

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244045 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **443068**

(22) Data zgłoszenia: **2022.12.07**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.04.11 BUP 15/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.11.20 WUP 47/2023**

(51) MKP:

D21C 5/02 (2006.01)

D21B 1/10 (2006.01)

D21H 11/14 (2006.01)

C08B 15/02 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA LUBELSKA, Lublin, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

MAŁGORZATA SZAFRANIEC, Lublin, PL

EWELINA GRABIAS-BLICHAZ, Lublin, PL

DANUTA BARNAT-HUNEK, Lublin, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Maciej Nowicki, Lublin, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania nanocelulozy o kształcie prostokątnym z odpadów z papieru gazetowego

PL 244045 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania cząstek nanocelulozy o kształcie prostokątnym z odpadów z papieru gazetowego.

Celuloza jest najobficiej występującym w przyrodzie biopolimerem i ważnym składnikiem ściany komórkowej roślin. Oprócz roślin, celuloza może być syntetyzowana przez bakterie oraz występuje w algach i osłoniacach. Pod względem chemicznym celuloza składa się z jednostek D-glukopiranozowych połączonych wiązaniami β -1,4-glikozydowymi, z powtarzającą się jednostką celobiozową zorganizowaną we włókna. Celuloza występuje w siedmiu allomorfach (celuloza I $_{\alpha}$, I $_{\beta}$, II, III $_I$, III $_II$, IV $_I$ i IV $_II$), z których celuloza I ma najbardziej krystaliczną strukturę. Celuloza I $_{\beta}$ jest bardziej stabilna termicznie niż celuloza I $_{\alpha}$, ponieważ w celulozie I $_{\alpha}$ występują słabsze wiązania wodorowe niż w celulozie I $_{\beta}$.

Klasyfikacja nanocelulozy mówi, że jest to materiał celulozowy o co najmniej jednym wymiarze w skali nanometrowej ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$). Zazwyczaj nanocelulozę otrzymuje się z celulozy w wyniku serii zabiegów chemicznych lub fizycznych.

Materiały celulozowe w rozmiarze nano są zwykle przygotowywane z wyekstrahowanej celulozy lub wysoko rafinowanych produktów celulozowych, takich jak pulpa drzewna, słoma ryżowa, bawełna handlowa i odpady przemysłowe, a także przetworzone odpady owocowe i warzywne. Ponadto nanoceluloza może być również syntetyzowana przez algi, osłonice i bakterie. Nanoceluloza może być chemicznie funkcjonalizowana w celu zaspokojenia określonych potrzeb poprzez modyfikację grup hydroksylowych i dostosowanie stopnia hydrofilowości. Właściwości strukturalne, fizykochemiczne, mechaniczne i biologiczne nanocelulozy zależą w dużym stopniu od jej źródła, metod syntezy oraz warunków przetwarzania przed i po syntezie, co w konsekwencji prowadzi do różnych zastosowań nanocelulozy w różnych dziedzinach. Najczęściej nanoceluloza jest klasyfikowana jako nanokryształy celulozy, nanowłókna celulozy i nanoceluloza bakteryjna. Chociaż wszystkie rodzaje nanocelulozy mają podobny skład chemiczny, różnią się morfologią, wielkością cząstek, krystalicznością i niektórymi właściwościami ze względu na różnice w źródłach i metodach ekstrakcji. Nanokryształy celulozy i nanowłókna celulozy są najbardziej znane i stosowane między innymi jako dodatki do modyfikacji właściwości kompozytów cementowych. Jednak w literaturze pojawiają się również doniesienia o mniej znanych formach nanocelulozy, to znaczy o nanocelulozie w kształcie kulistym oraz prostokątnym. Poszczególne rodzaje nanocelulozy różnią się w zależności od źródła surowców, metod syntezy i właściwości strukturalnych.

Dotychczas znanych jest wiele sposobów wytwarzania nanocelulozy o różnych kształtach oraz z różnych materiałów, w tym także z materiałów odpadowych. Do najbardziej popularnych należą metody mechaniczne oraz obróbka chemiczna z użyciem różnych kwasów lub kombinacja obu tych metod.

