



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00177**

(22) Data de depozit: **13/03/2018**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2022** BOPI nr. **3/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/09/2019 BOPI nr. **9/2019**

(73) Titular:

- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **INSTITUTUL NAȚIONAL PENTRU FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI - INFLPR, STR. ATOMIȘTILOR NR. 409, MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:

- **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;**
- **CHIULAN IOANA, ALEEA POIANA CERNEI NR. 2, BL. E5, ET. 7, AP. 37, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **NICOLAE CRISTIAN ANDI, CALEA CRÂNGAȘI NR.14, BL.40, SC.A, ET.5, AP.17, SECTORUL 6, BUCUREȘTI, B, RO;**

- **VIZIREANU SORIN, STR. VEDEA NR.6, BL.86AB, SC.1, AP.8, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **IONIȚĂ MARIA DANIELA, STR.PAICA A II A, NR.75, PODENII VECHI, COM.BĂLȚEȘTI, PH, RO;**
- **IONIȚĂ EUSEBIU ROSINI, STR. PAICA A II-A, NR. 75, PODENII VECHI, COMUNA BĂLȚEȘTI, PH, RO;**
- **DINESCU GHEORGHE, STR. BARCA NR. 17, BL. M8, AP. 17, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- DAVID PAVLINAK Ș.A., "PLASMA-CHEMICAL MODIFICATIONS OF CELLULOSE FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS", OPEN CHEM., VOL. 13, PP. 229-235, 2015; CONSTANCIO G. OBESOA Ș.A., "MODIFICATION OF PAPER USING POLYHYDROXYBUTYRATE TO OBTAIN BIOMIMETIC SUPERHYDROPHOBIC SUBSTRATES", COLLOIDS AND SURFACES A: PHYSICOCHEM. ENG. ASPECTS, VOL. 416, PP. 51-55, 2013**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A UNOR NANOCOMPOZITE DIN BIOPOLIMERI ȘI CELULOZĂ TRATATĂ**



1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor nanocompozite din biopolimeri
și celuloză tratată, utilizate pentru fabricarea unor dispozitive biomedicale biodegradabile.

3 Dispozitivele medicale obținute din polimerii sintetici, având ca sursă petrolul, ridică
probleme serioase când sunt utilizate în sistemele vii din cauza toxicității, a efectelor secun-
5 dare imune și cancerigene sau din cauza reacțiilor adverse și a lipsei de biocompatibilitate.
Micro și nanoceluloză și compozitele din biopolimeri și micro sau nanoceluloza nu prezintă
7 aceste deficiențe și sunt printre pușinii polimeri ce pot fi utilizați în sistemele vii ca implanturi
și dispozitive medicale.

9 Se cunosc mai multe procedee de tratare cu plasma în vid sau cu plasma rece la
presiune atmosferică a polimerilor sintetici pentru îmbunătățirea proprietăților de suprafață
11 sau cu scop de curățare, sterilizare, corodare sau depunere ulterioară de straturi subțiri sau
filme (**US 1993/5229172**, **US 2000/6022902**, **US 2010/0035074 A1**). Se cunoaște din
13 brevetul **US 1993/5229172** ca filme din polimeri sintetici precum polietilena, poliuretan sau
poliester termoplastic au fost tratate inițial cu plasmă în vid în prezență de oxigen și apoi
15 grefate la suprafață cu acrilamida prin imersare în soluția apoasă de acrilamidă și ioni de
ceriu. Tratamentul a fost făcut cu scopul de a îmbunătăți biocompatibilitatea filmelor și de a
17 reduce tendința de coagulare a sângelui la contactul cu aceste filme. Totuși, tratarea cu
plasmă în vid presupune instalații complicate și accesorii de vidare și nu poate fi aplicată
19 decât pe filme nu și suspensiilor lichide. De asemenea, procedeul presupune un tratament
complicat, în două etape succesive (tratament cu plasmă în vid și apoi cufundare în baia de
21 tratare) care trebuie să aibă loc la diferență mică de timp.

23 Din brevetul **US 2000/6022902** se cunoaște că un articol poros din polimer sintetic,
de exemplu polietilena sau politetrafluoretilena, a fost funcționalizat la suprafață cu plasmă
25 în vid folosind diverse gaze (Ar/O_2 , NH_3) pentru introducerea unor grupări de tipul amino,
hidroxil, carbonil sau carboxil. Astfel, un obiect hidrofob din polietilenă poate deveni hidrofil,
fără degradarea materialului și fără modificări chimice importante în interiorul materialului.
27 Astfel de materiale poroase sunt destinate aplicării în cromatografie deci într-un domeniu
foarte îngust. Procedeul prezintă aceleași dezavantaje proprii instalațiilor de tratare cu
29 plasmă în vid. În plus nu poate fi aplicat suspensiilor lichide.

