



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00749**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **26/02/2021** BOPI nr. **2/2021**

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

(73) Titular:
• **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**



RO 133172 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a micro- și nano-cristalelor de celuloza
2 pornind de la deșeuri agro-alimentare și la micro- și nano-cristale obținute. Micro- și nano-
3 cristalele de celuloză care fac obiectul invenției sunt materiale ecologice care se obțin fără
4 utilizarea unor substanțe sau procedee toxice, fiind astfel în conformitate cu strategia UE
5 privind o bio-economie inovatoare prin valorificarea ridicată a bioresurselor și deșeurilor
6 agro-alimentare precum și cu strategia de protecție a mediului. Micro- și nano-cristalele de
7 celuloza care fac obiectul invenției se obțin din surse agro-alimentare abundente și se
8 caracterizează prin suprafață specifică mare, flexibilitate, densitate scăzută, proprietăți
9 mecanice ridicate, regenerabilitate și durabilitate.

10 Învelișul sâmburilor de prune reprezintă o sursă neexploată încă de celuloză iar
11 microcristale celulozice derivate din aceasta sursă, conform invenției, pot fi utilizate într-o
12 mare varietate de forme: sub formă pulverulentă, de gel, film sau suspensie, în funcție de
13 aplicația dorită. Procedeu de obținere a micro- și nano-cristalelor de celuloza conform inven-
14 ției este ecologic folosind în special mijloace mecanice de defibrilare. Micro- și nano-cris-
15 talele de celuloză care fac obiectul invenției au dimensiuni micronice și submicronice în func-
16 ție de procedeu de obținere și sunt destinate utilizării ca aditivi alimentari, spre exemplu
17 agenți de îngroșare în industria alimentară, ca suport sau umplutură în industria de medica-
18 mente, aditiv pentru industria cosmetică, material de filtrare sau ca agent de armare pentru
19 polimeri în industria materialelor plastice.

20 Biomasa este o sursă ieftină pentru izolarea de microcristale celulozice iar prin
21 valorificarea ei se pot limita problemele pe care aceasta le cauzează mediului. Astfel,
22 reziduurile agricole sau horticoale (frunze de ananas, învelișul sâmburilor de migdale, fibre
23 de cocos, învelișul strugurilor chardonnay și a sâmburilor de piersică), care de regulă se
24 aruncă în mediul înconjurător sau se ard, pot fi considerate materii prime promițătoare pentru
25 obținerea de microcristale celulozice. Există o cantitate mare de deșeuri formate din
26 endocarpul sâmburilor de fructe provenite din recolte horticoale care sunt cultivate din
27 abundență la nivel mondial, cum ar fi prunele, caisele, nucile, măslinile, alunele, cocosul și
28 piersicile. Cu toate acestea nu există date de literatură privind izolarea microcristalelor
29 celulozice din învelișul (endocarpul) sâmburilor de prune care se găsesc din abundență în
30 România. Producția medie de prune din România este de ~560 mii de tone (Food and
31 Agricultural Organization of UN). IMM-urile care produc dulceață, compot, suc, batoane
32 dietetice, fructe uscate și alcool irosesc cantități importante de semințe, sâmburi și alte
33 deșeuri din fructe care pot fi valorificate la producția de microcristale celulozice. Prin urmare,
34 utilizarea deșeurilor formate din învelișul sâmburilor de prune pentru izolarea de microcristale
35 celulozice ieftine reprezintă o nouă și inovatoare soluție în sensul scăderii costurilor mate-
36 rialelor micro- și nano-celulozice.

37 Totuși, izolarea de elemente celulozice din diverse surse celulozice (lemn, plante,
38 tunicate, bacterii sau alge) reprezintă un proces dificil. De regulă, se asociază mai multe
39 metode (mecanice, chimice, fizice și biologice) pentru obținerea dimensiunilor submicronice
40 sau nanometrice, ceea ce reprezintă un consum mare de energie și materii prime. Uneori
41 folosirea aditivilor scumpi și toxici prejudiciază caracterul „verde” al microcristalelor de
42 celuloză ce nu mai pot fi folosite în industria alimentară, farmaceutică sau cosmetică, limitând
43 astfel utilizarea acestor biomateriale.

