



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00609

(22) Data de depozit: 13.07.2010

(41) Data publicării cererii:  
30.01.2012 BOPI nr. 1/2012

(71) Solicitant:

- DOBRE TĂNASE, BD. IULIU MANIU NR.94-100, BL.18, ET.2, AP.49, BUCUREȘTI, B, RO;
- STOICA ANICUȚA, STR. BOBÂLNA NR.3, PLOIEȘTI, PH, RO;
- STROESCU MARTA CĂTĂLINA, ȘOS. IANFULUI NR.29, BL.105B, SC.B, AP.65, BUCUREȘTI, B, RO;
- IAVORSCHI GUSTAV, BD.PACHE PROTOPOPESCU, NR.55, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
- PÂRVULESCU OANA CRISTINA, STR.CHILIA VECHIE, NR.7, BL.710, AP.14, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

- DOBRE TĂNASE, BD. IULIU MANIU NR. 94-100, BL.18, ET. 2, AP. 49, BUCUREȘTI, B, RO;

- STOICA ANCUȚA, STR. BOBÂLNA NR.3, PLOIEȘTI, PH, RO;
- STROESCU MARTA CĂTĂLINA, ȘOS. IANFULUI NR.29, BL.105B, SC.B, AP.65, BUCUREȘTI, B, RO;
- IAVORSCHI GUSTAV, BD.PACHE PROTOPOPESCU, NR.55, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
- PÂRVULESCU OANA CRISTINA, STR.CHILIA VECHIE, NR.7, BL.710, AP.14, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- SANCHEZ MARCANO JOSE, CHEMIN D'AGASSES 7, SUSARQUES, FR, FR;
- RIVALLIN MATHIEU, IEM UM-2 CC047, PALCE EUGENE BATAILLON, MONTELLIR CEDEX5, FR, FR

(54) MEMBRANE ȘI SORBENȚI DEZVOLTATE DIN SISTEMUL  
COMPOZIT CELULOZĂ/BIOCELULOZĂ - SILICAGEL

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor membrane și a unor sorbenți, cu conținut controlat de celuloză/bioceluloză și silice. Procedeu conform invenției constă din dizolvarea în porțiuni a 2...8% celuloză/bioceluloză într-o soluție conținând 8% NaOH, 8% uree și 6,5% tiouree, la -8°C, sub agitare intensă, din care rezultă o soluție de celuloză, din care se obține membrana brută care este trecută la saturare într-o soluție 10% de silicat de sodiu, timp de minimum 2 h, după care soluția se tratează cu HCl 2M în cantitate adecvată pentru a neutraliza Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, și membrana este prelucrată prin spălare și uscare, sau membrana

brută se obține prin dizolvare la o concentrație de 6% în clorură de 1-metil-3-butil imidazol, sub agitare cu încălzire la 100°C, după care în soluție se adaugă tetraetil-ortosilicat, cu sau fără 20% precursori ai gelului de titanat de bariu, astfel încât, raportată la celuloză, cantitatea de siliciu să fie maximum 10%, continuându-se agitarea cel puțin 1 h la 100°C, soluția fiind apoi precipitată și prelucrată, pentru obținerea de membrane sau sorbenți.

Revendicări: 5  
Figuri: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).

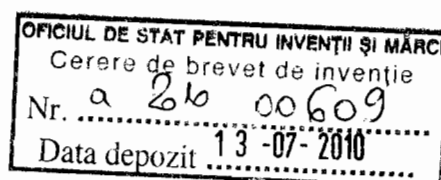


## Membrane si sorbenti dezvoltate din sistemul compozit celuloza/bioceluloza - silicagel

Inventia, a carei descriere se da in cele prezentate mai jos, se refera la obtinerea unor sorturi de membrane si a unor sorbenti, ce sunt dezvoltate pornind de la sisteme omogene care contin amestecul celuloza/bioceluloza - precursori de silicagel, respectiv celuloza/bioceluloza - precursori de silicagel – precursori de gel de titanat de bariu. Pentru fiecare caz de compozit procesat, ce este revendicat ca solutie de obtinere, se precizeaza care sunt aplicatiile practice de interes imediat.

