

Sposób otrzymywania nanocelulozy z odpadu owocowego, membrany nanocelulozowej oraz sposób otrzymywania membran nanocelulozowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nanocelulozy z odpadu owocowego, a także membrany nanocelulozowe wytworzone z nanocelulozy otrzymanej tym sposobem. Przedmiot wynalazku stanowi również sposób otrzymywania membran nanocelulozowych. Otrzymana celuloza oraz membrany mogą mieć, ze względu na swe właściwości, zastosowanie przede wszystkim w opakowalnictwie.

Celuloza jest jednym z najobficiej występujących polimerów naturalnych. Polimer ten posiada unikalne właściwości: dużą wytrzymałość mechaniczną i stosunkowo małą gęstość. Wytrzymałość włókna celulozy wynosi 7,7 GPa, która jest dwa razy większa niż dla drutu stalowego lub włókna Kevlaru (Moon, i in. 2011. Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., 2011. and Youngblood, Jeffrey, "Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. Chemical Society Review 40, 3941–3994). Celuloza pochodząca z różnych źródeł ma tę samą budowę na poziomie molekularnym, ale różni się strukturą krystaliczną oraz sposobem, w jaki inne biopolimery przyłączają się do niej. Czysta celuloza występuje w różnych krystalicznych odmianach polimorficznych o różnych układach upakowania, które są znane, jako celuloza I, II, III i IV. Najbardziej rozpowszechniona w naturze jest celuloza I, która jest mieszaniną składającą się z dwóch odrębnych faz krystalicznych: celulozy I α i I β , które mają tę samą konformację, ale różnią się pod względem przynależności do układu krystalograficznego: trójskośny (I α) i jednoskośny (I β). Stosunek I α i I β zmienia się w zależności od źródła celulozy. W celulozę I β obfitują ściany komórkowe roślin wyższych.

Mikrofibryle celulozy charakteryzują się niejednorodnością, składają się z części amorficznych oraz krystalicznych, gdzie krystaliczny rdzeń otoczony jest mniej krystalicznymi formami celulozy (Brett & Waldron 1990. Brett C. & Waldron K., 1990. Physiology and biochemistry of plant cell wall, Topics in plant physiology: 2,

Editors: M. Black and J. Chapman, Unwin Hyman Ltd. London). Właściwości fizykochemiczne celulozy, np.: reakcyjność chemiczna, pochłanianie i wiązanie wody, a także właściwości mechaniczne ściany komórkowej, które bezpośrednio wpływają na właściwości tekstury tkanki roślinnej, zależą od stopnia krystaliczności celulozy. Domeny krystaliczne w materiałach celulozowych mają bardzo ograniczony rozmiar i są poprzedzielane regionami amorficznymi, które mają decydujący wpływ na ich właściwości mechaniczne, takie jak wytrzymałość na rozciąganie. Względna ilość obszarów krystalicznych do całkowitej ilości celulozy jest określany, jako współczynnik krystaliczności $X_c\%$.

Nanokompozytem określa się matrycę polimerową zawierającą nanocząstki zwykle odgrywającego rolę wypełniacza, który wzmacnia materiał. Zastosowanie nanotechnologii w polimerach może ulepszyć podstawowe funkcje opakowań, mianowicie poprawiają się między innymi takie właściwości opakowania takie jak: elastyczność, właściwość bariery gazowej, odporność na temperaturę i stabilność w obecności wilgoci. Jest to powód, dla którego prowadzi się badania nad zastosowaniem nanotechnologii w metodach wytwarzania polimerów i poszukuje odpowiednich nanostruktur.

Nanostruktury celulozy zostały uznane za ewentualne dodatki do polepszenia jakości biopolimerów, w odniesieniu do ich właściwości mechanicznych, termicznych i barierowych. Materiały celulozowe są szeroko stosowane ze względu na ich biokompatybilność, jadalność, obfitość w przyrodzie i stosunkowo niski koszt uzyskania.

