

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 656**

51 Int. Cl.:

**C08B 15/08** (2006.01)

**C08J 11/06** (2006.01)

**B82Y 30/00** (2011.01)

**D21C 5/00** (2006.01)

**D21C 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.07.2011 PCT/IL2011/000613**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.02.2012 WO12014213**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2011 E 11752351 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 2598535**

54 Título: **Procedimiento de producción de nanocristales de celulosa a partir de materiales de desecho que contienen celulosa**

30 Prioridad:

**29.07.2010 US 368680 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**05.11.2019**

73 Titular/es:

**YISSUM RESEARCH DEVELOPMENT COMPANY  
OF THE HEBREW UNIVERSITY OF JERUSALEM  
LTD. (100.0%)**

**Hi-Tech Park Edmond J. Safra Campus Givat  
Ram  
91390 Jerusalem, IL**

72 Inventor/es:

**SHOSEYOV, ODED;  
HEYMAN, ARNON;  
LAPIDOT, SHAUL;  
MEIROVITCH, SIGAL;  
NEVO, YUVAL y  
RIVKIN, AMIT**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o  
Bemerkungen) en el folleto original publicado por  
la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 729 656 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de nanocristales de celulosa a partir de materiales de desecho que contienen celulosa

### Antecedentes de la invención

5 Los residuos sólidos de desechos de fábricas de papel, que ascienden a miles de toneladas por año, generalmente se eliminan en vertederos, lo que crea un problema ambiental en todo el mundo. Además, el uso de papel reciclado y sus productos de desecho incrementa las implicaciones ambientales del procedimiento de fabricación de papel. La eliminación de la tinta, la arcilla, los recubrimientos y los contaminantes del papel de desecho para recuperar las fibras celulósicas reutilizables para producir papel reciclado crea un lodo de destintado que a su vez crea problemas de eliminación. Además, se acumulan otros productos no celulósicos obtenidos en el procedimiento de producción de papel como recubrimientos, adhesivos, colorantes y rellenos como el carbonato de calcio y la arcilla en el lodo creando un problema ambiental y reduciendo el rendimiento de la producción de celulosa a partir de desechos de las fábricas de papel.

15 Solo en Europa, la industria del papel y la madera (lodos de pasta y papel) producen anualmente once millones de toneladas de desechos, de los cuales el 70 % proviene de la producción de papel reciclado destintado. Los desechos son muy diversos en composición y consisten en diferentes tipos de lodos. En general, el lodo de papel contiene niveles muy altos de sólidos secos porque es rico en fibras y, por lo tanto, es muy fácil de deshidratar. Todos los desechos de papel y madera (pasta, lodo de papel, papel blanco y aguas residuales) son una mezcla de fibras celulósicas (40-60 % de sólidos secos), tintas de impresión y componentes minerales (40-60 % de sólidos secos: caolín, talco y carbonato de calcio). El lodo de la clarificación del agua del procedimiento se genera en el procedimiento de recuperación de la fibra de las aguas blancas y en el procedimiento de tratamiento físico de las aguas residuales. Consiste principalmente en finos y rellenos (ambos en torno al 50 %) según el papel recuperado que se procesa [1,2]. Pokhrel y Viraraghavan [3] dan una revisión más extensa sobre las características de las aguas residuales.

25 Por lo tanto, la eliminación de los lodos de papel es una preocupación creciente en la industria del papel que se dedica a la investigación intensiva para desarrollar usos alternativos para el desecho de los desechos de papel.

30 Debido a la legislación y al aumento de los impuestos, los vertederos se están eliminando como destino final de los desechos, y la incineración con recuperación de energía se está convirtiendo en el principal procedimiento de recuperación de desechos. Se están aplicando otras opciones, como la pirólisis, la gasificación, la dispersión de la tierra, el compostaje y la reutilización como material de construcción, aunque todavía se necesita investigación y evaluación económica para la optimización de los procedimientos [1]. Debido a los grandes volúmenes de desechos generados, el alto contenido de humedad de los desechos y la composición cambiante de los desechos como resultado de las condiciones del procedimiento, los procedimientos de recuperación suelen ser costosos y su impacto ambiental aún es incierto. Por este motivo, es necesario encontrar alternativas y diferentes aplicaciones de desechos, teniendo en cuenta los factores ambientales y económicos de estos tratamientos de desechos. El segundo obstáculo es la gran cantidad de ácido requerido para el procedimiento.

35 Los bigotes de celulosa también denominados celulosa nanocristalina (CNC) son fibras producidas a partir de celulosa en condiciones controladas que dan lugar a la formación de cristales únicos de alta pureza. Constituyen una clase genérica de materiales que tienen resistencias mecánicas equivalentes a las fuerzas de unión de los átomos adyacentes. La estructura altamente ordenada resultante produce no solo resistencias inusualmente altas sino también cambios significativos en las propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas, ferromagnéticas, dieléctricas, conductoras e incluso superconductoras.

40 Las propiedades de resistencia a la tracción de la CNC están muy por encima de las de los refuerzos actuales de gran volumen y permiten el procesamiento de las resistencias compuestas más altas posibles. Azizi y col. [4] dan una revisión de la bibliografía sobre la CNC, sus propiedades y su posible uso como fase de refuerzo en aplicaciones de nanocompuestos.

45 Uno de los principales obstáculos en la utilización de la CNC en aplicaciones industriales es su precio relativamente alto, que se atribuye principalmente a la alta energía que se necesita para convertir fibras celulósicas y tejidos de lignocelulosa relativamente grandes en fibras a nanoescala.

