



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

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

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

(71) Solicitant:

- **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 BOLDEȘTI, PH, RO;**
- **DINESCU GHEORGHE, STR. BARCA NR. 17, BL. M8, AP. 17, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEU DE TRATARE A MICRO- ȘI NANOCELULOZEI FOLOSIND PLASMA IMERSATĂ ÎN LICHID, ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A NANOCOMPOZITELOR DIN BIOPOLIMERI ȘI CELULOZĂ TRATATĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor nanocompozite utilizate pentru fabricarea unor dispozitive biomedicale biodegradabile. Procedeu, conform invenție, constă în tratarea la suprafață a micro- și nanocelulozei cu plasmă cu sursa imersată într-o suspensie lichidă de celuloză, timp de 5...120 min, rezultând micro- și nanofibrele de celuloză funcționalizate la suprafață care, în continuare, se dispersează în apă, se ultrasonează folosind o sondă cu ultrasunete

cu o putere de minimum 500 W, timp de până la 120 min, și se concentrează, obținându-se nanofibrele de celuloză care se adaugă într-o soluție de biopolimer în raport 0,1/99,9 și 30/70, sub agitare, rezultând un nanocompozit care se prelucrează pentru forma de granule sau măcinătură.

Revendicări: 2
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).



15.

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MARC
Cerere de brevet de invenție
Nr. <u>a 218 0177</u>
Data depozit <u>13.03.2018.</u>

PROCEDEU DE TRATARE A MICRO SI NANOCELULOZEI FOLOSIND PLASMA IMERSATA IN LICHID SI PROCEDEU DE OBTINERE A NANOCOMPOZITELOR DIN BIOPOLIMERI SI CELULOZA TRATATA

Inventia se refera la un prodeceu de tratare fizico-chimica a suprafatei micro sau nanocelulozei folosind surse de plasma imersate in suspensiile de celuloza precum si la un procedeu de obtinere a nanocompozitelor din biopolimeri si celuloza tratata.

Dispozitivele medicale obtinute din polimerii sintetitici, avand ca sursa petrolul, ridica probleme serioase cand sunt utilizate in sistemele vii din cauza toxicitatii, a efectelor secundare imune si cancerigene sau din cauza reactiilor adverse si a lipsei de biocompatibilitate. Micro si nanoceluloza si compozitele din biopolimeri si micro sau nanoceluloza nu prezinta aceste deficiente si sunt printre putinii polimeri ce pot fi utilizati in sistemele vii ca implanturi si dispozitive medicale.

Se cunosc mai multe procedee de tratare cu plasma in vid sau cu plasma rece la presiune atmosferica a polimerilor sintetici pentru imbunatatirea proprietatilor de suprafata sau cu scop de curatare, sterilizare, corodare sau depunere ulterioara de straturi subtiri sau filme (US 1993/5,229,172, US 2000/6,022,902, US 2010/0035074A1). Se cunoaste din brevetul US 1993/5,229,172 ca filme din polimeri sintetici precum polietilena, poliuretan sau poliester termoplastice au fost tratate initial cu plasma in vid in prezenta de oxigen si apoi grefate la suprafata cu acrilamida prin imersare in solutia apoasa de acrilamida si ioni de ceriu. Tratamentul a fost facut cu scopul de a imbunatati biocompatibilitatea filmelor si de a reduce tendinta de coagulare a sangelui la contactul cu aceste filme. Totusi, tratarea cu plasma in vid presupune instalatii complicate si accesorii de vidare si nu poate fi aplicata decat pe filme nu si suspensiilor lichide. De asemenea, procedeu presupune un tratament complicat, in doua etape succesive (tratament cu plasma in vid si apoi cufundare in baia de tratare) care trebuie sa aiba loc la diferenta mica de timp.

Din brevetul US 2000/6,022,902 se cunoaste ca un articol poros din polimer sintetic, de exemplu polietilena sau politetrafluoretilena, a fost functionalizat la suprafata cu plasma in vid folosind diverse gaze (Ar/O_2 , NH_3) pentru introducerea unor grupari de tipul amino, hidroxil, carbonil sau carboxil. Astfel, un obiect hidrofob din polietilena poate deveni hidrofil, fara degradarea materialului si fara modificari chimice importante in interiorul materialului. Astfel de materiale poroase sunt destinate aplicarii in cromatografie deci intr-un domeniu



foarte îngust. Procedul prezintă aceleași dezavantaje proprii instalațiilor de tratare cu plasmă în vid. În plus nu poate fi aplicat suspensiilor lichide.

Se cunoaște din brevetul US 2010/0035074A1 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 folosind plasmă de presiune atmosferică, în locurile active fiind inițiată polimerizarea unui monomer nesaturat din soluție. Procedul este destinat modificării substraturilor (inclusiv polimerice) pentru micromodelare în aplicații electronice, pentru fixarea de fibre de carbon și alte dispersii pentru celule de combustie și membrane de separare. Procedul este complicat și cuprinde mai multe etape, precum pregătirea suprafeței (curățare, uscare, etc), activare cu plasmă și apoi polimerizare. Dezavantajul major al procedurii propuse în US 2010/0035074A1 rezidă însă din temperaturile mari generate de sursele de plasmă cu descărcare cu barieră de dielectric (DBD) sau bazate pe descărcări în contact cu electrozii - plasmă jet (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 termosensibili.

