



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00860**

(22) Data de depozit: **01/11/2018**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/06/2021** BOPI nr. **6/2021**

(41) Data publicării cererii:  
**29/05/2020** BOPI nr. **5/2020**

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

(72) Inventatori:  
• **CHIULAN IOANA,  
ALEEA POIANA CERNEI NR. 2, BL. E5,  
ET. 7, AP. 37, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,  
RO;**

• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**US 6117545 A; US 2012244357 A1**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A MICRO(NANO)CRISTALELOR  
DE CELULOZĂ ESTERIFICATĂ**



# RO 134120 B1

1           Invenția se referă la un procedeu de obținere a (micro)nanocristalelor de celuloză  
2 esterificate cu acid acetic, într-o singură etapă și se poate aplica atât celulozei din surse  
3 comerciale cât și celulozei izolate din deșeuri forestiere sau agro-industriale, ce pot fi folosite  
4 pentru obținerea de compozite cu aplicație în industria auto, a ambalajelor sau în domeniul  
5 biomedical. Procedeul care face obiectul invenției presupune eliminarea unor etape  
6 intermediare, reducerea timpului de lucru, a consumului de substanțe chimice, apă și  
7 electricitate. De asemenea, prin acest procedeu se dorește substituirea procedeelor chimice  
8 clasice de hidroliza acidă, enzimatică sau alcalină, a procedeelor de oxidare TEMPO,  
9 precum și a tratamentelor mecanice severe. Micro- și nano-cristalele de celuloză (CNC) care  
10 fac obiectul invenției se obțin din fibre scurte de bumbac (cotton linter, CL), produs secundar  
11 în cultura de bumbac, insuficient valorificat în materiale cu valoarea adăugată mare.

12           Nanocristalele de celuloză prezintă proprietăți mecanice deosebit de bune (modul de  
13 100-140 GPa), iar costul lor de achiziție poate fi semnificativ mai mic decât al altor materiale  
14 ranforsante (grafenă, fibre Kevlar, fibre de sticlă, anumiți ranforsanți anorganici). Acest lucru  
15 le face foarte atractive pentru utilizarea lor ca ranforsant în compozite cu proprietăți  
16 superioare. Metodele existente de obținere și preparare a nanocristalelor de celuloză implică  
17 fie utilizarea mai multor substanțe chimice, cum ar fi acizi, enzime, substanțe oxidante, fie  
18 a tratamentelor mecanice, fie o combinație a acestora [**Li Cheng, Dongli Zhang, Zhengbiao**  
19 **Gu, Zhaofei Li, Yan Hong, Caimmg Li, International Journal of Biological**  
20 **Macromolecules, 111, (2018), 959-966**]. Fibrele celulozice sunt, din punct de vedere chimic,  
21 esteri de celuloză, iar din punct de vedere morfostructural sunt constituite din agregate de  
22 microfibrile, unite prin legături de hidrogen, care prezintă regiuni foarte ordonate (cristaline)  
23 și dezordonate (amorse) [**Carol Lopez de Dicastillo, Karina Roa, Luan Garrido, Alejandro**  
24 **Pereira and Măria Jose Galotto, Polymers, (2017), 9-117**]. Sursele comune de celuloză  
25 sunt lemnul și componentele plantelor (frunze, tulpini, semințe, rădăcini), dar izolarea lor  
26 presupune îndepărtarea celorlalți constituenți ai plantelor, respectiv hemiceloză, lignină,  
27 pectină, ceară. Metodele de izolare a celulozei implică mai multe etape de tratament alcalin  
28 sau de albire, iar defibrilarea ei se produce prin utilizarea de acizi minerali extrem de corozivi  
29 ( $H_2SO_4$ , HCl,  $H_3PO_4$ ), prin utilizarea unor echipamente scumpe și cu consum mare de apă,  
30 întrucât suspensiile de celuloză sunt utilizate în diluții foarte mari. În plus, fiecare tratament  
31 durează câteva ore, iar recuperarea celulozei din suspensie înseamnă timp îndelungați de  
32 decantare sau de centrifugare. Toate aceste neajunsuri fac ca metoda să nu fie rentabilă la  
33 nivel industrial.