Opis zgłoszenia patentowego [MY173090A](#) ujawnia sposób metody produkcji nanocelulozy z włókien drzewnych. W celu obniżenia zużycia energii, metoda łączy serię obróbek wstępnych – mianowicie obróbkę enzymatyczną i obróbkę chemiczną w celu wyeliminowania ligniny, hemicelulozy i skrobi, przed poddaniem włókien obróbce ultradźwiękowej w celu wyizolowania nanocelulozy z włókien drzewnych.

Z opisu zgłoszenia patentowego [WO2022027150A1](#) znany jest sposób otrzymywania nanocelulozy, przy użyciu „zielonych” rozpuszczalników. Sposób obejmuje hydrolizę celulozy poprzez zastosowanie specjalnie opracowanych cieczy jonowych (IL) i rozpuszczalników głęboko eutektycznych (DES), w skład których wchodzi anion dwuhydrofosforanowy (DHP). Na przykład jest to układ złożony z chlorku choliny (ChCl) i dihydrofosforanu (DHP) różnych proporcjach (10–40% w/w) oraz (10–40% p/p). Dzięki temu, reakcja hydrolizy celulozy przebiega do optymalnego poziomu, aby nie wytwarzać polisacharydów o niższej masie cząsteczkowej, a jednocześnie nie modyfikując powierzchni polimeru. W konsekwencji otrzymuje się nanocelulozę o ulepszonej stabilności termicznej.

Rozwiązanie prezentowane w opisie zgłoszenia patentowego [KR20220122859A](#) pozwala na otrzymanie nanocelulozy z wodorostów. Proces ten obejmuje etap dysocjacji bielonych włókien wodorostów i mechanicznej obróbki zdysocjowanych włókien wodorostów w celu uzyskania nanocelulozy. W rozcieńczonej mieszaninie bielonych włókien wodorostów: 98% wody i 2% włókien wodorostów przeprowadzono proces ubijania/dysocjacji około 3000 razy. Następnie zdysocjowane włókno wodorostów poddano obróbce mechanicznej przez 40 minut w mikromłynie. Proces powtarzano od 3 do 5 razy, uzyskując nanocelulozę o stężeniu 3 do 4 % mas.

Z opisu patentowego [JP2022075479A](#) znany jest sposób wytwarzania materiałów nanocelulozowych, takich jak nanowłókna celulozowe. Sposób obejmuje utlenianie różnych surowców celulozowych za pomocą środka utleniającego, a następnie rafinowanie otrzymanej utlenionej celulozy. Jako środek

utleniający stosuje się kwas podchlorawy lub jego sól, a surowiec celulozowy jest utleniany w celu uzyskania utlenionej celulozy przy stężeniu chloru od 14 do 43% oraz od 6 do 14%. Nanocelulozę otrzymuje się poprzez drobną obróbkę utlenionej celulozy. W zastosowanych technikach stosuje się związek N-oksylowy, inny niż N-oksylowy 2,2,6,6-tetrametylo-1-piperidyna-N-oksydyna (TEMPO).

W literaturze naukowej również można odnaleźć wiele doniesień opisujące możliwość otrzymywania nanocelulozy, w tym nanocelulozy prostokątnej z surowców odpadowych.

W pracy D. Zheng, Y. Zhang, Y. Guo, J. Yue, Isolation and Characterization of Nanocellulose with a Novel Shape from Walnut (*Juglans Regia* L.) Shell Agricultural Waste, *Polymers (Basel)*, 2019, 11(7), 1130 znana jest metoda wytwarzania nanocelulozy o prostokątnym kształcie, długości 55–82 nm i szerokości 49–81 nm z odpadów rolnych – łupiny orzecha włoskiego przy pomocy utleniania rodnika 2,2,6,6-tetrametylo-1-piperidyno-1-oksylowego (TEMPO) i hydrolizy kwasem siarkowym.