### Consideratii privind elementele inventiei

Compozitele hibride cu structurare din amestecul unei faze organice si a uneia anorganice formeaza o clasa de materiale de mare interes datorita faptului ca ele pot poseda proprietati mecanice, optice, electrice, termice si de sorbtie selectiva. La modul general, faza anorganica confera compozitului comportarea termica, mecanica si de sorbtie selectiva, in timp ce faza organica, uzual un polimer, determina flexibilitatea, densitatea si, partial, rezistenta electrica a compozitului [1,2]. Proprietatile compozitelor de acest tip mai sunt puternic influentate de metoda de preparare utilizata. In multe cazuri utilizand tehnologia sol-gel pentru generarea particulelor anorganice al compozitului se ajunge la situatia ca acestea sa fie dispersate la scara nanometrica in matricea polimerica gazda, respectiv sa fie legate de polimer prin legaturi de hidrogen sau chiar prin legaturi covalente; in acest din urma caz se genereaza asa numitele compozite hibride cu matrice mixta organica si anorganica (OIHC) de tip I respectiv II [3]. Unele specii de compozite tip OIHC, in care celuloza este faza polimerica si silicea (dioxidul de siliciu) faza anorganica, se dezvoltă in paul celor mai multe graminee. In unele cazuri, metodele sol gel au fost utilizate in dezvoltarea acestui tip de compozit mai ales atunci cand silicea, ca faza anorganica, este distribuita in matricea unor derivati de celuloza, asa cum este cazul hydroxipropilcelulozei [4] respectiv a acetatului de celuloza [5]. Sinteza unor compozite cu silice si fibre de celuloza, utilizand o metoda sol-gel cu catalizator acid, este caracterizata prin aceea ca se porneste de la fibre de celuloza activate (desintegrare in apa, filtrare si spalare cu etanol pana la eliminarea apei) ce sunt contactate cu tetraetilortosilicat (TEOS) amestecat cu catalizator, sub agitare pentru minim 24 h [6,7]. Inglobarea maxima de silice in fibrele de celuloza s-a obtinut cand mediul de procesare sol-gel s-a caracterizat prin: a) raportul molar  $H_2O/TEOS = 4$ , b) raportul molar  $C_2H_5OH/TEOS = 8.3$ , c) concentratia de catalizator =  $0.57 \text{ g/l}$ , d) raportul solid/lichid =  $1 \text{ g celuloza}/50 \text{ cm}^3 \text{ mediu}$ . Pentru aplicatii practice care utilizeza celuloza ca material de baza, inclusiv pentru sinteza unor compozite cu celuloza, sunt cunoscute 4 solutii tehnologice de obtinere a acesteia [8]. Cea mai frecventa este solutia ce apeleaza la izolarea acesteia din materialul lemnos, ca urmare a indepartarii din acesta a hemicelulozei si ligninei. O alta solutie importanta de obtinere a celulozei o constituie biosinteza acesteia cu ajutorul microorganismelor, asa cum este cazul algelor (*Vallonia*), fungilor (*Saprolegnia*, *Dictyostelium discoideum*), respectiv a bacteriilor (*Acetobacter-xylinum*, *Acetobacter-aceti*, *Acetobacter-acetigenum*, *Acetobacter-pasteurianum*, *Acetobacter-hansenii*, *Agrobacterium*, *Rhizobium*, *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Zoogloea*). In cazul producerii de bioceluloza prin utilizarea bacteriilor, specia *Acetobacter xylinum* este singura specie capabila sa genereze acest produs in cantitati de importanta comerciala. Acest fapt este posibil daca, in afara conditiilor impuse de compozitia mediului de cultura, se respecta cerinta de a lucra la un pH in domeniul 4-7 si la o temperatura intre 25 si 35°C [8,9]. Sinteza biocelulozei cu ajutorul culturilor de *Acetobacter xylinum* se bucura de o atentie deosebita in ultimul timp datorita proprietatilor unice ale acesteia, intre care se mentioneaza puritatea, transparenta, capacitatea de inglobarea a apei, excelenta comportare mecanica la intindere a fasiilor uscate, structura sa alcatuita din fibre ultrafine cat si cristalinitatea sa deosebita [9-11]. Cazurile de dezvoltare a unor compozite cu silice si bioceluloza sunt de noutate absoluta. De asemenea, cazurile de compozite celuloza - silice dezvoltate, asa cum este cazul si al prezentei propunerii, pornind cu celuloza ca solutie omogena sunt, de asemenea, de mare interes; aceasta se datoreaza faptului ca astfel se pot obtine usor membrane sau sorbenti in care faza silice si faza celuloza sunt uniform intrepaturuse. Pentru a ajunge la astfel de compozite trebuie, intr-un fel sau altul, sa se dispuna de o solutie omogena de celuloza. Una din cele mai importante proprietăți fizice a celulozei o reprezintă cristalinitatea sa, gradul de cristalinitate depinzând de natura materiei prime din care este extrasa sau calea de sinteza. Astfel, celuloza extrasa din plante are grade de cristalinitate mai mici decat