44 Au fost testate și raportate diferite căi pentru izolarea de fibre celulozice submicronice
45 pornind de la diverse resurse. Este cunoscut un procedeu de obținere a materialului nano-
46 celulozic prin combinarea tratamentelor chimice cu cele mecanice (**US 9322133 B2**). Astfel,
47 în prima etapă are loc fracționarea materiei prime lignocelulozice constituită din bucăți de
lemn de eucalipt în prezența dioxidului de sulf (SO₂) și a alcoolului etilic. Timpul (15...90 min)

RO 133172 B1

și temperatura de reacție (145...165°C) au fost variate astfel încât să se obțină materiale celulozice cu caracteristici diferite. Materialul rezultat este apoi supus mai multor etape de albire folosind întâi dioxid de clor (ClO₂), apoi hidroxid de sodiu (NaOH) și apă oxigenată (H₂O₂) și în final din nou ClO₂. Suspensia albită este trecută apoi de ~30 de ori printr-un procesor microfluidic prevăzut cu duze de diverse diametre interioare (87 μm, 200 μm, 400 μm) la presiune constantă de 200 MPa. Deși, în funcție de condițiile folosite, se pot obține materiale micro și nano-celulozice de diverse tipuri, procedeul este extrem de laborios și folosește compuși chimici (SO₂, ClO₂) care dăunează atât mediului înconjurător, în special apei cât și organismului uman. Pentru utilizarea acestor materiale micro și nano-celulozice în industria alimentară sau farmaceutică sunt necesare etape suplimentare de spălare care măresc în mod substanțial prețul, făcând produsul să nu mai fie viabil din punct de vedere economic. Mai mult, o problemă care apare extrem de frecvent la obținerea microfibrilelor de celuloză în cazul utilizării echipamentelor microfluidice este înfundarea duzelor, ceea ce presupune folosirea unor diluții foarte mari, cu efect asupra randamentului de obținere a materialului celulozic final.

Este cunoscut și un procedeu de obținere a microfibrilelor de celuloză plecând de la pasta de lemn albită (**US 8911591**). Pasta de lemn este tratată cu o soluție electrolică apoasă, conținând carboximetil celuloză amfoterică de masă moleculară mică, pentru cel puțin 5 min la temperatura de 50°C. În timpul tratamentului soluția trebuie să aibă un pH puternic acid (1,5...4,5) sau puternic bazic (> 11). Procedeul prezintă dezavantajul că nu descrie defibrilarea pastei de lemn la scară micronică și submicronică iar sursa „pasta de lemn albită” este deja un produs scump, obținut prin aplicarea unor tratamente extrem de dăunătoare mediului precum procedeul „sulfat” sau „bisulfat”.

Sunt cunoscute și procedee de obținere a micro- și nano-fibrilelor de celuloză din fibre naturale, rădăcinoase și agro-fibre. Un exemplu se referă la obținerea nanofibrilor celulozice din fibre naturale printr-un procedeu extrem de laborios constant din (**US 0146701 A1**): a) hidroliza acidă slabă la temperatura de 70...90°C urmată de separare și spălare, apoi b) hidroliza alcalină, separare și spălări, urmata de c) crio-măcinare și defibrilare - rafinare prin treceri repetate de un număr mare de ori prin rafinoare-omogenizatoare. Procedeul are dezavantajul unui consum imens de energie și un număr mare de operații cu eliminare de deșeuri în mediu. În plus, o problemă serioasă în cazul defibrilării folosind metoda cu rafinoare-omogenizatoare este reprezentată de înfundarea traseelor cu efecte nedorite asupra randamentelor de obținere a materialului microcelulozic.

