República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102019001049-5 A2

(22) Data do Depósito: 18/01/2019

(43) Data da Publicação Nacional: 04/08/2020

(54) Título: NANOCELULOSE DE FIBRA DE CAPIM-DOS-PAMPAS (CORTADERIA SELLOANA) PARA MÚLTIPLOS USOS

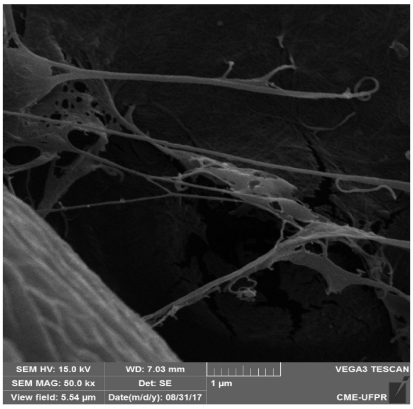
(51) Int. Cl.: D21C 1/06; D21C 1/08; D21C 3/22; D21C 9/00; B82Y 30/00; (...).

(52) CPC: D21C 1/06; D21C 1/08; D21C 3/224; D21C 9/007; B82Y 30/00; (...).

(71) Depositante(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANA.

(72) Inventor(es): ALINE CALDONAZO SANLORENZI; TALITA SZLAPAK FRANCO; THAIS HELENA SYDENSTRICKER FLORES-SAHAGUN; ROSA MARÍA JIMÉNEZ AMEZCUA; HARRISON LOURENÇO CORRÊA; GRACIELA INES BOLZON DE MUNIZ; ALAN SULATO DE ANDRADE.

(57) Resumo: NANOCELULOSE DE FIBRA DE CAPIM-DOS-PAMPAS (CORTADERIA SELLOANA) PARA MÚLTIPLOS USOS. A presente invenção compreende a obtenção de nanocelulose do capim-dos-pampas (Cortaderia selloana) através do seu tratamento químico com hidróxido de sódio, clorito de sódio e/ou peróxido de hidrogênio seguido de uma trituração mecânica no moinho Masuko Sangyo em variados números de passes, distintas concentrações da fibra em meio aquoso, distância entre as pedras do moinho e rotações para a obtenção de géis de celulose nanofibrilada. A nanocelulose é obtida após o processo de deslignificação sob ataque químico diretamente na fibra sob temperatura constante e tempo de aquecimento fixado. A nanocelulose obtida permite seu uso como reforço de diversos materiais poliméricos em diferentes áreas de atuação como na de embalagens, materiais médicos e no reforço de papel.



NANOCELULOSE DE FIBRA DE CAPIM-DOS-PAMPAS (*CORTADERIA SELLOANA) PARA MÚLTIPLOS USOS*

Campo da Invenção

[001].A presente invenção trata da utilização de um material nunca antes explorado como fonte lignocelulósica para o processo de obtenção de géis de celulose nanofibrilada, o capim-dos-pampas (*Cortaderia selloana*). Também compreende o tratamento químico das fibras, e o tratamento mecânico necessário para a produção de nanocelulose. A modificação das fibras se dá através de um ataque químico seguido de tratamento mecânico para a obtenção de gel de celulose nanofibrilada, com potencial aplicação em várias áreas, desde biomédicas à produção de compostos poliméricos.

[002].O processo de obtenção da celulose nanofibrilada bem como o produto obtido, são objetos da presente invenção.

Fundamentos da Invenção e Estado da Técnica

[003].A procura por materiais biodegradáveis mais eficientes consiste em um dos principais desafios para pesquisadores na próxima década. À medida que se obtém sucesso na obtenção e produção, eles podem fazer parte da solução para problemas internacionais como o aquecimento global, a redução da utilização de derivados do petróleo e até de problemas geopolíticos relacionados com a exploração de minerais, metais, bem como o descarte e incineração de resíduos.

[004].Existem várias fontes e formas de se produzir polímeros biodegradáveis, que podem ser animais, vegetais, como carboidratos, amidos, proteínas, e principalmente, materiais lignocelulósicos.

[005].A celulose é considerada um dos compostos orgânicos mais abundantes, com produção mundial estimada em 10^{11} à 10^{13}

toneladas ao ano. Apesar da principal fonte ser a derivada de madeiras como coníferas e foliares, existem outras fontes, como fibras vegetais de sisal, rami, algodão, coco e muitas outras que ainda não tiveram seu potencial estudado ou aplicado, como o capim-dos-pampas.

[006].Quimicamente, a celulose consiste em um homo polissacarídeo linear formado por moléculas de d-glicose anidras unidas por ligações do tipo ß-1-4. Seus grupos e a sua habilidade em formar fortes pontes de hidrogênio conferem à celulose algumas de suas mais importantes características, em particular: estrutura que pode ser micro ou nanofibrilada; regiões amorfas e cristalinas por sua organização hierárquica; natureza altamente coesiva, com uma temperatura de transição vítrea maior que sua temperatura de degradação.

[007].O termo nanocelulose é uma nomenclatura ampla, que inclui nanocristais de celulose produzidos através da hidrólise ácida; celulose nanofibrilada ou nanofibras de celulose, produzidas por processos de desfibrilação mecânica e a celulose produzida por via bacteriana.

[008].As nanoceluloses apresentam uma significante área superficial e uma razão entre sua largura e comprimento, que conferem características como cristalinidade, força de tensionamento, módulo elástico, estabilidade térmica e funcionalidade química que a tornam um material versátil e com propriedades multifuncionais para ampla aplicação nas mais diversas áreas da engenharia, ciência e tecnologia.