cea sintetizata microbiologic (bioceluloza). Cristalinitatea celulozei este factorul determinant care influenteaza alegerea solutiei pentru dizolvare, metoda si conditiile de dizolvare. Lichidele ionice au o mare capacitate de dizolvare a celulozei (pana la fractia masica de 0.25 kg celuloza/kg amestec (celuloza+lichid ionic)), sunt acceptabile din punctul de vedere al efectelor de mediu, dar utilizarea lor este limitata de costul ridicat [12]. Sunt cunoscute multe incercari privind dizolvarea acestui polimer natural in solutii alcaline cu si fara adaos de uree sau tioure, acid fosforic concentrat etc [13,14]. Dizolvarea celulozei si procesarea solutiei obtinute in varii scopuri industriale este in foarte multe cazuri o problema cu solutii brevetate [15-18]. Datorita proprietatilor hidrofile, stabilitatii chimice relativ mari si a compatibilitatii biologice, atat membranele preparate din celuloza pura, cat si cele de tip compozit sunt utilizate in multe procese de separare cum ar fi dializa, filtrarea, ultrafiltrarea, fracționarea amestecurilor de polimeri etc.

Prezenta cerere de brevet este orientata pe noi solutii de sinteza a unor compozite OIHC cu matrici de baza celuloza/bioceluloza-silice, respectiv celuloza/bioceluloza-silice-precursor de titanat de bariu. caracterizate prin aceea ca, aportul celulozei in sistemul compozit se face pornind de la solutii de celuloza. In aceste conditii, se realizeaza dozarea dorita a constituintilor in sistem, ceea ce in fapt permite realizarea din aceste compozite a unor sorbenti, respectiv membrane, ce au, ca urmare a compozitiei fixe a acestora, o comportare total reproductibila.

### **Descrierea solicitarii de brevet:**

#### **Membrane si sorbenti dezvoltate din sistemul compozit celuloza/bioceluloza - silicagel**

Unul din elementele de baza al prezentei propuneri de brevet consta in aceea ca, in dezvoltarea unor sorbenti sau a unor membrane tip OIHC, in care faza organica este celuloza, se porneste de la solutii ce contin celuloza/bioceluloza in stare dizolvata. Oricare ar fi mediul de solubilizare a celulozei, trebuie precizat ca acesta nu trebuie sa actioneze in asa fel incat sa duca la o hidrolizare importanta a celulozei. El trebuie sa duca, in principal, doar la ruperea legaturilor de hidrogen inter- si intramoleculare care sa duca la distrugerea starii cristaline si formarea unei solutii de celuloza. Diferenta fundamentala intre dizolvarea si hidroliza celulozei consta in aceea ca in cazul dizolvarii, celuloza poate fi regenerata si reformata din solutie, in timp ce in cazul celulozei hidrolizate ea se afla in solutie sub forme moleculare mici (oligomeri), din care regenerarea acesteia nu mai este posibila. Mediile de solubilizare alcalina alaturi de dizolvare produc si hidroliza unei parti din celuloza dizolvata. Mediile de dizolvare bazate pe lichide ionice nu duc decat la dizolvarea celulozei/biocelulozei. Toate incercarile de a realiza solubilizarea biocelulozei cu medii alcaline nu au dus la rezultate care sa ateste ca acestea pot duce la desfacerea acestei structuri. Asadar compozitele cu bioceluloza se pot obtine doar pornind de la dizolvarea biocelulozei in lichide ionice, mai precis in clorura de 1-butil-3-metil-imidazol.

