

## Sposób wytwarzania nanocelulozy o kształcie prostokątnym z odpadów z papieru gazetowego

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

5 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 osłonnicach. Pod względem chemicznym celuloza składa się z jednostek D-glukopiranozowych połączonych wiązaniami  $\beta$ -1,4-glikozydowymi, z powtarzającą się jednostką celobiozową zorganizowaną we włókna. Celuloza występuje w siedmiu allomorfach (celuloza I $\alpha$ , I $\beta$ , II, 10 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 $\beta$ .

Klasyczna definicja nanocelulozy mówi, że jest to materiał celulozowy o co najmniej jednym 15 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 20 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 25 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 30 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 35 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-piperodyna-N-oksodyna (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-tetrametylopiperodyno-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 mieszaniem mechanicznym. Hydrolizę kwasową prowadzono w roztworze kwasu siarkowego o 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.

5 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-piperidyno-1-oksylu (TEMPO). W obróbce wstępnej zastosowano obróbkę niskokwasową (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), alkaliczną (NaOH) i bielienie (ClO<sub>2</sub>, NaOH, 10 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). 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 15 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 5 % NaSiO<sub>3</sub>, 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 20 w piecu w temperaturze 80°C przez 24 godziny oraz rozdrobniono za pomocą wysokoobrotowego uniwersalnego młynka. Odbarwioną masę celulozową - 2g, poddano hydrolizie przy użyciu 100 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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.; 25 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, 30 a następnie zdyspergowano w nim 5 wt% bielonej 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 24-48h. Po dializie, zawiesinę poddano działaniu ultradźwięków przez 60 min przy 60% mocy.

35 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(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.

5 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,
- 10 – rozdrobiony 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 2h,
- mieszaninę przesącza się i przepłukuje się wodą destylowaną,
- 15 – 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 2h,
- 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 1g:40ml do 1g:100ml,
- 20 – mieszaninę ogrzewa się w zlewce, mieszając, w temperaturze od 50 do 60°C, w czasie od 1 do 2h,
- mieszaninę przepłukuje się wodą destylowaną albo korzystnie 0,1M wodnym roztworem wodorotlenku sodu, uzyskując materiał w postaci nanocząstek celulozy.

25 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.

30 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).

## 5 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 10 150 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 wysuszone 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 mieszadle mechanicznym w temperaturze T3, w czasie t3. Następnie, roztwór zdekantowano, a mieszaninę przepłukano wodą destylowaną, uzyskując materiał w postaci nanocząstek celulozy.

10

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, uzyskanym w sposób przedstawionym 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 dział z emisją polową (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.

25

RZECZNIK PATENTOWY  
*Maciej Nowicki*  
 mgr inż. Maciej Nowicki  
 Nr wp. 3476