Z artykułu S. Maiti, J. Jayaramudu, K. Das, S.M. Reddy, R. Sadiku, S.S. Ray, D. Liu, Preparation and characterization of nano-cellulose with new shape from different precursor, *Carbohydr. Polym.* 2013, 98, 562–567 znany jest sposób wytwarzania nanocelulozy prostokątnej z prekursorów takich jak: chińska bawełna i bibuła odpadowa przy pomocy hydrolizy kwasowej z mieszanym mechanicznym. Hydrolizę kwasową prowadzono w roztworze kwasu siarkowego stężeniu 47%, w temperaturze 60°C przez 2 godziny. Otrzymaną zawiesinę odwirowano, przepłukano wodą dejonizowaną oraz zneutralizowano roztworem 0,5 N NaOH. Następnie, zawiesinę nanocelulozy liofilizowano, aby otrzymać proszek nanocelulozowy.

Zgodnie z pracą D. Huang, H. Hong, W. Huang, H. Zhang, X. Hong, Scalable preparation of cellulose nanofibers from office waste paper by an environment-friendly method, *Polymers (Basel)*, 2021, 13(18): 3119 znany jest sposób wytwarzania nanowłókien celulozy poprzez utlenianie makulatury biurowej za pomocą 2,2,6,6-tetrametylo-1-piperidyno-1-oksylu (TEMPO). W obróbce wstępnej zastosowano obróbkę niskokwasową (H_2SO_4), alkaliczną (NaOH) i bielenie (ClO_2 , NaOH, H_2O_2). Następnie, otrzymaną pulpę poddano działaniu układu TEMPO/NaBr/NaClO przy pH 10. Otrzymany produkt filtrowano próżniowo, a następnie rozcieńczono wodą i poddawano sonikacji przez 1 godzinę w celu uzyskania jednorodnego, jasnoniebieskiego roztworu nanowłókien celulozy.

W pracy W. Lei, X. Zhou, C. Fang, Y. Li, Y. Song, C. Wang, Z. Huang, New approach to recycle office waste paper: Reinforcement for polyurethane with nano cellulose crystals extracted from waste paper. *Waste Manag.* 2019, 95, 59–69 przedstawiono sposób wytwarzania nanocelulozy krystalicznej z biurowej makulatury. W procesie odbarwiania makulatury, do repulpera laboratoryjnego dodano 30 g biurowej makulatury i środki odbarwiające, w tym 1,5% NaOH, 3% H_2O_2 , 5% $NaSiO_3$, 1,5% substancji powierzchniowo czynnej (dodecylobenzenosulfonian sodu) i 1,5% OP-10 (prędkość 10.000 obr/min, około 10–15 min). Następnie, odbarwioną i rozwłóknioną masę celulozową suszono w piecu w temperaturze 80°C przez 24 godziny oraz rozdrobniono za pomocą wysokoobrotowego uniwersalnego młynka. Odbarwioną masę celulozową – 2 g, poddano hydrolizie przy użyciu 100 ml H_2SO_4 o stężeniu 59%, w temperaturze 45°C przez 1 h. Otrzymaną zawiesinę przepłukano wodą, a następnie liofilizowano.

Inne rozwiązanie znane jest z pracy Zhang, S.; Zhang, F.; Jin, L.; Liu, B.; Mao, Y.; Liu, Y.; Huang, J. Preparation of spherical nanocellulose from waste paper by aqueous NaOH/thiourea. *Cellulose* 2019, 26, 5177–5185, w której autorzy otrzymali sferyczną nanocelulozę z biurowej makulatury. Do otrzymywania nanocelulozy zastosowano niskokosztową i nietoksyczną wodną mieszaninę (NaOH / mocznik / tiomocznik) jako rozpuszczalnik oraz wodę dejonizowaną jako kąpiel koagulacyjną. Wodny roztwór: 8% NaOH / 8% mocznik / 6,5% tiomocznik schłodzono do 10°C, a następnie zdyspergowano w nim 5 wt% białej pulpy. Mieszaninę utrzymywano w temperaturze 0–2°C w kąpeli solno-lodowej oraz energicznie mieszano przez 30 minut. Do odwirowanego roztworu celulozy powoli wkraplano wodę dejonizowaną, aby uzyskać gęstą białą zawiesinę. Otrzymaną zawiesinę umieszczono w rurkach z membraną do dializy i dializowano na wolnych obrotach przez 24–48 h. Po dializie, zawiesinę poddano działaniu ultradźwięków przez 60 min przy 60% mocy.