### Referencias

- 50 [1] Monte, M. C., Fuente, E., Blanco, A., Negro, C., Waste management from pulp and paper production in the European Union. Waste Management 2009, 29, 293-308.  
 [2] Nemerow, N., Agardy, F., Strategies of industrial and hazardous waste management, Wiley 1998.  
 [3] Pokhrel, D., Viraraghavan, T., Treatment of pulp and paper mill wastewater--a review. Science of the Total Environment 2004, 333, 37-58.  
 55 [4] Azizi Samir, M. A. S., Alloin, F., Dufresne, A., Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. Biomacromolecules 2005, 6, 612-626.  
 [5] Eyal, A., Baniel, A., Extraction of strong mineral acids by organic acid-base couples. Industrial & Engineering

Chemistry Process Design and Development 1982, 21, 334-337.

[6] Patente de Estados Unidos 2011/0028710.

[7] Leena R. y col., A Review of the Nature and Properties of Chemicals Present in Pulp Mill Effluents" CHEMOSPHERE Vol. 17, No. 7 (1988), pgs. 1249-1290.

5 [8] Paakko M, y col., 200. Biomacromolecules, 8, 1934-1941.

### Sumario de la invención

10 Los inventores de la presente invención han desarrollado un procedimiento para usar desechos de fábricas de papel como fuente para los bigotes de nano-celulosa, también conocida como celulosa nanocristalina (CNC). Como los desechos de las fábricas de papel se suelen desechar debido al alto contenido de impurezas solubles e insolubles, todo uso de los desechos requiere su purificación previa. El procedimiento descrito en este documento proporciona un medio efectivo y económico para producir CNC y otros componentes valiosos que se recuperan en el procedimiento, como se describirá a continuación.

15 En general, la presente invención proporciona un procedimiento para tratar un lodo que contiene celulosa, como un lodo de celulosa de plantas de producción de papel, para recuperar (separar) del mismo celulosa pura (es decir, una celulosa que contiene menos del 10 % de impurezas, como  $\text{CaCO}_3$ , carbonato de calcio). Dicha celulosa es una fuente adecuada para, por ejemplo, producir CNC.

20 Por lo tanto, la presente invención proporciona un procedimiento para recuperar celulosa pura de un lodo que contiene celulosa, por ejemplo, lodo de papel que forma una fuente de celulosa, el procedimiento comprendiendo tratar el lodo que forma una fuente de celulosa en condiciones que permitan la disolución del material no celulósico y la suspensión de la celulosa. La celulosa que se recoge puede tratarse adicionalmente para producir CNC.

25 La celulosa pura recuperada de un lodo o desecho que contiene celulosa es celulosa que no contiene más del 10 % de impurezas. Las impurezas pueden ser cualquier material no celulósico presente en el lodo original o material de desecho (el denominado "lodo que forma una fuente de celulosa") o cualquier impureza que se genere en el procedimiento de recuperación. Dependiendo de la fuente de los lodos o desechos, el tipo y/o la concentración de impurezas pueden variar. Por ejemplo, cuando el lodo es lodo de papel que contiene celulosa, la impureza principal puede ser el carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) o cualquier otra sal de calcio o iones de calcio. En el procedimiento de recuperación de la invención, no es necesario eliminar todas las impurezas, ya que la pureza de la celulosa recuperada es suficiente para la manipulación adicional del material de celulosa, por ejemplo, para la producción de la CNC. La mayoría de las impurezas se pueden recuperar o eliminar (descartar), dependiendo, por ejemplo, de la aplicación final prevista.

30 En algunas realizaciones, la celulosa pura es un 90 % pura. En otras realizaciones, la celulosa es un 91 % pura. En realizaciones adicionales, la celulosa es un 92 % pura. Aun así, en algunas realizaciones, la celulosa es pura en un 93 % y, además, en otras realizaciones, la celulosa pura es pura en un 94 %.

35 En realizaciones adicionales, la pureza de celulosa está entre un 95 y un 99 %. Por lo tanto, en algunas realizaciones, la celulosa es un 95 % pura. En otras realizaciones, la celulosa es un 96 % pura. En otras realizaciones, la celulosa es un 97 % pura. En realizaciones adicionales, la celulosa es un 98 % pura. Aun así, en realizaciones adicionales, la celulosa recuperada es un 99 % pura. En algunas realizaciones, la pureza de celulosa está entre un 93 y un 97 % pura.

40 Como se usa en el presente documento, el término "**lodo que forma una fuente de celulosa**" se refiere a cualquier lodo o material de desecho que contiene celulosa a partir del cual es necesario o se pretende la separación de la celulosa. Dicho lodo que forma una fuente de celulosa puede contener entre el 5 % y el 60 % de celulosa (según la cantidad total de materia sólida). En algunas realizaciones, el lodo que forma una fuente de celulosa es lodo de una fábrica de papel. En el contexto de la presente invención, "**lodo de papel que forma una fuente de celulosa**", conocido también como "desechos de fábrica de papel" o "lodo de fábrica de papel", se refiere a las descargas de las fábricas de papel que contienen restos de celulosa que quedan después de que se prepara el papel y la pasta. Como reconocen los expertos en la materia, el lodo de papel que forma una fuente de celulosa puede comprender entre 250 y 300 productos químicos, incluidos los compuestos orgánicos disueltos, alcoholes, turpenos, acetona, ácidos grasos, productos de descomposición de celulosa, ligninas y taninos, sulfuros, mercaptanos, resinas y ácidos, jabones, cloro y sosa cáustica, entre otros [4,7].

