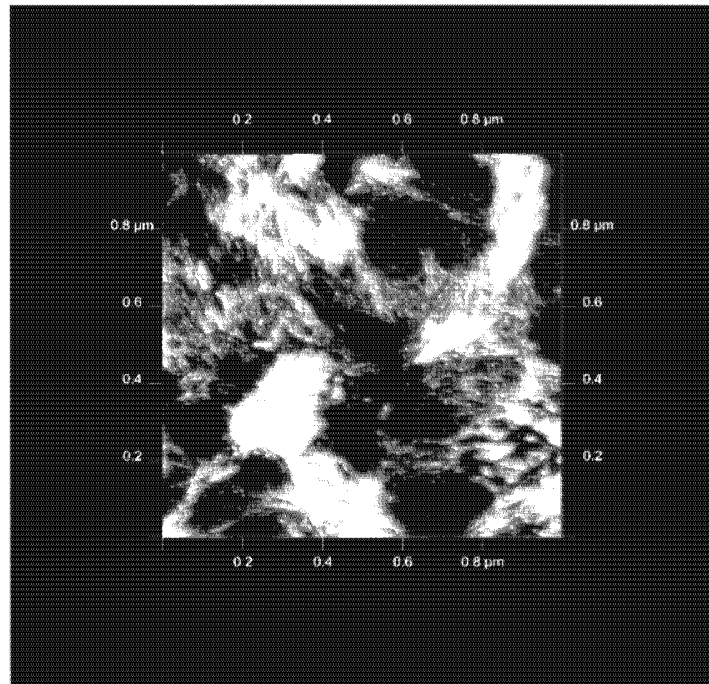


Fig. 4

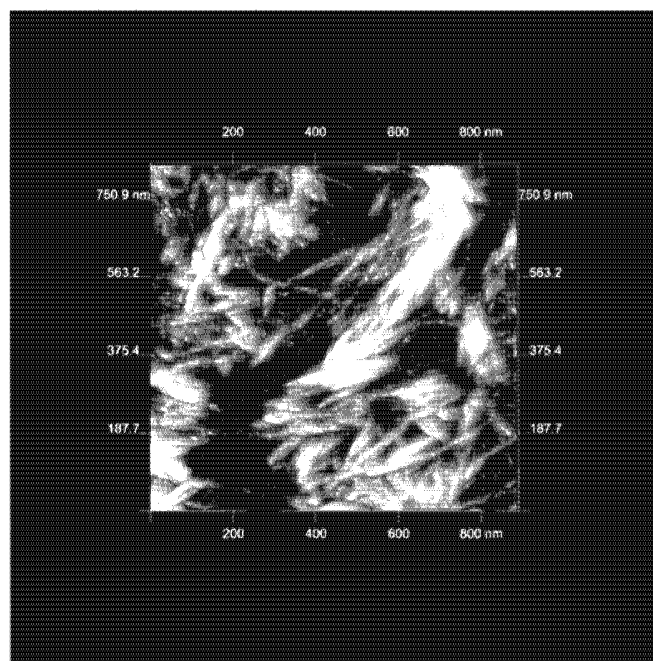


Fig. 5



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 95/2015