#### **Exemplul 1 (E1) .Membrane si material granular din celuloza dizolvata in mediu alcalin**

Pentru dizolvarea celulozei in mediu alcalin s-au testat mai multe compozitii pentru solutiile de lucru, din care s-a ales solutia apoasa cu compozitia NaOH 8%, uree 8% si tiouree 6.5% procente masice. Celuloza folosita poate fi fie de tip pudra, fie tocatura fina din hartie de filtru sau din tesatura de bumbac. Cantitatile de celuloza utilizate in vederea testarii capacitatii de dizolvare a sistemului ales, au fost de 2, 4, 6 respectiv 8 grame la 100 g solutie de dizolvare. Solutia de dizolvare a fost racita in prealabil la o temperatura de  $-8^{\circ}\text{C}$ , iar celuloza a fost adaugata fractionat, in cantitati mici si sub agitare intensa, pentru a evita aglomerarea. In timpul dizolvarii viteza de agitare se mentine la un nivel ridicat. Masurand durata de dizolvare pentru fiecare concentratie de celuloza, atat la temperatura de  $-8^{\circ}\text{C}$ , cat si de  $-15^{\circ}\text{C}$ , se obtine masura de caracterizare a dizolvarii, prezentata in figura 1. Determinarea stabilitatii in timp a solutiilor de celuloza preparate s-a facut prin masuratori de vascozitate din 24 in 24 de ore, constatandu-se, asa cum reiese din figura 2, ca solutiile isi reduc vascozitatea in timp, ceea ce arata ca in solutia alcalina de celuloza reactia de hidroliza a acesteia continua.

*Figura 1. Dependenta timpului de dizolvare a celulozei ( $\tau_d$ ) de concentratia de celuloza ( $c_{cel}$ ) si de temperatura ( $t$ ), in cazul solutiei NaOH 8%, uree 8% si tiouree 6.5%*

*Figura 2. Dinamica viscozitatii solutiilor de celuloza pastrate la 20°C*

1.  $\eta_0=760$  cP,  $c_{cel}=8\%$ ; 2.  $\eta_0=266$  cP,  $c_{cel}=6\%$ ; 3.  $\eta_0=102$  cP,  $c_{cel}=4\%$ ; 4.  $\eta_0=23$  cP,  $c_{cel}=2\%$ .

Pentru obtinerea de membrane si sorbenti pornind de la celuloza dizolvata, solutia ce se proceseaza nu trebuie pastrata mai mult de 10 zile. Masuratorile de viscozitate ale solutiilor de celuloza expuse la aer au aratat ca acestea au proprietatea de a-si mari lent viscozitatea (tabelul 1). Viteza de crestere a viscozitatii la expunerea in aer, influentata de marimea suprafetei expuse contactului cu aerul si de grosimea stratului de solutie, este mai rapida decat estimarea rezultata din considerarea evaporarii apei, astfel ca peste cresterea de viscozitate data de concentrarea in celuloza a solutiei se mai adauga, in acest caz, un comportament de gelifiere.

Tabel 1 Dinamica viscozitatii solutiilor celuloza tip E1 expuse contactului cu aerul ( $A_{aer}/V_{sol} = 1.2 \text{ cm}^{-1}$ )

$\tau_e$ (h)	$\eta$ (cP)						
	0	12	24	36	48	60	72
$c_{cel} = 6\%$	266	449	581	670	724	744	758
$c_{cel} = 8\%$	760 C	900	1000	1060	1100	1112	1120

Solutia de celuloza de concentratie 6% are viscozitatea cea mai buna pentru procesarea acesteia in vederea obtinerii de membrane sau particule granulate de celuloza. Pentru a obtine membrane se procedeaza in acord cu urmatoarea secventa de lucru: a) solutia de celuloza de concentratie 6%, preparata ca mai sus, se toarna pe sticla cu margini de 1.5 mm obtinand astfel un film lichid cu grosimea cunoscuta; b) se mentine sticla cu filmul in curent de aer de 20-30 °C timp de min 24 h; c) se spala filmul gelifiat pentru indepartarea celei mai mari parti din hidroxidul de sodiu, uree si tiouree; d) dupa spalare, filmul, in care o parte din celuloza a recrystalizat, se trece la spalare cu o solutie de HCl 5g/l, cand toata celuloza va recrystaliza; e) se spala abundant cu apa distilata, membrana din celuloza, dupa care aceasta este plasata intre doua placi ceramice poroase si trecuta la uscare. In scopul obtinerii unor particule de celuloza, utilizabile ca sorbent, se procedeaza dupa cum urmeaza: a) in volumul de solutie ales pentru lucru se barboteaza lent aer pana cand solutia devine suficient de consistenta; b) se incarca solutia concentrata in celuloza intr-o seringă cu cap de formare pentru picaturi, astfel ales ca diametrul picaturii formate sa depaseasca 1.5 mm; c) se procedeaza la picurarea solutiei intr-un volum mare de solutie HCl 10 g/l; d) urmare a neutralizarii NaOH si a cristalizarii celulozei, picaturile formeaza particule albe de peste 0.2mm; e) spalarea repetata din abundenta cu apa distilata, urmata de filtrarea si uscarea particulelor definitiveaza procedura.

