



**Assinado
Digitalmente**

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 1102323-6

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 1102323-6

(22) Data do Depósito: 26/05/2011

(43) Data da Publicação Nacional: 25/06/2013

(51) Classificação Internacional: C08B 3/24; C08B 5/02; C08L 1/08.

(54) Título: PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE CELULOSE NANOCRISTALINA UTILIZANDO HIDRÓLISE ÁCIDA E CELULOSE NANOCRISTALINA OBTIDA

(73) Titular: FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL - UCS. CGC/CPF: 88648761000103. Endereço: Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 - Cidade Universitária, Caxias do Sul, RS, BRASIL(BR), 95.020-972

(72) Inventor: MARA ZENI ANDRADE; TIAGO DOS SANTOS; ANA MARIA COULON GRISA.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 26/05/2011, observadas as condições legais

Expedida em: 31/03/2020

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

Relatório Descritivo de Patente de Invenção

PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE CELULOSE NANOCRISTALINA
UTILIZANDO HIDRÓLISE ÁCIDA E CELULOSE NANOCRISTALINA OBTIDA.

5 **Campo da Invenção**

A presente invenção pertence ao campo da química, engenharia de materiais e engenharia química. A presente invenção refere-se a obtenção de *whiskers* de celulose a partir da hidrólise ácida com HCl em polpa de *Pinus taeda* obtida do processo *kraft*. Os produtos da invenção podem ser usados
10 como matriz de reforço em materiais poliméricos, bem como fornecer propriedade de barreira seletiva para membranas aplicadas em processos seletividade de gases, por exemplo.

Antecedentes da Invenção

15 Os compósitos poliméricos são materiais extensamente estudados e possuem grande aplicação nas indústrias aeronáutica, automobilística, esportiva e de construção civil. Nas últimas duas décadas, a busca de novos materiais que atendam às tendências mundiais que visem à viabilidade econômica e ao mesmo tempo, a preocupação com o meio ambiente, leva à
20 alternativa de se fazer uso dos recursos naturais renováveis.

Os nanocompósitos poliméricos, materiais compósitos nos quais as nanopartículas estão dispersas comumente em uma fase polimérica, tem se revelado como uma nova classe de materiais revolucionários devido ao significativo incremento de propriedades (propriedades mecânicas, rigidez,
25 estabilidade térmica, resistência química e propriedades de barreira) sem as desvantagens associadas aos compósitos convencionais.

A obtenção de compósitos depende do entendimento das interações na interface entre a matriz polimérica e o reforço lignocelulósico, bem como do desenvolvimento de técnicas de processamento que garantam a extração da

umidade remanescente na carga de reforço e a correta dispersão e homogeneização das fibras ou partículas na matriz polimérica.

Muitas estratégias têm sido utilizadas na produção de uma enorme gama de nanocompósitos poliméricos importantes. A celulose apresenta grande potencial como nanomaterial por ser uma das matérias-primas biológicas mais abundantes e possuir estrutura nanofibrilar. Está presente em todas as plantas e pode ser produzida por certas variedades de fungos e bactérias e seu peso molecular e o grau de polimerização dependem de seu método de obtenção. Trata-se de um polímero semi-cristalino que apresenta por regiões cristalinas, entrecortadas pro zonas amorfas.

Através da hidrólise ácida se obtém as porções de celulose cristalinas que são denominadas de *whiskers* celulósicos ou celulose nanocristalina (CNC). O comprimento dos nanocristais de celulose é dependente da amostra origem, mas apresentam aproximadamente 100-300 nm de comprimento e de 3-10 nm de largura quando provenientes de fontes de madeira.

A adição de celulose nanocristalina, como carga, afeta o desempenho das membranas poliméricas com relação a melhorias das propriedades barreira. O aumento da permeabilidade da membrana polimérica pode ser particularmente acentuado pela adição de cargas da fase nanoparticulada no processo de imersão.

A celulose nanocristalina (CNC) é utilizada como reforço de fase em sistemas poliméricos e seu uso é de muita importância na área de bionanocompósitos.

A utilização de *whiskers* de celulose como reforço no material compósito, como por exemplo em membranas compósitas, dentro de nanotecnologia é um campo que tem gerado grande interesse na área de biopolímeros. No entanto existem vários desafios na obtenção da celulose nanocristalina (CNC) e na preparação dos nanocompósitos, que são: a eficiência na separação de nanopartículas a partir da celulose (pó de madeira e polpa de madeira); a compatibilização das partículas de reforço nanométrico com a matriz; desenvolvimento de métodos adequados para o processamento desses novos

biomateriais juntamente com o consumo energético e o fator custo envolvido com a produção de biomateriais.

5 O documento JP 55066935 descreve a produção de membranas porosas, utilizáveis para tecnologias de separação, por exemplo, dessalinização da água salgada, com permeabilidade seletiva melhorada pela imersão de um filme fundido compreendendo uma resina de fluoreto de vinilideno, um solvente e um surfactante, em um solvente não aquoso para remover o solvente e o tensoativo.