34           O tehnică de obținere a nanocristalelor de celuloză, prin utilizarea de substanțe  
35 oxidante ca persulfatul de amoniu, de sodiu și de potasiu [**Alfred C. W. Leung, Sabahudin**  
36 **Hrapovic, Edmond Lam, Yali Liu, Keith B. Male, Khaled A. Mahmoud, and John H. T.**  
37 **Luong, Small 7, (2011), 302-305; Chao Du, Mengru Liu, Bingyun Li, Hailong Li, Qijun**  
38 **Meng, Huaiyu Zhan, Bioresources, 11(2), 4017-4021; Hua Jiang, Yu Wu, Binbin Han,**  
39 **Yang Zhang, Carbohydrate Polymers, 174, (2017), 291-298**], demonstrându-se inclusiv  
40 posibilitatea de ridicare la scală a tehnologiei. Mecanismul prin care aceste substanțe  
41 oxidante reușesc să înlăture componentele nefolositoare din plante și să distrugă regiunile  
42 amorfe din fibrele de celuloză a fost pe deplin descris și demonstrat de autorii mai sus  
43 menționați. Analizele SEM au evidențiat faptul că procedeu de obținere a CNC este unul  
44 rapid și apare în mai puțin de o oră de la debutul reacției. În urma încălzirii, persulfatul  
45 formează radicali liberi ( $SO_4^-$ ), iar condițiile acide de reacție (pH 1,0) favorizează formarea  
46 de peroxid de hidrogen ( $H_2O_2$ ), care au un efect cumulativ de distrugere a regiunii amorfe și  
47 de formare a CNC.

# RO 134120 B1

În invenția **US 20120244357 A** din 2012 se prezintă o metodă simplă, într-o singură etapă, de obținere a nanocristalelor de celuloză (CNC), carboxilate, cu un grad ridicat de cristalinitate. În studiul prezentat se utilizează persulfatul de amoniu (APS), ca agent oxidant și celuloză din mai multe surse (in, deșeuri de in, cânepă, triticala, celuloză microcristalină din surse comerciale, pulpă de lemn, celuloză bacteriană). Reacția a avut loc la temperatura de 60°C, într-un litru de soluție 1M de APS, sub agitare viguroasă. Timpul de reacție a variat, în funcție de tipul de celuloză de la care s-a plecat, și a fost 3 h pentru celuloza bacteriană și 16 h pentru in și cânepă. Metoda cu APS a condus la obținerea de nanofibrile de celuloză cu diametru de 3-7 nm, indiferent de sursă, în timp ce prin procedura clasică, diametrul era de 16-28 nm în cazul inului și de 20-40 nm în cazul cânepii.

Un procedeu similar a fost utilizat cu succes pe fibre lyocell de către Cheng et al. care au încercat să identifice condițiile optime de reacție (timp, temperatura și concentrație de APS) [Miao Cheng, Zongyi Qin, Yannan Liu, Yunfeng Qin, Tao Li, Long Chen, Meifang Zhu, *Journal of Materials Chemistry A*, 2, (2014), 251-258]. Spre deosebire de Leung, care a obținut nanocristale de celuloză, cu un diametru de până în 10 nm, în cazul studiului derulat de Cheng, s-au obținut nanoparticule sferice de celuloză, cu un diametru de aproximativ 40-45 nm, după un timp de reacție de 12-16 h. Un timp mai mare de reacție, de peste 24 h, nu a favorizat în continuare reducerea diametrului nanoparticulei de celuloză. Rezultatele au arătat că pentru obținerea nanoparticulelor de celuloză, o creștere a temperaturii de reacție de la 70°C la 90°C duce la înjumătățirea timpului de reacție. În ceea ce privește influența concentrației de APS, reducerea acesteia de la 1 M la 0,5 M a condus la o schimbare foarte interesantă a morfologiei nanocelulozei, respectiv la apariția unor nanofibre tubulare („rod-like”), și whiskers-uri. Din rezultatele obținute, autorii au concluzionat că cele mai bune condiții de hidroliză sunt: 16 h, la 80°C și o concentrație de 1 M APS.