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 deseuri rezultate din prelucrarea industrială a lemnului, a plantelor industriale, a legumelor și fructelor, de unde se poate extrage ca micro sau nanofibre de celuloză (US 2008/146701, US 2010/0233481A1, RO 2014/128509B1). Pentru a fi utilizate în domeniul biomedical sau industrial, micro sau nanofibrele de celuloză trebuie funcționalizate la suprafață pentru imprimarea unor proprietăți cerute de aplicație, cum ar fi de exemplu hidrofobicitate, adeziune celulară îmbunătățită, antiaderență, sau proprietăți antibacteriene pentru obținerea de compozite polimerice și aplicații biomedicale. Modificarea celulozei prin reacții chimice este în general un proces neprietenos mediului, cu mulți aditivi și produse secundare toxice, de cele mai multe ori improprii utilizării *in vivo*. Modificarea fibrelor celulozice prin metode fizice este mult mai prietenoasă mediului și nu ridică probleme de toxicitate personalului uman.

Modificarea cu plasmă a fost încercată în special pentru îmbunătățirea proprietăților materialelor textile celulozice. Astfel, se cunoaște din brevetul US 1982/4351857A că o țesătură din fibre celulozice sau fibrele individuale pot fi modificate la suprafață folosind plasmă într-un reactor cu amoniac la presiune mică. Stratul polimeric format la suprafață conține o celuloză modificată care este rezistentă la alcalii și la apă și care îmbunătățește rezistența la încrețituri și cutare a materialului textil. Procedul presupune însă o instalație



complexa necesara lucrului cu amoniac si accesoriile necesare asigurarii vidului si nu poate fi aplicat decat pe substraturi solide nu si suspensiilor lichide.

Se cunoaste din brevetul US 2013/0137862A1 un tratament de reticulare (de exemplu prin impregnare cu acid poliacrilic) a fibrelor celulozice obtinute din pasta de lemn sau din alte surse, albite sau nealbite, sub forma de tesatura sau impaslitura, care sunt in prealabil pretratate cu plasma pentru a mari eficienta reticularii. Reticularea are ca scop imbunatatirea proprietatilor mecanice pentru obtinerea unor produse cu proprietati absorbante mai bune. Tratamentul cu plasma este de fapt un pretratament folosit doar pentru activarea suprafetei. Procedul presupune mai multe etape si nu prevede lucrul cu suspensii de fibre celulozice ci doar cu substraturi celulozice de tip tesatura sau impaslitura. Aceleasi dezavantaje apar si in cazul procedului similar care face obiectul brevetului US 2013/8475631B2.

Se cunoaste din brevetul WO 2013/2015088920A1 ca pretratarea cu plasma a produselor textile celulozice permite o fixare mai buna a colorantului. Procedul care face obiectul acestui brevet cuprinde trei etape (i) pretratarea substratului textil (celulozic sau sintetic) cu plasma la presiune atmosferica, (ii) aplicarea colorantului pe suprafata textila activata si (iii) fixarea colorantului cu plasma. Procedul presupune folosirea substantelor organice sub forma de vapori toxici si se aplica numai substraturilor solide nu si suspensiilor lichide.

Literatura de specialitate propune si alte solutii de tratare a celulozei. De exemplu, membranele de celuloza bacteriana tratate cu polietilenglicol folosind plasma de argon (Ar) in vid, prezinta o rezistenta marita la adeziune celulara si biofiling, fiind propuse pentru ingineria tisulara (H. Kurniawan et al, Biochemical Engineering Journal 78, 2013, 138). Tesaturi de bumbac functionalizate prin grefare cu acid oleic folosind plasma de Ar in vid, devin din hidrofile superhidrofobe (L. Cabrales si N. Abidi, Applied Surface Science 258, 2012, 4636). Suprafata unui film celulozic a fost modificata folosind o sursa de plasma de tip DBD la presiune atmosferica utilizand atat aer cat si un amestec de azot (N_2) si amoniac. Rezultatele caracterizarii au indicat proprietati diferite in functie de gazul folosit si conditiile de lucru cu plasma. In cazul modificarii suprafetei celulozei cu grupe care contin azot, filmele tratate astfel pot fi folosite in biomedicina (C.N. Flynn et al, Surface & Coatings Technology 233, 2013, 108). De asemenea, membrane de celuloza bacteriana au fost tratate cu plasma in vid pentru imbunatatirea adeziunii celulare (R. Pertile et al, Carbohydrate Polymers 82, 2010, 692). In toate aceste referinte din reviste de specialitate aplicarea tratamentului cu plasma se face fie in vid, ceea ce necesita reactoare speciale si nu permite lucrul in sistem continuu ci



doar in sarja sau tratamentul se face la presiune atmosferica dar se aplica doar membranelor sau filmelor nu si suspensiilor lichide de celuloza.

