



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00749

(22) Data de depozit: 27/09/2017

(41) Data publicării cererii:
29/03/2019 BOPI nr. 3/2019

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

(72) Inventatori:
• 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;
• PANAITESCU DENIS MIHAELA,
PIAȚA MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.8,
SC.B, AP.35, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) **PROCEDEU DE PRODUCERE A MICRO(NANO)
CRISTALELOR DE CELULOZĂ DIN ÎNVELIȘUL
SÂMBURILOR DE PRUNE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a celulozei microcristaline, utilizată în industria alimentară, farmaceutică și a maselor plastice. Procedeu conform invenției constă în aceea că deșeuri formate din învelișul sâmburilor de prune sunt mărunțite mai întâi într-o moară cu cuțite, până la o dimensiune de aproximativ 5000 μm, apoi într-o moară centrifugală până la o pulbere având dimensiuni de 50...250 μm, din care se sitează materialul având dimensiuni mai mici de 160 μm, se dispersează într-un amestec etanol:apă (80:20) și urmează două cicluri de tratare cu 8...16%

hidroxid de sodiu, la o temperatură de 80...100°C, timp de 30...120 min, separare prin decantare și spălare până la pH de 5...7, după care suspensia de microcristale este ultrasonată în cicluri de 5 min, la puterea de 500 W, urmată de uscare și liofilizare, rezultând celuloză sub formă pulverulentă, având un diametru al particulelor de sub 1 μm și lungimea sub 100 μm, și un grad de cristalinitate de peste 55%.

Revendicări: 4
Figuri: 3



42

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2017 00769
Data depozit 27 -09- 2017...

PROCEDEU DE PRODUCERE A MICRO(NANO)CRISTALELOR DE CELULOZA DIN INVELISUL SAMBURILOR DE PRUNE

Inventia se refera la micro- si nano-cristale de celuloza si la un procedeu de obtinere a acestora pornind de la deseuri agro-alimentare. Micro- si nano-cristalele de celuloza care fac obiectul inventiei sunt materiale ecologice care se obtin fara utilizarea unor substante sau procedee toxice, fiind astfel in conformitate cu strategia UE privind o bio-economie inovatoare prin valorificarea ridicată a bioresurselor și deșeurilor agro-alimentare precum si cu strategia de protectie a mediului. Micro- si nano-cristalele de celuloza care fac obiectul inventiei se obtin din surse agro-alimentare abundente si se caracterizeaza prin suprafață specifica mare, flexibilitate, densitate scăzută, proprietăți mecanice ridicate, regenerabilitate și durabilitate.

Invelisul samburilor de prune reprezinta o sursa neexploatarea inca de celuloza iar microcristale celulozice derivate din aceasta sursa, conform inventiei, pot fi utilizate intr-o mare varietate de forme: sub forma pulverulenta, de gel, film sau suspensie, in functie de aplicatia dorita. Procedul de obtinere a micro- si nano-cristalelor de celuloza conform inventiei este ecologic folosind in special mijloace mecanice de defibrilare. Micro- si nano-cristalele de celuloza care fac obiectul inventiei au dimensiuni micronice si submicronice in functie de procedul de obtinere si sunt destinate utilizarii ca aditivi alimentari, spre exemplu agenti de ingrosare in industria alimentara, ca suport sau umplutura in industria de medicamente, aditiv pentru industria cosmetica, material de filtrare sau ca agent de armare pentru polimeri in industria materialelor plastice.

Biomasa este o sursă ieftină pentru izolarea de microcristale celulozice iar prin valorificarea ei se pot limita problemele pe care aceasta le cauzează mediului. Astfel, reziduurile agricole sau horticole (frunze de ananas, învelișul sâmburilor de migdale, fibre de cocos, învelișul strugurilor chardonnay și a simburilor de piersică), care de regula se arunca in mediul înconjurator sau se ard, pot fi considerate materii prime promitatoare pentru obtinerea de microcristale celulozice. Există o cantitate mare de deșeuri formate din endocarpul samburilor de fructe provenite din recolte horticole care sunt cultivate din abundență la nivel mondial, cum ar fi prunele, caisele, nucile, măslinile, alunele, cocosul și piersicile. Cu toate acestea nu există date de literatura privind izolarea microcristalelor celulozice din învelișul (endocarpul) sâmburilor de

prune care se gasesc din abundență în România. Producția medie de prune din România este de ~ 560 mii de tone (Food and Agricultural Organization of UN). IMM-urile care produc dulceață, compot, suc, batoane dietetice, fructe uscate și alcool iroresc cantități importante de semințe, sâmburi și alte deșeuri din fructe care pot fi valorificate la producția de microcristale celulozice. Prin urmare, utilizarea deșeurilor formate din învelișul sâmburilor de prune pentru izolarea de microcristale celulozice ieftine reprezintă o nouă și inovatoare soluție în sensul scăderii costurilor materialelor micro- și nano-celulozice.