Trestia de zahăr este un sub-produs agro-industrial, obținut în cantități deosebit de mari, și este considerată o excelentă sursă de fibre pentru producerea de hârtie. Du et al. [Du et al, 2016] au reușit obținerea de CNC prin oxidare cu o soluție de 1 M APS (cu o concentrație masică de 1% a celulozei albe extrase din trestie de zahăr). Reacția a decurs la 65°C, timp de 8 h, la o viteză de 600 rpm. După terminarea reacției, suspensia a fost centrifugată și spălată cu 500 ml de apă deionizată și din nou centrifugată. Succesiunea de operații a fost repetată până când pH-ul suspensiei a fost 7. Randamentul reacției pe celuloza extrasă din trestie de zahăr a fost unul ridicat, de 44,6%, comparativ cu randamentul reacției obținut de Leung [Leung et al. 2011], care a fost de 28-36%, în studiul efectuat pe pulpă de lemn și cânepa. Nanocristalele obținute au dimensiuni de 10-30 nm în diametru și de 150-200 nm în lungime.

Mai recent, Jiang et al. au utilizat APS-ul pentru obținerea de CNC din reziduuri hibride de plop (HPHL), studiind influența timpului reacției de oxidare asupra randamentului, cristalinității și potențialului zeta al CNC rezultate. În plus, regioselectivitatea grupelor hidroxil a fost analizată în funcție de timpii de oxidare diferiți. În acest procedeu, HPHL a fost extras în prealabil cu un amestec toluen-etanol timp de 6 h și apoi tratat cu o soluție de 70% etanol cu 1% NaOH și apoi cu o soluție 8% NaOH, la 90°C. Apoi s-au adăugat 2,5 g de HPHL într-o soluție de 1 M de APS, iar suspensia a fost ținută la 70°C, pentru 12, 14, 16, 18 h. După terminarea reacției, suspensia a fost racită la temperatura camerei și supusă unor cicluri repetate de centrifugare/agitare. În urma experimentelor derulate, autorii au tras concluzia că în primele 10 h de la începutul reacției are loc îndepărtarea ligninei și hemicelulozei, urmând ca abia după aceea să se producă oxidarea grupărilor hidroxil de pe suprafața CNC

# RO 134120 B1

1 la grupări carboxil. Reacția este galopantă, pe măsură ce regiunile amorfe sunt îndepărtate  
din probă, din ce în ce mai multe zone cristaline sunt expuse oxidării cu APS. Aceasta  
3 conduce la o creștere exponențială a randamentului, potențialului zeta și gradului de oxidare,  
ajungându-se la un platou, după aproximativ 16 h de reacție.

5 Alte substanțe utilizate cu succes pentru obținerea de CNC sunt acizii lignosulfonici,  
acid acetic, acid formic, dioxid de sulf, împreună cu tratamente mecanice și/sau enzimaticе.  
7 În documentul **US 20150368368 A1**, autorii obțin CNC din biomasa lignocelulozică, prin mai  
multe etape: fracționarea ei în prezența unui amestec de acid, solvent pentru lignină, apă,  
9 urmat de un tratament mecanic al celulozei, cu obținerea unui material cu 60% cristalinitate  
[**US 20150368368 A1, Retsina, et al., 2016**]. Nanoceluloza rezultată se obține sub formă  
11 de spumă sau aerogel, și poate conține, pe lângă nanoceluloză și un derivat al acesteia.

Într-un alt document [**US 20150204017 A1, Nelson, et al. 2016**] acidul lignosulfonic  
13 a fost folosit pentru fracționarea biomasei și izolarea celulozei pure, iar obținerea de nano-  
fibrile și/sau nanocristale a fost mai departe realizată prin tratamente mecanice. Nano-  
15 celuloza obținută prin procedeele descrise în acest patent are un grad de cristalinitate între  
60 și 85%. Când se prezintă sub formă de nanocristale, lungimea acestora se prezintă între  
17 100 nm și 500 nm și cu un diametru de 4 nm, ceea ce înseamnă un raport între 25 și 125.  
Când s-au obținut sub formă de nanofibrile, acestea au avut lungimea de aproximativ  
19 2000 nm și diametrul variind între 5 și 50 nm, obținându-se un raport între 40 și 400. În unele  
experimente însă, raportul lungime/lățime a fost chiar mai mic de 10.

21 Din nefericire, prezența numeroaselor grupe hidroxil de pe suprafața celulozei  
conduce la aglomerarea nanocristalelor sau a nanofibrelor de celuloză, în timpul proceselor  
23 de prelucrare, ceea ce limitează puternic utilizarea acestora ca ranforsant în diverse matrici  
polimerice. Creșterea dispersării și a compatibilității se realizează prin următoarele metode  
25 de modificare a suprafeței: esterificare, eterificare, silanizare și grefarea diferiților polimeri.