Se cunoaste si un sistem de tratare a suprafetei corpurilor solide imersate in lichid folosind o sursa de plasma la presiune atmosferica imersata in acel lichid la o anumita distanta de corpul solid (US 2016/9272359 B2). Procedeu este conceput pentru tratarea sau curatarea suprafetei unor corpuri solide de tipul dinti sau oase sau pentru aplicarea unui film protector pe suprafata dintilor. Desi se specifica faptul ca procedeu poate fi folosit si pentru alte aplicatii, el este conceput pentru un domeniu destul de restrans, acela de tratare a suprafetei dintilor si, in general a unor corpuri solide imersate si nu dispersate in lichid (cum este cazul suspensiilor de celuloza). Procedee similare au fost raportate in reviste de specialitate. De exemplu, in revista Carbon (J. Senthilnathan et al, Carbon 78, 2014, 446) se prezinta un procedeu de functionalizare a unor hibride grafena/nanoargila folosind un jet de plasma imersat intr-un lichid. Un procedeu de functionalizare a suprafetei nano-plachetelor de carbon prin tratare cu jet de plasma in apa a fost, de asemenea, raportat (Vizireanu et al, European Physical Journal D 70, 2016, 31).

Nici unul din procedeele raportate in literatura nu se refera la tratarea cu plasma a micro si nanocelulozei suspendata in apa sau in alte lichide cu scopul grefarii unor grupari la suprafata micro si nanocelulozei si nici la folosirea acestei celuloze tratate la obtinerea unor bionanocompozite polimerice utile in biomedicina si in alte domenii. Tratarea superficiala a celulozei este absolut necesara pentru a-i conferi proprietatile cerute de aplicatii. De exemplu, tratarea celulozei pentru cresterea hidrofobicitatii este necesara pentru a-i mari compatibilitatea cu polimerii (in general hidrofobi) in (nano)compozitele polimerice ranforsate cu celuloza. Caracteristicile suprafetei sunt extrem de importante si pentru performantele biomaterialelor in cazul utilizarii *in vivo*. De exemplu, succesul implanturilor depinde de acceptarea acestora de catre organism, in relatie directa cu interactiunea dintre biomaterialul din care e facut implantul si tesuturile inconjuratoare, interactiuni in mare masura specifice fiecarui tip de celule. Astfel, proprietatile de suprafata ale biomaterialului cum sunt umectabilitatea, topografia, prezenta grupelor hidrofile/hidrofobe, joaca un rol important in controlul adeziunii celulelor la substratul de polimer, in migrarea si diferentierea acestora. In plus, celuloza in sine nu are activitate antibacteriana astfel incat nu poate preveni infectarea pansamentelor, cateterelor sau a implanturilor care o contin. Din aceasta cauza, grefarea de grupe care contin oxigen sau azot este importanta pentru imprimarea activitatii antibacteriene la suprafata celulozei.



Modificarea proprietatilor la suprafata micro si nanofibrelor celulozice se poate realiza in principal prin procedee fizice si chimice. Adsorbția fizica a unor aditivi pe suprafata celulozei, tratamentul corona, cu plasma, laser, radiatii ultraviolete sau radiatii γ sunt cateva exemple de tratamente fizice ce pot determina atat modificari fizice cat si chimice la suprafata celulozei. Procedeele chimice cele mai folosite sunt grefarea de grupe functionale sau monomeri urmata de polimerizare sau grefarea unor polimeri sau oligomeri cu sau fara reticulare ulterioara. Spre deosebire de tratamentele chimice care necesita instalatii complexe, care folosesc chimicale provenite din petrol, de cele mai multe ori daunatoare mediului si sanatatii umane si care elimina in mediul inconjurator reziduri toxice greu sau imposibil de neutralizat, sursele de plasma permit un tratament al celulozei in conditii blande si prietenoase mediului.

Un obiectiv al inventiei este de a obtine micro si nanoceluloza cu proprietati noi precum hidrofilicitate sau hidrofobicitate marita, proprietati antibacteriene, biocompatibilitate marita prin aplicarea tratamentului cu plasma cu sursa imersata in suspensia de micro sau nanoceluloza pentru modificarea fizico-chimica controlata si diversificata a celulozei. Un alt obiectiv al inventiei este de a obtine (nano)compozite din aceasta celuloza tratata si biopolimeri.

Problema pe care o rezolva inventia este de a folosi sursa de plasma rece la presiune atmosferica pentru tratarea suprafetei micro si nanocelulozei sub forma de suspensie apoasa iar procedeul consta in aprinderea plasmei in flux de argon cu sau fara injectia de gaz reactiv (oxigen, azot sau amoniac) si prin imersarea sursei in suspensia lichida de celuloza cu sau fara adaos de alte lichide sau agenti, pentru un timp determinat cuprins intre 5 si 120 minute, dupa care sursa este oprita, suspensia cu celuloza tratata este spalata prin adaugare de apa ultrapura si centrifugare rezultand micro si nanofibre de celuloza functionalizate la suprafata.