Totusi, izolarea de elemente celulozice din diverse surse celulozice (lemn, plante, tunicate, bacterii sau alge) reprezintă un proces dificil. De regula, se asociaza mai multe metode (mecanice, chimice, fizice și biologice) pentru obținerea dimensiunilor submicronice sau nanometrice, ceea ce reprezinta un consum mare de energie și materii prime. Uneori folosirea aditivilor scumpi și toxici prejudiciaza caracterul „verde” al microcristalelor de celuloza ce nu mai pot fi folosite in industria alimentara, farmaceutica sau cosmetica, limitand astfel utilizarea acestor biomateriale.

Au fost testate și raportate diferite căi pentru izolarea de fibre celulozice submicronice pornind de la diverse resurse. Este cunoscut un procedeu de obtinere a materialului nanocelulozic prin combinarea tratamentelor chimice cu cele mecanice (US 9322133 B2). Astfel, in prima etapa are loc fractionarea materiei prime lignocelulozice constituita din bucati de lemn de eucalipt in prezenta dioxidului de sulf (SO_2) și a alcoolului etilic. Timpul (15-90 min.) și temperatura de reacție (145-165 °C) au fost variate astfel incat sa se obtina materiale celulozice cu caracteristici diferite. Materialul rezultat este apoi supus mai multor etape de albire folosind intai dioxid de clor (ClO_2), apoi hidroxid de sodiu (NaOH) și apa oxigenata (H_2O_2) și in final din nou ClO_2 . Suspensia albă este trecuta apoi de ~ 30 de ori printr-un procesor microfluidic prevazut cu duze de diverse diametre interioare (87 μm , 200 μm , 400 μm) la presiune constanta de 200 MPa. Desi, in functie de conditiile folosite, se pot obtine materiale micro și nano-celulozice de diverse tipuri, procedeul este extrem de laborios și foloseste compusi chimici (SO_2 , ClO_2) care dauneaza atat mediului inconjurator, in special apei cat și organismului uman. Pentru utilizarea acestor materiale micro și nano-celulozice in industria alimentara sau farmaceutica sunt necesare etape suplimentare de spalare care maresc in mod substantial pretul, facand produsul sa nu mai fie viabil din punct de vedere economic. Mai mult, o problema care apare extrem de frecvent la obtinerea microfibrilelor de celuloza in cazul utilizarii echipamentelor

microfluidice este infundarea duzelor, ceea ce presupune folosirea unor dilutii foarte mari, cu efect asupra randamentului de obtinere a materialului celulozic final.

Este cunoscut si un procedeu de obtinere a microfibrilelor de celuloza plecand de la pasta de lemn albita (US 8911591). Pasta de lemn este tratata cu o solutie electrolitica apoasa, continand carboximetil celuloza amfoterica de masa moleculara mica, pentru cel putin 5 minute la temperatura de 50 °C. In timpul tratamentului solutia trebuie sa aiba un pH puternic acid (1.5-4.5) sau puternic bazic (> 11). Procedul prezinta dezavantajul ca nu descrie defibrilarea pastei de lemn la scara micronica si submicronica iar sursa „pasta de lemn albita” este deja un produs scump, obtinut prin aplicarea unor tratamente extrem de daunatoare mediului precum procedeul „sulfat” sau „bisulfit”.

Sunt cunoscute si procedee de obtinere a micro- si nano-fibrilelor de celuloza din fibre naturale, radacinoase si agro-fibre. Un exemplu se refera la obtinerea nanofibrelor celulozice din fibre naturale printr-un procedeu extrem de laborios constant din (US 0146701 A1): a) hidroliza acida slaba la temperatura de 70 -90 °C urmata de separare si spalare, apoi b) hidroliza alcalina, separare si spalari, urmata de c) crio-macinare si defibrilare – rafinare prin treceri repetate de un numar mare de ori prin rafinoare-omogenizatoare. Procedul are dezavantajul unui consum imens de energie si un numar mare de operatii cu eliminare de deseuri in mediu. In plus, o problema serioasa in cazul defibrilarii folosind metoda cu rafinoare-omogenizatoare este reprezentata de infundarea traseelor cu efecte nedorite asupra randamentelor de obtinere a materialului microcelulozic.