Un alt procedeu de obținere a microfibrilelor celulozice pornind de la o sursă lemnoasă a fost pus la punct de Lindstrom și colaboratori (**WO 091942**) și constă, de asemenea în foarte multe etape: a) obținerea pulpei de lemn (albită, albită parțial sau nealbită, de tip sulfat, sulfat sau după tratament kraft sau amestec al amândurora), cu un conținut de hemiceluloză între 5 și 20%; b) rafinarea pastei în cel puțin o etapă și tratarea cu mai multe enzime de degradare a lemnului la o doză enzimatică relativ scăzută; c) omogenizarea pulpei în vederea obținerii celulozei microfibrilare. Pulpa de celuloză, cu o concentrație între 1 și 4% este trecută printr-un rafinor conic sau cu discuri, iar după adăugarea unei cantități mici de enzimă este ținută la 50°C, timp de 2 h, cu amestecare manuală la fiecare 30 min. Proba este spălată cu apă deionizată, ținută la 80°C pentru 30 min, pentru denaturarea enzimei, spălată din nou cu apă deionizată și trecută de mai multe ori printr-un omogenizator de înaltă presiune. Microfibrilele de celuloză obținute prin acest procedeu au o grosime de 17,3 ± 0,7 nm. Randamentul de obținere a microfibrilor prin acest procedeu este relativ scăzut, presupune un consum mare de energie și timp iar proprietățile lor depind de sursa lemnoasă folosită. În plus, tratamentul enzimatic este foarte scump.

RO 133172 B1

1 Literatura publicată în reviste cuprinde câteva exemple de obținere a fibrelor celulo-
zice de dimensiuni micronice și submicronice pornind de la diferite surse și folosind de regulă
3 hidroliza acidă alături de alte tratamente chimice sau mecanice. Este cunoscut un procedeu
de obținere a celulozei microcristaline, cu diametrul fibrelor cuprins între 5 și 10 μm, pornind
5 de la semințe de *Leucaena leucocephala* (Husin et al. 2017, Int. J. Adv. Appl. Sci., 4,
51-58). În prima fază sursa de celuloză a fost suspendată într-un amestec de 80% acid
7 acetic și 65% acid azotic timp de 1 h la temperatura de 90°C. Reziduul insolubil rămas
(celuloza), a fost spălat în mod repetat cu apă distilată până la pH 5...6 și apoi uscat.
9 Următoarea fază a constat în tratarea celulozei rezultate anterior cu acid clorhidric 2,5 N,
timp de 1 h sub reflux la temperatura de 90...100°C. Celuloza hidrolizată a fost spălată apoi
11 cu apă distilată până la îndepărtarea acidului și apoi uscată în etuvă la temperatura de
105°C. Celuloza microcristalină obținută astfel poate conține urme de acid iar procedeul
13 presupune etape multiple de spălare și separare care măresc costul și elimină în mediu ape
acide, foarte nocive.

15 Este cunoscut și un procedeu de obținere a microfibrilor celulozice utilizând ca sursă
lemnul de cauciuc (Lamaming et al. 2016, Int. J. Adv. Sci. Eng. Tech., 6). După eliminarea
17 extractivelor prin extracție Soxhlet cu un amestec etanol/toluen (2:1), sedimentul rămas a
fost supus în 4 rânduri albirii cu clorit de sodiu (NaClO₂, pH 4...5), timp de 1 h la temperatura
19 de 70°C (4 etape succesive de albire). În următoarea etapă, proba albită a fost tratată cu o
soluție de 6% hidroxid de potasiu (KOH) la temperatura de 20°C timp de 24 h (Lamaming et
21 al. 2016). După spălare cu apă deionizată, proba rezultată a fost supusă hidrolizei acide
folosind o soluție de 64% acid sulfuric (H₂SO₄), timp de 1 h la temperatura de 45°C sub agi-
23 tare continuă. În final, precipitatul a fost suspendat în apă, apoi centrifugat și spălat până la
pH constant, ultrasonat și apoi uscat prin liofilizare. Microfibrele celulozice obținute prin acest
25 procedeu au prezentat un conținut de celuloză ridicat (63%) dar procedeul este extrem de
laborios și presupune multe etape cu consum de substanțe periculoase pentru om și mediu.