50 Por lo tanto, en el contexto de la presente invención, el lodo que forma una fuente de celulosa se refiere a la pasta de papel, al agua residual de papel (obtenida después de que la pasta de celulosa se filtre a través de una red de filtro de malla alta) y a cualquier fuente de celulosa reciclada a partir de subproductos agrícolas o industriales, por ejemplo, lodos municipales (que contienen alrededor de un 4 % de sólidos de los cuales la celulosa es en torno al 30 %, compuestos de restos de papel higiénico, fibras vegetales, etc.), aguas residuales municipales (que contienen alrededor de un 4 % de sólidos de los cuales la celulosa es en torno al 40 %), lodos de granjas lecheras y cualquier cosa desde paja de trigo a tallos de girasol, y otros desechos celulósicos agrícolas, restos de la industria de la confección, trapos y desechos de celulosa reciclados de otras fuentes.

El lodo de papel que forma una fuente de celulosa habitualmente comprende niveles muy altos (40-60 %) de sólidos

- secos, es decir, fibras celulósicas y materiales no celulósicos. Los materiales no celulósicos comprenden habitualmente (40-60 %) una variedad de materiales sólidos y no sólidos que incluyen tintas de impresión y componentes minerales, tales como caolín, talco y carbonato de calcio. La fuente de celulosa empleada por un procedimiento de la invención habitualmente comprende entre aproximadamente el 10 % y aproximadamente el 40 % en peso de materia carbonosa y entre aproximadamente el 5 % y aproximadamente el 30 % en peso de materia mineral (tal como arcilla y carbonato de calcio). Esta fuente puede caracterizarse además por una alta relación de C/N de aproximadamente 50 a 200.
- El lodo que forma una fuente de celulosa también puede contener una variedad de materiales sólidos, incluyendo cortezas de madera, plásticos, metales y otros, dependiendo de la composición de las materias primas entregadas a la planta de producción, por ejemplo, planta de producción de papel. Estos contaminantes sólidos pueden eliminarse mediante una variedad de técnicas de separación mecánica.
- En algunas realizaciones, el material seco del lodo de papel que forma una fuente de celulosa contiene entre un 40 % y un 60 % en peso de carbonato de calcio y entre un 40 % y un 60 % en peso de fibras celulósicas.
- En algunas realizaciones, el material seco del lodo de papel que forma una fuente de celulosa contiene aproximadamente el 50 % en peso de carbonato de calcio y aproximadamente el 50 % en peso de fibras celulósicas.
- En algunas realizaciones, el procedimiento permite la eliminación de entre aproximadamente el 80 % y aproximadamente el 99 % en peso de carbonato de calcio de la fuente de celulosa. En otras realizaciones, se elimina aproximadamente entre el 93 % y el 97 % de carbonato de calcio. En realizaciones adicionales, se elimina aproximadamente el 95 % del carbonato de calcio de la fuente de celulosa.
- En algunas realizaciones, en el procedimiento de la invención, el lodo que forma una fuente de celulosa se homogeneiza antes de llevar a cabo las condiciones que permiten la disolución de un material no celulósico y la suspensión de la celulosa. Posteriormente a la homogeneización del lodo de papel que forma una fuente de celulosa, se trata con un ácido diluido para provocar la acidificación de los materiales no celulósicos (por ejemplo,  $\text{CaCO}_3$ ) y su disolución en el medio acuoso, sin alterar (afectar) sustancialmente la morfología de celulosa, en concreto, sin alterar sustancialmente la estructura molecular, la distribución del dominio, la disposición del dominio o la constitución del dominio de los dominios amorfos y/o cristalinos que definen el material de celulosa.
- El ácido se selecciona entre HCl, HBr,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y  $\text{HNO}_3$ . En el presente documento se describen ácidos naturales tales como ácido cítrico, ácido maleico, ácido tartárico y otros. En algunas realizaciones, el ácido se selecciona entre HCl y HBr, un ácido diluido que tiene una concentración de entre 0,1 M y 1 M de ácido. En realizaciones adicionales, la concentración de ácido se encuentra entre 0,1 M y 0,8 M. En otras realizaciones, la concentración de ácido se encuentra entre 0,1 M y 0,6 M. En realizaciones adicionales, la concentración de ácido se encuentra entre 0,3 M y 0,8 M. En realizaciones adicionales, la concentración de ácido se encuentra entre 0,3 M y 0,6 M. En realizaciones adicionales, la concentración de ácido se encuentra entre 0,4 M y 0,6 M. En otras realizaciones adicionales, la concentración de ácido se encuentra entre 0,1 M y 0,3 M.
- En realizaciones adicionales, el ácido es HCl. En realizaciones adicionales, el ácido es HCl a una concentración de entre 0,4 M y 0,6 M. En realizaciones adicionales, el ácido es HCl a una concentración de entre 0,1 M y 0,3 M.
- El tratamiento del lodo de papel que forma una fuente de celulosa en condiciones ácidas se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o a una temperatura más alta. En algunas realizaciones, el tratamiento ácido se lleva a cabo a una temperatura por debajo de 100 °C. En otras realizaciones, el tratamiento ácido se lleva a cabo a una temperatura entre 40 °C y 100 °C. En otras realizaciones, el tratamiento ácido se lleva a cabo a una temperatura entre 40 °C y 80 °C. En otras realizaciones, el tratamiento ácido se lleva a cabo a una temperatura entre 40 °C y 70 °C. En otras realizaciones, el tratamiento ácido se lleva a cabo a una temperatura entre 40 °C y 60 °C. En realizaciones adicionales, el tratamiento ácido se lleva a cabo a una temperatura entre 50 °C y 60 °C.
- En algunas realizaciones, el lodo de papel que forma una fuente de celulosa se trata con HCl a una temperatura entre 40 °C y 80 °C.
- En realizaciones adicionales, el procedimiento de la invención comprende, dentro de los límites de la reivindicación 1:
- a) homogeneizar un lodo que forma una fuente de celulosa, tal como el lodo de papel que forma una fuente de celulosa, como se define en el presente documento;
  - b) tratar (por ejemplo, mientras se agita) dicha fuente homogeneizada en condiciones ácidas, por ejemplo, con HCl, permitiendo la disolución de los materiales no celulósicos; dicho tratamiento que no altera la morfología de la celulosa (es decir, no degrada los dominios amorfos o cristalinos de la celulosa); y
  - c) permitir que la fase líquida que contiene el material soluble no celulósico se separe de una fase sólida que contiene celulosa (por ejemplo, mediante centrifugación) y opcionalmente lavar el material sólido separado con agua; para así obtener celulosa pura (que contiene menos del 5-10 % de impurezas, como los iones de calcio).
- En algunas realizaciones, después del tratamiento con ácido, la fase líquida (sobrenadante) se elimina y se