Un alt procedeu de obtinere a microfibrilelor celulozice pornind de la o sursa lemnoasa a fost pus la punct de Lindström si colaboratori (WO 091942) si consta, de asemenea in foarte multe etape: a) obtinerea pulpei de lemn (albita, albita partial sau nealbita, de tip sulfit, sulfat sau dupa tratament kraft sau amestec al amandurora), cu un continut de hemiceluloza intre 5 si 20%; b) rafinarea pastei in cel putin o etapa si tratarea cu mai multe enzime de degradare a lemnului la o doza enzimatica relativ scazuta; c) omogenizarea pulpei in vederea obtinerii celulozei microfibrilare. Pulpa de celuloza, cu o concentratie intre 1 si 4% este trecuta printr-un rafinor conic sau cu discuri, iar dupa adaugarea unei cantitati mici de enzima este tinuta la 50°C, timp de 2 ore, cu amestecare manuala la fiecare 30 de minute. Proba este spalata cu apa deionizata, tinuta la 80°C pentru 30 de minute, pentru denaturarea enzimei, spalata din nou cu apa deionizata si trecuta de mai multe ori printr-un omogenizator de inalta presiune. Microfibrilele de celuloza

obtinute prin acest procedeu au o grosime de 17.3 ± 0.7 nm. Randamentul de obtinere a microfibrilor prin acest procedeu este relativ scazut, presupune un consum mare de energie si timp iar proprietatile lor depind de sursa lemnoasa folosita. In plus, tratamentul enzimatic este foarte scump.

Literatura publicata in reviste cuprinde cateva exemple de obtinere a fibrelor celulozice de dimensiuni micronice si submicronice pornind de la diferite surse si folosind de regula hidroliza acida alaturi de alte tratamente chimice sau mecanice. Este cunoscut un procedeu de obtinere a celulozei microcristaline, cu diametrul fibrelor cuprins intre 5 si 10 μm , pornind de la seminte de *Leucaena leucocephala* (Husin et al. 2017, Int. J. Adv. Appl. Sci., 4, 51-58). In prima faza sursa de celuloza a fost suspendata intr-un ameste de 80% acid acetic si 65% acid azotic timp de 1 ora la temperatura de 90 °C. Reziduul insolubil ramas (celuloza), a fost spalat in mod repetat cu apa distilata pana la pH 5-6 si apoi uscat. Urmatoarea faza a constat in tratarea celulozei rezultate anterior cu acid clorhidric 2.5N, timp de 1 ora sub reflux la temperatura de 90 °C - 100 °C. Celuloza hidrolizata a fost spalata apoi cu apa distilata pana la indepartarea acidului si apoi uscata in etuva la temperatura de 105 °C. Celuloza microcristalina obtinuta astfel poate contine urme de acid iar procedeul presupune etape multiple de spalare si separare care maresc costul si elimina in mediu ape acide, foarte nocive.

Este cunoscut si un procedeu de obtinere a microfibrilor celulozice utilizand ca sursa lemnul de cauciuc (Lamaming et al. 2016, Int. J. Adv. Sci. Eng. Tech., 6). Dupa eliminarea extractivelor prin extractie Soxhlet cu un amestec etanol/toluen (2:1), sedimentul ramas a fost supus in 4 randuri albirii cu clorit de sodiu (NaClO_2 , pH 4-5), timp de 1 ora la temperatura de 70 °C (4 etape succesive de albire). In urmatoarea etapa, proba albita a fost tratata cu o solutie de 6% hidroxid de potasiu (KOH) la temperatura de 20 °C timp de 24 de ore (Lamaming et al. 2016). Dupa spalare cu apa deionizata, proba rezultata a fost supusa hidrolizei acide folosind o solutie de 64% acid sulfuric (H_2SO_4), timp de 1 ora la temperatura de 45 °C sub agitare continua. In final, precipitatul a fost suspendat in apa, apoi centrifugat si spalat pana la pH constant, ultrasonat si apoi uscat prin liofilizare. Microfibrele celulozice obtinute prin acest procedeu au prezentat un continut de celuloza ridicat (63%) dar procedeul este extrem de laborios si presupune multe etape cu consum de substante periculoase pentru om si mediu.

Este cunoscuta si o metoda de izolare a nanocristalelor celulozice cu factor de forma 12 si grad de cristalinitate ridicat (74%) avand ca sursa cojile de arahide (Bano si Negi 2017

Carbohydr. Polym. 157, 1041–1049). In prima faza pulberea obtinuta din macinarea cojilor de arahide a fost tratata chimic pentru a obtine un material celulozic purificat (extractie Soxhlet cu benzen:etanol, urmata de albire cu NaClO_2 pentru indepartarea ligninei si tratare cu NaOH pentru eliminarea hemicelulozei). Faza urmatoare a constat in tratarea celulozei purificate cu acid sulfuric 65% in scopul obtinerii nanocristalelor de celuloza. Hidroliza acida a decurs sub agitare continua la temperatura de 45 °C, timp de 75 min. La final, proba a fost centrifugata, dializata, ultrasonata si apoi uscata prin liofilizare. Procedul este similar celui precedent desi porneste de la o alta sursa dar prezinta aceleasi dezavantaje.