Z artykułu Yu, R.; Prabhakar, M.N.; Lee, D.W.; Song, J. Extraction and Characterization of Nano-cellulose from Local Waste Paper Egg Trays, *J. Nat. Fibers* 2021, 1–11 znany jest sposób wytwarzania nanocelulozy z lokalnych bioodpadów w postaci papierowych pojemników na jajka. W tym celu zastosowano metody chemiczne (mieszaninę kwas-zasada o zoptymalizowanym składzie, NaOH(10%)- H_2SO_4 (65%)), a następnie proces mechanicznego mielenia kulowego.

Z aktualnego stanu wiedzy nie jest znany sposób wytwarzania cząstek nanocelulozy o kształcie prostokątnym z odpadów z papieru gazetowego.

Celem wynalazku jest wytwarzanie cząstek nanocelulozy o kształcie prostokątnym z odpadów z papieru gazetowego.

Istotą sposobu wytwarzania cząstek nanocelulozy o kształcie prostokątnym z odpadów z papieru gazetowego według wynalazku jest to, że wykonuje się kolejno następujące etapy:

- odpadowy, kolorowy papier gazetowy, o średniej zawartości celulozy 45–55% poddaje się rozdrobnieniu,
- rozdrobniony papier gazetowy poddaje się działaniu wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu od 1 do 3%, przy stosunku wagowym od 1 : 25 do 1 : 35 i miesza się do momentu pęcznienia,
- mieszaninę ogrzewa się w zlewce w temperaturze w zakresie od 50 do 70°C, w czasie od 1 do 2 h,
- mieszaninę przesącza się i przepłukuje się wodą destylowaną,
- otrzymaną pulpę poddaje się działaniu wodnego roztworu nadtlenku wodoru o stężeniu od 1,5 do 3%, przy stosunku wagowym od 1 : 35 do 1 : 45 i miesza się do momentu pęcznienia pulpy,
- mieszaninę ogrzewa się w zlewce, w temperaturze od 50 do 70°C, w czasie od 1 do 2 h,
- mieszaninę przesącza się i suszy się,
- otrzymaną wysuszoną pulpę poddaje się działaniu wodnego roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu od 40 do 50%, przy stosunku od 1 g : 40 ml do 1 g : 100 ml,
- mieszaninę ogrzewa się w zlewce, mieszając, w temperaturze od 50 do 60°C, w czasie od 1 do 2 h,
- mieszaninę przepłukuje się wodą destylowaną albo korzystnie 0,1 M wodnym roztworem wodorotlenku sodu, uzyskując materiał w postaci nanocząstek celulozy.

Korzystnym skutkiem zastosowania wynalazku jest otrzymanie cząstek nanocelulozy o kształcie prostokątnym z odpadów z papieru gazetowego. Zagospodarowanie materiału odpadowego w postaci niepotrzebnych lub zniszczonych wyrobów papierniczych zawierających w swoim składzie celulozę, eliminuje konieczność ich składowania i zanieczyszczania środowiska. Kolejną zaletą stosowania wynalazku jest możliwość wykorzystania otrzymanej nanocelulozy o kształcie prostokątnym z odpadów z papieru gazetowego jako dodatku do produkcji materiałów budowlanych.