introduce un nuevo volumen de ácido para lavar la fase sólida que contiene celulosa. Esta etapa se puede repetir 2 o más veces. En algunas realizaciones, la etapa se repite al menos 3 veces y como máximo 10 veces. Por lo tanto, el procedimiento de la invención comprende, dentro de los límites de la reivindicación 1:

- 5 a) homogeneizar un lodo que forma una fuente de celulosa, tal como el lodo de papel que forma una fuente de celulosa, como se define en el presente documento;
- b) tratar dicha fuente homogeneizada en condiciones ácidas, por ejemplo, con HCl, permitiendo la disolución del material no celulósico; dicho tratamiento que no altera la morfología de la celulosa (no degrada los dominios amorfos o cristalinos de celulosa);
- 10 c) repetir la etapa b) al menos dos veces; y
- d) permitir que la fase líquida que contiene el material soluble no celulósico se separe de una fase sólida que contiene celulosa (por ejemplo, por decantación, filtración o centrifugación) y opcionalmente lavar el material sólido separado con agua; para así obtener celulosa pura (que contiene menos del 5-10 % de impurezas, como los iones de calcio).

15 En algunas realizaciones, el ácido se añade en una proporción de ácido por gramo de fuente de celulosa de aproximadamente 10-15 ml de ácido por cada gramo de fuente de celulosa.

El material de celulosa separado de la fase líquida ácida puede recogerse en seco, por ejemplo, después de la filtración o centrifugación, y puede resuspenderse antes de su uso, o puede recogerse como suspensión acuosa y usarse como tal.

20 En algunas realizaciones, el procedimiento comprende además usar la celulosa pura para preparar CNC. Por lo tanto, de acuerdo con dichas realizaciones, el procedimiento de la invención comprende, dentro de los límites de la reivindicación 1:

- a) tratar un lodo que forma una fuente de celulosa, por ejemplo, un lodo de papel que forma una fuente de celulosa, para separar la celulosa pura, por ejemplo, en las condiciones descritas anteriormente;
- 25 b) provocar la degradación preferente (selectiva) de dominios amorfos de celulosa mientras se mantienen intactos los dominios cristalinos de celulosa (por ejemplo, por acidificación o por degradación enzimática);
- c) aislar los dominios cristalinos; y
- d) dispersar el producto obtenido en la etapa c) para obtener CNC (bigotes de celulosa).

30 Es bien sabido en el campo pertinente de la técnica que la morfología de la celulosa (por ejemplo, celulosa vegetal natural) puede variar dependiendo de su síntesis y fuente. En las fibras celulósicas hay regiones con una alta disposición y orden molecular de las cadenas de celulosa que están unidas entre sí mediante enlaces de hidrógeno. La alta disposición da como resultado una alta cristalinidad. Estas áreas están rodeadas por áreas donde hay menos disposición y las cadenas de celulosa están más sueltas [8]. Como reconocen los expertos en la técnica, las propiedades físicas de la celulosa, así como su comportamiento químico y reactividad, están fuertemente influenciadas por la disposición de las moléculas de celulosa (morfología) entre sí y también con respecto al eje de la fibra. Así, el término "**dominios amorfos de celulosa**" se refiere a las regiones en un material de celulosa donde hay menos disposición de fibras celulósicas y las cadenas de celulosa están más sueltas. El término "**dominios cristalinos de celulosa**" se refiere, en el contexto de la presente invención, a regiones en un material de celulosa caracterizado por una alta disposición y orden molecular de las cadenas de celulosa que están unidas estrechamente entre sí mediante enlaces de hidrógeno. La alta disposición da como resultado una alta cristalinidad.

40 En algunas realizaciones, se puede conseguir la degradación preferente de los dominios amorfos de celulosa mientras se mantienen intactos los dominios cristalinos de celulosa mediante acidificación y/o mediante tratamiento enzimático.

La acidificación para degradar los dominios amorfos se lleva a cabo tratando la celulosa pura con un ácido que es diferente del ácido utilizado para la disolución de las impurezas de impurezas, principalmente con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

45 El tratamiento ácido generalmente se lleva a cabo en condiciones de concentración de ácido, duración y temperatura que permiten una degradación preferente del dominio amorfo de la celulosa. En algunas realizaciones, dicho tratamiento preferente o selectivo se consigue cuando se usa una solución ácida acuosa a una concentración entre aproximadamente el 20 % y aproximadamente el 60 % de ácido. En algunas realizaciones, la concentración de ácido se encuentra entre el 20 % y el 50 %, o entre el 40 % y el 60 %, o entre el 50 % y el 60 %. En realizaciones adicionales, la concentración del ácido se encuentra entre aproximadamente el 20 % y aproximadamente el 50 %.

50 En realizaciones adicionales, la concentración del ácido se encuentra entre aproximadamente el 30 % y aproximadamente el 50 %. En realizaciones adicionales, la concentración del ácido se encuentra entre aproximadamente el 40 % y aproximadamente el 50 %. Todavía en realizaciones adicionales, la concentración del ácido es de aproximadamente el 50 %.