27 Este cunoscută și o metodă de izolare a nanocristalelor celulozice cu factor de forma
12 și grad de cristalinitate ridicat (74%) având ca sursă cojile de arahide (Bano și Negi 2017
29 Carbohydr. Polym. 157, 1041-1049). În prima fază pulberea obținută din măcinarea cojilor
de arahide a fost tratată chimic pentru a obține un material celulozic purificat (extracție
31 Soxhlet cu benzen:etanol, urmata de albire cu NaClO₂ pentru îndepărtarea ligninei și tratare
cu NaOH pentru eliminarea hemicelulozei). Faza următoare a constat în tratarea celulozei
33 purificate cu acid sulfuric 65% în scopul obținerii nanocristalelor de celuloza. Hidroliza acidă
a decurs sub agitare continuă la temperatura de 45°C, timp de 75 min. La final, proba a fost
35 centrifugată, dializată, ultrasonată și apoi uscată prin liofilizare. Procedeul este similar celui
precedent deși pornește de la o altă sursă dar prezintă aceleași dezavantaje.

37 Procedeele cunoscute de obținere a microcristalelor sau microfibrilelor celulozice
sunt extrem de laborioase, scumpe, implică un consum mare de energie și prejudiciază
39 mediul înconjurător. Scopul invenției îl constituie obținerea micro-nano-cristalelor celulozice
printr-un procedeu simplu și ecologic, care să nu implice folosirea substanțelor periculoase
41 pentru om sau mediu și care să fie performant din punct de vedere economic prin folosirea
unei surse celulozice ieftine, de tipul deșeurilor agro-alimentare.

43 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unui procedeu care
permite obținerea microcristalelor de celuloză fără produse secundare și deșeuri sau ape
45 uzate.

47 Procedeul de obținere a micro-nano-cristalelor de celuloză din deșeuri formate din
învelișul sămburilor de prune cu caracteristici controlate, în formă pulverulentă, ușor de
manevrat și de folosit ca ranfort în diverse matrici polimerice, conform invenției, se obțin din
49 deșeuri formate din învelișul sămburilor de prune care, în primul rând, sunt mărunțite într-o

RO 133172 B1

moară cu cuțite la o turație cuprinsă în intervalul 2500...3000 min⁻¹, apoi într-o moară centrifugală la o turație de 5000...6000 min⁻¹, după care sunt dispersate într-un amestec etanol-apă 80/20 și apoi ținute la reflux timp de 90...120 min la o temperatură de 100...130°C, apoi sunt tratate cu o soluție de NaOH cu o concentrație de 8...16%, la o temperatură de 80...100°C, timp de 30...120 min, ciclul care se poate repeta de la 1 până la 2 ori, fiind apoi separate prin decantare și spălate prin dializare, până la un pH-ul de 5...7, apoi sunt ultrasonate la o sondă de ultrasunete cu puterea minimă de 500 W, timp de 40...180 min la o temperatură de până la 60°C și se usucă apoi prin liofilizare rezultând micro- și nano-cristale de celuloză. 1
3
5
7
9

În procedeul de obținere a micro-nano-cristalelor celulozice, conform invenției, soluția apoasă de hidroxid de sodiu are o concentrație de maximum 16%, iar în faza de ultrasonare a suspensiei de microcristale se folosește o sondă cu o putere minimă de 500 W, timp de 40...180 min, în cicluri de câte 5 min astfel încât temperatura suspensiei să nu crească o temperatură de 60°C. 11
13

Micro-nano-cristalele celulozice obținute prin procedeul conform invenției, se obțin sub formă pulverulentă, uscată, cu un diametru al particulelor de sub 1 μm și lungimea sub 100 μm, și un grad de cristalinitate de peste 55%. 15
17

Problemele pe care le rezolvă invenția sunt: (i) prin folosirea unei surse celulozice ieftine, cum sunt deșeurile din sămburi de prune, se vor obține produse noi și valoroase prin consum de biomasă, ceea ce va contribui la reducerea emisiilor de CO₂ și a schimbărilor climatice negative; (ii) prin folosirea unor procedee și aditivi ecologici se va proteja mediul înconjurător iar produsul obținut va putea fi folosit într-o gamă largă de aplicații, inclusiv în industria alimentară ca aditiv alimentar sau agent de îngroșare cât și în industria farmaceutică ca suport sau umplutură; (iii) noul produs va putea fi folosit ca agent de armare în materiale polimerice din resurse regenerabile astfel încât să se obțină materiale compozite cu caracter 100% regenerabil și biodegradabil. 19
21
23
25