Nanocelulozę otrzymuje się zazwyczaj z celulozy mikrokryształicznej otrzymanej z pulpy drzewnej. Może być ona jednak otrzymywana z odpadów pozostałych po przetwarzaniu owoców i warzyw. Wytłoki owoców i warzyw zawierają nawet do 43% celulozy o stopniu krystaliczności około 35% (Rabetafika, i in. 2014. Rabetafika, H. N., Bchir, B., Blecker, C., Richel, A., 2014. Fractionation of apple by-products as source of new ingredients: Current situation and perspectives.

Trends in Food Science & Technology 40, 99 -114.). Celuloza uzyskana ze ściany komórkowej owoców i warzyw charakteryzuje się cieńszymi mikrofibrylami w porównaniu z celulozą innego pochodzenia, dzięki czemu osiąga lepsze właściwości jako wypełniacz.

W nanotechnologii wykorzystywane są następujące formy nanocelulozy: celuloza mikrofibrylarna (ang. microfibrillated cellulose, MFC), celuloza nanofibrylarna (ang. nanofibrillated cellulose, NFC) oraz nanokryształy celulozy (inaczej celuloza nanokrystaliczna ang. cellulose nanocrystals, CNC). Celuloza mikrofibrylarna MFC zawierają wiele włókienek, z których każde składa się z około 36 łańcuchów celulozy I β (10 - 66%), mają wysoki współczynnik proporcjonalności (10-100 nm szerokie, 0,5-10 μ m długie) i zawierają zarówno amorficzne i krystaliczne regiony (stopień krystaliczności 51-69%) (Moon, i in. 2011; Brinchia, i in. 2013). Filmy wytworzone z MFC mogą być optycznie przezroczyste, o ile włókna celulozowe są pakowane tak gęsto, że puste przestrzenie między nimi są na tyle małe, aby nie doszło do rozpraszania światła. NFC zawierają włókienka o grubości od 5 do 20 nm, natomiast o długości porównywalnej do długości celulozy MFC i są rzędu nawet kilku nanometrów. CNC mają kształt niewielkich pręcików lub whiskersów powstałych po degradacji naturalnej celulozy (WF, PF) lub celulozy mikrokrystalicznej (MFC) (Rys. 2B). CNC mają wysoki współczynnik proporcjonalności (3-5 nm szerokie i 50-500 nm długie) i składają się z celulozy wysoce krystalicznej (54-88%), zawierającej głównie strukturę krystaliczną I β (68-94 %). W idealnym przypadku CNC powinny być pozostałością po krystalicznych regionach włókien celulozy. Roślinna mikrofibryla celulozowa składa się z około 36 łańcuchów celulozy I β i mają przekrój kwadratowy (Moon, i in. 2011; Brinchia, i in. 2013).

Znane są metody, w których nanocelulozę otrzymuje się z korzenia marchwi. Metody te wykorzystują mikrofluidyzację oraz mielenie młynami dyskowymi.

Z publikacji zgłoszenia patentowego WO2016075371 (A1) znany jest sposób otrzymywania rozpuszczalnej w wodzie pochodnej celulozy anionowej, zdolnej do