Procedeul de obtinere a nanocompozitelor din biopolimeri si celuloza tratata conform inventiei consta in aceea ca micro si nanofibrele de celuloza functionalizate obtinute conform procedeului mentionat mai sus se disperseaza in apa si se ultrasoneaza folosind o sonda de ultrasunete cu o putere de cel putin 500 W timp de minim 5 minute si de maxim 120 minute, dupa care dispersia obtinuta se concentraza folosind un rotaevaporator la o temperatura de maxim 50 °C pana ce volumul de lichid se reduce la un sfert apoi se liofilizeaza la o presiune de cel putin 50 mbar timp de cel putin 24 ore, obtinandu-se nanofibre de celuloza sau o spuma de celuloza in functie de dimensiunile initiale ale fibrelor celulozice, care se adauga ca atare sau dupa macinare intr-o moara ultracentrifugala, in functie de forma avuta dupa liofilizare, fie intr-o solutie de biopolimer in raportul micro sau nanofibre uscate/biopolimer cuprins intre



0,1/99,9 si 30/70, se amesteca folosind agitare mecanica sau magnetica la o temperatura care depinde de tipul biopolimerului si de solvent si se depun pe un suport pentru uscare la temperatura camerei sau peste temperatura camerei in functie de solventul folosit pentru dizolvarea biopolimerului, fie in topitura de polimer in raportul micro sau nanofibre uscate/biopolimer cuprins intre 0,1/99,9 si 30/70 folosind 1) o instalatie de extrudare unde materialul topit continand biopolimer si fibrele de celuloza tratate se amesteca pana iese din capul de extrudare, dupa care firele obtinute din extruder se granuleaza folosind un granulator, rezultand nanocompozit sub forma granulata sau 2) un malaxor, unde materialul topit continand biopolimer si fibrele de celuloza tratate se amesteca un timp determinat cuprins intre 5 minute si 60 minute, iar sarja de malaxor se trece apoi pe valt pentru formarea unei foi care se macina, rezultand nanocompozit sub forma de macinatura.

Tinand cont de faptul ca, prin aplicarea procedeelor uzuale, micro si nanofibrele celulozice se obtin suspendate in apa, aplicarea tratamentului cu plasma imersata direct in suspensia apoasa de micro sau nanoceluloza asa cum rezulta dupa aplicarea procedeelor de obtinere, inlatura dezavantajul fazelor intermediare de uscare, mari consumatoare de energie si care modifica dimensiunile fibrelor celulozice din nano- in micro sau submilimetrice datorita cornificarii. Cornificarea desemneaza un ansamblu de procese care au loc in materialele lignocelulozice in urma uscarii (pierderii apei) si care se manifesta prin reducerea suprafetei specifice si aglomerare, pierderea structurii poroase si a capacitatii de gonflare precum si prin rigidizare. In absenta uscarii, dimensiunile fibrelor celulozice se mentin asa cum rezulta din fazele anterioare de obtinere, oferind o suprafata mare de contact cu apa si agentul de tratare. Aplicarea plasmiei reci la presiune atmosferica suspensiilor de celuloza permite un tratament bland la o temperatura apropiata sau putin peste temperatura camerei, ceea ce elimina riscul degradarilor termice si a pierderii calitatilor micro si nano-fibrelor celulozice. Prin speciile active (ioni, electroni, fotoni, radicali chimici reactivi, atomi si molecule in stare excitata) generate de plasma in mediul lichid in care este suspendata celuloza si prin gruparile functionale generate de gazul reactiv (oxigenul, azotul, amoniacul) si de compusii dispersati in suspensie, se produc modificari fizico-chimice la suprafata micro si nanofibrelor de celuloza care le confera noi functiuni.

Inventia mai prezinta si urmatoarele avantaje:

- nu necesita camere speciale si accesorii pentru vid ca in cazul tratamentelor cu plasma la presiune redusa, sursele de plasma rece la presiune atmosferica fiind usor de manevrat;



- permite modificarea proprietatilor de suprafata ale celulozei in conditii controlate si reproductibile, fara a prejudicia mediul inconjurator si cu consum minim de materiale;
- permite modificarea controlata numai a suprafetei fara a altera proprietatile de volum ale fibrelor celulozice;
- activeaza suprafata celulozei care poate astfel reactiona cu speciile active (ioni, electroni, fotoni, radicali chimici reactivi, atomi si molecule in stare excitata) generate de plasma in mediul lichid in care e suspendata celuloza;
- genereaza in situ compusi reactivi care vor functionaliza suprafata celulozei cu diverse grupari functionale, in functie de gazul reactiv (oxigenul, azotul, amoniacul) si precursorii dispersati in suspensia apoasa de micro si nanoceluloza;
- combina efectele speciilor radicalice si moleculare active cu radiatiile ultraviolete, campul electric si turbulenta cauzate de plasma asupra suspensiilor de celuloza asigurand un tratament optim de suprafata;
- activarea suprafetei celulozei datorita tratamentului cu plasma permite folosirea unor procedee mai blande precum ultrasonarea pentru reducerea dimensiunilor fibrelor celulozice pana in domeniul submicronic si obtinmarea nanofibrelor.