**Exemplul 2 (E2).** Membrane si material granular din celuloza si silice utilizand celuloza dizolvata in mediu alcalin

La obtinerea de membrane tip folie din celuloza si silice s-a avut in vedere faptul ca de interes practic pentru nanofiltrare si permeatie gazoasa sunt acele membrane in care continutul mediu de silice nu trece de 10%. Pentru a obtine acest tip de membrane se porneste de la o solutie de celuloza obtinuta conform E1, in care concentratia de celuloza este de 6% si de la solutii de silicat de sodiu de concentratii 5%, 10%, 15% respectiv 20%. Procedura de lucru cuprinde urmatoarele etape: a) obtinerea solutiei de celuloza, aleasa pentru procesare, cand se procedeaza conform etapelor a) – e) de la E1, astfel incat in final sa se obtina membrana bruta de celuloza; b) membrana bruta, dupa indepartarea excesului de apa prin tamponare cu hartie de filtru, este trecuta la saturare intr-un volum suficient, exact masurat, de solutie de silicat de sodiu; alegerea solutiei de silicat se va face dupa regula: concentratia medie a siliciului in membrana este aproximativ jumatate din concentratia solutiei de silicat de sodiu folosita la saturare; c) durata de timp necesara saturarii in silicat de sodiu a membranei brute de celuloza este de minim 2h; d) adaugarea in vasul de contactare a unei cantitati exact calculate de HCl 2M, astfel ca tot  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  sa fie transformat in NaCl si  $\text{Si(OH)}_4$ ; e) scoaterea membranei din solutia neutralizata pentru uscarea partiala si maturarea acesteia ca urmare a expunerii la aer; f) spalarea cu apa distilata a membranei in vederea eliminarii avansate a NaCl ramase in membrana in faza de neutralizare; f) uscarea membranei, de

regula, prin plasarea acesteia între două plăci ceramice poroase.

Procedura mai sus descrisă poate fi utilizată pentru aplicarea membranei, la interiorul sau exteriorul unui suport ceramic tubular; un suport ceramic tubular din alumina, cu dimensiunea porilor de 3 μm, este astupat astfel ca soluția să nu intre în interior și imersat pentru 2-3 ore în soluția de celuloză de concentrație 6%; după expunere la aer și îndepărtarea excesului de soluție, se aplică tratamentul de precipitare a celulozei, cel de saturare cu silicat de sodiu și cel de generare a silicei. Elementul astfel construit este utilizabil ca element activ într-o celulă de nanofiltrare.

Figura 3, respectiv tabelul 2, prezintă rezultatele măsurătorilor de microscopie electronică de baleiaj (MEB) pentru o secțiune transversală într-o membrană procesată ca mai sus, cu saturare într-o soluție de 5% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, arată clar distribuția relativ uniformă a silicei în membrana de celuloză și justifică regula de estimare a conținutului de silice în membrana

Figura 3. Imagine de MEB pentru o secțiune transversală de membrană compozită

Tabelul 2. Rezultate MEB referitoare la conținutul elementar al membranei celuloză-silice cu tratament de saturare în soluție Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 5%

<i>Conținut elementar</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Si</i>	<i>Cl</i>
<i>Poziție punct măsurat</i>	<i>%</i>	<i>%</i>	<i>%</i>	<i>%</i>	<i>%</i>
<i>1</i>	57.27	37.90	0.61	2.96	0.26
<i>2</i>	58.20	37.81	0.78	2.92	0.29
<i>3</i>	60.34	35.99	0.75	2.66	0.27
<i>4</i>	57.99	39.14	0.66	1.77	0.45
<i>5</i>	54.34	40.89	0.92	3.51	0.34
<i>6</i>	61.42	35.50	0.64	2.00	0.44

Pentru a obține particule de celuloză-silice, cu funcție de sorbent, se procedează la obținerea particulelor crude de celuloză conform descrierii date la E1. Particulele crude de celuloză cristalizată sunt supuse contactării cu un volum adecvat de soluție de silicat de sodiu de concentrație astfel aleasă încât să se asigure conținutul dorit de silice în acestea. Neutralizarea cu acid clorhidric și separarea particulelor pentru maturare, urmată de spălarea și uscarea lor încheie procesul de obținere a acestui tip de sorbent.