55 Claramente, la alta concentración de ácido usada para degradar los dominios amorfos y así alterar la morfología de la celulosa es mucho más alta que la concentración de ácido usada para disolver las impurezas en las etapas de recuperación de celulosa del lodo o desecho, como se describe anteriormente. La mayor concentración de ácido también permite la disolución (o descomposición) de impurezas adicionales en el medio líquido y la separación de

fibras de CNC altamente puras.

5 En el presente documento se describen casos en los que el ácido usado para degradar los dominios amorfos de celulosa se puede seleccionar de una variedad de ácidos, que incluyen ácidos orgánicos e inorgánicos. Algunos ejemplos no limitantes de ácidos que pueden usarse para degradar los dominios amorfos de celulosa, de acuerdo con la presente invención, son ácido clorhídrico sulfúrico, HCl, HBr, ácido nítrico y ácido fosfórico. En la presente invención, el ácido a usar en esta etapa es ácido sulfúrico.

De acuerdo con la presente invención, cuando la celulosa se trata con ácido (por ejemplo, 50 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dicho tratamiento puede llevarse a cabo en agua, preferiblemente a una temperatura por debajo de 60 °C, durante un período de tiempo de tiempo suficiente para destruir los dominios amorfos.

10 En algunas realizaciones, el ácido es un ácido reciclado, obtenido después de la acidificación de las regiones amorfas de celulosa (por ejemplo, el ácido que se recupera aproximadamente entre el 85 % y el 99 % del mismo y se usa para tratar los subsiguientes lotes de celulosa). El uso de ácido reciclado en la destrucción de la celulosa amorfa es una ventaja del procedimiento de la presente invención, ya que recupera componentes valiosos encontrados en los desechos de papel, incluidos los bigotes de celulosa.

15 En algunas realizaciones, el ácido mineral se recicla mediante el procedimiento de recuperación descrito por Eyal y Baniel [5, 6]. De acuerdo con este procedimiento, el ácido mineral se extrae con ácido orgánico/amina hidrófoba que luego se convierte en ácido mineral y se reutiliza en la cámara de acidificación. Por lo tanto, de acuerdo con estas realizaciones, el ácido mineral puede extraerse y luego recuperarse mediante un lavado a contracorriente de la fase de extracto con concentraciones de agua que se aproximan a las de las soluciones originales. En una realización, el agente de extracción comprende un ácido orgánico fuerte y una amina (ambos son insolubles en agua en su forma de ácido libre o sal) disueltos en un disolvente portador. La amina y el ácido orgánico exactos se analizan para determinar su capacidad para formar una pareja de extracción y se ajusta su relación molar. Para una descripción detallada del procedimiento, véase la Patente de Estados Unidos 4.291.007.

El ácido mineral recuperado se reutiliza en la etapa de acidificación.

25 En este documento se describe que se puede conseguir la degradación preferente de los dominios amorfos de celulosa mediante un tratamiento enzimático, como el uso de celulasa, una enzima que cataliza la hidrólisis de celulosa, a unas concentraciones, duración y temperatura que degradan solo el dominio amorfo de celulosa y no el dominio cristalino como se describe en el presente documento anteriormente.

30 La concentración de celulasa utilizada para degradar los dominios amorfos de celulosa puede estar entre 1 mili- Unidad a 1000 Unidades, la temperatura de reacción varía entre aproximadamente 4 °C y aproximadamente 60 °C y la duración de la reacción enzimática varía desde unos pocos minutos (por ejemplo, 2 minutos) a varias horas (por ejemplo, 5 horas).

En algunas realizaciones, después de que los dominios amorfos de celulosa se degraden, las CNC se lavan durante varios ciclos en agua y la celulosa restante se separa (por ejemplo, mediante centrifugación o nano-filtración).

35 En algunas realizaciones, después de que los dominios amorfos de celulosa se degraden, las CNC se lavan durante varios ciclos en agua, la celulosa restante se separa (por ejemplo, mediante centrifugación o nano-filtración), se dializa contra agua y se sonica y/o se dispersa mecánicamente para producir CNC dispersada.

La invención proporciona así un procedimiento para la preparación de CNC a partir de unos lodos (desechos) de fuente de celulosa, el procedimiento comprendiendo:

- 40 a) tratar un lodo que forma una fuente de celulosa para separar celulosa pura de la misma en las condiciones establecidas en la reivindicación 1,  
 b) provocar una degradación preferente de los dominios amorfos de celulosa mientras se mantienen intactos los dominios cristalinos de celulosa utilizando ácido sulfúrico  
 c) aislar los dominios cristalinos; y  
 45 d) dispersar el producto obtenido en la etapa c) para obtener CNC.

La CNC obtenida por este o cualquier otro procedimiento de la invención está en forma de fibras, de 100 a 500 nm de longitud y de 10 a 20 nm de anchura.

50 En algunas realizaciones, la celulosa pura se puede obtener mediante un procedimiento de acuerdo con la presente invención. La etapa de procedimiento a) se lleva a cabo en condiciones ácidas. La etapa de procedimiento b) se lleva a cabo en condiciones ácidas.

Por lo tanto, las etapas del procedimiento a) y b) se llevan a cabo cada una bajo condiciones ácidas, en las que las condiciones ácidas empleadas en la etapa a) son diferentes de las condiciones empleadas en la etapa b).

En virtud del procedimiento de la invención, el lodo que forma una fuente de celulosa (desecho) se puede usar como fuente para materiales adicionales presentes en el lodo. Por lo tanto, el procedimiento de la invención comprende o

puede comprender una o más etapas de procedimiento para separar dichos materiales/compuestos adicionales como el azúcar, caolín, yeso y  $\text{CaCl}_2$ . De acuerdo con estas realizaciones, el azúcar se puede obtener por hidrólisis completa de la celulosa amorfa y otros glucanos que están presentes en el material de celulosa en bruto.