Micro si nanofibrele de celuloza tratate, obtinute conform procedului inventiei, au fost caracterizate prin spectroscopie in infrarosu cu transformata Fourier (FTIR), spectroscopia de fotoelectroni cu raze X (XPS) si prin analiza termogravimetrica (TGA) pentru stabilirea modificarilor provocate de tratamentul cu plasma la suprafata micro si nanofibrelor de celuloza. Analiza ATR FTIR a fost efectuata pe un spectrofotometru Tensor 37 de la Bruker (SUA). Datele au fost colectate la temperatura camerei de la 4000 la 400 cm^{-1} (16 scanari) la o rezolutie de 4 cm^{-1} . Analiza TGA s-a efectuat cu un analizor SDT Q600 V20.9 (TA Instruments Inc., SUA) utilizand azot ca gaz de purjare la un debit de 100 ml/min , de la temperatura ambiantă la $700\text{ }^\circ\text{C}$, cu o viteza de incalzire de $10\text{ }^\circ\text{C/min}$. Spectroscopia fotoelectronica cu raze X s-a efectuat folosind un spectrometru ESCALAB™ XI+ (Thermo Scientific, SUA) prevazut cu un tun electronic cu o sursa monocromatica $\text{AlK}\alpha$ ($1486,6\text{ eV}$) care functioneaza in vacuum ultraintalt (presiune de baza de $2 \times 10^{-7}\text{ mbar}$). Spectrele generale s-au achizitionat cu un pas de 1 eV (pentru un numar de 5 scanuri), in timp ce spectrele de inalta rezolutie s-au achizitionat cu un pas de 0.1 pentru un numar de 10 scanuri pe fiecare zona in parte.

Nanocompozitele polimerice cu micro si nanofibre de celuloza tratate cu plasma au fost caracterizate prin determinarea proprietatilor mecanice utilizand o masina universala Instron 3382 cu celula de forta de 2KN si viteza de incercare de 2 mm/min . Epruvetele tip 5A



conform SR EN ISO 527 au fost obtinute prin stantare din placi de material compozit cu grosimea de 300 μm realizate prin presare.

Se dau in continuare cateva exemple de realizare a inventiei.

Exemplul 1

Celuloza microcristalina cu dimensiunea medie de aproximativ 20 μm (10 g) se disperseaza in 200 ml apa distilata si suspensia rezultata se ultrasoneaza timp de 30 min. Se pregateste sursa de plasma in configuratia DBD (Dielectric Barrier Discharge – Fig. 1), cu descarcare cu bariera de dielectric, care genereaza un jet de plasma filamentar. Se aprinde sursa cu o putere RF de 100 W folosind un flux de argon (Ar) de 3000 sccm si se imerseaza in suspensia de celuloza pentru un timp de tratament de 15 minute, dupa care sursa este oprita. Din suspensia astfel rezultata se usuca cateva picaturi pe substraturi de siliciu in vederea investigarilor de material si anume pentru masuratorile XPS si FTIR. Restul de suspensie cu celuloza tratata este spalata prin adaugare de apa ultrapura (dublul volumului suspensiei) si centrifugata. Se indeparteaza supernatantul iar suspensia concentrata de celuloza tratata se disperseaza in apa distilata si se ultrasoneaza folosind o sonda de ultrasunete cu o putere de 500 W timp de minim 60 minute dupa care dispersia obtinuta se concentra folosind un rotaevaporator la o temperatura de 50 $^{\circ}\text{C}$ pana ce volumul de lichid se reduce la un sfert apoi se liofilizeaza la o presiune de cel 80 mbar timp de 72 ore, obtinandu-se micro si nanofibre de celuloza functionalizate la suprafata. Acestea prezinta o stabilitate termica mai buna decat celuloza microcristalina de la care s-a plecat si anume temperatura la care viteza de degradare este maxima (T_{max}) creste de la 341,5 $^{\circ}\text{C}$ (fara tratament) la 353,3 $^{\circ}\text{C}$ (dupa 15 min tratament cu plasma DBD). De asemenea, spectrele FTIR arata ca benzile de la 3000 la 3600 cm^{-1} , caracteristice grupelor OH si legaturilor de hidrogen, se intensifica in cazul probei tratate cu plasma DBD in Ar datorita tratamentului cu plasma.

Exemplul 2

Se lucreaza ca la exemplul 1 cu deosebirea ca timpul de tratare cu sursa DBD imersata in suspensia de celuloza este de 30 minute. Analiza TGA indica o stabilitate termica mai buna, si anume T_{max} creste de la 341,5 $^{\circ}\text{C}$ (fara tratament) la 347,1 $^{\circ}\text{C}$ (dupa 30 min tratament cu plasma DBD). Spectrele FTIR indica o intensificare mai puternica a benzilor de la 3000 la 3600 cm^{-1} in cazul tratamentului cu plasma un timp mai mare.

Exemplul 3

Se lucreaza ca la exemplul 1 cu deosebirea ca timpul de tratare cu sursa DBD imersata in suspensia de celuloza este de 60 minute. Analiza TGA indica o stabilitate termica similara cu



a matorului si anume T_{max} in cazul celulozei tratate este de 340,3 °C, apropiata de 341,5 °C la proba fara tratament. Se remarca aceeasi tendinta in spectrele FTIR.

Exemplul 4

Se lucreaza ca la exemplul 2 cu deosebirea ca odata cu Ar se introduce si un gaz reactiv, azot (N_2), fluxul de argon fiind de 3000 sccm iar cel de N_2 de 3 sccm. Analiza TGA indica o stabilitate termica mai buna, si anume T_{max} creste de la 341,5 °C (fara tratament) la 348,0 °C (dupa 30 min tratament cu plasma DBD).