**Exemplul 3 (E3).** Membrane și material granular din celuloză și silice utilizând celuloză dizolvată în clorura de 1-metil-3-butilimidazol

În acest caz, soluția de celuloză de la care se porneste este obținută la nivelul de concentrație de 6% prin dizolvarea pudrei sau tocaturii de celuloză în lichidul ionic, clorura de 1-metil-3-butilimidazol. La modul practic, cantitatea de clorura de 1-metil-3-butilimidazol, necesară obținerii sarjei de lucru, se încălzește într-un Erlenmayer la 100°C rezultând un lichid incolor. Vasul de lucru este pus pe un agitator magnetic cu termostatare și sub agitare se adaugă, în porțiuni mici, cantitatea de celuloză necesară obținerii soluției cu 6%. Când dizolvarea este completă se montează refrigerentul ascendent racit cu aer și se adaugă în soluție o cantitate calculată de tetraetil-ortosilicat (tetraetoxisilan (TEOS 99%, Aldrich)) astfel ca raportat la celuloză folosită, cantitatea de siliciu dozată în sistem să fie apropiată celei dorite în compozit (nu mai mare de 10% după cum s-a arătat la E2). Se continuă menținerea sub agitare la temperatura de 100°C minim o oră. Soluția astfel obținută poate fi folosită pentru a obține membrane, respectiv sorbent granular. Pentru membrane soluția fierbinte se toarnă pe sticlă astfel ca grosimea stratului să fie de 1.5 mm și după răcire se procedează la precipitarea celulozei și silicei. Precipitarea se face prin spălarea membranei cu un volum corespunzător de soluție apoasă 0.25 M HCl. Membrana precipitată se spală cu apă distilată până dispar urmele de lichid ionic și cele de Cl. Pentru obținerea de sorbent granular, soluția fierbinte de celuloză-silice se toarnă în fir subțire într-o soluție puternic agitată și fierbinte de acid clorhidric 0.25 M. Particulele obținute se filtrează, apoi se spală și se usucă în curent de aer și apoi în etuvă la 105°C. Analiza granulometrică arată ca, funcție de intensitatea agitării la precipitare, se obțin particule albe celuloză-silice cu maxim 10% silice cu dimensiuni între 0.05 și 0.7 mm.

Lichidul ionic poate fi recuperat din solutiile de precipitare prin distilare, caz in care el trebuie sa aiba o concentratie suficient de mare in acestea.

Inlocuirea in exemplu E3 a celulozei cu bioceluloza conduce la membrane si sorbenti cu bioceluloza si silice in care structura microscopica sub care se vede matricea polimerica este mult mai densa; acest fapt confera acestor produse proprietati mult mai puternice fata de cazul utilizarii ca material polimeric pulberea sau tocatura de celuloza.

**Exemplul 4 (E4).** Membrane si material granular din celuloza silice si titanat de bariu utilizand celuloza dizolvata in clorura de 1-metil-3-butil imidazol

