(19) URZĄD PATENTOWY RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

(10) **PL 247026 B1**

(12) # Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441736**
(22) Data zgłoszenia: **2022.07.14**
(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.01.15 BUP 03/2024**
(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.04.28 WUP 17/2025**

(51) MKP:
B65D 65/46 *(2006.01)*
C08L 101/16 *(2006.01)*
C08L 89/06 *(2006.01)*
C08H 1/06 *(2006.01)*
B29C 43/00 *(2006.01)*
C08K 3/20 *(2006.01)*
C08K 3/24 *(2006.01)*
C08K 5/053 *(2006.01)*

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
MIROSŁAWA PROCHOŃ, Łódź, PL
SZYMON SZCZEPANIK, Łódź, PL
OLEKSANDRA DZEIKALA, Łódź, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska, Łódź, PL

(54) Tytuł:
Sposób wytwarzania biodegradowalnego materiału jednorazowego użytku, z produktu odpadowego przemysłu ubojowego w postaci skóry wieprzowej

PL 247026 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania biodegradowalnego materiału jednorazowego użytku, z produktu odpadowego przemysłu ubojowego w postaci skóry wieprzowej. Biodegradowalny materiał jest przeznaczony zwłaszcza na opakowania jednorazowe, doniczki lub kapsułki z substancjami odżywczymi dla roślin.

Tworzywa sztuczne oparte na produktach petrochemicznych, takie jak polistyren (PS), poliamidy (PA), politereftalan etylenu (PET), polietylen (PE) są szeroko stosowane na świecie w wielu gałęziach przemysłowych (opakowaniowym, medycznym, budowlanym, odzieżowym), najczęściej do części konstrukcji laminowanych ze względu na ich doskonałe właściwości mechaniczne, barierowość, walory estetyczne i koszt. Jednak materiały te nie są przyjazne dla środowiska naturalnego. Pochodzą z nieodnawialnych źródeł (gazowe produkty uboczne przetwarzania ropy naftowej), a także nie nadają się do recyklingu, kompostowania czy biodegradacji. W związku z tym, ze względów proekologicznych wymaganych przez konsumentów i prawo wielu państwach, stosuje się w przemyśle wiele konwencjonalnych materiałów pochodzenia naturalnego.

Biodegradowalne folie są zwykle wytwarzane ze składników pochodzących z żywności, w wyniku procesów produkcyjnych na mokro lub na sucho (czasopismo *Journal of Aquatic Food Technology*, 2006 15, 21–32). Wytwarzana folia może być wolnostojącym arkuszem używanym do celów opakowaniowych, ale także powłoką jednorazowego użytku, którą można nakładać bezpośrednio na powierzchnie produktów poprzez zanurzanie czy natryskiwanie. Takie powłoki mogą pełnić także inne funkcje, takie jak nośniki ukierunkowanych dodatków do żywności (środki przeciwdrobnoustrojowe, przeciwutleniacze, aromaty) czy inteligentne identyfikatory degradacji białek. Biodegradowalne folie i powłoki można również stosować do hamowania migracji wilgoci, tlenu, dwutlenku węgla czy też do poprawy mechanicznej integralności (czasopismo *Trends in Food Science & Technology*, 2011 22, 6, 292–303).

Przed zastosowaniem biopolimerów należy wziąć pod uwagę czynniki, takie jak stabilność mikrobiologiczna, rozpuszczalność, przezroczystość, zwilżalność, odporność na oleje i tłuszcze, kohezja, właściwości mechaniczne, sensoryczne i przepuszczalność pary wodnej i gazów (czasopismo *LWT – Food Science and Technology*, 2008 41, 359–366). Przygotowanie folii biodegradowalnych wymaga użycia co najmniej jednego środka błonotwórczego (polisacharydy, białka, lipidy), rozpuszczalnika i plastyfikatora. Plastyfikator ma za zadanie modyfikować trójwymiarową organizację polimerów, dzięki czemu zmniejszone zostają siły przyciągające międzycząsteczkowe i zwiększone zostają swobodna objętość i mobilność łańcucha głównego. Plastyfikatory (glicerol, glikol) są niezbędne, aby materiał był bardziej elastyczny, miękki, z jak najmniejszą ilością porów i pęknięć w matrycy polimerowej (czasopismo *LWT – Food Science and Technology*, 2012 49, 149–154).