Procedeele cunoscute de obtinere a microcristalelor sau microfibrilelor celulozice sunt extrem de laborioase, scumpe, implica un consum mare de energie si prejudiciaza mediul inconjurator. Scopul inventiei il constituie obtinerea micro(nano)cristalelor celulozice printr-un procedeu simplu si ecologic, care sa nu implice folosirea substantelor periculoase pentru om sau mediu si care sa fie performant din punct de vedere economic prin folosirea unei surse celulozice ieftine, de tipul deseurilor agro-alimentare.

Problemele pe care le rezolva inventia sunt: (i) prin folosirea unei surse celulozice ieftine, cum sunt deseurile din samburi de prune, se vor obtine produse noi si valoroase prin consum de biomasa, ceea ce va contribui la reducerea emisiilor de CO_2 si a schimbărilor climatice negative; (ii) prin folosirea unor procedee si aditivi ecologici se va proteja mediul inconjurator iar produsul obtinut va putea fi folosit intr-o gama larga de aplicatii, inclusiv in industria alimentara ca aditiv alimentar sau agent de ingrosare cat si in industria farmaceutica ca suport sau umplutura; (iii) noul produs va putea fi folosit ca agent de armare in materiale polimerice din resurse regenerabile astfel incat sa se obtina materiale compozite cu caracter 100% regenerabil si biodegradabil.

Nu exista in acest moment microcristale sau microfibrile celulozice din deseuri de samburi de fructe si nici procedee simple si ecologice de obtinere a materialelor celulozice din acest tip de deseuri.

Conform celor mentionate mai sus nu exista un procedeu de izolare a micro(nano)cristalelor celulozice care sa foloseasca bioresurse si deșeuri agro-alimentare ca sursa de materie prima si operatii prietenoase mediului constand in principal din mijloace mecanice de defibrilare. Procedul de obtinere conform inventiei permite obtinerea micro(nano)cristalelor celulozice din deseurile reprezentate de invelisul samburilor de prune care

se caracterizeaza prin suprafata specifica mare, flexibilitate, densitate scazuta, proprietati mecanice ridicate, regenerabilitate si durabilitate.

Procedeul de obtinere a micro(nano)cristalelor celulozice conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate anterior prin aceea ca sunt obtinute din deseuri formate din invelisul (endocarpul) samburilor de prune care sunt maruntite intr-o moara cu cutite la o turatie cuprinsa in intervalul $2500 - 3000 \text{ min}^{-1}$, apoi intr-o moara centrifugala la o turatie de $5000 - 6000 \text{ min}^{-1}$, sunt dispersate intr-un amestec etanol-apa (80/20) si apoi tinute la reflux timp de 90 pana la 120 min la o temperatura cuprinsa intre 100 si 130°C , sunt tratate cu o solutie de NaOH de concentratie 8 pana la 16%, la o temperatura cuprinsa intre 80 si 100°C , timp de 30 pana la 120 min, ciclu care se poate repeta de la 1 pana la 2 ori, fiind apoi separate prin decantare si spalate prin dializare, pana ce pH-ul se stabilizeaza la o valoare cuprinsa intre 5 si 7, apoi sunt ultrasonate la o sonda de ultrasunete cu puterea mai mare de 500W, timp de 40 pana la 180 min la o temperatura care nu trebuie sa depaseasca 60°C si se usuca apoi prin liofilizare rezultand micro- si nano- cristale de celuloza.

Micro(nano)cristalele celulozice conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate prin aceea ca se obtin sub forma pulverulenta, uscata avand caracteristici controlate si dimensiuni uniforme (sub $100 \mu\text{m}$) si un grad inalt de cristalinitate de peste 55% pornind de la deseuri formate din invelisul (endocarpul) samburilor de prune maruntite prin tratament alcalin si ultrasonare.