Nu există în acest moment microcristale sau microfibrile celulozice din deșeuri de sămburi de fructe și nici procedee simple și ecologice de obținere a materialelor celulozice din acest tip de deșeuri. 27
29

Conform celor menționate mai sus nu există un procedeu de izolare a micro-nano-cristalelor celulozice care să folosească bioresurse și deșeuri agro-alimentare ca sursă de materie primă și operații prietenoase mediului constând în principal din mijloace mecanice de defibrilare. Procedeul de obținere conform invenției permite obținerea micro-nano-cristalelor celulozice din deșeurile reprezentate de învelișul sămburilor de prune care se caracterizează prin suprafață specifică mare, flexibilitate, densitate scăzută, proprietăți mecanice ridicate, regenerabilitate și durabilitate. 31
33
35

Invenția prezintă următoarele avantaje: 37

- se obțin microcristale de celuloză în forma pulverulentă ușor de manevrat și cu posibilități universale de folosire (pulverulentă, gel, film, suspensie) în industria farmaceutică, cosmetică sau industria alimentară; 39

- microcristalele celulozice sunt materiale 100% biodegradabile și 100% din resurse regenerabile, fără aditivi toxici fiind astfel utile atât pentru industria alimentară și farmaceutică cât și în industria materialelor plastice pentru îmbunătățirea biodegradabilității și a proprietăților mecanice ale compozițiilor polimerice; 41
43

- procedeul permite obținerea microcristalelor de celuloză fără produse secundare și deșeuri sau ape reziduale care pun probleme de separare sau distrugere; 45

- se reduc consumurile energetice, prin înlocuirea unor operații energofage de tipul rafinării sau mărunțirii repetate caracteristice procedeelor mecanice clasice prin ultrasonare de putere mare. 47
49

RO 133172 B1

1 Sursa de celuloză și microcristalele celulozice obținute au fost caracterizate prin:
2 - difracție de raze X pentru obținerea gradului de cristalinitate utilizând un difracto-
3 metru de tip SmartLab diffractometer cu radiație $\text{CuK}\alpha$ (lungimea de unda $\lambda = 0,1541 \text{ nm}$)
în domeniul 2θ cuprins între 5° până 40° ;

5 - analiza termo-gravimetrică pentru evaluarea stabilității termice și a purității folosind
un instrument TGA (TA Instruments, SUA) în atmosferă inertă cu o viteză de încălzire de
7 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ de la temperatura camerei la 700°C ;

- microscopie de forță atomică AFM pentru determinarea dimensiunilor folosind un
9 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.