31 Se cunoaște din brevetul **US 2010/0035074 A1** o metodă de modificare a suprafeței
materialelor organice și anorganice prin inducerea polimerizării la suprafață într-un mod
controlat. O astfel de metodă de modificare a suprafeței presupune activarea suprafeței folo-
33 sind plasma de presiune atmosferică, în locurile active fiind inițiată polimerizarea unui mono-
mer nesaturat din soluție. Procedeul este destinat modificării substraturilor (inclusiv polime-
35 rice) pentru micromodelare în aplicații electronice, pentru fixarea de fibre de carbon și alte
dispersii pentru celule de combustie și membrane de separare. Procedeul este complicat și
37 cuprinde mai multe etape, precum pregătirea suprafeței (curățare, uscare etc), activare cu
plasmă și apoi polimerizare. Dezavantajul major al procedurii propus în **US 2010/0035074**
39 **A1** rezidă însă din temperaturile mari generate de sursele de plasmă cu descărcare cu
bariera de dielectric (DBD) sau bazate pe descărcări în contact cu electrozii - plasmă jet
41 (DBE) care, în varianta brevetată, dezvoltă temperaturi înalte, de aproximativ 200°C sau
100°C, în funcție de sursă și care nu pot fi aplicate în cazul biopolimerilor ce sunt termo-
43 sensibili.

45 Celuloza este un polimer natural care se găsește din abundență în multe tipuri de
surse, mai ales în lemn, plante și alge dar și în produse secundare și deșeuri rezultate din
prelucrarea industrială a lemnului, a plantelor industriale, a legumelor și fructelor, de unde
47 se poate extrage ca micro sau nanofibre de celuloză (**US 2008/146701**, **US 2010/0233481**

A1, RO 2014/128509 B1). Pentru a fi utilizate în domeniul biomedical sau industrial, micro	1
sau nanofibrele de celuloză trebuie funcționalizate la suprafață pentru imprimarea unor	
proprietăți cerute de aplicație, cum ar fi de exemplu hidrofobicitate, adeziune celulară	3
îmbunătățită, antiaderență, sau proprietăți antibacteriene pentru obținerea de compozite	
polimerice și aplicații biomedicale. Modificarea celulozei prin reacții chimice este în general	5
un proces neprietenos mediului, cu mulți aditivi și produse secundare toxice, de cele mai	
multe ori improprie utilizării <i>in vivo</i> . Modificarea fibrelor celulozice prin metode fizice este mult	7
mai prietenoasă mediului și nu ridică probleme de toxicitate personalului uman.	
Modificarea cu plasmă a fost încercată în special pentru îmbunătățirea proprietăților	9
materialelor textile celulozice. Astfel, se cunoaște din brevetul US 1982/4351857 A ca o	
țesătură din fibre celulozice sau fibrele individuale pot fi modificate la suprafață folosind	11
plasma într-un reactor cu amoniac la presiune mică. Stratul polimeric format la suprafața	
conține o celuloză modificată care este rezistentă la alcalii și la apă și care îmbunătățește	13
rezistența la încrețituri și cutare a materialului textil. Procedul presupune însă o instalație	
complexă necesară lucrului cu amoniac și accesoriile necesare asigurării vidului și nu poate	15
fi aplicat decât pe substraturi solide nu și suspensiilor lichide.	
Se cunoaște din brevetul US 2013/0137862 A1 un tratament de reticulare (de	17
exemplu prin impregnare cu acid poliacrilic) a fibrelor celulozice obținute din pasta de lemn	
sau din alte surse, albite sau nealbite, sub formă de țesătură sau împâslitură, care sunt în	19
prealabil pretratate cu plasmă pentru a mări eficiența reticulării. Reticularea are ca scop	
îmbunătățirea proprietăților mecanice pentru obținerea unor produse cu proprietăți absor-	21
bante mai bune. Tratamentul cu plasmă este de fapt un pretratament folosit doar pentru acti-	
varea suprafeței. Procedul presupune mai multe etape și nu prevede lucrul cu suspensii de	23
fibre celulozice ci doar cu substraturi celulozice de tip țesătură sau împâslitură. Aceleași	
dezavantaje apar și în cazul procedului similar care face obiectul brevetului	25
US 2013/8475631 B2 .	
Se cunoaște din brevetul WO 2015088920 A1 că pretratarea cu plasmă a produselor	27
textile celulozice permite o fixare mai bună a colorantului. Procedul care face obiectul	
acestui brevet cuprinde trei etape (i) pretratarea substratului textil (celulozic sau sintetic) cu	29
plasmă la presiune atmosferică, (ii) aplicarea colorantului pe suprafața textilă activată și (iii)	
fixarea colorantului cu plasmă. Procedul presupune folosirea substanțelor organice sub	31
formă de vapori toxici și se aplică numai substraturilor solide nu și suspensiilor lichide.	
Literatura de specialitate propune și alte soluții de tratare a celulozei. De exemplu,	33
membranele de celuloză bacteriană tratate cu polietilenglicol folosind plasma de argon (Ar)	
în vid, prezintă o rezistență mărită la adeziune celulară și biofiling, fiind propuse pentru	35
ingineria tisulară (H. Kurniawan et al, Biochemical Engineering Journal, 78, 2013, 138).	
Țesături de bumbac funcționalizate prin grefare cu acid oleic folosind plasmă de Ar în vid,	37
devin din hidrofile superhidrofobe (L. Cabrales și N. Abidi, Applied Surface Science, 258,	
2012, 4636). Suprafața unui film celulozic a fost modificată folosind o sursă de plasmă de	39
tip DBD la presiune atmosferică utilizând atât aer cât și un amestec de azot (N ₂) și amoniac.	
Rezultatele caracterizării au indicat proprietăți diferite în funcție de gazul folosit și condițiile	41
de lucru cu plasma. În cazul modificării suprafeței celulozei cu grupe care conțin azot, filmele	
tratate astfel pot fi folosite în biomedicină (C.N. Flynn et al, Surface & Coatings	43
Technology, 233, 2013, 108). De asemenea, membrane de celuloză bacteriană au fost tra-	
tate cu plasmă în vid pentru îmbunătățirea adeziunii celulare (R. Pertile et al, Carbohydrate	45
Polymers 82, 2010, 692). În toate aceste referințe din reviste de specialitate aplicarea	
tratamentului cu plasmă se face fie în vid, ceea ce necesită reactoare speciale și nu permite	47
lucrul în sistem continuu ci doar în șarjă sau tratamentul se face la presiune atmosferică dar	
se aplică doar membranelor sau filmelor nu și suspensiilor lichide de celuloză.	49