Z artykułu w czasopiśmie *International Journal of Food & Technology*, 2007 42, 1128–1138 wiadomo, iż po przeprowadzeniu badań przesiewowych licznych składników żywności w celu ustalenia zdolności powłokotwórczych, żelatyna okazała się jednym z materiałów biopolimerowych, które wykazywały pożądane właściwości. Wyniki badań wykazały także, że folie wytworzone z białek były bardziej odporne na rozpuszczalniki w porównaniu z polisacharydami. Dodatkowo wykazano, że zwiększenie stężenia biopolimerów błonotwórczych poprawia właściwości mechaniczne oraz przepuszczalność wód i gazów.

Z czasopisma *Technomic Publishing Co., Inc, Lancaster* 1994 201–277 wiadomo, iż żelatyna była jednym z pierwszych materiałów stosowanych jako nośnik składników bioaktywnych. Naturalne przeciwutleniacze czy substancje przeciwdrobnoustrojowe, takie jak oregano oraz rozmaryn zostały użyte w celu dodania zdolności antyoksydacyjnych do błon żelatynowych pochodzenia rybnego. Dzięki tak dobrym właściwościom tych biodegradowalnych folii, stanowią one biomateriał zdatny na opakowania lub nośniki.

Z czasopisma *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012 60, 20, 5023–5027 są znane kapsułki żelatynowe zawierające chloropikrynę jako nowa formuła w celu zmniejszenia potencjalnego ryzyka narażenia życia. Badania wykazały, że działanie kapsułek żelatynowych z dodatkiem chloropikryny na patogeny glebowe było podobne jak metody wstrzykiwania. Kapsułki z chloropikryną skutecznie zmniejszały populację kluczowych patogenów glebowych, a także były częściowo skuteczne przeciwko chwastom, a nawet poprawiały wzrost roślin i zwiększały plon.

Z czasopisma *Frontiers in Plant Science*, 2018, 9 znany jest wpływ żelatyny stosowanej jako biostymulator wzrostu roślin. W serii eksperymentów kapsułki żelatynowe zawierające azot umieszczano w sąsiedztwie nasion różnych gatunków roślin uprawnych i zmierzono ich parametry wzrostu. Kapsułki znacznie zwiększyły wzrost upraw w porównaniu z próbkami kontrolnymi. W eksperymencie stwierdzono dodatnią zależność liniową kapsułek żelatynowych na wzrost roślin i zawartość azotu w roślinach. Ponadto stwierdzono, że żelatyna była skutecznym biostymulatorem.

Znany jest enzymatyczny sposób inkubacji kolagenu skóry wieprzowej w wyniku działania na skórę wodnym roztworem enzymu proteolitycznego o stężeniu 0,44%–1,0% $\left[\frac{w}{v}\right]$ w temperaturze pokojowej w czasie 24 godzin, w którym stosuje się 0,0033 części wagowej enzymu proteolitycznego na 1 część wagową skóry wieprzowej.

Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania biodegradowalnego materiału jednorazowego użytku do zastosowania w przemyśle ogrodniczym, opakowań jednorazowego użytku czy żywieniowym, z produktu odpadowego przemysłu ubojowego w postaci skóry wieprzowej.

Sposób wytwarzania biodegradowalnego materiału jednorazowego użytku z produktu odpadowego przemysłu ubojowego w postaci skóry wieprzowej, z wykorzystaniem enzymatycznego sposobu inkubacji kolagenu skóry wieprzowej w wyniku działania na skórę wodnym roztworem enzymu proteolitycznego o stężeniu 0,44%–1,0% $\left[\frac{w}{v}\right]$ w temperaturze pokojowej w czasie 24 godzin, w którym stosuje się 0,0033 części wagowych enzymu proteolitycznego na 1 część wagową skóry wieprzowej, **według wynalazku** polega na tym, że do 0,5 M roztworu wodnego wodorotlenku sodu, którego pH ustala się równe 7–8 przez dodanie 38% roztworu wodnego kwasu solnego, dodaje się mieszaninę po enzymatycznej inkubacji kolagenu skóry wieprzowej stanowiącej odpad przemysłu ubojowego, stosując na 10 części wagowych 0,5 M roztworu wodorotlenku sodu mieszaninę po inkubacji kolagenu z 1 części wagowej kolagenu skóry wieprzowej, a następnie dodaje się, w przeliczeniu na 10 części wagowych 0,5 M roztworu wodorotlenku sodu, 0,2 części wagowej gliceryny bezwodnej o gęstości 1,26 $\left[\frac{g}{ml}\right]$/20°C, 0,1 części wagowej wysuszonej kazeiny oraz 0,1 części wagowej wysuszonej żelatyny spożywczej o wskaźniku 180° jednostek Blooma i całość miesza się w temperaturze 70–80°C w czasie 240 minut. Następnie mieszaninę reakcyjną zatęża się w formie silikonowej lub teflonowej w temperaturze 80–90°C w czasie 24 godzin. Zatężoną mieszaninę reakcyjną, pobraną z formy, poddaje się prasowaniu w temperaturze 105°C, pod ciśnieniem 12 MPa, w czasie 7 minut, w wyniku czego powstaje biopolimerowa struktura w postaci płyty.