Esterificarea cu acid acetic este considerată în prezent o abordare insuficient valori-  
27 ficată, cu un foarte ridicat potențial pentru obținerea de nanoceluloză hidrofobă, potrivită pen-  
tru matricile polimerice hidrofobe. Braun and Dorgan și mai târziu Spinella et al. au încercat  
29 utilizarea unui procedeu unic, în care esterificarea și defibrilarea celulozei din fibre de  
bumbac se realizează într-o singură etapă [**Birgit Braun and John R. Dorgan,**  
31 **Biomacromolecules 2009, 10, 334-341; Stephen Spinella, Giada Lo Re, Bo Liu, John**  
**Dorgan, Youssef Habibi, Phillippe; Leclere, Jean-Marie Raquez, Philippe Dubois,**  
33 **Richard A. Gross, Polymer, 65, (2015), 9-17**]. Pe scurt, fibrele de bumbac se taie în bucati  
de aproximativ 1 cm, se lasă peste noapte în acid acetic, iar a doua se adaugă HCl, iar sus-  
35 pensia este lăsată la 105°C, timp de 3 h. Lungimea nanocristalelor obținute a fost de aproxi-  
mativ 200 nm, iar diametrul de circa 20 nm, astfel raportul dintre ele fiind de aproximativ 10.

37 În documentul **US 20170226692 A1**, autorii au folosit ca solvent un amestec acid  
acetic/acid oxalic (70/30). Spre deosebire de Braun și Spinella, nanoceluloza prezentată în  
39 acest patent a prezentat și grupări carboxil. Stabilitatea termică a celulozei carboxilate prin  
această metodă este mai mare decât cea a materialului de la care s-a plecat, așa cum reiese  
41 din creșterea temperaturii la care începe degradarea termică ( $T_{onset}$ ), cu 10°C sau chiar 40°C.  
Prin această metodă s-au obținut CNC cu lungimi între 60 și 1000 nm și un diametru între  
43 5 și 50 nm, ceea ce conduce la un raport între 1 și 200. Temperatura la care au avut loc  
reacțiile de esterificare a fost între 80 și 100°C. Concentrația grupelor carboxil de pe supra-  
45 fața a fost determinată prin titrare conductometrică și a fost între 0,022 și 2 mmol/g.

Defibrilarea cu APS sau KPS s-a dovedit a fi mai eficientă în obținerea unor CNC cu  
47 dimensiuni nanometrice, cu uniformitate mare, mai stabile din punct de vedere termic, cu  
cristalinitate mai ridicată, decât în procedeele clasice, de oxidare TEMPO sau hidroliză acidă.

De exemplu Saito et all. a concluzionat ca procedeul TEMPO nu conduce la o înlăturare completă a regiunii amorfe din celuloză [T. Saito , Y. Okita , T. T. Nge , J. Sugiyama , A. Isogai , Carbohydrate Polymer 65 (2006), 435-440; T. Saito, Y. Nishiyama, J.-L. Putaux , M. Vignon , A. Isogai, Biomacromolecules 7 (2006), 1687-1691].

Oxidarea cu APS sau KPS este simplă, ușor de ridicat la scală, se poate folosi direct pe biomasă, fără a izola în prealabil celuloza de componenții non-celulozici, precum lignina și hemiceluloza. În opinia multor autori din literatura de specialitate, această metodă de obținere a CNC este o alternativă viabilă comparativ cu oxidarea TEMPO sau hidroliza acidă. Totodată, s-a demonstrat ca reacția de oxidare este ușor controlabilă, timpul de reacție dictând gradul de oxidare al CNC, fără să existe riscul unei oxidări excesive, până la obținerea de componente solubile în apă, așa cum se poate întâmpla în urma oxidării TEMPO [Jiang et al. 2017]. În documentul US 6117545A se prezintă modificarea suprafeței microcristalelor de celuloza care sunt utilizate ca material de ranforsare în materiale compozite.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unui procedeu care permite obținerea microcristalelor de celuloză esterificată care pot fi utilizate ca suport pentru reacții de grefare la gruparea carboxil de la C6.