Se cunoaște și un sistem de tratare a suprafeței corpurilor solide imersate în lichid folosind o sursă de plasmă la presiune atmosferică imersată în acel lichid la o anumită distanță de corpul solid (**US 2016/9272359 B2**). Procedul este conceput pentru tratarea sau curățarea suprafeței unor corpuri solide de tipul dinți sau oase sau pentru aplicarea unui film protector pe suprafața dinților. Deși se specifică faptul că procedeul poate fi folosit și pentru alte aplicații, el este conceput pentru un domeniu destul de restrâns, acela de tratare a suprafeței dinților și, în general a unor corpuri solide imersate și nu dispersate în lichid (cum este cazul suspensiilor de celuloză). Procedee similare au fost raportate în reviste de specialitate. De exemplu, în revista Carbon (**J. Senthilnathan et al, Carbon 78, 2014, 446**) se prezintă un procedeu de funcționalizare a unor hibride grafenă/nanoargilă folosind un jet de plasmă imersat într-un lichid. Un procedeu de funcționalizare a suprafeței nanoplachetelor de carbon prin tratare cu jet de plasmă în apă a fost, de asemenea, raportat (**Vizireanu et al, European Physical Journal, D 70, 2016, 31**). **David Pavliňák ș.a.** în *Plasma-chemical modifications of cellulose for biomedical applications, Open Chem.*, **2015; 13: 229–235**, prezintă funcționalizarea celulozei microcristaline cu ajutorul plasmei în suspensie apoasă, iar **Constancio G. Obesoa ș.a.** în *Modification of paper using polyhydroxybutyrate to obtain biomimetic superhydrophobic substrates, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 416 (2013) 51– 55*, prezintă modificarea umectabilității unei celuloze impregnate cu PHB, cu ajutorul plasmei.

Nici unul din procedeele raportate în literatură nu se referă la tratarea cu plasmă a micro și nanocelulozei suspendată în apă sau în alte lichide cu scopul grefării unor grupări la suprafața micro și nanocelulozei și nici la folosirea acestei celuloze tratate la obținerea unor bionanocompozite polimerice utile în biomedicină și în alte domenii. Tratarea superficială a celulozei este absolut necesară pentru a-i conferi proprietățile cerute de aplicații. De exemplu, tratarea celulozei pentru creșterea hidrofobicității este apentru a-i mări compatibilitatea cu polimerii (în general hidrofobi) în (nano)compozitele polimerice ranforsate cu celuloză. Caracteristicile suprafeței sunt extrem de importante și pentru performanțele biomaterialelor în cazul utilizării *in vivo*. De exemplu, succesul implanturilor depinde de acceptarea acestora de către organism, în relație directă cu interacțiunea dintre biomaterialul din care e făcut implantul și țesuturile înconjurătoare, interacțiuni în mare măsură specifice fiecărui tip de celule. Astfel, proprietățile de suprafață ale biomaterialului cum sunt umectabilitatea, topografia, prezența grupelor hidrofile/hidrofobe, joacă un rol important în controlul adeziunii celulelor la substratul de polimer, în migrarea și diferențierea acestora. În plus, celuloza în sine nu are activitate antibacteriană astfel încât nu poate preveni infectarea pansamentelor, cateterelor sau a implanturilor care o conțin. Din această cauză, grefarea de grupe care conțin oxigen sau azot este importantă pentru imprimarea activității antibacteriene la suprafața celulozei.