11 Se dau în continuare 4 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

13 O cantitate corespunzătoare formată din învelișul sămburilor de prune este supusă
procedului de mărunțire în două etape: (i) întâi într-o moară cu cuțite (lățimea cuțitelor
15 120 mm) la o viteză de 3000 rpm , timp de $1\text{...}2 \text{ min}$ obținându-se particule cu dimensiuni de
aproximativ $5000 \mu\text{m}$; în această fază, materialul lemnos este supus unor șocuri de mecano-
17 destrucție care conduc la modificări de conformație, configurație și de creștere a poli-
molecularității celulozei, aceasta devenind mai accesibilă din punct de vedere structural la
19 tratamente ulterioare; (ii), apoi, măcinătura rezultată de la moara cu cuțite este introdusă într-
o moară centrifugală prevăzută cu sită calibrată, pentru o defibrilare mai avansată. Procesul
21 de măcinare are loc în regim continuu cu o viteză de 6000 rpm , rezultând o pulbere fină cu
dimensiuni uniforme, cuprinse între 50 și $250 \mu\text{m}$. Cu ajutorul unei site calibrate se obțin par-
23 ticule cu diametrul mai mic de $160 \mu\text{m}$. O cantitate de 100 g din materialul lemnos cu diame-
trul mai mic de $160 \mu\text{m}$ (Măcinătura SP) este introdusă într-un cartuș de extracție cu dimen-
25 siunea de $33 \times 80 \text{ mm}$ și apoi în extractorul Soxhlet. Într-un balon termorezistent cu fund
rotund se introduce o soluție formată dintr-un amestec azeotrop etanol/apă în proporție de
27 $80/20$. Extracția Soxhlet se desfășoară la temperatura de 130°C , timp de 120 min iar solidul
este spălat și apoi recuperat prin filtrare la vid. Materialul lemnos este apoi uscat până la o
29 greutate constantă utilizând o etuvă cu circulație de aer. O cantitate de 50 g din materialul
lemnos rezultat după filtrare se introduce într-un pahar Berzelius termorezistent, se adaugă
31 1500 ml soluție de $\text{NaOH } 16\%$ și suspensia rezultată este încălzită la o temperatură de
 $80\text{...}85^\circ\text{C}$ timp de 120 min sub agitare puternică (700 min^{-1}). Suspensia rezultată în urma
33 reacției de hidroliză alcalină ($\text{pH} > 13$) este apoi ultrasonată folosind o sondă de 500 W la
amplitudinea de 30% timp de 40 min având grijă ca temperatura din interiorul suspensiei să
35 nu depășească 60°C . Suspensia de microcristale celulozice rezultată este apoi concentrată
utilizând rotaevaporatorul, dializată până la obținerea unui pH cuprins între 5 și 7 și ulterior
37 uscată prin liofilizare. Se obțin aproximativ 35 g de microcristale celulozice tip a (MC 1), cu
un grad de cristalinitate mult mai mare comparativ cu cel al deșeurilor lemnoase de la care
39 s-a plecat (58% în loc de 43%). Grosimea acestor microcristale este submicronică, iar lungi-
mea între 1 și $100 \mu\text{m}$, unele depășind suprafața scanată, așa cum se observă în imaginile
41 înregistrate la SEM (fig. 1). Temperatura de începere a degradării termice măsurată prin
TGA este de 256°C , mult mai mare decât a măcinăturii inițiale (123°C) datorita eliminării
43 fracțiilor volatile.

Exemplul 2

45 Se lucrează ca la exemplul 1 cu deosebirea că suspensia rezultată în urma reacției
de hidroliză alcalină este supusă unui nou ciclu de hidroliză, similar celui dintâi ca durată dar
47 având loc la temperatura camerei. Suspensia formată din microcristale de celuloză rezultată
din cel de al doilea ciclu de hidroliză este ultrasonată timp de 120 min în cicluri de câte

RO 133172 B1

5 min, astfel încât temperatura din interiorul suspensiei să nu depășească 60°C și se efectuează în continuare aceleași faze de lucru ca în exemplul 1. Se obțin astfel aproximativ 32 g de microcristale celulozice cu dimensiuni mai fine decât în primul caz, majoritatea sub 1 μm grosime și un grad de cristalinitate de 57%. Spre deosebire de exemplul anterior, cristalele rezultate sunt de tip P datorită condițiilor puternic alcaline.

Exemplul 3

Se lucrează ca la exemplul 1 cu deosebirea că suspenzia rezultată în urma reacției de hidroliză alcalină este spălată și decantată de câteva ori și apoi supusă celui de al doilea ciclu de hidroliză în condiții similare exemplului 2. Suspensia formată din microcristale de celuloză rezultată din cel de al doilea ciclu de hidroliză este mai întâi spălată și decantată pentru aducerea pH la o valoare mai mică de 9 și apoi este ultrasonată în condițiile prezentate la exemplul 2. Se obțin aproximativ 32 g de microcristale celulozice (MC 3) cu dimensiuni mai fine decât 1 μm și un grad de cristalinitate de 61%. Spre deosebire de exemplul anterior, cristalele rezultate sunt de tip α ca și în cazul exemplului 1. Temperatura de începere a degradării termice măsurată prin TGA, 262°C, este mult mai mare decât cea a măcinăturii inițiale și mai mare decât a microcristalelor obținute în exemplul 1. În plus, curba TGA nu mai indică picuri suplimentare determinate de prezența unor produși necelulozici ca în cazul microcristalelor obținute în exemplul 1, deoarece în acest caz produșii necelulozici sunt în proporție mică, foarte mică (fig. 2).