Procedeul de obținere a (micro)nanocristalelor de celuloză esterificate cu acid acetic, într-o singură etapă, conform invenției, constă în amestecarea celulozei netratată din fibre de bumbac de dimensiuni de maximum 1 cm lungime cu un solvent de tip apă/acid acetic într-un raport masic de 1:30, peste care se adaugă 46g de persulfat de potasiu și 18 ml HCl, amestecul se menține la o temperatură de 65...105°C, timp de 20 h, la o viteză de amestecare de 400 rpm, după care suspensia acidă se purifică prin adăugare/decantare de apă până la stabilizarea pH-ului la 2 și dializa în apă distilată și ultrapură, timp de o săptămână, cu schimbarea zilnică a apei și sub agitare magnetică, care, în final, se usucă prin liofilizare, rezultând o pulbere albă, de micro- și nanocristale de celuloză esterificată. Suspensia de celuloză este tratată cu persulfat de potasiu în apă distilată și este amestecată mecanic. Sursa de celuloză prezintă caracteristici controlate, fiind o celuloză cristalină, cu diametrul de aproximativ 20 μm, iar suspensia de celuloză trebuie să fie menținută la o temperatură constantă, de 85°C, timp de 20 h.

Micro(nano)cristalele de celuloza esterificată conform invenției, se obțin sub formă pulverulentă, uscată, cu un diametru al particulelor de 15...46 nm, factor de formă mediu de 10,8 și un grad de cristalinitate de peste 87%.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- procedeul este avantajos pentru că implică obținerea, într-o singură etapă, a CNC esterificate, din orice biomasă, fără a fi necesară pre-tratarea ei;

- ușurința cu care tehnologia descrisă poate fi ridicată la scală; siguranța procedurii; persulfatul de potasiu nu impune măsuri speciale de utilizare și nu prezintă toxicitate pe termen lung; sustenabilitate; costuri reduse, prin eliminarea echipamentelor automatizate scumpe (de exemplu aparate utilizate la pre-purificarea cu aburi), eliminarea cu substanțe de înălbire sau diverși acizi organici (nemaifiind necesare etape de pre- și post-purificare); aspecte pozitive legate de protecția mediului, prin reducerea consumului total de substanțe chimice, indiferent de gradul lor de toxicitate; proprietățile CNC obținute prin acest procedeu sunt fie comparabile, fie îmbunătățite comparativ cu CNC obținute prin alte procedee clasice; reactivitatea este crescută prin apariția de grupări carboxil, care, conform unor autori, cresc flexibilitatea și procesabilitatea în compozite; cristalinitatea CNC obținute a fost mai mare de 87%, ceea ce se traduce prin proprietăți bune de ranforsare în compozite; pentru anumite aplicații, creșterea hidrofobicității rezultate prin introducerea de grupări esterice, este benefică.

# RO 134120 B1

1 Micro(nano)-celuloza esterificată se obține într-o instalație simplă de laborator, fără  
2 accesorii costisitoare (vidare, perna de azot etc). Condițiile de reacție sunt blânde, ceea ce  
3 face posibilă ridicarea la scală a tehnologiei descrise în acest patent. Mai mult decât atât,  
4 costurile aferente obținerii CNC esterificate prin această metodă sunt relativ reduse, întrucât  
5 se utilizează doar persulfat de potasiu ( $K_2S_2O_8$ , KPS), acid acetic glacial și o cantitate redusă  
6 de HCl, care nu sunt reactivi cu preț ridicat de achiziție.

7 Proprietățile finale obținute (factor de formă, cristalinitate, grad de esterificare), unifor-  
8 mitate, sunt deosebit de importante pentru utilizarea CNC esterificată, ca nanoumplutură, în  
9 obținerea de compozite pentru numeroase piese destinate industriei auto sau aerospațiale,  
10 construcții, textile, ambalaje sau chiar dispozitive medicale.

11 În studiile care stau la baza acestei invenții, s-a obținut celuloza cu dimensiuni  
12 nanometrice dar care este și acetalată, adică pe suprafața ei există grupări acetyl, care o fac  
13 utilizabilă la realizarea de nanocompozite polimerice sau biocompozite, dacă se lucrează cu  
14 biopolimeri. Rezultatele TEM au arătat că prin acest procedeu se obțin CNC cu diametru  
15 redus și o distribuție îngustă a dimensiunii, fără să fie necesară ultrasonarea sau tratarea  
16 suspensie prin alte metode mecanice. În plus, sunt eliminate etape intermediare de separare,  
17 ce necesită mult timp, precum centrifugarea.