tworzenia ciągłego żelu z zawiesiny wodnej w co najmniej jednym punkcie z zakresu stężeń od około 0,05 % do około 99% wagowo, w stosunku do całkowitej masy żelu. Mikrofibryle celulozowe według tego rozwiązania otrzymuje się z parenchymy takich surowców roślinnych jak burak cukrowy, pulpa ziemniaczana, miąższ manioku, skórki owoców cytrusowych, słodkie ziemniaki, kukurydza, owoce, warzywa i ich mieszaniny, w tym z surowców roślinnych po usunięciu pektyn, na przykład ze skórek owoców cytrusowych, odpadu jabłkowego, buraków cukrowych. Proces otrzymywania zawiesiny celulozy anionowej obejmuje etap jej ekstrakcji w kwasie albo zasadzie oraz opcjonalnie jej bielenie. W celu derywatywacji albo chemicznej modyfikacji powierzchni stosuje się odpowiednie podstawniki wprowadzające ładunek anionowy, a reakcję prowadzi się w warunkach zasadowych. W procesie wykorzystuje się między innymi utlenianie grup hydroksylowych na przykład za pomocą rodnika TEMPO. Otrzymana celuloza mikrofibrylarna posiada właściwości formowania z wodnej zawiesiny membrany o wytrzymałości na rozciągnięcie wyższej niż 40MPa.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania nanocelulozy, która charakteryzowałaby się wysoką stabilnością jej dyspersji w roztworach wodnych. Uzyskana nanoceluloza powinna charakteryzować się właściwościami pozwalającymi na uzyskanie z niej w łatwy sposób membran o wysokiej wytrzymałości mechanicznej, pozwalających się łatwo wyginać, o wysokiej przezroczystości optycznej i niskim współczynniku rozszerzalności cieplnej.

Sposób otrzymywania nanocelulozy z odpadu owocowego według obecnego wynalazku, w którym odpad owocowy oczyszcza się z pektyn, usuwa się hemicelulozy oraz ligniny **charakteryzuje się tym**, że odpadem owocowym jest odpad jabłkowy, z którego w pierwszym etapie usuwa się pozostałości soku komórkowego i cukrów prostych oraz pektyny poprzez połączenie z wodą o temperaturze od 80 do 100°C i mieszanie przez czas od 1 do 3 godzin utrzymując temperaturę nie wyższą niż 85°C, a następnie odsącza się na sitach. Uzyskany osad poddaje się drugiemu etapowi, w którym usuwa się hemicelulozy poprzez mieszanie

w roztworze alkalicznym o stężeniu nie przekraczającym 1 M przez czas 2 godzin w temperaturze nie wyższej niż 80°C, a uzyskany osad jest odsączany na sicie. Następnie prowadzi się trzeci etap, w którym osad z etapu drugiego poddawany jest bieleniu poprzez przepłukanie gorącą wodą w roztworze podchlorynu sodu o stężeniu od 1 do 3% masowo i w temperaturze od 70 do 95°C przez maksymalnie 3 godziny. Korzystnie etap trzeci powtarza się, jeśli istnieje taka konieczność. Otrzymany osad po ostatniej sekwencji bielenia jest odsączany na sicie i przepłukiwany wodą destylowaną, aż do osiągnięcia pH zbliżonego do 7. W kolejnym kroku otrzymany roztwór celulozy poddaje się homogenizacji ultradźwiękowej.

Korzystnie, po etapie pierwszym dodatkowo usuwa się pozostałości pektyn, poprzez łączenie osadu z etapu pierwszego z kwasem do stężenia nieprzekraczającego 1M, miesza przez czas od 1 do 2 godzin utrzymując temperaturę nie wyższą niż 80°C i następnie odsącza na sicie i tak uzyskany osad poddaje się drugiemu etapowi. Etap ten może być przeprowadzony dwukrotnie, a stosowany kwas wybrany jest spośród kwasów: chlorowodorowego, cytrynowego albo mrówkowego.

Homogenizacja ultradźwiękowa poprzedzona jest wstępnym rozdrobnieniem mechanicznym, po czym prowadzi się ją w dwóch etapach. Najpierw prowadzi się ją w roztworze celulozy o stężeniu 0,2% masowo, a następnie roztwór ten rozcieńcza się do stężenia 0,1% masowo. Korzystnie, pierwszy etap homogenizacji ultradźwiękowej trwa od 30 do 60 minut, a drugi etap trwa do 60 minut. Zauważono, bowiem, że w miarę wydłużania czasu trwania pierwszego etapu homogenizacji lepkość roztworu zwiększa się, co powoduje znaczące osłabienie działania ultradźwięków. Jednocześnie nie stwierdzono, by wydłużenie czasu tego etapu dodatnio wpływało na rozdrobnienie celulozy.