Micro(nano)cristalele celulozice conform inventiei se pot pastra vreme indelungata sub forma pulverulenta, in conditiile in care temperatura mediului de stocare nu depaseste 30°C iar umiditatea este sub 50%.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- se obtin microcristale de celuloza in forma pulverulenta usor de manevrat si cu posibilitati universale de folosire (pulverulenta, gel, film, suspensie) in industria farmaceutica, cosmetica sau industria alimentara;

- microcristalele celulozice sunt materiale 100% biodegradabile si 100% din resurse regenerabile, fara aditivi toxici fiind astfel utile atat pentru industria alimentara si farmaceutica cat si in industria materialelor plastice pentru imbunatatirea biodegradabilitatii si a proprietatilor mecanice ale compozitiilor polimerice;

- procedeul permite obtinerea microcristalelor de celuloza fara produse secundare si deseuri sau ape reziduale care pun probleme de separare sau distrugere;
- se reduc consumurile energetice, prin inlocuirea unor operatii energofage de tipul rafinarii sau maruntirii repetate caracteristice procedeelor mecanice clasice prin ultrasonare de putere mare.

Sursa de celuloza si microcristalele celulozice obtinute au fost caracterizate prin:

- difractie de raze X pentru obtinerea gradului de cristalinitate utilizand un difractometru de tip SmartLab difractometer cu radiatie $\text{CuK}\alpha$ (lungimea de unda $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$) in domeniul 2θ cuprins intre 5° to 40° .
- analiza termo-gravimetrica pentru evaluarea stabilitatii termice si a puritatii folosind un instrument TGA (TA Instruments, SUA) in atmosfera inerta cu o viteza de incalzire de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ de la temperatura camerei la 700°C
- microscopie de forta atomica AFM pentru determinarea dimensiunilor folosind un microscop MultiMode 8 (SUA) dotat cu un convertor Nanoscope V la temperatura camerei cu viteza de scanare de 1 Hz folosind un cantilever de siliciu netratat.

Se dau in continuare exemple de realizare a inventiei.

Exemplul 1 O cantitate corespunzatoare formata din invelisul samburilor de prune este supusa procedului de maruntire in doua etape: (i) intai intr-o moara cu cutite (latimea cutitelor 120 mm) la o viteza de 3000 rpm , timp de $1-2 \text{ min}$ obtinandu-se particule cu dimensiuni de aproximativ $5000 \mu\text{m}$; in aceasta faza, materialul lemnos este supus unor socuri de mecano-destructie care conduc la modificari de conformatie, configuratie si de crestere a polimolecularitatii celulozei, aceasta devenind mai accesibila din punct de vedere structural la tratamente ulterioare; (ii). apoi, macinatura rezultata de la moara cu cutite este introdusa intr-o moara centrifugala prevazuta cu sita calibrata, pentru o defibrilare mai avansata. Procesul de macinare are loc in regim continuu cu o viteza de 6000 rpm , rezultand o pulbere fina cu dimensiuni uniforme, cuprinse intre 50 si $250 \mu\text{m}$. Cu ajutorul unei site calibrate se obtin particule cu diametrul mai mic de $160 \mu\text{m}$. O cantitate de 100 g din materialul lemnos cu diametrul mai mic de $160 \mu\text{m}$ (Macinatura SP) este introdusa intr-un cartus de extractie cu dimensiunea de $33 \times 80 \text{ mm}$ si apoi in extractorul Soxhlet. Intr-un balon termorezistent cu fund rotund se introduce o solutie formata dintr-un amestec azeotrop etanol/apa in proportie de $80/20$. Extractia Soxhlet se desfasoara la temperatura de 130°C , timp de 120 min iar solidul este spalat

si apoi recuperat prin filtrare la vid. Materialul lemnos este apoi uscat pana la o greutate constanta utilizand o etuva cu circulatie de aer. O cantitate de 50 g din materialul lemnos rezultat dupa filtrare se introduce intr-un pahar Berzelius termorezistent, se adauga 1500 ml solutie de NaOH 16% si suspensia rezultata este incalzita la o temperatura de 80 - 85 °C timp de 120 min sub agitare puternica (700 min^{-1}). Suspensia rezultata in urma reactiei de hidroliza alcalina ($\text{pH} > 13$) este apoi ultrasonata folosind o sonda de 500 W la amplitudinea de 30% timp de 40 min avand grija ca temperatura din interiorul suspensiei sa nu depaseasca 60 °C. Suspensia de microcristale celulozice rezultata este apoi concentrata utilizand rotaevaporatorul, dializata pana la obtinerea unui pH cuprins intre 5 si 7 si ulterior uscata prin liofilizare. Se obtin aproximativ 35 g de microcristale celulozice tip α (MC 1), cu un grad de cristalinitate mult mai mare comparativ cu cel al deseurilor lemnoase de la care s-a plecat (58% in loc de 43%). Grosimea acestor microcristale este submicronica, iar lungimea intre 1 si 100 μm , unele depasind suprafata scanata, asa cum se observa in imaginile inregistrate la SEM (Fig. 1). Temperatura de incepere a degradarii termice masurata prin TGA este de 256 °C, mult mai mare decat a macinaturii initiale (123 °C) datorita eliminarii fractiilor volatile.