5 El caolín se puede recuperar por sedimentación; el yeso se puede obtener por tratamiento del medio de reacción con ácido sulfúrico (comunicado) y el  $\text{CaCl}_2$  se puede obtener mediante el uso de ácido clorhídrico.

### **Descripción detallada de la invención**

10 La presente invención ofrece la posibilidad de usar una materia prima obtenida de la producción de papel, tal como celulosa blanqueada, para la producción de celulosa pura y también para la producción de CNC. Como se sabe, en el procedimiento de fabricación del papel, la pasta de celulosa se filtra a través de una red de filtro de malla alta. El desecho resultante (el agua que se filtra de la pasta) contiene fibras celulósicas muy pequeñas y, por lo tanto, no es necesario invertir mucha energía para reducir su tamaño. Al producir nano-cristales de celulosa a partir de desechos de fábrica, se resuelve un problema ambiental, con la producción de productos valiosos.

15 El procedimiento de la presente invención permite obtener varios agentes valiosos que pueden aislarse del procedimiento: los azúcares hidrolizados pueden fermentarse para producir bioetanol; por ejemplo, la arcilla insoluble en agua, como el caolín, se puede recuperar por sedimentación; y el carbonato de calcio en presencia de ácido libera  $\text{CO}_2$  gaseoso. El uso descrito de ácido sulfúrico da lugar a la formación de yeso que puede ser recuperado y utilizado para la construcción (acabado de paredes y techos), como fertilizante y acondicionador del suelo, etc. El uso de HCl resulta en la formación de  $\text{CaCl}_2$  que puede usarse como salmuera para plantas de refrigeración, control de hielo y polvo en carreteras y en hormigón.

20 Por lo tanto, la presente invención proporciona un nuevo procedimiento para aislar celulosa pura de una fuente ambientalmente contaminante, celulosa que se usa en la producción de la CNC. Estas CNC se pueden usar para muchas aplicaciones de materiales, tales como espumas, películas para refuerzo y embalaje de papel, aplicaciones médicas (por ejemplo, ingeniería de tejidos), espesamiento de alimentos y lubricantes.

### **Ejemplo 1: Recuperación de celulosa pura a partir de un lodo de papel que forma una fuente de celulosa**

25 Se observa que si no se realiza el procedimiento descrito a continuación, la adición de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) para la hidrólisis del lodo produce una precipitación inmediata de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en la misma fracción que la celulosa. El yeso dificultó su aislamiento selectivo. Las fibras celulósicas no pudieron aislarse cuando se usó un ácido que producía sales insolubles en agua.

30 Por lo tanto, para conseguir una separación efectiva de las fibras celulósicas, el procedimiento se llevó a cabo de la siguiente manera:

1. Se recogió el lodo que forma una fuente de celulosa y se midió el contenido total de sólidos.
2. Sobre la base de la fuente de celulosa utilizada, el material se homogeneizó opcionalmente con un homogeneizador Ultrathorax.
3. Se añadió gradualmente un ácido, tal como HCl 0,5 M, hasta que cesó el desprendimiento del gas.
- 35 4. El material se calentó a 50-60 °C mientras se agitaba, seguido de centrifugación.
5. Se eliminó el sobrenadante y se añadió ácido fresco para lavar la fracción sólida. El ciclo se repitió 3 veces.
6. Tras el 3<sup>er</sup> tratamiento con ácido, el ácido se eliminó por centrifugación y el material se lavó 3 veces en agua desionizada para obtener una suspensión de fibras celulósicas.

### **Ejemplo 2: Protocolo para la preparación de la CNC (bigotes de celulosa) a partir de desechos de pasta de papel**

1. Se suspendieron 3,5 g de celulosa obtenida de acuerdo con el Ejemplo 1 anterior, en 100 ml de agua destilada dos veces (ADDV) en un matraz de vidrio.
2. El matraz se puso en un baño de agua helada mientras se agitaba.
3. Se añadió gradualmente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado a una concentración final del 60 %. La temperatura se mantuvo por debajo de 40 °C.
- 45 4. La suspensión se transfirió a un baño de agua a 60 °C y se incubó mientras se agitaba durante 30 minutos.
5. El producto obtenido de la etapa (4) se centrifugó a 8000 rpm durante 5 minutos; el ácido se eliminó y se resuspendió en 40 ml de ADDV.
6. El producto obtenido de la etapa (5) se transfirió a una bolsa de diálisis con un límite de 3500 Da y se dializó frente a ADDV durante la noche. El agua se cambió al menos 4 veces. El pH final de la solución era de aproximadamente 6.
- 50 7. La solución de los bigotes se sonicó en un baño de hielo hasta que la solución se volvió ópticamente transparente. Se logró una viscosidad final similar a la miel después de que la suspensión se haya enfriado (generalmente requiere unas pocas horas).