Wyniki pomiarów STEM-EDS oraz nanofotografie nanocelulozy o kształcie prostokątnym z odpadów z papieru gazetowego zostały przedstawione na poszczególnych rysunkach, na których poszczególne figury przedstawiają:

- Fig. 1 – analiza STEM-EDS uzyskanej nanocelulozy o kształcie prostokątnym z odpadów z papieru gazetowego (skala 200 nm) – materiał poddany mapowaniu w trybie STEM;
- Fig. 2 – analiza STEM-EDS uzyskanej nanocelulozy o kształcie prostokątnym z odpadów z papieru gazetowego (skala 200 nm) – dystrybucja C w materiale;
- Fig. 3 – analiza STEM-EDS uzyskanej nanocelulozy o kształcie prostokątnym z odpadów z papieru gazetowego (skala 200 nm) – dystrybucja O w materiale;
- Fig. 4 – analiza STEM-EDS uzyskanej nanocelulozy o kształcie prostokątnym z odpadów z papieru gazetowego (skala 200 nm) – dystrybucja Si w materiale;
- Fig. 5 – analiza STEM-EDS uzyskanej nanocelulozy o kształcie prostokątnym z odpadów z papieru gazetowego (skala 200 nm) – dystrybucja Al w materiale;
- Fig. 6 – analiza STEM-EDS uzyskanej nanocelulozy o kształcie prostokątnym z odpadów z papieru gazetowego (skala 200 nm) – dystrybucja Mg w materiale;
- Fig. 7 – analiza STEM-EDS uzyskanej nanocelulozy o kształcie prostokątnym z odpadów z papieru gazetowego (skala 200 nm) – dystrybucja Na w materiale;
- Fig. 8 – analiza STEM-EDS uzyskanej nanocelulozy o kształcie prostokątnym z odpadów z papieru gazetowego (skala 200 nm) – dystrybucja S w materiale;
- Fig. 9 – analiza STEM-EDS uzyskanej nanocelulozy o kształcie prostokątnym z odpadów z papieru gazetowego (skala 200 nm) – dystrybucja K w materiale;
- Fig. 10 – nanofotografia TEM uzyskanej nanocelulozy o kształcie prostokątnym z odpadów z papieru gazetowego (skala 200 nm);
- Fig. 11 – nanofotografia TEM uzyskanej nanocelulozy o kształcie prostokątnym z odpadów z papieru gazetowego (skala 100 nm);
- Fig. 12 – nanofotografia TEM uzyskanej nanocelulozy o kształcie prostokątnym z odpadów z papieru gazetowego (skala 20 nm)
- Fig. 13 – nanofotografia TEM uzyskanej nanocelulozy o kształcie prostokątnym z odpadów z papieru gazetowego (skala 20 nm).

Przykład

Odpadowy, kolorowy papier gazetowy rozdrobniono za pomocą niszczarki do papieru, na paski o średniej wielkości fragmentów 0,5 cm szerokości i 1 cm długości. Następnie, paski papieru gazetowego rozdrabniano za pomocą blendera wysokoobrotowego przez 10 minut. W szklanej zlewce o objętości 300 ml zawierającej wodę destylowaną rozpuszczono wodorotlenek sodu, otrzymując 150 ml wodnego roztworu wodorotlenku sodu, o stężeniu równym C1. W dalszej kolejności dodano rozdrobniony papier gazetowy/pulpę w stosunku wagowym X i mieszano do momentu pęcznienia papieru/pulpy w całej objętości zlewki. Całość ogrzewano, w temperaturze T1, w czasie t1. Wodny roztwór wodorotlenku sodu zdekantowano, a mieszaninę przepłukano wodą destylowaną. Następnie, w szklanej zlewce o objętości 300 ml przygotowano roztwór nadtlenu wodoru o stężeniu C2 i objętości 200 ml, który dodano do rozdrobnionego papieru gazetowego, w stosunku wagowym Y i mieszano do momentu pęcznienia pulpy w całej objętości zlewki. W dalszej kolejności przygotowaną mieszaninę ogrzewano, w temperaturze T2, w czasie t2. Roztwór nadtlenu wodoru zdekantowano, a pozostały osad wysuszono w temperaturze 80°C przez 24 h. W szklanej zlewce o objętości 100 ml przygotowano wodny roztwór kwasu siarkowego(VI) o objętości 50 ml i stężeniu C3. Do roztworu kwasu siarkowego (VI) dodano wysuszoną pulpę, w stosunku Z. Mieszaninę ogrzewano z mieszaniem na mieszadło mechaniczne w temperaturze T3, w czasie t3. Następnie, roztwór zdekantowano, a mieszaninę przepłukano wodą destylowaną, uzyskując materiał w postaci nanocząstek celulozy.