10 O documento WO 2010/042647 descreve processo de obtenção de membranas de nanofibras com alta eficiência. O processo compreende as etapas de produzir uma camada a partir de nanofibras de polissacarídeos, imergir um substrato com a estrutura obtida na etapa anterior em uma solução a base de água, aplicada a camada de cobertura, formando uma barreira em gel.

15 Do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta, na visão dos presentes inventores, possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

20

Sumário da Invenção

Portanto, é um primeiro objeto da presente invenção, um processo para obtenção de *whiskers* de celulose da polpa *kraft* de *Pinus taeda* compreendendo as seguintes etapas:

- 25 a) proporcionar uma mistura de fibras de celulose e ácido diluído;
b) aquecer a mistura a uma temperatura superior a 40°C por período inferior a 30 minutos;
c) centrifugar a mistura até a neutralização.

Preferencialmente, a mistura com ácido diluído é feita com HCl.

30 Preferencialmente, as fibras de celulose utilizadas no presente processo provém da polpa do gênero *Pinus*, preferivelmente de *Pinus taeda*.

Em uma realização preferencial, as membranas obtidas, de modo não-limitante, podem ser aplicadas a barreiras de gases com permeabilidade variável.

5 Em uma realização preferencial, a quantidade de fibras de celulose adicionadas está na faixa de 0,1g a 1% (p/v).

Em uma realização preferencial, as fibras de celulose são adicionadas ao ácido clorídrico na proporção de 5 g/100 mL a 15 g/100 mL.

Em uma realização preferencial, a mistura é aquecida entre 50° e 130°C.

10 Em uma realização preferencial, a mistura é centrifugada entre 5.000 a 15.000 rpm.

Em uma realização preferencial, a concentração do ácido clorídrico está na faixa de 2 mol.L⁻¹ a 10 mol.L⁻¹.

É um objeto adicional da presente invenção a celulose nanocristalina obtida de acordo com o processo descrito acima.

15 Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

Descrição Detalhada da Invenção

20 A presente invenção refere-se a um processo de produção de celulose nanocristalina (*whiskers* de celulose) a partir da hidrólise ácida em polpa vegetal obtida do processo *kraft*.

O inventor, buscando suprir as lacunas do estado da arte desenvolveu um processo visando a viabilidade técnica e econômica em escala industrial.
25 Após diversos estudos e pesquisas visando combinar as condições da hidrólise para obtenção de *whiskers* de celulose, foi desenvolvido um processo para que fossem obtidos da polpa de fibras longas preferencialmente do vegetal *Pinus taeda* sem a utilização de ácido concentrado e em tempos mais curtos de reação.

Outra vantagem da presente invenção é viabilizar o aproveitamento da polpa de celulose, que tem seus resíduos descartados pela indústria, para obter nanocristais (*whiskers*) de celulose.

5 Através da hidrólise ácida, se obtém as porções de celulose cristalinas que são denominadas de *whiskers* celulósicos ou celulose nanocristalina (CNC). O comprimento dos nanocristais de celulose é dependente da amostra de origem, mas apresentam aproximadamente de 100 a 300nm de comprimento e de 3 a 10nm de largura quando provenientes de fontes de madeira.

10 A adição de celulose nanocristalina, altera o desempenho das membranas poliméricas com relação a melhorias das propriedades mecânicas, rigidez, estabilidade térmica, resistência química e propriedades de barreira, havendo vantagens em relação aos compósitos convencionais. A adição de celulose nanocristalina como carga, aumenta a propriedade de barreira com permeabilidade variável. O aumento da permeabilidade da membrana pode ser particularmente acentuado pela adição de cargas na fase nanoparticulada no processo de imersão.

15 A celulose nanocristalina (CNC) utilizada como reforço de fase em sistemas poliméricos e seu uso é de muita importância na área de bionanocompósitos. Os nanocompósitos (materiais compósitos), obtidos com a utilização de celulose nanocristalina são reticulados com poli (éter metil-co-ácido maléico) e poli (etileno glicol) e são capazes de absorver até aproximadamente 900% de água possuindo um potencial de utilização como hidrogéis.

25 De modo não-limitante, os produtos aqui descritos podem ser usados como matriz de reforço em materiais poliméricos, bem como para fornecer membranas de PVDF com propriedades de barreira seletiva em membranas utilizadas em processos de seletividade de gases, por exemplo.

Processo de Produção de Celulose Nanocristalina

30 O processo para obtenção de *whiskers* de celulose de qualquer vegetal, segundo a invenção, compreende as seguintes etapas:

- a) proporcionar uma mistura de fibras de celulose e ácido diluído;
- b) aquecer a mistura a uma temperatura superior a 40°C por período inferior a 30 minutos;
- c) centrifugar a mistura até a neutralização.

5 Preferencialmente, as fibras de celulose utilizadas no presente processo provém da polpa do gênero *Pinus*, preferivelmente de *Pinus taeda*.