Modificarea proprietăților la suprafața micro și nanofibrelor celulozice se poate realiza în principal prin procedee fizice și chimice. Adsorbția fizică a unor aditivi pe suprafața celulozei, tratamentul corona, cu plasmă, laser, radiații ultraviolete sau radiații γ sunt câteva exemple de tratamente fizice ce pot determina atât modificări fizice cât și chimice la suprafața celulozei. Procedeele chimice cele mai folosite sunt grefarea de grupe funcționale sau monomeri urmată de polimerizare sau grefarea unor polimeri sau oligomeri cu sau fără reticulare ulterioară. Spre deosebire de tratamentele chimice care necesită instalații complexe, care folosesc chimicale provenite din petrol, de cele mai multe ori dăunătoare mediului și sănătății umane și care elimină în mediul înconjurător reziduri toxice greu sau imposibil de neutralizat, sursele de plasmă permit un tratament al celulozei în condiții blânde și prietenoase mediului.

Un obiectiv al invenției este de a obține micro și nanoceluloza cu proprietăți noi precum hidrofilicitate sau hidrofobicitate mărită, proprietăți antibacteriene, biocompatibilitate mărită prin aplicarea tratamentului cu plasmă cu sursa imersată în suspensia de micro sau nanoceluloză pentru modificarea fizico-chimică controlată și diversificată a celulozei. Un alt obiectiv al invenției este de a obține (nano)compozite din această celuloză tratată și biopolimeri.

Problema pe care o rezolvă invenția este de a folosi sursa de plasmă rece la presiune atmosferică pentru tratarea suprafeței micro și nanocelulozei sub formă de suspensie apoasă iar procedeul constă în aprinderea plamei în flux de argon cu sau fără injecția de gaz reactiv (oxigen, azot sau amoniac) și prin imersarea sursei în suspensia lichidă de celuloză cu sau fără adaos de alte lichide sau agenți, pentru un timp determinat cuprins între 5 și 120 min, după care sursa este oprită, suspensia cu celuloza tratată este spălată prin adăugare de apă ultrapură și centrifugare rezultând micro și nanofibre de celuloză funcționalizate la suprafață.

Procedeul de obținere a unor nanocompozite din biopolimeri și celuloză tratată, utilizate pentru fabricarea unor dispozitive biomedicale biodegradabile conform invenției, constă într-o primă etapă în care se obțin micro și nanofibrele de celuloză funcționalizate la suprafață prin tratare a micro și nanocelulozei în suspensia apoasă cu o concentrație de 4,8% prin imersia unei surse de plasmă, în configurația DBD, descărcare în plasmă cu bariera de dielectric sau în configurație DBE, descărcare cu plasmă în contact cu electrozii, timp de 5...120 min, cu un flux de argon de 3000...5000 sccm în prezența sau absența unui gaz reactiv ales dintre oxigen, azot sau amoniac, cu un flux de 3...500 sccm, în prezența sau absența acetonei dispersat în suspensia apoasă de micro și nanoceluloză, în proporția apă/acetone 70/30, și o a doua etapă în care se obțin nanocompozite din poli(3-hidroxibutirat) și micro și nanofibrele de celuloză funcționalizate, în care micro și nanofibrele de celuloză funcționalizate obținute se dispersează în apă, se ultrasonează folosind o sondă cu ultrasunete cu o putere de minimum 500 W, timp de până la 120 min, se concentrează și se liofilizează, obținându-se nanofibre de celuloză, care se adaugă la temperatura 165°C în topitura de biopolimer, în raport de 0,1/99,9...10/90, folosind o instalație de malaxare sau extrudare și rezultă un nanocompozit care se prelucrează sub formă de granule sau măcinătură.

Ținând cont de faptul că, prin aplicarea procedeelor uzuale, micro și nanofibrele celulozice se obțin suspendate în apă, aplicarea tratamentului cu plasmă imersată direct în suspensia apoasă de micro sau nanoceluloză așa cum rezultă după aplicarea procedeelor de obținere, înlătură dezavantajul fazelor intermediare de uscare, mari consumatoare de energie și care modifică dimensiunile fibrelor celulozice din nano- în micro sau submilimetrice datorită cornificării. Cornificarea desemnează un ansamblu de procese care au loc în materialele lignocelulozice în urma uscării (pierderii apei) și care se manifestă prin reducerea suprafeței specifice și aglomerare, pierderea structurii poroase și a capacității de gonflare precum și prin rigidizare. În absența uscării, dimensiunile fibrelor celulozice se mențin așa cum rezultă din fazele anterioare de obținere, oferind o suprafață mare de contact cu apă și agentul de tratare. Aplicarea plamei reci la presiune atmosferică suspensiilor de celuloză permite un tratament blând la o temperatură apropiată sau puțin peste temperatura camerei, ceea ce elimină riscul degradărilor termice și a pierderii calităților micro și nano-fibrelor celulozice. Prin speciile active (ioni, electroni, fotoni, radicali chimici reacției, atomi și molecule în stare excitată) generate de plasmă în mediul lichid în care este suspendată celuloza și prin grupările funcționale generate de gazul reactiv (oxigenul: azotul, amoniacul) și de compușii dispersați în suspensie, se produc modificări fizico-chimice la suprafața micro și nanofibrelor de celuloză care le conferă noi funcțiuni.