| Parametr | C1 [%] | X [wag] | T1 [°C] | t1 [h] | C2 [%] | Y [wag] | T2 [°C] | t2 [h] | C3 [%] | Z [-] | T3 [°C] | t3 [h] |
|------------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|----------|------------|-----------|
| Przykład 1 | 1 | 1:25 | 70 | 1 | 1,5 | 1:35 | 70 | 1 | 40 | 1g:100ml | 60 | 1 |
| Przykład 2 | 3 | 1:30 | 50 | 2 | 3 | 1:40 | 50 | 2 | 50 | 1g:40ml | 50 | 2 |

Uzyskany materiał poddano badaniom. Pomiary STEM-EDS oraz nanofotografie nanocelulozy wykonano na wytworzonym materiale, uzyskany w sposób przedstawiony w przykładzie. Na fig. 1–9 przedstawiono wyniki mapowania obiektów w trybie STEM z wykorzystaniem spektrometru fluorescencji rentgenowskiej EDS. Mapy pokazują dystrybucję pierwiastków w obserwowanych obiektach. Nanofotografię TEM (fig. 10–13) otrzymano z mikroskopu transmisyjnego Titan G2 60–300 kV (firma FEI), wyposażonego w działło z emisją połową (FEG). Badania mikroskopowe przeprowadzone zostały przy napięciu przyspieszającym wiązkę elektronów równym 300 kV. Obrazowanie TEM mikrostruktury próbki wykonano w trybie jasnego pola, używając kamery CCD, jako detektora. W trybie tym obrazowanie zachodzi z udziałem elektronów z wiązki zerowej, przechodzących przez próbkę i nierozproszonych. Na fotografii zaobserwowano typowy kształt kryształów dla nanocelulozy prostokątnej.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania nanocelulozy o kształcie prostokątnym z odpadów z papieru gazetowego **znamienny tym**, że wykonuje się kolejno następujące etapy:
 - odpadowy, kolorowy papier gazetowy, o średniej zawartości celulozy 45–55% poddaje się rozdrobnieniu,
 - rozdrobniony papier gazetowy poddaje się działaniu wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu od 1 do 3%, przy stosunku wagowym od 1 : 25 do 1 : 35 i miesza się do momentu pęcznienia,
 - mieszaninę ogrzewa się w zlewce w temperaturze w zakresie od 50 do 70°C, w czasie od 1 do 2 h,
 - mieszaninę przesącza się i przepłukuje się wodą destylowaną,
 - otrzymaną pulpę poddaje się działaniu wodnego roztworu nadtlenu wodoru o stężeniu od 1,5 do 3%, przy stosunku wagowym od 1 : 35 do 1 : 45 i miesza się do momentu pęcznienia pulpy,
 - mieszaninę ogrzewa się w zlewce, w temperaturze od 50 do 70°C, w czasie od 1 do 2 h,
 - mieszaninę przesącza się i suszy się,

- otrzymaną wysuszoną pulpę poddaje się działaniu wodnego roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu od 40 do 50%, przy stosunku od 1 g : 40 ml do 1 g : 100 ml,
- mieszaninę ogrzewa się w zlewce, mieszając, w temperaturze od 50 do 60°C, w czasie od 1 do 2 h,
- mieszaninę przepłukuje się wodą destylowaną albo korzystnie 0,1 M wodnym roztworem wodorotlenku sodu, uzyskując materiał w postaci nanocząstek celulozy.