55 La presente invención es como se define en las reivindicaciones, mientras que la presente divulgación se puede resumir en los siguientes elementos:

## ES 2 729 656 T3

1. Un procedimiento para recuperar celulosa pura de un lodo que contiene celulosa, el procedimiento comprendiendo tratar un lodo que forma una fuente de celulosa en condiciones que permitan la disolución de material no celulósico y la suspensión de la celulosa, en el que dichas condiciones de disolución no alteran la morfología de la celulosa.
- 5 2. El procedimiento de acuerdo con el punto 1, en el que dicho lodo que forma una fuente de celulosa contiene entre aproximadamente el 5 % y aproximadamente el 60 % de celulosa.
3. El procedimiento de acuerdo con el punto 1, en el que dicho lodo que forma una fuente de celulosa contiene entre aproximadamente el 40 % y aproximadamente el 60 % de celulosa.
- 10 4. El procedimiento de acuerdo con el punto 1, en el que dicho lodo que forma una fuente de celulosa es lodo de una fábrica de papel.
5. El procedimiento de acuerdo con el punto 1, en el que el lodo que forma una fuente de celulosa es lodo municipal.
- 15 6. El procedimiento de acuerdo con el punto 4, en el que el lodo seco contiene entre aproximadamente el 40 % y aproximadamente el 60 % en peso de carbonato de calcio y entre aproximadamente el 40 % y aproximadamente el 60 % en peso de celulosa.
7. El procedimiento de acuerdo con el punto 4, en el que el lodo seco contiene el 50 % en peso de carbonato de calcio y el 50 % en peso de celulosa.
- 20 8. El procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 7, para la eliminación de entre aproximadamente el 80 % y aproximadamente el 99 %, en peso, de carbonato de calcio del lodo que forma una fuente de celulosa.
9. El procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 7, para la eliminación de aproximadamente el 95 %, en peso, de carbonato de calcio del lodo que forma una fuente de celulosa.
- 25 10. El procedimiento de acuerdo con el punto 1, en el que el lodo que forma una fuente de celulosa se homogeneiza antes de afectar las condiciones que permiten la disolución de un material no celulósico y la suspensión de la celulosa.
11. El procedimiento de acuerdo con el punto 1, en el que dichas condiciones que permiten la disolución de un material no celulósico y la suspensión de la celulosa incluyen el tratamiento de dicho lodo que forma una fuente de celulosa con un ácido diluido.
- 30 12. El procedimiento de acuerdo con el punto 11, en el que el ácido diluido tiene una concentración de entre 0,1 M y 1 M de ácido.
13. El procedimiento de acuerdo con el punto 11, en el que la concentración de ácido se encuentra entre 0,1 M y 0,8 M.
14. El procedimiento de acuerdo con el punto 11, en el que la concentración de ácido se encuentra entre 0,1 M y 0,6 M.
- 35 15. El procedimiento de acuerdo con el punto 11, en el que la concentración de ácido se encuentra entre 0,3 M y 0,8 M.
16. El procedimiento de acuerdo con el punto 11, en el que la concentración de ácido se encuentra entre 0,3 M y 0,6 M.
- 40 17. El procedimiento de acuerdo con el punto 11, en el que la concentración de ácido se encuentra entre 0,4 M y 0,6 M.
18. El procedimiento de acuerdo con el punto 11, en el que la concentración de ácido se encuentra entre 0,1 M y 0,3 M.
- 45 19. El procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 11 a 19, en el que dicho ácido se selecciona entre ácidos orgánicos e inorgánicos, dicho ácido que no forma sales insolubles en agua con carbonato de calcio.
20. El procedimiento de acuerdo con el punto 19, en el que el ácido se selecciona entre HCl, HBr, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, y HNO<sub>3</sub>.
21. El procedimiento de acuerdo con el punto 19, en el que dicho ácido es un ácido natural seleccionado entre ácido cítrico, ácido maleico y ácido tartárico.

22. El procedimiento de acuerdo con el punto 20, en el que dicho ácido se selecciona entre HCl, HBr y ácidos naturales.
23. El procedimiento de acuerdo con el punto 22, en el que dicho ácido es HCl.
- 5 24. El procedimiento de acuerdo con el punto 23, en el que dicho ácido es HCl a una concentración de entre 0,4 M y 0,6 M.
25. El procedimiento de acuerdo con el punto 22, en el que dicho ácido es HCl a una concentración de entre 0,1 M y 0,3 M.
26. El procedimiento de acuerdo con el punto 11, en el que la acidificación se lleva a cabo a temperatura ambiente.
- 10 27. El procedimiento de acuerdo con el punto 11, en el que la acidificación se lleva a cabo a una temperatura entre 40 °C y 100 °C.
28. El procedimiento de acuerdo con el punto 27, en el que la acidificación se lleva a cabo a una temperatura entre 40 °C y 80 °C.
- 15 29. El procedimiento de acuerdo con el punto 27, en el que la acidificación se lleva a cabo a una temperatura entre 40 °C y 70 °C.
30. El procedimiento de acuerdo con el punto 27, en el que la acidificación se lleva a cabo a una temperatura entre 40 °C y 60 °C.
31. El procedimiento de acuerdo con el punto 27, en el que la acidificación se lleva a cabo a una temperatura entre 50 °C y 60 °C.
- 20 32. El procedimiento de acuerdo con el punto 27, en el que dichas condiciones que permiten la disolución del material no celulósico y la suspensión de la celulosa incluyen el tratamiento de dicho lodo que forma una fuente de celulosa con HCl a una temperatura entre 40 °C y 80 °C.
33. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, dicho procedimiento comprendiendo:
- 25 a) homogeneizar un lodo que forma una fuente de celulosa;  
 b) tratar dicha fuente homogeneizada en condiciones ácidas, permitiendo la disolución de los materiales no celulósicos; dicho tratamiento que no altera la morfología de la celulosa; y  
 c) permitir que la fase líquida que contiene el material soluble no celulósico se separe de una fase sólida que contiene celulosa y opcionalmente lavar el material sólido separado con agua; para así obtener celulosa pura.
- 30 34. El procedimiento de acuerdo con el punto 33, en el que dicho lodo que forma una fuente de celulosa es un lodo de papel que forma una fuente de celulosa.
- 35 35. El procedimiento de acuerdo con el punto 33, en el que después de la acidificación, la fase líquida se elimina y se introduce un nuevo volumen de ácido para lavar la fase sólida que contiene celulosa.
36. El procedimiento de acuerdo con el punto 35, en el que dicho lavado se repite 2 o más veces.
37. El procedimiento de acuerdo con el punto 36, el procedimiento comprendiendo:
- 40 a) homogeneizar un lodo que forma una fuente de celulosa;  
 b) tratar dicha fuente homogeneizada en condiciones ácidas, permitiendo la disolución de los materiales no celulósicos; dicho tratamiento que no altera la morfología de la celulosa;  
 c) repetir la etapa b) al menos dos veces; y  
 d) permitir que la fase líquida que contiene el material soluble no celulósico se separe de una fase sólida que contiene celulosa y, opcionalmente, lavar el material sólido separado con agua; para así obtener celulosa pura.
38. El procedimiento de acuerdo con el punto 33 o 37, en el que la celulosa pura se separa de la fase líquida ácida y posteriormente se seca o se separa como suspensión acuosa.
- 45 39. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos anteriores, comprendiendo además tratar la celulosa pura para preparar CNC.
40. El procedimiento de acuerdo con el punto 39, el procedimiento comprendiendo:
- a) tratar un lodo que forma una fuente de celulosa para separar la celulosa pura de la misma,  
 b) provocar una degradación preferente de los dominios amorfos de celulosa mientras se mantienen intactos los dominios cristalinos de celulosa;