Korzystnie oba etapy homogenizacji ultradźwiękowej prowadzi się w sesjach trwających od 15 do 30 minut i po każdej sesji stosuje się przerwę na ostudzenie końcówki sonikatora. Pozwala to na utrzymanie pożądanej dla prowadzenia procesu

temperatury roztworu, która zawiera się w zakresie od 13 do 16°C. By zapobiec przegrzaniu się próbki, homogenizację ultradźwiękową wykonuje się w łaźni wodnej z lodem.

Istota membran nanocelulozowych polega na tym, że wytwarzane są one z nanocelulozy otrzymanej sposobem według niniejszego wynalazku.

Istotą sposobu wytwarzania membran nanocelulozowych, **jest to**, że wodny roztwór nanocelulozy otrzymany sposobem według niniejszego wynalazku poddaje się odgazowaniu, następnie filtruje się pod ciśnieniem i otrzymany materiał po oderwaniu od sączka suszy się pod obciążeniem.

Sposób otrzymywania nanocelulozy, membrany otrzymane z nanocelulozy otrzymanej tym sposobem oraz sposób wytwarzania membran przedstawiono szczegółowo w przykładach wykonania. Zdjęcia próbek roztworu otrzymanej nanocelulozy (nanoAC) przedstawiono na Fig.1, gdzie zestawione są one z próbkami roztworów zawierających celulozę wyizolowaną z jabłek po bieleniu (AC) bez stosowania ultradźwięków. Fig.1 przedstawia odpowiednio:

- a) próbki bezpośrednio po wymieszaniu,
- b) próbki 24 godziny po wymieszaniu.

Na Fig. 2 przedstawiono obrazy otrzymane metodą mikroskopii sił atomowych AFM, odpowiednio a) celulozy wyizolowanej z jabłek po bieleniu (AC) bez stosowania ultradźwięków i b) otrzymanej nanocelulozy (nanoAC), natomiast na Fig.3 przedstawiono obrazy tych samych substancji, wykonane metodą skaningowej mikroskopii elektronowej SEM.

W pierwszym etapie wyciek z odpadu jabłkowego odcisnięty z soku połączono z gorącą wodą o temperaturze około 90°C i następnie mieszano mieszadłem mechanicznym przez 2 godziny w temperaturze 85°C, po czym odsączono na sitach. W etapie tym usunięto pozostałości soku komórkowego, cukrów prostych oraz związków pektynowych. Następnie usunięto pozostałości związków pektynowych. W tym celu osad otrzymany w pierwszym etapie połączono

z gorącą wodą. Następnie dodawano kwasu chlorowodorowego, tak, by stężenie nie przekroczyło 1 M. Mieszaninę utrzymywano w temperaturze około 80°C i mieszano mieszadłem mechanicznym przez od 1,5 godziny. Po tym czasie osad jest odsączono na sicie. Proces powtórzono dwukrotnie. Otrzymany osad poddano drugiemu etapowi w celu usunięcia hemiceluloz. Osad mieszano mieszadłem mechanicznym w roztworze wodorotlenku sodu o stężeniu 1 M przez 2 godziny w temperaturze 80°C. Po tym czasie osad odsączono na sicie i poddano go etapowi trzeciemu, w którym prowadzono jego wybielanie. Wybielanie przeprowadzono w mieszaninie buforu octowego o pH wynoszącym 4,9 i roztworu podchlorynu sodu o stężeniu 1,7% masowo, w stosunku 1:1. Proces wybielania prowadzono w temperaturze 80°C przez 2 godziny. Osad w roztworze mieszano przy użyciu mieszadła mechanicznego. Po tym czasie osad odsączono na sicie. Wybielanie celulozy powtórzono trzykrotnie. Po ostatniej sekwencji bielenia osad celulozy przepłukano wodą destylowaną, aż do osiągnięcia pH zbliżonego do 7. W procesach użyto takich objętości, żeby osad mógł być swobodnie mieszany za pomocą mieszadła mechanicznego. Otrzymaną celulozę poddano homogenizacji ultradźwiękowej. W tym celu przygotowano roztwór wybielonej celulozy o stężeniu 0,2% masowo, który najpierw wstępnie mechanicznie rozdrabniano przez 10 minut przy użyciu urządzenia dyspergującego. Homogenizację ultradźwiękową wykonywano w łaźni wodnej z lodem w celu uniknięcia przegrzewania się próbki. Pozwoliło to stale utrzymać temperaturę około 15°C. Przeprowadzono dwie sesje homogenizacji trwające po 30 minut, z jedną przerwą trwającą 20 minut na ostygnięcie końcówki sonikatora. Następnie otrzymany roztwór rozcieńczono do stężenia 0.1% masowo i poddano działaniu ultadźwięków analogicznie, w dwóch sesjach trwających po 30 minut, z jedną przerwą trwającą 20 minut. Homogenizację ultradźwiękową wykonywano przy użyciu dwóch sonikatorów Sonics Vibracell oraz OmniRuptor 400, posiadających parametry: urządzenie Sonics Vibracell: moc maksymalna 130 W, częstotliwość 20 Hz, z możliwością regulacji amplitudy w zakresie od 20 do 100% amplitudy znamionowej końcówki (średnica końcówki 6 mm, amplituda 114 mikronów); urządzenie OmniRuptor 400: moc maksymalna 400 W, częstotliwość 20 Hz, z