Exemplul 5

Se lucreaza ca la exemplul 4, adica cu sursa DBD imersata si cu flux de Ar si N_2 , cu deosebirea ca timpul de tratare este de 60 minute. Analiza TGA indica o scadere a stabilitatii termice, si anume T_{max} scade de la 341,5 °C (fara tratament) la 335,0 °C (dupa 60 min tratament cu plasma DBD). Spectrele FTIR nu indica modificari majore intre proba tratata 60 min fata de cea tratata un timp mai scurt, de 30 min (exemplul 5).

Exemplul 6

Se lucreaza ca la exemplul 2 cu deosebirea ca odata cu Ar se introduce in sursa si un gaz reactiv, oxigen (O_2), fluxul de Ar fiind de 3000 sccm iar cel de O_2 de 8 sccm. Analiza TGA inainte si dupa tratamentul cu plasma in amestec de gaze Ar/ O_2 indica o imbunatatire a stabilitatii termice si anume T_{max} creste de la 341,5 °C (fara tratament) la 347,1 °C (dupa 30 min). De asemenea, spectrele FTIR indica o intensificare importanta a semnalului in zona 3000 - 3600 cm^{-1} , caracteristica grupelor OH si legaturilor de hidrogen.

Exemplul 7

Se lucreaza ca la exemplul 6, adica cu sursa DBD imersata si cu flux de Ar si O_2 , cu deosebirea ca timpul de tratare este de 60 minute. Analiza TGA indica o stabilitate termica similara cu a matorului si anume T_{max} in cazul celulozei tratate este de 341,3 °C.

Exemplul 8

Se lucreaza ca la exemplul 2 cu deosebirea ca odata cu Ar se introduce in sursa si un gaz reactiv, amoniac (NH_3), fluxul de argon fiind de 3000 sccm iar cel de NH_3 de 15 sccm. Analiza TGA indica o stabilitate termica similara cu a matorului, si anume o valoare a T_{max} de 343,3 °C (dupa 30 min tratament cu plasma in amestec Ar/ NH_3) fata de 341,5 °C (fara tratament). Analiza spectrelor XPS indica o intensificare a picului de la ~ 283,5 eV caracteristic speciilor carbonice reactive precum si o intensificare a picului de la 286-288 eV, caracteristic legaturii -C=O, ceea ce indica o oxidare mai avansata a celulozei.

Exemplul 9



Se lucreaza ca la exemplul 2 cu deosebirea ca se foloseste o sursa de plasma in configuratia DBE (Discharge with Bare Electrodes), la care descarcarile au loc in contact cu electrozii (Fig. 2) si un flux de argon de 3000 sccm. Timpul de tratare cu plasma este acelasi ca la exemplul 2, si anume de 30 min. Celuloza tratata conform exemplului 9 prezinta o stabilitate termica mai buna decat celuloza microcristalina de la care s-a plecat si anume T_{max} creste de la 341,5 °C (fara tratament) la 345,5 °C (dupa 30 min tratament cu plasma DBE).

Exemplul 10

Se lucreaza ca la exemplul 9 cu deosebirea ca odata cu Ar se introduce si un gaz reactiv, azot (N_2), fluxul de argon fiind de 5000 sccm iar cel de N_2 de 500 sccm. Analiza TGA indica o stabilitate termica similara cu a celulozei netratate (T_{max} este 344,3 °C dupa tratament fata de 341,5 °C inainte de tratament). Spectrele XPS de inalta rezolutie indica aparitia unui pic nou la 291 eV ce poate fi atribuit unor legaturi de tip aldehida sau cetona, care se formeaza in urma ruperii ciclului piranozic.

Exemplul 11

Se lucreaza ca la exemplul 10 cu deosebirea ca odata cu Ar se introduce si un gaz reactiv, oxigen (O_2), fluxul de argon fiind de 5000 sccm iar cel de O_2 de 180 sccm. Analiza TGA indica o scadere a stabilitatii termice dupa tratamentul cu plasma in amestec de gaze Ar/ O_2 (T_{max} 339,1 °C) ceea ce indica o oxidare a celulozei. Intr-adevar, analiza XPS indica aparitia unui pic nou la 291,4 eV ce poate fi atribuit unor legaturi de tip aldehida sau acid formate in urma ruperii ciclului piranozic.

Exemplul 12

Se lucreaza ca la exemplul 2 cu deosebirea ca se introduce in suspensia de celuloza si acetonitril in proportia apa/acetonitril 70/30. Dupa tratamentul cu plasma DBD in flux de Ar se obtine o celuloza tratata superficial care prezinta o stabilitate termica mai buna decat celuloza netratata: T_{max} creste de la 341,5 °C (fara tratament) la 350,2 °C (dupa 30 min de tratament). Analiza XPS indica o modificare a rapoartelor atomice C/O/N de la 57,1/42,9/0 in cazul celulozei netratate la 52,9/45,2/1,9 in cazul celulozei tratate cu plasma DBD in prezenta de acetonitril. Aceste modificari indica cresterea procentului de O si legarea unor grupe continand N la suprafata celulozei adica oxidarea si functionalizarea celulozei.