Observatia fundamentala in dezvoltarea compozitului cu celuloza, silice si titanat de bariu este aceea ca intr-o solutie ce contine celuloza, TEOS si sistemul acetat de bariu-izopropoxid de titan ca precursor de titanat de bariu, precipitarea celulozei, hidroliza TEOS si a precursorului de titanat de bariu, ca procese fundamentale in geneza compozitului, sunt controlabile prin aport de apa. Pentru a obtine sistemul, in care componentii compozitului se afla intr-un sistem omogen fara apa, se utilizeaza solutia celuloza-TEOS obtinuta conform procedurii E3 si o solutie fara apa ce contine precursorii gelului de titanat de bariu. Solutia ce contine precursorii gelului de titanat de bariu se prepara dupa cum urmeaza: pentru o masa data de solutie, notata cu  $m$ , se cantaresc  $0.085*m$  grame de acetat de bariu anhidru, care se dizolva in  $0.4*m$  grame de acid acetic glacial intr-un pahar Berzelius. Solutia este agitata pentru dizolvare completa, racita la temperatura camerei si transvazata intr-un Erlenmayer ce contine  $0.094*m$  grame de izopropoxid de titan si  $0.36*m$  grame de isopropanol. Solutia se mentine sub agitare o ora dupa care este activata prin adaosul unei cantitati de  $0.0055*m$  grame de apa. Sistemul obtinut, numit sol de titanat de bariu, este incalzit cu refluxare un timp de minim 1.5 h. Solul astfel procesat se raceste si urmeaza a fi folosit la obtinerea membranelor pe suport ceramic, respectiv a sorbentului granular cu continut de celuloza, silice si titanat de bariu. Pentru obtinerea de membrane se adauga la o cantitate de solutie celulozica cu TEOS, incalzita la  $100^{\circ}\text{C}$  si agitata intr-un Erlenmayer cu refrigerent ascendent, 20% sol de titanat de bariu. Dupa o jumătate de ora solutia se toarna pe sticla in strat de 1.5 mm grosime. Dupa racire rezulta un film usor colorat spre maro care la spalare cu o cantitate mica de apa duce la precipitare celulozei, hidroliza TEOS si gelifierea titanatului de bariu. Dupa maturare, spalare din abundenta cu apa distilata si uscare se obtine membrana celuloza-silice-titanat de bariu. Cresterea ponderii solului de titanat de bariu de la 20% la 30% s.a.m.d duce la cresterea proportionala de 4% a continutului de titanat de bariu in membrana. Pentru obtinerea de sorbent granular din compozit celuloza-silice-titanat de bariu se procedeaza ca in cazul membranelor pana la obtinerea amestecului de turnat membrane, dupa care acesta se prelucreaza ca in cazul obtinerii sorbentului celuloza-silice de la E3, cu observatia ca la granulare in loc de solutie de acid clorhidric se foloseste apa distilata. Daca in loc de solutia de celuloza-TEOS se porneste de la o solutie de bioceluloza-TEOS se obtin membrane si sorbent granulat in care structura polimerica este mult mai densa si cu fibre foarte fine.

**Revendicari:****Membrane si sorbenti dezvoltate din sistemul compozit celuloza/bioceluloza-silicagel**

*Revendicarea 1.* Procedeu pentru obtinerea membranelor si sorbentilor din celuloza caracterizat prin aceea ca, asa cum arata exemplul 1, se porneste de la o solutie de celuloza, rezultata din solubilizarea celulozei brute in mediu cu continut de hidroxid de sodiu, uree si tiouree, ce se depune ca film pentru membrane respectiv se disperseaza ca picaturi pentru sorbenti astfel incat la tratarea lor cu o solutie de acid clorhidric diluat se produce precipitarea celulozei care conduce la produsul brut.

*Revendicarea 2.* Procedeu pentru obtinerea membranelor libere sau pe suport si a sorbentilor din compozitul celuloza –silice, caracterizat prin aceea ca membranele libere sau pe support si sorbentii obtinuti conform revendicarii 1 se proceseaza prin saturare in solutie de silicat de sodiu, de concentratie dependenta de continutul in siliciu al produsului, dupa care se neutralizeaza, conform exemplului 2, cu o solutie de acid clorhidric, cand ionii  $\text{SiO}_3^-$  se transforma, local, in gel de silice care imprima, la scara micro si nanometrica, fibrele de celuloza precipitata.

*Revendicarea 3.* Procedeu pentru obtinerea membranelor libere sau pe suport si a sorbentilor din compozitul celuloza –silice conform caruia, in acord cu cele aratate in exemplul 3, se obtine o solutie de lucru prin dizolvarea celulozei brute, la nivelul de concentratie de 6% procente masice, in lichidul ionic clorura de 1-metil 3-butil imidazoliu in care este adus precursorul de silice, la nivele de concentratie functie de concentratia dorita pentru siliciu in compozit, ca tetraetoxiortosilicat (TEOS), urmata de procesarea acesteia, prin depunere ca film pentru membrane respectiv prin dispersare ca picaturi pentru sorbenti, astfel incat la tratarea cu o solutie de acid clorhidric diluat se produce precipitarea sistemului celuloza-silice.

*Revendicarea 4.* Procedeu pentru obtinerea membranelor libere sau pe suport si a sorbentilor din compozitul celuloza –silice-titanat de bariu conform caruia in solutie de lucru obtinuta conform revendicarii 3, se dozeaza sol de titanat de bariu, obtinut, pe baza acetat de bariu si izopropoxid de titan, conform descrierii din exemplul 4, urmand ca solutia rezultata sa fie procesata, prin depunere ca film pentru membrane respectiv prin dispersare ca picaturi pentru sorbenti, astfel incat la tratarea cu o solutie de acid clorhidric diluat se produce precipitarea sistemului celuloza-silice-gel de titanat de bariu

*Revendicarea 5.* Procedeu conform revendicarilor 3 si 4 privind obtinerea membranelor libere sau pe suport si a sorbentilor din compozitul celuloza –silice respectiv celuloza-silice-titanat de bariu caracterizat prin aceea ca in locul celulozei ca biopolimer de lucru se utilizeaza bioceluloza pulbere.