1 Invenția mai prezintă și următoarele avantaje:

3 - nu necesită camere speciale și accesorii pentru vid ca în cazul tratamentelor cu
plasmă la presiune redusă, sursele de plasmă rece la presiune atmosferică fiind ușor de
manevrat;

5 - permite modificarea proprietăților de suprafață ale celulozei în condiții controlate și
reproductibile, fără a prejudicia mediul înconjurător și cu consum minim de materiale;

7 - permite modificarea controlată numai a suprafeței fără a altera proprietățile de
volum ale fibrelor celulozice;

9 - activează suprafața celulozei care poate astfel reacționa cu speciile active (ioni,
electroni, fotoni, radicali chimici reacției, atomi și molecule în stare excitată) generate de
11 plasmă în mediul lichid în care e suspendată celuloză;

13 - generează *in situ* compuși reactivi care vor funcționaliza suprafața celulozei cu
diverse grupări funcționale, în funcție de gazul reactiv (oxigenul, azotul, amoniacul) și
precursorii dispersați în suspensia apoasă de micro și nanoceluloză;

15 - combină efectele speciilor radicalice și moleculare active cu radiațiile ultraviolete,
câmpul electric și turbulență cauzate de plasmă asupra suspensiilor de celuloză asigurând
17 un tratament optim de suprafață;

19 - activarea suprafeței celulozei datorită tratamentului cu plasmă permite folosirea unor
procedee mai blânde precum ultrasonarea pentru reducerea dimensiunilor fibrelor celulozice
până în domeniul submicronic și obținerea nanofibrelor.

21 Micro și nanofibrele de celuloză tratate, obținute conform procedului invenției, au
fost caracterizate prin spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FTIR), spectro-
23 scopia de fotoelectroni cu raze X (XPS) și prin analiza termogravimetrică (TGA) pentru
stabilirea modificărilor provocate de tratamentul cu plasmă la suprafața micro și nanofibrelor
25 de celuloză. Analiza ATR FTIR a fost efectuată pe un spectrofotometru Tensor 37 de la
Bruker (SUA). Datele au fost colectate la temperatura camerei de la 4000 la 400 cm^{-1} (16
27 scanări) la o rezoluție de 4 cm^{-1} . Analiza TGA s-a efectuat cu un analizor SDT Q600 V20.9
(TA Instruments Inc., SUA) utilizând azot ca gaz de purjare la un debit de 100 ml/min, de la
29 temperatura ambiantă la 700°C, cu o viteză de încălzire de 10°C/min. Spectroscopia foto-
electronică cu raze X s-a efectuat folosind un spectrometru ESCALAB™ XI+ (Thermo
31 Scientific, SUA) prevăzut cu un tun electronic cu o sursă monocromatică AlK α (1486,6 eV)
care funcționează în vacuum ultraînalt (presiune de bază de 2×10^{-7} mbar). Spectrele
33 generale s-au achiziționat cu un pas de 1 eV (pentru un număr de 5 scanuri), în timp ce
spectrele de înaltă rezoluție s-au achiziționat cu un pas de 0,1 pentru un număr de 10
35 scanuri pe fiecare zonă în parte.

 Nanocompozitele polimerice cu micro și nanofibre de celuloză tratate cu plasmă au
37 fost caracterizate prin determinarea proprietăților mecanice utilizând o mașină universală
Instron 3382 cu celula de forță de 2KN și viteza de încercare de 2 mm/min. Epruvetele tip
39 5A conform SR EN ISO 527 au fost obținute prin stantare din plăci de material compozit cu
grosimea de 300 μm realizate prin presare.

41 Se dau în continuare câteva exemple de realizare a invenției, care au legătură și cu
fig. 1...3 care reprezintă:

43 - fig. 1, sursa de plasmă la presiune atmosferică de tip DBD;

 - fig. 2 - sursa de plasmă la presiune atmosferică de tip DBE;

45 - fig. 3 - sursa de plasmă la presiune atmosferică de tip DBD cu admisie laterală a
gazului reactiv.

Exemplul 1

Celuloza microcristalină cu dimensiunea medie de aproximativ 20 μm (10 g) se dispersează în 200 ml apă distilată și suspensia rezultată se ultrasonează timp de 30 min. Se pregătește sursa de plasmă în configurația DBD (Dielectric Barrier Discharge - fig. 1), cu descărcare cu bariera de dielectric, care generează un jet de plasmă filamentar. Se aprinde sursa cu o putere RF de 100 W folosind un flux de argon (Ar) de 3000 sccm și se imersează în suspensia de celuloză pentru un timp de tratament de 15 min, după care sursa este oprită. Din suspensia astfel rezultată se usucă câteva picături pe substraturi de siliciu în vederea investigărilor de material și anume pentru măsurătorile XPS și FTIR. Restul de suspensie cu celuloza tratată este spălată prin adăugare de apă ultrapură (dublul volumului suspensiei) și centrifugată. Se îndepărtează supernatantul iar suspensia concentrată de celuloză tratată se dispersează în apă distilată și se ultrasonează folosind o sondă de ultrasunete cu o putere de 500 W timp de minimum 60 min după care dispersia obținută se concentrează folosind un rotaevaporator la o temperatură de 50°C până ce volumul de lichid se reduce la un sfert apoi se liofilizează la o presiune de cel mult 80 mbar timp de 72 h, obținându-se micro și nanofibre de celuloză funcționalizate la suprafață. Acestea prezintă o stabilitate termică mai bună decât celuloza microcristalină de la care s-a plecat și anume temperatura la care viteza de degradare este maximă (T_{max}) crește de la 341,5°C (fără tratament) la 353,3°C (după 15 min tratament cu plasmă DBD). De asemenea, spectrele FTIR arată că benzile de la 3000 la 3600 cm^{-1} , caracteristice grupelor OH și legăturilor de hidrogen, se intensifică în cazul probei tratate cu plasma DBD în Ar datorită tratamentului cu plasmă.