możliwością regulacji mocy w zakresie od 0 do 100% mocy maksymalnej i trybem pulsacyjnym. Homogenizację przeprowadzono przy pomocy urządzenia Sonics Vibracell, przy nastawie 90% amplitudy maksymalnej generowanej fali ultradźwiękowej oraz niezależnie, przy pomocy urządzenia OmniRuptor 400, przy nastawie 80% mocy maksymalnej, czyli 320 W, i trybu pulsacyjnego 90. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono podobny stopień rozdrobnienia celulozy. Na zdjęciu Fig.1b widoczna jest sedymentacja celulozy w przypadku celulozy (AC) i jej brak w przypadku nanocelulozy (nanoAC), co potwierdza wysoką stabilność roztworu. Natomiast obrazy przedstawione na Fig. 2 i Fig.3 potwierdzają otrzymanie celulozy o strukturze nanofibrylarnej.

Dla scharakteryzowania właściwości mechanicznych otrzymanej nanocelulozy, a w związku z tym jej użyteczności pod kątem przemysłowym z nanocelulozy zostały utworzone membrany nanocelulozowe. W tym celu wodny roztwór nanocelulozy odgazowano, a następnie odfiltrowano pod ciśnieniem. Otrzymany materiał po oderwaniu od sączka wysuszono pod obciążeniem w temperaturze pokojowej. Przeprowadzone badania wykazały, że po wysuszeniu uzyskane membrany nanocelulozowe z odpadu jabłkowego charakteryzują się wysoką wytrzymałością mechaniczną, łatwością wyginania, dobrą przezroczystością optyczną i niskim współczynnikiem rozszerzalności cieplnej. Właściwości mechaniczne otrzymanej nanocelulozy przedstawiono w tabeli Tab.1, gdzie zestawiono je z danymi literaturowymi.

| | Rodzaj materiału | Moduł Younga | Wytrzymałość na rozciąganie | Naprężenie |
|-----------|------------------|--------------|-----------------------------|------------|
| | | GPa | MPa | % |
| nanoAC | wytłok jabłkowy | 36,28 | 181,43 | 0,5 |
| dane lit. | drewno twarde | 6,2 | 222-312 | 7-11 |
| | drewno miękkie | 11-16 | 100-250 | 1,7-10 |
| | burak cukrowy | 7 | 100 | bd |
| | słoma ryżowa | 11 | 230 | bd |

Tab.1

Właściwości te powodują, że membrany mogą być przydatne przede wszystkim do produkcji opakowań bazujących na nanokompozytach.