Uso de *whiskers* de celulose

Um outro objeto da presente invenção é fornecer o uso dos *whiskers* de celulose obtidos no processo acima como matriz de reforço em materiais poliméricos e/ou como para fornecer membranas com propriedades de barreira seletiva de gases.

Processo de Obtenção de Materiais Poliméricos Nanoestruturados

15 É um objeto adicional da presente invenção o processo de obtenção de materiais poliméricos nanoestruturados compreendendo a etapa de proporcionar mistura dos *whiskers* de celulose obtidos pelo processo acima com um polímero.

Material Polimérico Nanoestruturado

20 Materiais poliméricos nanoestruturados são materiais compostos por duas fases: uma fase dispersa com dimensões nanométricas e uma fase matriz polimérica. Dentre destes sistemas encontram-se os nanocompósitos poliméricos. Os nanocompósitos poliméricos são materiais compósitos, cuja matriz é um polímero e cuja fase dispersa inorgânica possui pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica.

25 A obtenção de compósitos depende do entendimento das interações na interface entre a matriz polimérica e o reforço lignocelulósico, bem como do desenvolvimento de técnicas de processamento que garantam a extração da umidade remanescente na carga reforçativa e a correta dispersão e homogeneização das fibras ou partículas na matriz polimérica.

30 Os materiais poliméricos nanoestruturados da presente invenção são produzidos a partir da nanofibra produzida do processo de produção de celulose nanocristalina.

Os técnicos na arte saberão, a partir do conceito inventivo acima descrito, que diversos processos podem ser utilizadas e prontamente estarão aptos a concretizar a invenção. Ainda assim, e para fins de ainda melhor ilustrar uma das formas preferenciais de concretizar a invenção, são descritas a seguir em mais detalhes as processos preferenciais.

Exemplos

Os detalhes relatados a seguir visam facilitar a reprodução da invenção, devendo, portanto, ser compreendidos como meramente ilustrativos, sem com isso restringir o escopo da invenção, assim, a invenção será agora ilustrada pelos seguintes exemplos não limitantes.

Exemplo 1

Uma concretização preferencial de mistura polimérica da presente invenção consiste em misturar 6,9 g de fibras de celulose que são adicionadas em ácido clorídrico, na concentração de 2 mol.L^{-1} . A mistura é aquecida de 18 a 25 min em uma temperatura de 60°C a 80°C . Em seguida a mistura é centrifugada a 10.000rpm e lavada até a neutralização.

Exemplo 2

Uma concretização preferencial de mistura polimérica da presente invenção compreende: 10g de fibras de celulose que são adicionadas em ácido clorídrico (3 mol.L^{-1}). A mistura é aquecida por de 20 a 30min em uma temperatura de 100°C a 120°C . Em seguida a mistura é centrifugada de 8.000 a 10.000rpm e lavada até a neutralização.

Exemplo 3

Uma outra concretização preferencial de mistura polimérica da presente invenção compreende: 2g de fibras de celulose que são adicionadas em ácido clorídrico (10 mol.L^{-1}). A mistura é aquecida de 5 a 8min em uma temperatura de 80°C a 110°C . Em seguida a mistura é centrifugada a 12.000rpm e lavada até que o sobrenadante fique turvo.

Os processos da invenção visam acelerar a obtenção de *whiskers* de celulose sem a necessidade de longos tempos de reação em ácidos

concentrados. Dessa forma, a presente invenção viabiliza o aproveitamento da polpa de celulose, rejeitada pela indústria, para obter nanocristais de celulose que estão sendo intensivamente estudados na área da nanotecnologia.

Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e
5 poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outros
variantes, abrangidos no escopo das reivindicações anexas.

Reivindicações

1. Processo para obtenção de *whiskers* de celulose **caracterizado por** compreender as etapas de:

- a) proporcionar uma mistura de fibras de celulose obtidas por um processo *kraft* e ácido na concentração de 2 mol L^{-1} a 10 mol L^{-1} ;
- b) aquecer a mistura a uma temperatura entre $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e $130 \text{ }^\circ\text{C}$ por um período inferior a 30 minutos;
- c) centrifugar a mistura; e
- d) lavar a mistura até a neutralização.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** ácido ser ácido clorídrico.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelas** fibras de celulose utilizadas proverem da polpa de uma planta do gênero *Pinus*.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelas** fibras de celulose utilizadas proverem da polpa de uma planta *Pinus Taeda*.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pela** quantidade de fibras de celulose adicionadas serem na faixa de 0,1% a 1% (p/v).

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelas** fibras de celulose serem adicionadas ao ácido na proporção de 5 g/100 mL a 15 g/100 mL.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pela** mistura ser aquecida entre $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pela** mistura ser centrifugada entre 5000 rpm a 15000 rpm.

9. Celulose Nanocristalina **caracterizada por** ser obtida por um processo conforme definido nas reivindicações 1 a 8.