Exemplul 2 Se lucreaza ca la exemplul 1 cu deosebirea ca suspensia rezultata in urma reactiei de hidroliza alcalina este supusa unui nou ciclu de hidroliza, similar celui dintai ca durata dar avand loc la temperatura camerei. Suspensia formata din microcristale de celuloza rezultata din cel de al doilea ciclu de hidroliza este ultrasonata timp de 120 min in cicluri de cate 5 min, astfel incat temperatura din interiorul suspensiei sa nu depaseasca 60 °C si se efectueaza in continuare aceleasi faze de lucru ca in exemplul 1. Se obtin astfel aproximativ 32 g de microcristale celulozice cu dimensiuni mai fine decat in primul caz, majoritatea sub 1 μm grosime si un grad de cristalinitate de 57%. Spre deosebire de exemplul anterior, cristalele rezultate sunt de tip β datorita conditiilor puternic alcaline.

Exemplul 3 Se lucreaza ca la exemplul 1 cu deosebirea ca suspensia rezultata in urma reactiei de hidroliza alcalina este spalata si decantata de cateva ori si apoi supusa celui de al doilea ciclu de hidroliza in conditii similare exemplului 2. Suspensia formata din microcristale de celuloza rezultata din cel de al doilea ciclu de hidroliza este mai intai spalata si decantata pentru aducerea pH la o valoare mai mica de 9 si apoi este ultrasonata in conditiile prezentate la exemplul 2.

Se obtin aproximativ 32 g de microcristale celulozice (MC 3) cu dimensiuni mai fine decat 1 μm si un grad de cristalinitate de 61%. Spre deosebire de exemplul anterior, cristalele rezultate sunt

de tip α ca si in cazul exemplului 1. Temperatura de incepere a degradarii termice masurata prin TGA, 262 °C, este mult mai mare decat cea a macinaturii initiale si mai mare decat a microcristalelor obtinute in exemplul 1. In plus, curba TGA nu mai indica picuri suplimentare determinate de prezenta unor produse necelulozici ca in cazul microcristalelor obtinute in exemplul 1, deoarece in acest caz produse necelulozice sunt in proportie mica foarte mica (Fig. 2).

Exemplul 4 O cantitate de 15 g din materialul lemnos cu diametrul mai mic de 160 μm este introdus intr-un vas sub presiune, se adauga 1 L de apa distilata si se fierbe timp de 30 min rezultand un lichid de culoare brun-roscat. Dupa decantare si spalare de un numar de cel putin 3 ori, materialul solid rezultat este introdus in acelasi vas sub presiune, se adauga NaOH 8% si se fierbe timp de alte 30 min. Materialul solid rezultat se decanteaza si se spala de cel putin 3 ori si se repeta operatia de extractie la fierbere. Suspensia de microcristale de celuloza rezultata este spalata si apoi dializata pana la obtinerea unui pH cuprins intre 5 si 7. Ulterior, ea este ultrasonata timp de 180 min in cicluri de cate 5 min, astfel incat temperatura din interiorul suspensiei sa nu depaseasca 60 °C si, apoi, uscata prin liofilizare, rezultand microcristale celulozice (MC 4). Temperatura de incepere a degradarii termice masurata prin TGA este de 265 °C, similara cu valoarea obtinuta in exemplul 3 si mult mai mare decat a macinaturii initiale, indicand un material pur si cu stabilitate termica inalta (Fig. 3).

PROCEDEU DE PRODUCERE A MICRO(NANO)CRISTALELOR DE CELULOZA DIN INVELISUL SAMBURILOR DE PRUNE

Revendicari

1. Procedeu de obtinere a micro(nano)cristalelor de celuloza din deseuri formate din invelisul samburilor de prune cu caracteristici controlate, in forma pulverulenta, usor de manevrat si de folosit ca ranfort in diverse matrici polimerice **caracterizat prin aceea ca** se obtin din deseuri formate din invelisul samburilor de prune care (1) sunt maruntite intr-o moara cu cutite la o turatie cuprinsa in intervalul 2500 - 3000 min⁻¹, apoi intr-o moara centrifugala la o turatie de 5000 - 6000 min⁻¹, (2) sunt dispersate intr-un amestec etanol-apa (80/20) si apoi tinute la reflux timp de 90 pana la 120 min la o temperatura cuprinsa intre 100 si 130 °C, (3) sunt tratate cu o solutie de NaOH de concentratie de 8 pana la 16%, la o temperatura cuprinsa intre 80 si 100 °C, timp de 30 pana la 120 min, ciclu care se poate repeta de la 1 pana la 2 ori, fiind apoi separate prin decantare si spalate prin dializare, pana ce pH-ul se stabilizeaza la o valoare cuprinsa intre 5 si 7, apoi (4) sunt ultrasonate la o sonda de ultrasunete cu puterea mai mare de 500 W, timp de 40 pana la 180 min la o temperatura care nu trebuie sa depaseasca 60 °C si (5) se usuca apoi prin liofilizare rezultand micro- si nano- cristale de celuloza.