Zaletami biodegradowalnego materiału jednorazowego użytku, otrzymywanego sposobem według wynalazku z produktu odpadowego przemysłu ubojowego w postaci skóry wieprzowej, jest jego biodegradowalność, biomimetyczność i biokompatybilność, a przez to nieznaczny wpływ na środowisko naturalne. Materiał otrzymywany sposobem według wynalazku jest zgodny z zasadami ekologiczności i zielonej chemii i przy jego otrzymywaniu nie wykorzystuje się niebezpiecznych odczynników i nie stosuje wysokich temperatur.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład 1.

Przygotowano w częściach wagowych:

skóra wieprzowa	10 części,
enzym proteolityczny NUE 12 MG	0,033 części,
woda destylowana	7,5 części,
0,5 M roztwór wodny wodorotlenku sodu	100 części,
gliceryna bezwodna o gęstości 1,26 $\left[\frac{g}{ml}\right]$/20°C	2 części,
wysuszona kazeina	1 część,
wysuszona żelatyna spożywcza o wskaźniku 180° jednostek Blooma	1 część.

Do reaktora chemicznego wprowadzono 100 części wagowych 0,5 M roztworu wodnego wodorotlenku sodu i za pomocą 38% roztworu wodnego kwasu solnego ustalono PH = 8 roztworu wodorotlenku. Następnie do roztworu wodorotlenku sodu dodano 10 części wagowych skóry wieprzowej wraz z 0,033 częściami wagowymi enzymu proteolitycznego. Kolagen skóry inkubowano w roztworze przez 24 godziny. Po tym czasie mieszaninę kolagenu skóry wieprzowej w roztworze wodorotlenku sodu przeniesiono do reaktora wyposażonego w system kontroli temperatury oraz mieszania składników, po czym do reaktora dodano 2 części wagowe gliceryny, 1 część wagową kazeiny oraz 1 część wagową

żelatyny spożywczej. Całość podgrzano do temperatury 75°C i wolno mieszano przez 240 minut. Po upływie tego czasu roztwór przeniesiono z reaktora do formy teflonowej i zatężono w komorze o temperaturze 80°C przez okres 24 godzin. Mieszaninę reakcyjną po zatężeniu pobrano z formy i poddano prasowaniu w temperaturze 105°C, pod ciśnieniem 12 MPa, w czasie 7 minut. Końcowy materiał otrzymano w formie płyty.

Przykład 2.

Przygotowano w częściach wagowych:

skóra wieprzowa	25 części,
enzym proteolityczny NUE 12 MG	0,083 części,
woda destylowana	18,8 części,
0,5 M roztwór wodny wodorotlenku sodu	250 części,
gliceryna bezwodna o gęstości 1,26 $\left[\frac{g}{ml}\right]$ /20°C	5 części,
wysuszona kazeina	2,5 części,
wysuszona żelatyna spożywcza o wskaźniku 180° jednostek Blooma	2,5 części.

Postępując jak w przykładzie nr 1 otrzymano materiał w formie płyty.

Przykład 3.

Przygotowano w częściach wagowych:

skóra wieprzowa	40 części,
enzym proteolityczny NUE 12 MG	0,132 części,
woda destylowana	30 części,
0,5 M roztwór wodny wodorotlenku sodu	400 części,
gliceryna bezwodna o gęstości 1,26 $\left[\frac{g}{ml}\right]$ /20°C	8 części,
wysuszona kazeina	4 części,
wysuszona żelatyna spożywcza o wskaźniku 180° jednostek Blooma	4 części.

Postępując jak w przykładzie nr 1 otrzymano materiał w formie płyty.