18 Mai mult decât atât, modificarea CNC-ului cu lanțuri alchil lungi poate conduce la o  
19 creștere a hidrofobicității, ca impact pozitiv în prelucrare, prin creșterea compatibilității cu  
20 matricile polimerice hidrofobe. Este bine cunoscut faptul că dimensiunile și cristalinitatea  
21 nanofibrelor de celuloză depind de sursa de celuloză și de condițiile de oxidare utilizate. Prin  
22 procedeu descris aici, autorii și-au propus să implementeze condițiile de obținere a CNC în  
23 prezența de persulfat de potasiu prin înlocuirea mediului apos cu acid acetic, în vederea  
24 producerii reacției de esterificare. Conform celor expuse, nu există un procedeu similar, care  
25 să implice utilizarea concomitentă a persulfatilor anorganici (cu precădere de potasiu, care  
26 face obiectul acestei invenții) și a acidului acetic, în cadrul unei singure reacții.

27 Prezența grupelor hidroxil oferă locuri active pentru modificarea suprafeței prin reacții  
28 de grefare, esterificare, în timp ce prezența grupelor carboxilice oferă posibilitatea imobilizării  
29 de proteine/enzime, sau șabloane pentru obținerea de nanoparticule. Nanocristalele de  
30 celuloză obținute prin metoda propusă aici pot fi mai departe utilizate ca suport pentru reacții  
31 de grefare la gruparea carboxil de la C6, sau ca ranforsant în obținerea de compozite cu  
32 proprietăți îmbunătățite, întrucât cristalinitatea lor este de aproximativ 87%.

33 Procedeu de obținere a CNC esterificate, conform invenției, aduce avantajul  
34 renunțării la pre-tratamente mecanice sau chimice. Materia primă de la care s-a plecat a  
35 constat în fibre de bumbac, de aproximativ 1 cm lungime, iar pentru validarea tehnologiei s-a  
36 folosit celuloza microcristalină (MCC), disponibilă comercial. Instalația utilizată a fost una  
37 simplă, constând într-un balon de 500 ml, prevăzut cu agitator mecanic și plită magnetică,  
38 cu baie de ulei silionic. Agitarea magnetică s-a dovedit a fi insuficientă, fibrele având dimen-  
39 siuni preponderent micronice, după cum a reieșit din analizele TEM. Experimentele ulterioare  
40 au fost realizate sub agitare mecanică, la o turație de peste 400 rpm.

41 Procedeu de defibrilare și esterificare simultană s-a realizat după cum urmează:  
42 peste 10 g fibre de bumbac, respectiv pulbere de MCC, s-au adăugat KPS-ul (46 g),  
43 solventul (apă cu acid acetic în diferite rapoarte: 20/80, 10/90, 5/95), în raport masic de 1:30  
44 față de celuloză și HCl (18 ml). Amestecul de reacție a fost menținut timp de 20 de h, la o  
45 temperatură cuprinsă între 65°C și 105°C, sub agitare puternică. Suspensia acidă se purifică  
46 de acizii nereacționați și de KPS prin adăugare/decantare de apă până la stabilizarea pH-ului  
47 la 2 și dializa în apă distilată și ultrapură, timp de o săptămână, cu schimbarea zilnică a apei  
48 și sub agitare magnetică care, în final, se usucă prin liofilizare. La final s-a obținut o  
49 suspensie albă, cu micro- și nano celuloză, având lungimi între 154 și 647 nm și diametru  
între 16 și 46 nm, ceea ce conduce la un raport mediu de 10,8.

# RO 134120 B1

După purificarea suspensiei de reactanții nereacționați s-a procedat la liofilizarea ei, cu scopul de a obține o pulbere albă, ce poate fi cu ușurință utilizată prin procedee clasice de obținere a compozitelor, în topitură.

Conform datelor de literatură un procedeu care să nu implice utilizarea apei poate favoriza reacția de esterificare. Cu toate acestea, în metoda descrisă aici, apa a fost adăugată pentru favorizarea dizolvării KPS-ului. Prin îndepărtarea regiunii amorfe, zonele cristaline devin mai ușor accesibile acidului acetic și deci mai susceptibile reacției de esterificare.

Temperatura influențează de asemenea rezultatul reacției, atât din punct de vedere al stabilității termice a nanocelulozei obținute, cât și din punct de vedere al numărului de grupe carboxil, respectiv acetyl, de pe suprafața celulozei. Totuși, cristalinitatea se menține ridicată indiferent de temperatura de lucru, după cum reiese din tabelul 1.