Exemplul 4

O cantitate de 15 g din materialul lemnos cu diametrul mai mic de 160 μm este introdus într-un vas sub presiune, se adaugă 1 L de apă distilată și se fierbe timp de 30 min rezultând un lichid de culoare brun-roșcat. După decantare și spălare de un număr de cel puțin 3 ori, materialul solid rezultat este introdus în același vas sub presiune, se adaugă NaOH 8% și se fierbe timp de alte 30 min. Materialul solid rezultat se decantează și se spală de cel puțin 3 ori și se repetă operația de extracție la fierbere. Suspensia de microcristale de celuloză rezultată este spălată și apoi dializată până la obținerea unui pH cuprins între 5 și 7. Ulterior, ea este ultrasonată timp de 180 min în cicluri de câte 5 min, astfel încât temperatura din interiorul suspensiei să nu depășească 60°C și, apoi, uscată prin liofilizare, rezultând microcristale celulozice (MC 4). Temperatura de începere a degradării termice măsurată prin TGA este de 265°C, similară cu valoarea obținută în exemplul 3 și mult mai mare decât a măcinăturii inițiale, indicând un material pur și cu stabilitate termică înaltă (fig. 3).

RO 133172 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeu de obținere a micro-nano-cristalelor de celuloză din deșeuri formate din învelișul sâmburilor de prune cu caracteristici controlate, în formă pulverulentă, ușor de manevrat și de folosit ca ranfort în diverse matrici polimerice, **caracterizat prin aceea că**, se obțin din deșeuri formate din învelișul sâmburilor de prune care, în primul rând, sunt mărunțite într-o moară cu cuțite la o turație cuprinsă în intervalul 2500...3000 min⁻¹, apoi într-o moară centrifugală la o turație de 5000...6000 min⁻¹, după care sunt dispersate într-un amestec etanol-apă 80/20 și apoi ținute la reflux timp de 90...120 min la o temperatură de 100...130°C, apoi sunt tratate cu o soluție de NaOH cu o concentrație de 8...16%, la o temperatură de 80...100°C, timp de 30...120 min, ciclu care se poate repeta de la 1 până la 2 ori, fiind apoi separate prin decantare și spălate prin dializare, până la un pH-ul de 5...7, apoi sunt ultrasonate la o sondă de ultrasunete cu puterea minimă de 500 W, timp de 40...180 min la o temperatură de până la 60°C și se usucă apoi prin liofilizare rezultând micro- și nano-cristale de celuloză.

9

11

13

15

17

2. Procedeu de obținere a micro-nano-cristalelor celulozice, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, soluția apoasă de hidroxid de sodiu are o concentrație de maximum 16%.

19

21

3. Procedeu de obținere a microcristalelor, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în faza de ultrasonare a suspensiei de microcristale se folosește o sondă cu o putere minimă de 500 W, timp de 40...180 min, în cicluri de câte 5 min astfel încât temperatura suspensiei să nu crească o temperatură de 60°C.

23

25

4. Micro-nano-cristalele celulozice obținute prin procedeul definit în revendicarea 1, **caracterizate prin aceea că**, se obțin sub formă pulverulentă, uscată, cu un diametru al particulelor de sub 1 μm și lungimea sub 100 μm, și un grad de cristalinitate de peste 55%.