Badania mechaniczne produktów otrzymanych w przykładach wykazały, że ich twardość w skali Shore'a (H, °Sh) była na poziomie 86,59–87,61°Sh, wytrzymałość na rozciąganie (TSb) na poziomie 0,70–0,72 MPa oraz wydłużenie przy zerwaniu (ESb) na poziomie 87,38–108,54%. Tak duże wydłużenie względne spowodowane było tym, że produkty posiadały długie łańcuchy -C_3H_6 (800–950 cm^{-1}) zaobserwowane w badaniu spektroskopii w podczerwieni (FTIR), które powodowały dodatkowe splątania wewnątrz matrycy polimerowej.

Za pomocą analizy termicznej DSC/TGA wyznaczono temperaturę zaszklenia końcowych produktów – 54,50–54,70°C oraz pojemność cieplną 0,200–0,208 $\left[\frac{J}{gK}\right]$.

Analiza Swobodnej Energii Powierzchniowej (SEP) wykazała, że energia powierzchniowa produktów znajdowała się w przedziale 57–63 $\left[\frac{mJ}{m^2}\right]$.

Wyniki badania kąta zwilżania produktów przez ciecz polarną mieściły się w przedziale 22–26°, co wskazywało na hydrofilowość gotowych produktów. Powodem, dla którego produkty wykazywały hydrofilowość, były zawarte w nim grupy -OH, które były widoczne w analizie FTIR. Kąty zwilżania dla cieczy niepolarnej mieściły się w zakresie 27–35°, co oznaczało, że atomy kompozytów na powierzchni przyciągają również atomy cieczy niepolarnej.

Produkty ulegały biodegradacji i kompostowaniu ze względu na obecność naturalnych składników takich jak żelatyna, gliceryna, kazeina oraz składników pochodzących ze skóry wieprzowej, co zostało potwierdzone poprzez badania spektroskopowe przeprowadzone w podczerwieni metodą Fouriera (FTIR). Produkty charakteryzowały się obecnością w widmie ugrupowań polarnych (-OH, =O etc.) (3270 cm^{-1}), COO- (1680 cm^{-1}), oraz wiązań aromatycznych pochodzących z kazeiny (920 cm^{-1}). Zaobserwować można było także białka pierwszo- i drugorzędowe (1240–1530 cm^{-1}).

Zdolność materiałów otrzymanych w przykładach do rozkładu w krótkim czasie (mniej niż 10 dni) stwierdzono na podstawie testów biologicznych wykonanych zgodnie z normą PN-EN ISO 846 w komorze klimatycznej.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania biodegradowalnego materiału jednorazowego użytku, z produktu odpadowego przemysłu ubojowego w postaci skóry wieprzowej, z wykorzystaniem enzymatycznego sposobu inkubacji kolagenu skóry wieprzowej w wyniku działania na skórę wodnym roztworem enzymu proteolitycznego o stężeniu 0,44%–1,0% $\left[\frac{w}{v}\right]$ w temperaturze pokojowej w czasie 24 godzin, w którym stosuje się 0,0033 części wagowych enzymu proteolitycznego na 1 część wagową skóry wieprzowej, **znamienny tym**, że do 0,5 M roztworu wodnego wodorotlenku sodu, którego pH ustala się równe 7–8 przez dodanie 38% roztworu wodnego kwasu solnego, dodaje się mieszaninę reakcyjną po enzymatycznej inkubacji kolagenu skóry wieprzowej stanowiącej odpad przemysłu ubojowego, stosując na 10 części wagowych 0,5 M roztworu wodorotlenku sodu mieszaninę reakcyjną po inkubacji kolagenu z 1 części wagowej kolagenu skóry wieprzowej, a następnie dodaje się, w przeliczeniu na 10 części wagowych 0,5 M roztworu wodorotlenku sodu, 0,2 części wagowej gliceryny bezwodnej o gęstości 1,26 $\left[\frac{g}{ml}\right]$/20°C, 0,1 części wagowej wysuszonej kazeiny oraz 0,1 części wagowej wysuszonej żelatyny spożywczej o wskaźniku 180° jednostek Blooma i całość miesza się w temperaturze 70–80°C w czasie 240 minut, po czym mieszaninę reakcyjną zatęża się w formie silikonowej lub teflonowej w temperaturze 80–90°C w czasie 24 godzin i zatężoną mieszaninę reakcyjną, pobraną z formy, poddaje się prasowaniu w temperaturze 105°C, pod ciśnieniem 12 MPa, w czasie 7 minut, w wyniku czego powstaje produkt w formie płyty.