*Date XRD proba netratate (CL), tratata doar cu KPS (CLm), tratata cu KPS și acid acetic la 65 °C (CL65), respectiv la 85 °C (CL85)*

*Tabelul 1*

Proba	CL	CLm	CL65	CL85
Cristalinitate (%)	84,95	8389	8794	87

Nanocristalele de celuloză au fost caracterizate prin următoarele analize:

XRD: Măsurătorile de difracție de raze X au fost efectuate cu un difractometru Rigakit Smarlab folosindu-se radiația Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ). Tensiunea de accelerare a generatorului de raze X a fost setat la 45 kV, iar curentul de emisie la 200mA, Difractogramele au fost înregistrate în geometrie de raze paralele, în intervalul  $2\theta = 5-90^\circ$ , cu pasul de  $0,02^\circ$  și viteza de  $4^\circ/\text{min}$ .

TEM: Analiza a fost efectuată la 200 kV, utilizând un microscop electronic de transmisie Tecnai F20 G2 TWIN. Proba a fost depusă pe griduri din cupru acoperite cu un film de carbon. Imaginile obținute sunt prezentate în fig. 1 (A - Imagine TEM suspensie de nanoceluloză esterificată din fibre de bumbac tratată magnetic; B - Imagine TEM suspensie de nanoceluloză esterificată din fibre de bumbac tratată mecanic.

Spectrele FTIR, realizate cu un echipament JASCO 6300, au fost obținute în modul ATR, pentru toate probele. Analiza FTIR a pus în evidență oxidarea grupării CH<sub>2</sub>OH la carboxil și esterificarea grupelor hidroxil, evidențiate prin peak-ul de la 1731, după cum reiese din fig. 2 (fig. 2).

Spectrele FTIR pentru proba simplă (CL), tratată doar cu KPS în apă (CLm) și esterificată la 65, respectiv 85°C (probele CL65 și CL85).

Se dau în continuare 5 exemple de realizare a invenției.

## **Exemplul 1**

Într-un balon de 500 mL se pun 10 g de celuloză (fibre de bumbac, disponibile comercial sub denumirea de „cotton linter”), care se taie în bucăți de lungime de maximum 1 cm. Se adaugă 334 g de amestec acid acetic și apă distilată, 46 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> și 18 ml de HCl. Se montează agitatorul mecanic (poziția 2) și se încălzește amestecul de reacție la 65°C. După 20 h se oprește reacția prin răcirea suspensiei și diluare cu aproximativ 400 mL de apă distilată. După decantarea celulozei, se dializează în apă suspensia de micro(nano) celuloză, timp de o săptămână, în tuburi de dializă, sub agitare magnetică și cu schimbarea zilnică a apei.

# RO 134120 B1

1           **Exemplul 2**

3           Se lucrează ca în exemplul 1, dar se utilizează ca solvent doar apa distilată, la  
temperatura de 65°C.

5           **Exemplul 3**

7           Se lucrează ca în exemplul 1, dar în prezența unui amestec de acid acetic (300 g)  
și apă distilată (34 ml), la temperatura de 85°C.

9           **Exemplul 4**

11          Se lucrează ca în exemplul 1, dar se utilizează celuloza microcristalină Sigma-  
Aldrich, cu diametrul de aproximativ 20  $\mu\text{m}$  și densitate relativă de 0,6  $\text{g}/\text{cm}^3$ , la temperatura  
de 65°C.

13          **Exemplul 5**

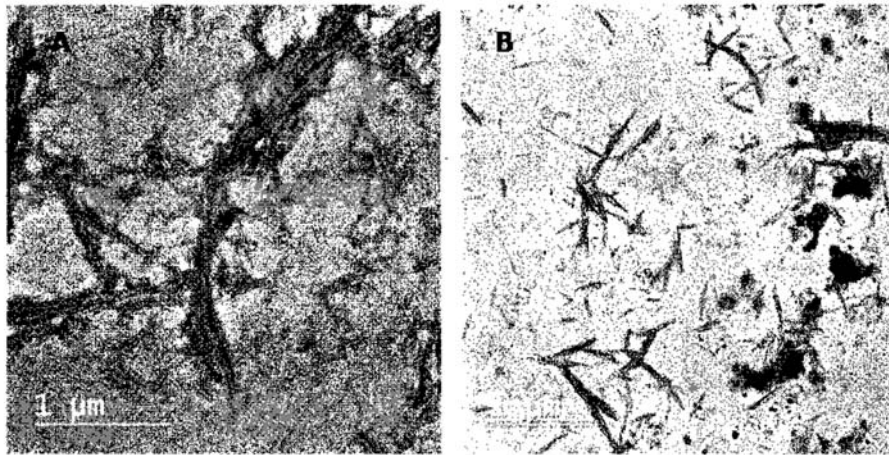
Se lucrează ca în exemplul 2, dar se utilizează celuloza microcristalină Sigma-  
Aldrich, cu diametrul de aproximativ 20  $\mu\text{m}$  și densitate relativă de 0,6  $\text{g}/\text{cm}$ .