Exemplul 2

Se lucrează ca la exemplul 1 cu deosebirea că timpul de tratare cu sursa DBD imersată în suspensia de celuloză este de 30 min. Analiza TGA indică o stabilitate termică mai bună, și anume T_{max} crește de la 341,5°C (fără tratament) la 347,1°C (după 30 min tratament cu plasma DBD). Spectrele FTIR indică o intensificare mai puternică a benzilor de la 3000 la 3600 cm^{-1} în cazul tratamentului cu plasmă un timp mai mare.

Exemplul 3

Se lucrează ca la exemplul 1 cu deosebirea că timpul de tratare cu sursa DBD imersată în suspensia de celuloză este de 60 min. Analiza TGA indică o stabilitate termică similară cu a matorului și anume T_{max} în cazul celulozei tratate este de 340,3°C, apropiată de 341,5°C la proba fără tratament. Se remarcă aceeași tendință în spectrele FTIR.

Exemplul 4

Se lucrează ca la exemplul 2 cu deosebirea că odată cu Ar se introduce și un gaz reactiv, azot (N_2), fluxul de argon fiind de 3000 sccm iar cel de N_2 de 3 sccm. Analiza TGA indică o stabilitate termică mai bună, și anume T_{max} crește de la 341,5°C (fără tratament) la 348,0°C (după 30 min tratament cu plasmă DBD).

Exemplul 5

Se lucrează ca la exemplul 4, adică cu sursa DBD imersată și cu flux de Ar și N_2 , cu deosebirea că timpul de tratare este de 60 min. Analiza TGA indică o scădere a stabilității termice, și anume T_{max} scade de la 341,5°C (fără tratament) la 335,0°C (după 60 min tratament cu plasmă DBD). Spectrele FTIR nu indică modificări majore între proba tratată 60 min față de cea tratată un timp mai scurt, de 30 min (exemplul 5).

Exemplul 6

Se lucrează ca la exemplul 2 cu deosebirea ca odată cu Ar se introduce în sursa și un gaz reactiv, oxigen (O_2), fluxul de Ar fiind de 3000 sccm iar cel de O_2 de 8 sccm. Analiza TGA înainte și după tratamentul cu plasma în amestec de gaze Ar/ O_2 indică o îmbunătățire

RO 133620 B1

a stabilității termice și anume $T_{\max}$ crește de la 341,5°C (fără tratament) la 347,1°C (după 30 min). De asemenea, spectrele FTIR indică o intensificare importantă a semnalului în zona 3000-3600 cm^{-1} , caracteristica grupelor OH și legăturilor de hidrogen.

Exemplul 7

Se lucrează ca la exemplul 6, adică cu sursa DBD imersată și cu flux de Ar și O_2 , cu deosebirea că timpul de tratare este de 60 min. Analiza TGA indică o stabilitate termică similară cu a matorului și anume $T_{\max}$ în cazul celulozei tratate este de 341,3°C.

Exemplul 8

Se lucrează ca la exemplul 2 cu deosebirea ca odată cu Ar se introduce în sursa și un gaz reactiv, amoniac (NH_3), fluxul de argon fiind de 3000 sccm iar cel de NH_3 de 15 sccm. Analiza TGA indică o stabilitate termică similară cu a matorului, și anume o valoare a $T_{\max}$ de 343,3°C (după 30 min tratament cu plasmă în amestec Ar/ NH_3) față de 341,5°C (fără tratament). Analiza spectrelor XPS indică o intensificare a picului de la ~ 283,5 eV caracteristic speciilor carbonice reactive precum și o intensificare a picului de la 286-288 eV, caracteristic legăturii -C=O, ceea ce indică o oxidare mai avansată a celulozei.

Exemplul 9

Se lucrează ca la exemplul 2 cu deosebirea ca se folosește o sursă de plasmă în configurația DBE (Discharge with Bare Electrodes), la care descărcările au loc în contact cu electrozii (fig. 2) și un flux de argon de 3000 sccm. Timpul de tratare cu plasmă este același ca la exemplul 2, și anume de 30 min. Celuloza tratată conform exemplului 9 prezintă o stabilitate termică mai bună decât celuloza microcristalină de la care s-a plecat și anume $T_{\max}$ crește de la 341,5°C (fără tratament) la 345,5°C (după 30 min tratament cu plasmă DBE).