Rysunki

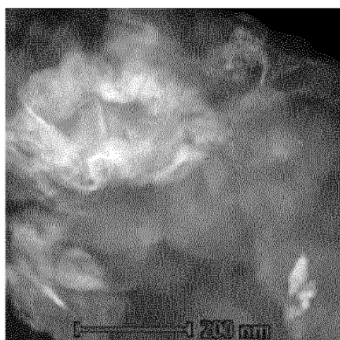


Fig. 1

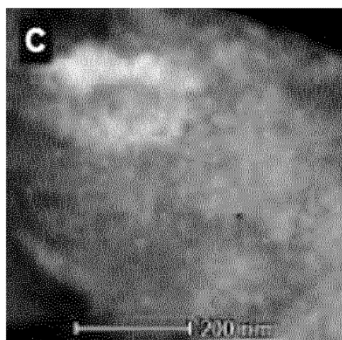


Fig. 2

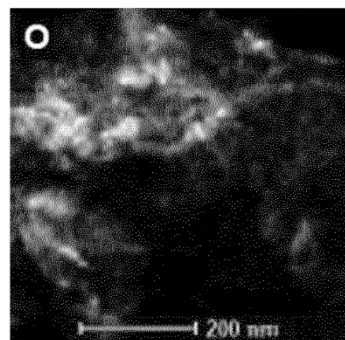


Fig. 3

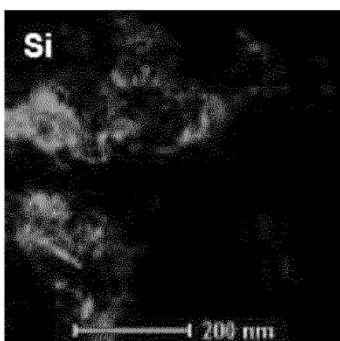


Fig. 4

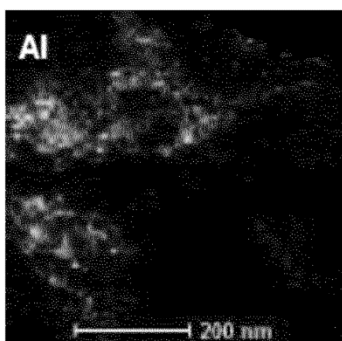


Fig. 5

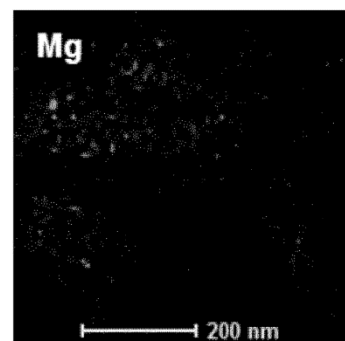


Fig. 6

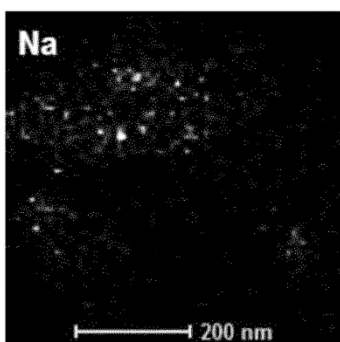