# RO 134120 B1

## Revendicări

1. Procedeu de obținere a (micro)nanocristalelor de celuloză esterificate cu acid acetic, într-o singură etapă, **caracterizat prin aceea că**, se amestecă celuloza netratată din fibre de bumbac de dimensiuni de maximum 1 cm lungime cu un solvent de tip apă/acid acetic într-un raport masic de 1:30, peste care se adaugă 46g de persulfat de potasiu și 18 ml HCl, amestecul se menține la o temperatură de 65...105°C, timp de 20 h, la o viteză de amestecare de 400 rpm, după care suspensia acidă se purifică prin adăugare/decantare de apă până la stabilizarea pH-ului la 2 și dializa în apă distilată și ultrapură, timp de o săptămână, cu schimbarea zilnică a apei și sub agitare magnetică, care, în final, se usucă prin liofilizare, rezultând o pulbere albă, de micro- și nanocristale de celuloză esterificată. 11
2. Procedeu de obținere a (micro)nano-cristalelor de celuloză, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, suspensia de celuloză este tratată cu persulfat de potasiu în apă distilată. 13
3. Procedeu de obținere a (micro)nano-cristalelor de celuloză, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, suspensia de celuloză trebuie să fie amestecată mecanic. 15
4. Procedeu de obținere a unor micro(nano)cristale de celuloză, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, sursa de celuloză prezintă caracteristici controlate, fiind o celuloză cristalină, cu diametrul de aproximativ 20 μm. 19
5. Procedeu de obținere a (micro)nanocristalelor de celuloză, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, suspensia de celuloză trebuie să fie menținută la o temperatură constantă, de 85°C, timp de 20 h. 21
6. Micro(nano)cristalele de celuloza esterificata obținute prin procedeul definit în revendicarea 1, **caracterizate prin aceea că**, se obțin sub formă pulverulentă, uscată, cu un diametru al particulelor de 15...46 nm, factor de formă mediu de 10,8 și un grad de cristalinitate de peste 87%. 25



**Fig. 1**

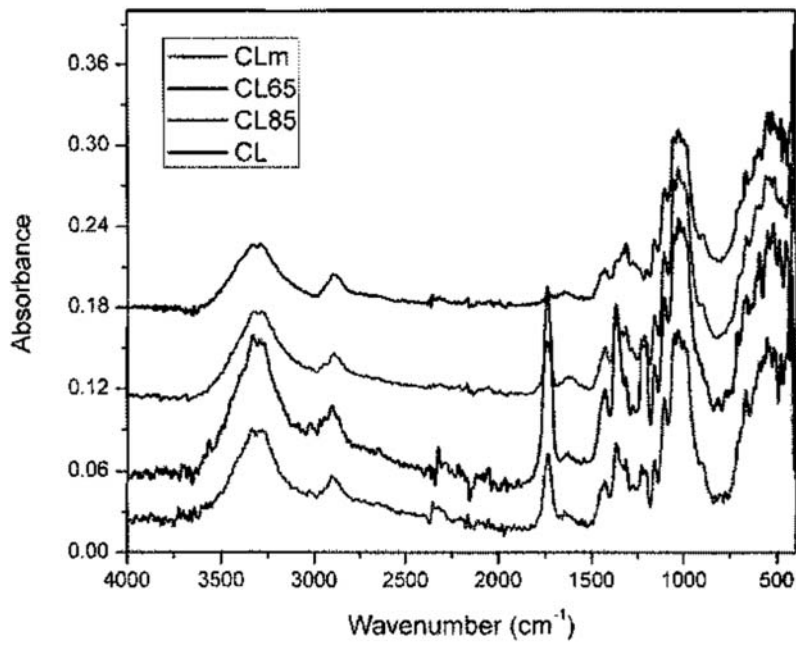


Fig. 2