Exemplul 10

Se lucrează ca la exemplul 9 cu deosebirea ca odată cu Ar se introduce și un gaz reactiv, azot (N_2), fluxul de argon fiind de 5000 sccm iar cel de N_2 de 500 sccm. Analiza TGA indică o stabilitate termică similară cu a celulozei netratate ($T_{\max}$ este 344,3°C după tratament față de 341,5°C înainte de tratament). Spectrele XPS de înaltă rezoluție indică apariția unui pic nou la 291 eV ce poate fi atribuit unor legături de tip aldehydă sau cetonă, care se formează în urma ruperii ciclului piranozic.

Exemplul 11

Se lucrează ca la exemplul 10 cu deosebirea ca odată cu Ar se introduce și un gaz reactiv, oxigen (O_2), fluxul de argon fiind de 5000 sccm iar cel de O_2 de 180 sccm. Analiza TGA indică o scădere a stabilității termice după tratamentul cu plasma în amestec de gaze Ar/ O_2 ($T_{\max}$ 339,1°C) ceea ce indică o oxidare a celulozei. Într-adevăr, analiza XPS indică apariția unui pic nou la 291,4 eV ce poate fi atribuit unor legături de tip aldehydă sau acid formate în urma ruperii ciclului piranozic.

Exemplul 12

Se lucrează ca la exemplul 2 cu deosebirea că se introduce în suspensia de celuloză și acetonitril în proporția apă/acetonitril 70/30. După tratamentul cu plasmă DBD în flux de Ar se obține o celuloză tratată superficial care prezintă o stabilitate termică mai bună decât celuloza netratată: $T_{\max}$ crește de la 341,5°C (fără tratament) la 350,2°C (după 30 min de tratament). Analiza XPS indică o modificare a rapoartelor atomice C/O/N de la 57,1/42,9/0 în cazul celulozei netratate la 52,9/45,2/1,9 în cazul celulozei tratate cu plasmă DBD în prezență de acetonitril. Aceste modificări indică creșterea procentului de O și legarea unor grupe conținând N la suprafața celulozei adică oxidarea și funcționalizarea celulozei.

Exemplul 13

Se lucrează ca la exemplul 2 cu deosebirea că se dispersează clorura de amoniu în concentrație de 5% în suspensia de celuloză prin ultrasonare. După tratamentul cu plasma DBD în flux de Ar, celuloza astfel tratată prezintă în diagrama DTG un pic similar celui

prezentat de celuloza netratată ($T_{\max}$ 343,4°C) dar și un pic suplimentar la aproximativ 236°C care se poate datora unor compuși cu cler rezultați din degradarea celulozei grefate. Într-adevăr, spectrele XPS indică un procent mare de N și Cl la suprafața celulozei astfel tratate, rapoartele atomice C/O/N/Cl fiind de 32,6/10,7/25,4/31,3.

Exemplul 14

Se lucrează ca la exemplul 1 cu deosebirea ca în loc de celuloză microcristalină se folosește o celuloză bacteriană defibrilată (NC) conform procedurii propus în cererea de brevet de invenție A/00861 din 18.11.2015 și se introduce și un gaz reactiv, N_2 , fluxul de Ar fiind de 3000 sccm iar cel de N_2 de 15 sccm. După tratamentul cu plasmă DBD în Ar/N_2 , nanoceluloza prezintă o stabilitate termică similară cu cea a NC netratate, iar analiza XPS evidențiază modificarea rapoartelor atomice C/O/N, de la 55,7/44,3/0 în cazul NC netratate la 59,2/39,2/0,8 în cazul NC tratate (Ar/N_2); se observă și apariția unui nou pic în spectrele XPS, la 289-290 eV, caracteristic legăturii O-C=O.

Exemplul 15

Se lucrează ca la exemplul 14 cu deosebirea ca în suspensia de NC se adaugă acetonitril în proporția apă/acetonitril 70/30. Stabilitatea termică crește cu câteva grade comparativ cu proba din exemplul 14, iar analiza XPS evidențiază prezența azotului la suprafața celulozei, rapoartele atomice C/O/N fiind de 58,9/38,7/2,4. Se observă de asemenea apariția unui nou pic în spectrele XPS, la 289-290 eV, caracteristic legăturii O-C-O.

Exemplul 16

Se lucrează ca la exemplul 6 cu deosebirea că fluxul de gaz reactiv (O_2 , 350 sccm) se introduce printr-un tub în Y (fig. 3), timpul de tratament este de 1 h și, apoi, se adaugă acetonitril în suspensia de celuloză oxidată în proporția apă/acetonitril 70/30 și se tratează din nou cu plasma DBD, același flux de Ar (3000 sccm). Sistemul în Y pentru adăugarea oxigenului face posibil lucrul cu un flux mai mare de oxigen pentru tratarea celulozei. Celuloza microcristalină tratată astfel prezintă o stabilitate mai bună conform analizei TGA.

Exemplul 17

Celuloza microcristalină netratată se adaugă în cuva de malaxare a unui malaxor în care în prealabil s-a topit poli(3-hidroxibutirat), în proporția 2/98 (celuloză netratată/poli(3-hidroxibutirat) unde se amestecă timp de 10 min la temperatura de 165°C, iar șarja de malaxor se trece apoi pe valț pentru formarea unei foi care se macină, rezultând nanocompozit (martor) sub formă de măcinătură. Acesta a prezentat o rezistență la tracțiune de 23,5 MPa.