Fig. 7

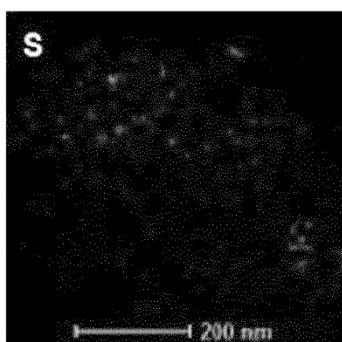


Fig. 8

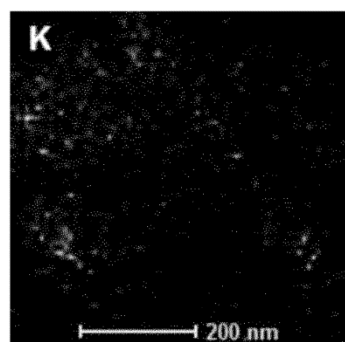


Fig. 9

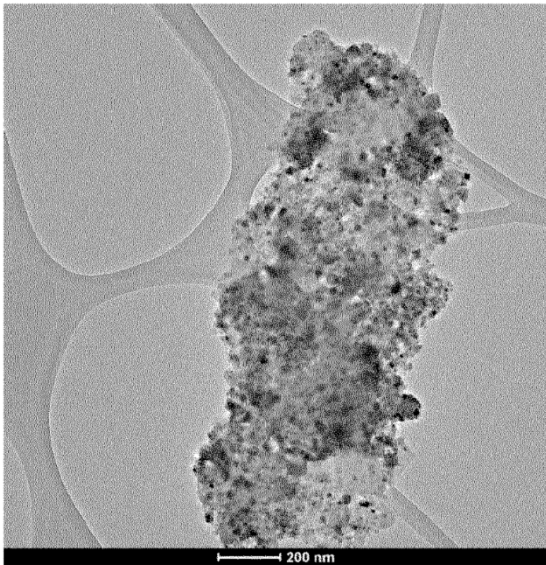


Fig. 10

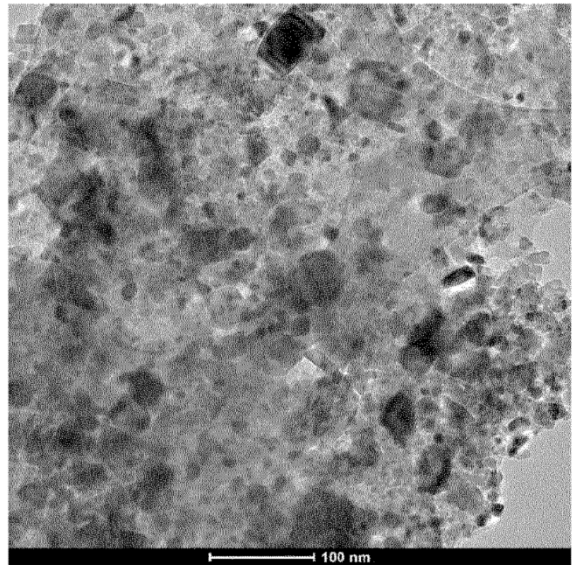


Fig. 11

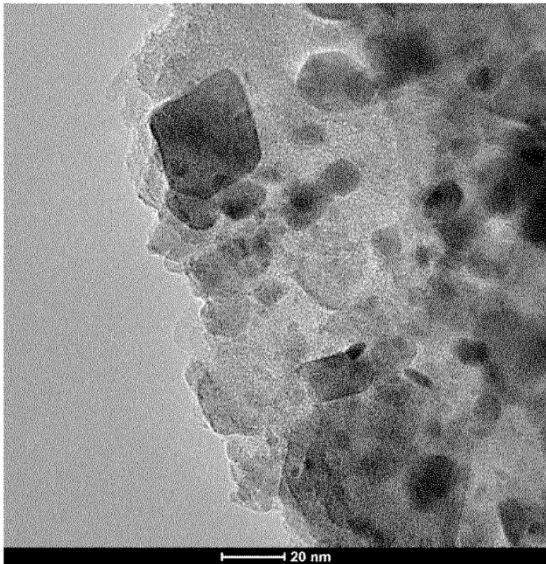


Fig. 12

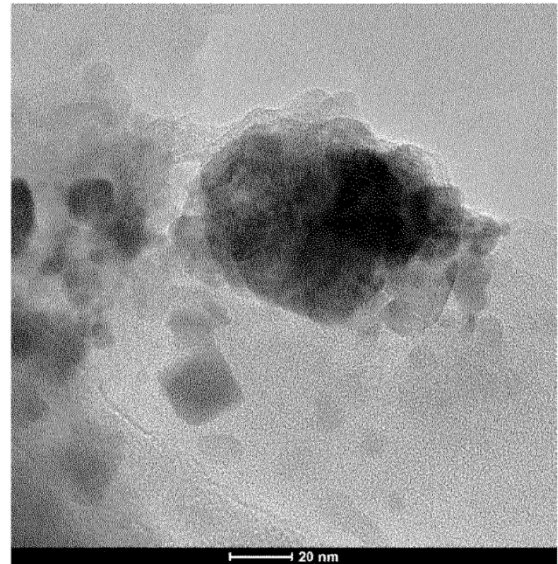


Fig. 13