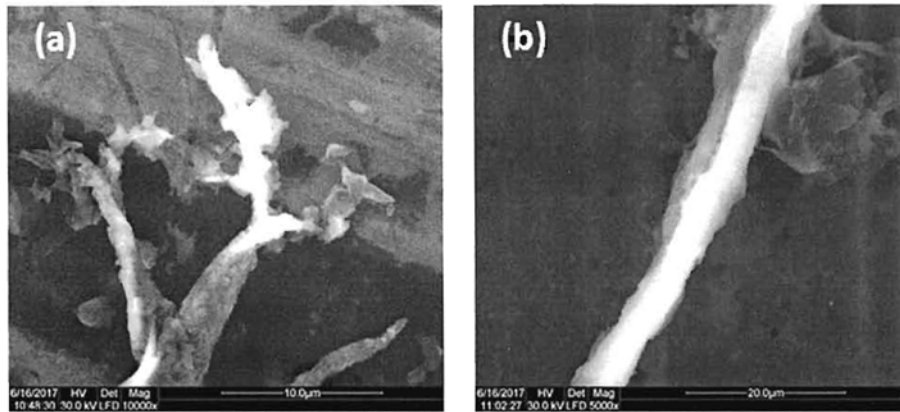


Fig. 1

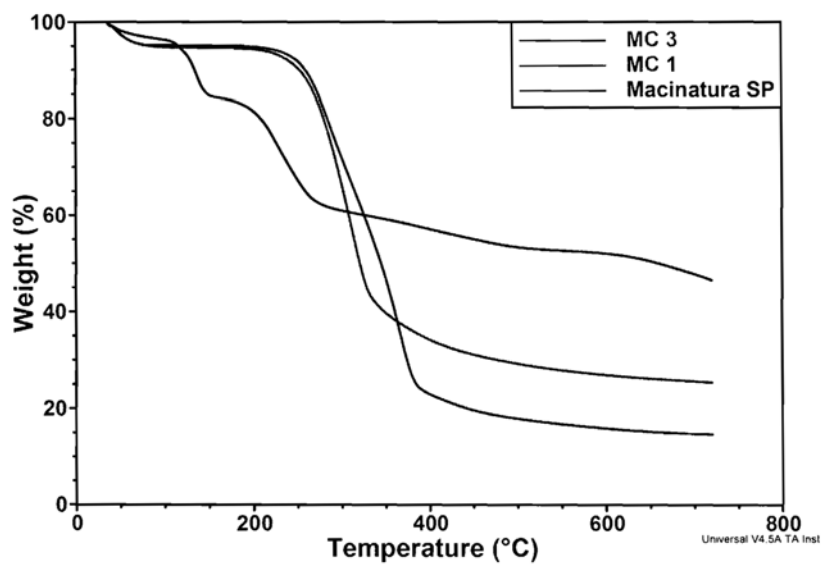


Fig. 2

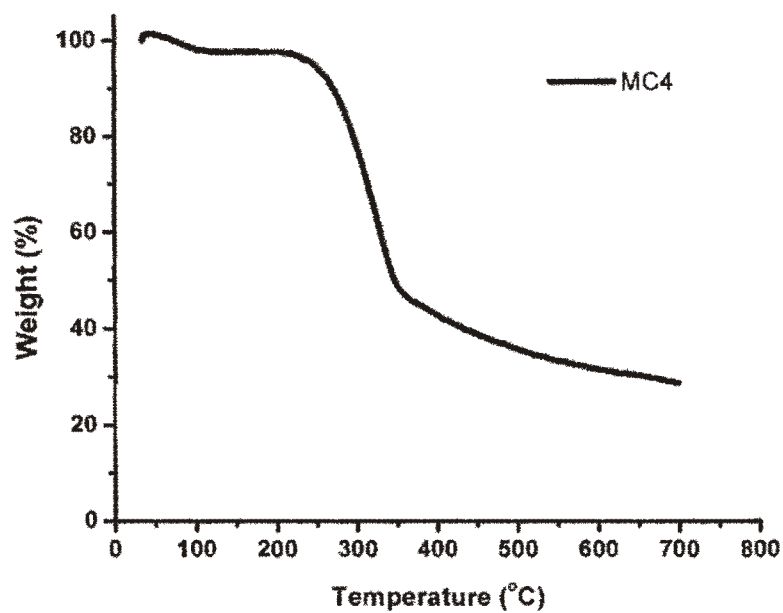


Fig. 3