Exemplul 18

Celuloza tratată conform exemplelor 2, 4, 6 sau 8 se adaugă în cuva de malaxare a unui malaxor în care în prealabil s-a topit poli(3-hidroxibutirat), în proporția 2/98 (celuloza tratată/poli(3-hidroxibutirat)) și se lucrează în aceleași condiții ca la exemplul 17. Materialele compozite au prezentat o rezistență la tracțiune mai bună decât a martorului și anume 24,9 MPa pentru compozitul cu celuloza din exemplul 2 (Ar), 26,1 MPa pentru compozitul cu celuloza din exemplul 4 (Ar/N_2), 25,3 MPa pentru compozitul cu celuloza din exemplul 6 (Ar/O_2) și 27,0 MPa pentru compozitul cu celuloza din exemplul 8 (Ar/NH_3). Creșterea rezistenței la tracțiune pune în evidență o interfață mai bună între celuloza tratată cu plasmă și matricea de polimer.

Exemplul 19

Celuloza tratată conform exemplului 16 se adaugă în cuva de malaxare a unui malaxor în care în prealabil s-a topit poli(3-hidroxibutirat), în proporția 5/95 (celuloza tratată/poli(3-hidroxibutirat)) și se lucrează în aceleași condiții ca la exemplul 17. Compozitul a prezentat o rezistență la tracțiune mai bună cu 20% decât a martorului datorită interfaței mai bune între celuloza tratată cu plasmă și matricea de polimer.

1 **Exemplul 20**

3 Nanoceluloza tratată conform exemplului 15 se adaugă în cuva de malaxare a unui
malaxor în care în prealabil s-a topit poli(3-hidroxibutirat), în proporția 0,2/99,8 (NC
5 tratata/poli(3-hidroxibutirat)) și se lucrează în aceleași condiții ca la exemplul 17. Nanocom-
pozitul a prezentat o rezistență la tracțiune mai bună cu 15% decât a martorului și o creștere
a modulului Young cu 25% datorită tratamentului cu plasmă a nanocelulozei.

Revendicare

Procedeu de obținere a unor nanocompozite din biopolimeri și celuloză tratată, utilizate pentru fabricarea unor dispozitive biomedicale biodegradabile, **caracterizat prin aceea că,**

- într-o primă etapă se obțin micro și nanofibrele de celuloză funcționalizate la suprafață prin tratare a micro și nanocelulozei în suspensie apoasă cu o concentrație de 4,8% prin imersia unei surse de plasmă, în configurația DBD, descărcare în plasmă cu bariera de dielectric sau în configurație DBE, descărcare cu plasmă în contact cu electrozii, timp de 5...120 min, cu un flux de argon de 3000...5000 sccm în prezența sau absența unui gaz reactiv ales dintre oxigen, azot sau amoniac, cu un flux de 3...500 sccm, în prezența sau absența acetonitrilului dispersat în suspensia apoasă de micro și nanoceluloză, în proporția apă/acetonitril 70/30, și

- în a doua etapă se obțin nanocompozite din poli(3-hidroxibutirat) și micro și nanofibrele de celuloză funcționalizate, în care micro și nanofibrele de celuloză funcționalizate obținute se dispersează în apă, se ultrasonează folosind o sondă cu ultrasunete cu o putere de minimum 500 W, timp de până la 120 min, se concentrează și se liofilizează, obținându-se nanofibre de celuloză, care se adaugă la temperatura 165°C în topitura de biopolimer, în raport de 0,1/99,9...10/90, folosind o instalație de malaxare sau extrudare și rezultă un nanocompozit care se prelucrează sub formă de granule sau măcinătură.

(51) Int.Cl.

D06M 10/02 (2006.01),

B05D 3/06 (2006.01)

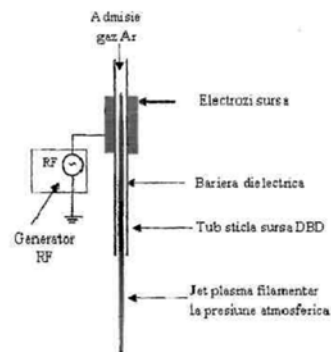


Fig. 1

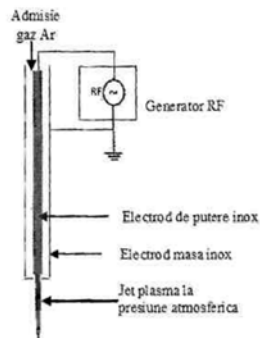


Fig. 2

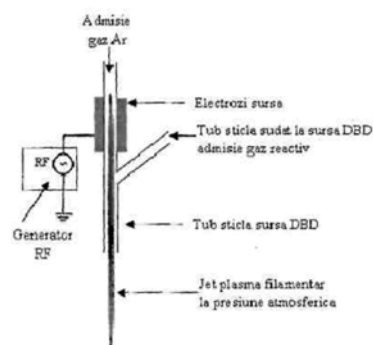


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 144/2022