- c) aislar los dominios cristalinos; y
- d) dispersar el producto obtenido en la etapa c) para obtener CNC.

- 5
- 41.** El procedimiento de acuerdo con el punto 40, en el que dicha degradación preferente de los dominios amorfos de celulosa mientras se mantienen intactos los dominios cristalinos de celulosa se puede conseguir mediante acidificación y/o tratamiento con enzimas.
- 42.** El procedimiento de acuerdo con el punto 41, en el que dicha enzima es celulasa.
- 43.** El procedimiento de acuerdo con el punto 41, en el que la acidificación se puede conseguir mediante un ácido seleccionado entre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HBr y HNO<sub>3</sub>.
- 10
- 44.** El procedimiento de acuerdo con el punto 40, en el que después de la degradación de los dominios amorfos de celulosa, las CNC se dispersan.
- 45.** Un procedimiento para la preparación de CNC a partir de la fuente de lodo de celulosa, el procedimiento comprendiendo:
- e) tratar un lodo que forma una fuente de celulosa para separar celulosa pura de la misma;
  - f) provocar una degradación preferente de los dominios amorfos de celulosa mientras se mantienen intactos los dominios cristalinos de celulosa;
  - g) aislar los dominios cristalinos; y
  - h) dispersar opcionalmente el producto obtenido en la etapa c) para obtener CNC.
- 15
- 46.** El procedimiento de acuerdo con el punto 46, en el que se puede obtener celulosa pura mediante un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 39.
- 20
- 47.** El procedimiento de acuerdo con el punto 46, en el que la etapa a) se lleva a cabo en condiciones ácidas.
- 48.** El procedimiento de acuerdo con el punto 46, en el que la etapa b) se lleva a cabo en condiciones ácidas o enzimáticas.
- 49.** El procedimiento de acuerdo con el punto 46, en el que las etapas a) y b) se llevan a cabo en condiciones ácidas, en el que las condiciones ácidas empleadas en la etapa a) son diferentes de las condiciones empleadas en la etapa b).
- 25
- 50.** Celulosa pura que se puede obtener mediante un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 44.
- 51.** CNC obtenible mediante un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 39 a 49.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de preparación de CNC a partir de un lodo que contiene celulosa, comprendiendo el procedimiento
- 5 (i) tratar una fuente de lodo de celulosa con un ácido diluido seleccionado entre HCl, HBr, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y HNO<sub>3</sub> para separar la celulosa pura de la misma bajo condiciones que permiten la disolución del material no celulósico y la suspensión de la celulosa, en el que dichas condiciones de disolución no alteran la morfología de la celulosa,
- (ii) provocar una degradación preferente de los dominios amorfos de celulosa mientras se mantienen intactos los dominios cristalinos de celulosa, en el que la degradación preferente se consigue mediante acidificación usando ácido sulfúrico; y
- 10 (iii) aislar los dominios cristalinos, y
- (iv) dispersar el producto obtenido en la etapa (iii) para obtener CNC.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha fuente de lodo de celulosa contiene entre un 5 % y un 60 % de celulosa, preferiblemente entre un 40 % y un 60 % de celulosa.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicha fuente de lodo de celulosa es lodo de una
- 15 fábrica de papel.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el ácido diluido tiene una concentración de entre 0,1 M y 1 M de ácido.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la concentración de ácido se encuentra entre 0,1 M y 0,3 M.
- 20 6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho ácido es HCl.
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichas condiciones que permiten la disolución de material no celulósico y la suspensión de la celulosa incluyen el tratamiento de dicha fuente de lodo de celulosa con HCl a una temperatura entre 40 °C y 80 °C.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo la etapa (i) de dicho procedimiento:
- 25 a) homogeneizar una fuente de lodo de celulosa;
- b) tratar dicha fuente homogeneizada en condiciones ácidas, permitiendo la disolución de los materiales no celulósicos; dicho tratamiento no altera la morfología de la celulosa; y
- c) permitir que la fase líquida que contiene el material soluble no celulósico se separe de una fase sólida que contiene celulosa y opcionalmente lavar el material sólido separado con agua; para así obtener celulosa pura.
- 30 9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la etapa b) se repite al menos dos veces.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en el que la celulosa pura se separa de la fase líquida ácida y posteriormente se seca o se separa como suspensión acuosa.