Exemplul 13

Se lucreaza ca la exemplul 2 cu deosebirea ca se disperseaza clorura de amoniu in concentratie de 5% in suspensia de celuloza prin ultrasonare. Dupa tratamentul cu plasma DBD in flux de Ar, celuloza astfel tratata prezinta in diagrama DTG un pic similar celui prezentat de celuloza netratata (T_{max} 343,4 °C) dar si un pic suplimentar la aproximativ 236



°C care se poate datora unor compusi cu clor rezultati din degradarea celulozei grefate. Intr-adevar, spectrele XPS indica un procent mare de N si Cl la suprafata celulozei astfel tratate, rapoartele atomice C/O/N/Cl fiind de 32,6/10,7/25,4/31,3.

Exemplul 14

Se lucreaza ca la exemplul 1 cu deosebirea ca in loc de celuloza microcristalina se foloseste o celuloza bacteriana defibrilata (NC) conform procedului propus in cererea de brevet de inventie A/00861 din 18.11.2015 si se introduce si un gaz reactiv, N₂, fluxul de Ar fiind de 3000 sccm iar cel de N₂ de 15 sccm. Dupa tratamentul cu plasma DBD in Ar/N₂, nanoceluloza prezinta o stabilitate termica similara cu cea a NC netratate, iar analiza XPS evidentiaza modificarea rapoartelor atomice C/O/N, de la 55,7/44,3/0 in cazul NC netratate la 59,2/39,2/0.8 in cazul NC tratate (Ar/N₂); se observa si aparitia unui nou pic in spectrele XPS, la 289-290 eV, caracteristic legaturii O-C=O.

Exemplul 15

Se lucreaza ca la exemplul 14 cu deosebirea ca in suspensia de NC se adauga acetonitril in proportia apa/acetonitril 70/30. Stabilitatea termica creste cu cateva grade comparativ cu proba din exemplul 14, iar analiza XPS evidentiaza prezenta azotului la suprafata celulozei, rapoartele atomice C/O/N fiind de 58,9/38,7/2,4. Se observa de asemenea aparitia unui nou pic in spectrele XPS, la 289-290 eV, caracteristic legaturii O-C=O.

Exemplul 16

Se lucreaza ca la exemplul 6 cu deosebirea ca fluxul de gaz reactiv (O₂, 350 sccm) se introduce printr-un tub in Y (Fig. 3), timpul de tratament este de o ora si, apoi, se adauga acetonitril in suspensia de celuloza oxidata in proportia apa/acetonitril 70/30 si se trateaza din nou cu plasma DBD, acelasi flux de Ar (3000 sccm). Sistemul in Y pentru adaugarea oxigenului face posibil lucrul cu un flux mai mare de oxigen pentru tratarea celulozei. Celuloza microcristalina tratata astfel prezinta o stabilitate mai buna conform analizei TGA.

Exemplul 17

Celuloza microcristalina netratata se adauga in cuva de malaxare a unui malaxor in care in prealabil s-a topit poli-3(hidroxi-butirat), in proportia 2/98 (celuloza netratata/poli-3(hidroxi-butirat)) unde se amesteca timp de 10 minute la temperatura de 165 °C, iar sarja de malaxor se trece apoi pe valt pentru formarea unei foi care se macina, rezultand nanocompozit (martor) sub forma de macinatura. Acesta a prezentat o rezistenta la tractiune de 23,5 MPa.

Exemplul 18

Celuloza tratata conform exemplelor 2, 4, 6 sau 8 se adauga in cuva de malaxare a unui malaxor in care in prealabil s-a topit poli-3(hidroxi-butirat), in proportia 2/98 (celuloza

tratata/poli-3(hidroxi-butirat)) si se lucreaza in aceleasi conditii ca la exemplul 17. Materialele compozite au prezentat o rezistenta la tractiune mai buna decat a matorului si anume 24,9 MPa pentru compozitul cu celuloza din exemplul 2 (Ar), 26,1 MPa pentru compozitul cu celuloza din exemplul 4 (Ar/N₂), 25,3 MPa pentru compozitul cu celuloza din exemplul 6 (Ar/O₂) si 27,0 MPa pentru compozitul cu celuloza din exemplul 8 (Ar/NH₃). Cresterea rezistentei la tractiune pune in evidenta o interfata mai buna intre celuloza tratata cu plasma si matricea de polimer.

Exemplul 19

Celuloza tratata conform exemplului 16 se adauga in cuva de malaxare a unui malaxor in care in prealabil s-a topit poli-3(hidroxi-butirat), in proportia 5/95 (celuloza tratata/poli-3(hidroxi-butirat)) si se lucreaza in aceleasi conditii ca la exemplul 17. Compozitul a prezentat o rezistenta la tractiune mai buna cu 20% decat a matorului datorita interfatei mai bune intre celuloza tratata cu plasma si matricea de polimer.

Exemplul 20

Nanoceluloza tratata conform exemplului 15 se adauga in cuva de malaxare a unui malaxor in care in prealabil s-a topit poli-3(hidroxi-butirat), in proportia 0,2/99,8 (NC tratata/poli-3(hidroxi-butirat)) si se lucreaza in aceleasi conditii ca la exemplul 17. Nanocompozitul a prezentat o rezistenta la tractiune mai buna cu 15% decat a matorului si o crestere a modulului Young cu 25% datorita tratamentului cu plasma a nanocelulozei.