2. Procedeu de obtinere a micro(nano)cristalelor celulozice, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** solutia apoasa de hidroxid de sodiu nu trebuie sa depaseasca 16%.

3. Procedeu de obtinere a microcristalelor, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** la faza de ultrasonare a suspensiei de microcristale (4) se foloseste o sonda de cel putin 500 W timp de 40 pana la 180 min, dar in cicluri de cate 5 min astfel incat temperatura suspensiei sa nu creasca mai mult de 60°C.

4. Micro(nano)cristalele celulozice obtinute conform revendicarii 1 printr-o reactie de hidroliza alcalina combinata cu un tratament mecanic de ultrasonare pornind de la o sursa celulozica neutilizata pana in prezent, **caracterizate prin aceea ca** se obtin sub forma pulverulenta, uscata avand caracteristici controlate si dimensiuni uniforme (diametrul sub 1 µm si lungimea sub 100 µm, in functie de conditiile de hidroliza si ultrasonare) si un grad inalt de cristalinitate, de peste 55%, care se pot pastra vreme indelungata sub forma pulverulenta, in conditiile in care temperatura mediului de stocare nu depaseste 30°C iar umiditatea este sub 50%.

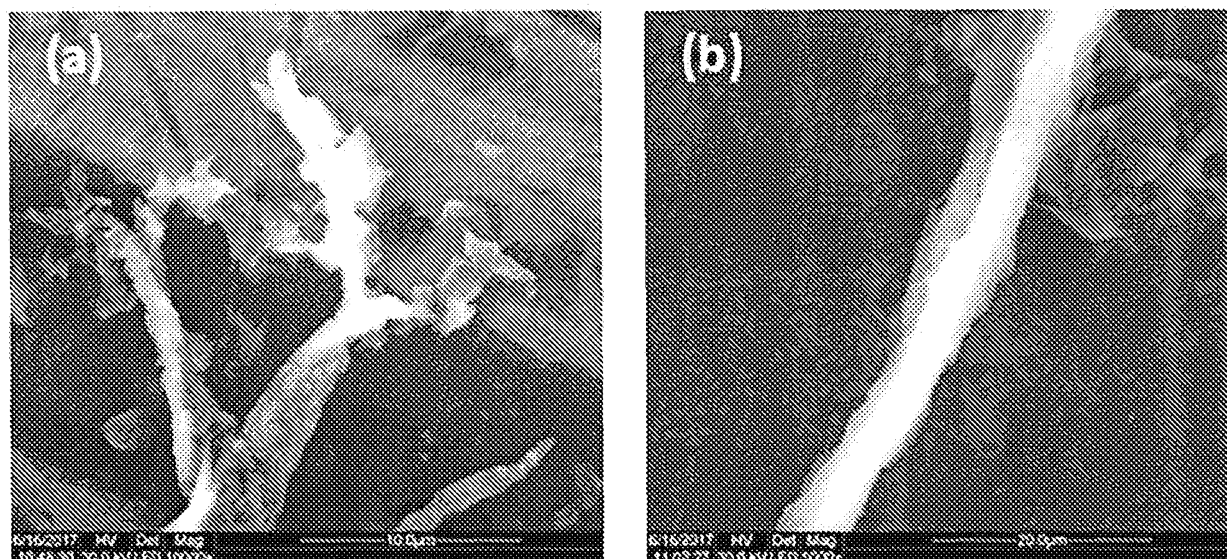


Fig. 1. Desprinderea microfibrilor de celuloza din fibra lemnoasa (a); microfibra individuala de celuloza (b)