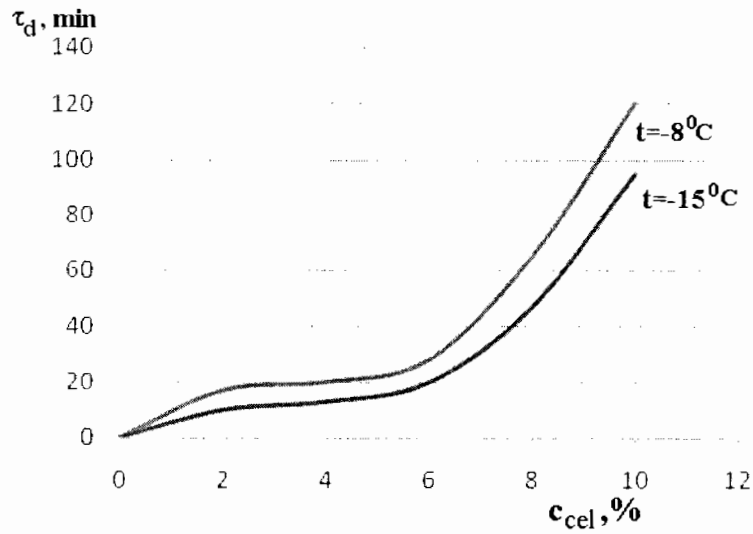


Figura 1. Dependenta timpului de dizolvare a celulozei ( $\tau_d$ ) de concentratia de celuloza ( $c_{cel}$ ) si de temperatura ( $t$ ), in cazul solutiei NaOH 8%, uree 8% si tiouree 6.5%

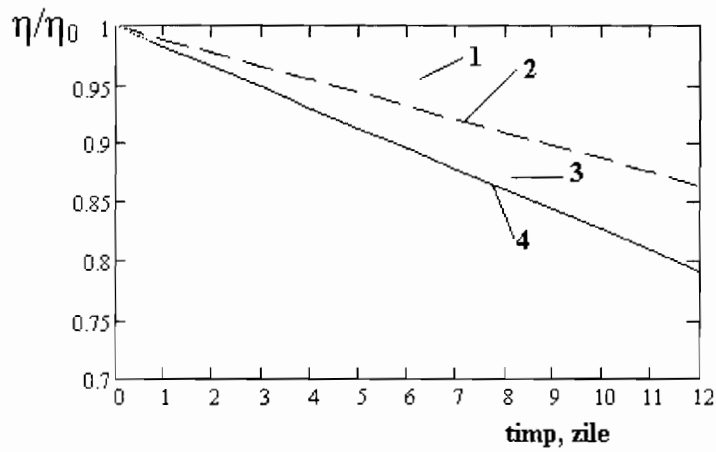


Figura 2. Dinamica vascozitatii solutiilor de celuloza pastrate la  $20^\circ\text{C}$   
1.  $\eta_0=760$  cP,  $c_{cel}=8\%$ ; 2.  $\eta_0=266$  cP,  $c_{cel}=6\%$ ; 3.  $\eta_0=102$  cP,  $c_{cel}=4\%$ ; 4.  $\eta_0=23$  cP,  $c_{cel}=2\%$ .

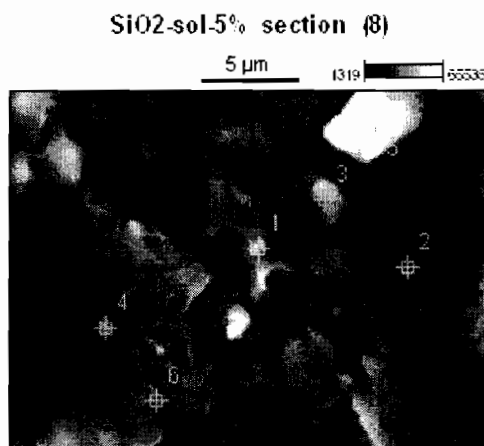


Figura 3. Imagine de MEB pentru o sectiune transversala de membrana compozita