**PROCEDEU DE TRATARE A MICRO SI NANOCELULOZEI FOLOSIND PLASMA
IMERSATA IN LICHID SI PROCEDEU DE OBTINERE A NANOCOMPOZITELOR
DIN BIOPOLIMERI SI CELULOZA TRATATA**

Revendicari

1. Procedeu de tratare a micro si nanocelulozei caracterizat prin aceea ca o sursa de plasma se aprinde in flux de argon cu sau fara injectia de gaz reactiv (oxigen, azot sau amoniac) si se imerseaza in suspensia lichida de celuloza cu sau fara adaos de alte lichide sau agenti, pentru un timp determinat cuprins intre 5 si 120 minute, dupa care sursa este oprita, suspensia cu celuloza tratata este spalata prin adaugare de apa ultrapura si centrifugare rezultand micro si nanofibre de celuloza functionalizate la suprafata.

2. Procedeu de obtinere a nanocompozitelor din biopolimeri si celuloza tratata caracterizat prin aceea ca micro si nanofibrele de celuloza functionalizate obtinute conform revendicarii 1 se disperseaza in apa si se ultrasoneaza folosind o sonda de ultrasunete cu o putere de cel putin 500 W timp de minim 5 minute si de maxim 120 minute, dupa care dispersia obtinuta se concentraza folosind un rotaevaporator la o temperatura de maxim 50 °C pana ce volumul de lichid se reduce la un sfert apoi se liofilizeaza la o presiune de cel putin 50 mbar timp de cel putin 24 ore, obtinandu-se nanofibre de celuloza sau o spuma de celuloza in functie de dimensiunile initiale ale fibrelor celulozice, care se adauga ca atare sau dupa macinare intr-o moara ultracentrifugala, in functie de forma avuta dupa liofilizare, fie intr-o solutie de biopolimer in raportul micro sau nanofibre uscate/biopolimer cuprins intre 0.1/99.9 si 30/70, se amesteca folosind agitare mecanica sau magnetica la o temperatura care depinde de tipul biopolimerului si de solvent si se depun pe un suport pentru uscare la temperatura camerei sau peste temperatura camerei in functie de solventul folosit pentru dizolvarea biopolimerului, fie in topitura de polimer in raportul micro sau nanofibre uscate/biopolimer cuprins intre 0.1/99.9 si 30/70 folosind 1) o instalatie de extrudare unde materialul topit continand biopolimer si fibre de celuloza tratate se amesteca pana iese din capul de extrudare, dupa care firele obtinute din extruder se granuleaza folosind un granulator, rezultand nanocompozit sub forma granulata sau 2) un malaxor, unde materialul topit continand biopolimer si fibre de celuloza tratate se amesteca un timp determinat cuprins intre 5 minute si 60 minute, iar sarja de malaxor se trece apoi pe valt pentru formarea unei foi care se macina, rezultand nanocompozit sub forma de macinata.



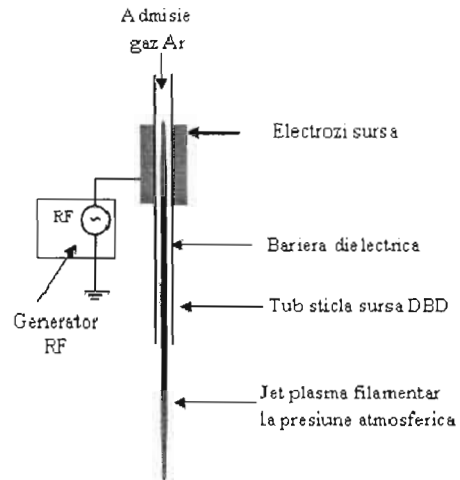


Fig. 1 Sursa de plasma la presiune atmosferica de tip DBD

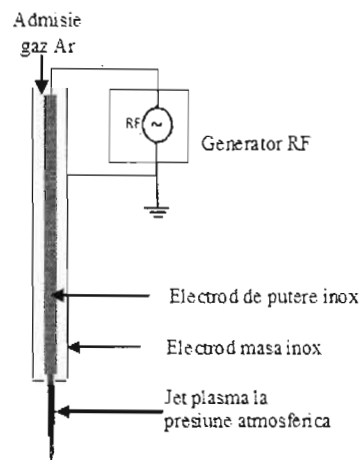


Fig. 2 Sursa de plasma la presiune atmosferica de tip DBE

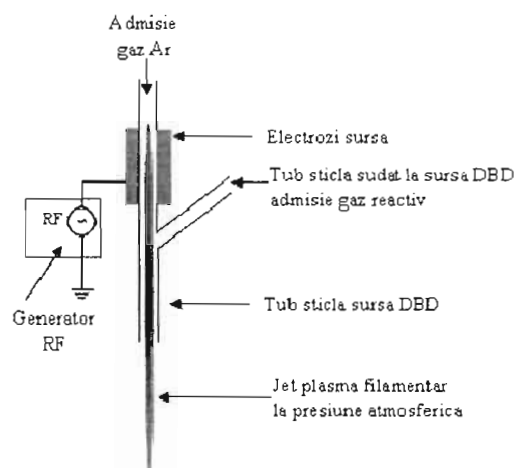


Fig. 3 Sursa de plasma la presiune atmosferica de tip DBD cu admisie laterala a gazului reactiv