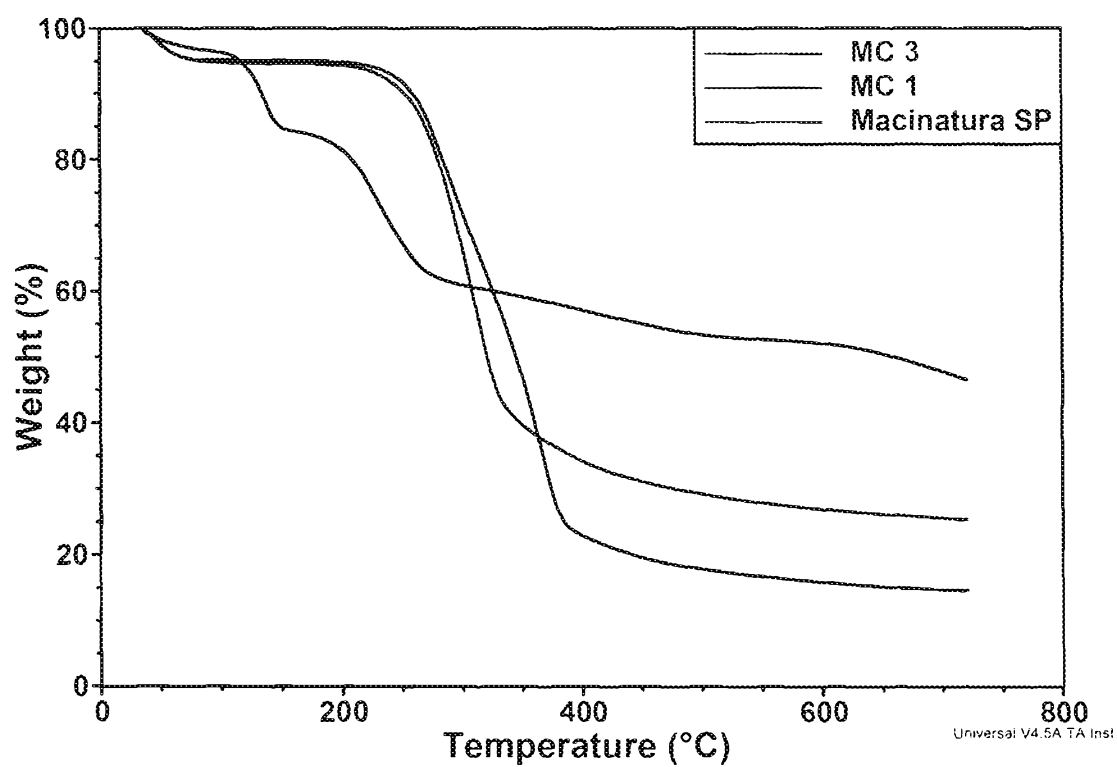


Fig. 2. Curbele TGA pentru macinatura initiala si microcristalele celulozice rezultate din exemplele 1 si 3

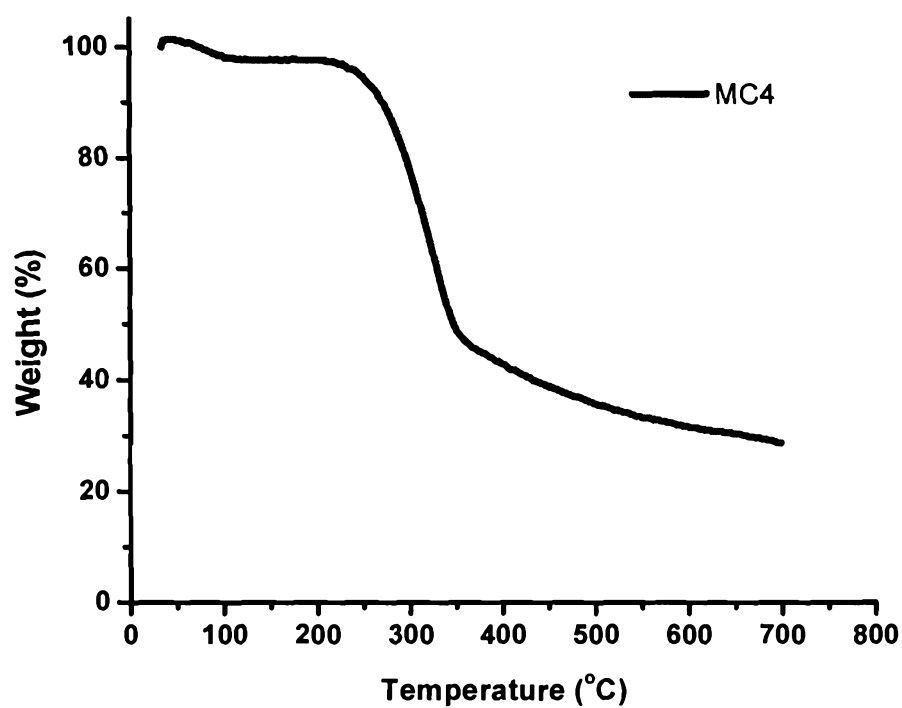


Fig. 3. Curba TGA pentru microcristalele celulozice rezultate din exemplul 4