[009].Diversas patentes são que descrevem processos de obtenção de nanocelulose podem ser encontradas, como a EP3176321A1 que foca na redução do consumo de energia durante a produção de dispersão de nanocelulose em no mínimo 50%; a US 8,974,634B2 que cita um aparato para a produção de nanofibras; a FR 3,041,353A1 sobre o procedimento de preparação de microfibrilas de celulose, semi-cristais e/ou de nanofibrilas de celulose semi-cristalinas

utilizando-se partículas metálicas, bem como a WO 2014/085729A1 que descreve um processo de hidrólise ácida combinado a um mecânico.

[010].Também são variadas as fontes vegetais que podem ser utilizadas na produção destas nanopartículas. Algumas utilizam bambu (CN105694845A), folhas de abacaxi (CN104257519A), bem como gramíneas como a Triodiapungens (WO 2015/074120A1).

[011].Os maiores desafios na área de obtenção de compostos nano celulósicos está em encontrar fontes de carbono de baixo custo e que não compitam com a cadeia de produção de alimentos, sendo assim uma interessante forma de geração de renda para países em desenvolvimento. Baseados principalmente por essa motivação muitos estudos são aplicados para a caracterização de compostos lignocelulósicos e tratamentos que possibilitem a extração de celulose e/ou nanocelulose.

[012].Cada planta, constitui uma fonte distinta de celulose, mesmo que tenham uma composição química semelhante, são publicados diversos pedidos de patentes que exploram distintas fontes vegetais, com tratamentos químicos e mecânicos até mesmo similares, mas que ao final, resultam em produtos diferentes entre si, uma vez que são provenientes de fontes vegetais variadas.

[013].No pedido CN101353826A, intitulado como "Mulberry bark nano cellulose fibre and preparation thereof", os autores descrevem deslignificação das fibras a partir de metodologias rotineiramente aplicadas, bem como a obtenção de nanocristais por hidrólise ácida, sendo o maior diferencial a fonte botânica das fibras. Por sua vez, o pedido CN103643577A descreve a obtenção de cristais de nanocelulose a partir de casca de alho, sem a aplicação de nenhuma tecnologia inovadora e o CN105568744A sobre a utilização de talos de milho para a obtenção de nanocristais de celulose por hidrólise ácida. Fibras de rami sem tratamento químico, apenas mecânico foram

transformadas em sua porção nano celulósica no pedido CN103938477A. Cascas de amendoim e de sementes de girassóis foram exploradas como fontes alternativas e meio de aproveitamento de resíduos agroindustriais nos documentos CN103031356A e CN104963228A que descrevem métodos de deslignificação baseados em agentes como hidróxido de sódio e cloro, e obtenção de celulose por hidrólise ácida, assim como muitos pedidos concedidos. Fontes alternativas como hastes de urtiga CN105568728B também já tiveram seu pedido de inovação concedido.

[014].Tendo base a grande demanda existente e as lacunas que ainda podem ser preenchidas, se propõe a utilização de fibras provenientes de capim-dos-pampas para a produção de nanocelulose, e se descreve a metodologia aplicada para a obtenção de gel de celulose nanofibrilada.

Descrição da abordagem do problema técnico

[015].O capim-dos-pampas é uma planta ornamental da família *Poaceae* que pode atingir até 3 metros de altura, incluindo suas grandes inflorescências paniculadas de até 60 cm de comprimento. Floresce de dezembro a março e seu rebrotamento acontece no inverno. Distribui-se do Rio Grande do Sul até o Rio de Janeiro, sendo uma planta nativa do Brasil Meridional ao Pampa argentino.

[016].O capim-dos-pampas é uma planta invasiva facilmente encontrada, sendo assim, um material alternativo de baixo custo e de fonte renovável. Sua utilização é registrada como planta ornamental para fins de jardinagem e decoração. A obtenção de nanocelulose a partir do capim-dos-pampas é facilitada devido à forma em que as inflorescências são apresentadas, suas fibras são finas e facilmente rompidas manualmente, não sendo necessário nenhum tratamento prévio para deixá-las próprias para os processos de deslignificação. A nanocelulose obtida a partir do capim-dos-pampas pode ser utilizada

como reforço de vários materiais poliméricos e papel, em diversos setores, como o de embalagens e produtos médico e em diferentes concentrações.

[017].As nanofibras de celulose produzidas podem ser empregadas para fins de reforço mecânico ou como modificadores reológicos de produtos de uso pessoal, útil para a indústria de cosméticos e fármacos. A capacidade de modificar a viscosidade do meio também pode ser útil no desenvolvimento de produtos relacionados a tintas, vernizes e demais fluidos para recobrimento de superfícies.

[018].Por apresentar desenvolvimento viável em regiões áridas aonde outras culturas não cresceriam com sucesso; pelo grande volume de material lignocelulósico produzido com uma baixa demanda de água de irrigação; por um conteúdo de celulose significativo e por seu aspecto físico que possibilita o trabalho com as fibras sem exigir forças mecânicas e tratamentos químicos drásticos, a utilização de capim-dos-pampas para a extração de nanocelulose apresenta um potencial que pode ser explorado a partir de técnicas específicas que possibilitem a produção de celulose nanofibrilada com potencial aplicação em diversas áreas de engenharia, saúde e tecnologia.

[019].Outras vantagens competitivas do capim dos pampas incluem seu baixo custo, facilidade de cultivo e coleta, a não necessidade de polpação e menores custos na obtenção da nanocelulose devido à não necessidade de reagentes caros, concentrados(que acarretam em custos e tratamento maior de efluentes, ou seja, ambientalmente vantajoso) ou de etapa de corte anterior ao tratamento químico.

[020].O processo de obtenção de nanocelulose obtida do capim-dos-pampas se dá pelo tratamento mecânico de solução aquosa de fibras de capim-dos-pampas previamente deslignificadas. O

processo de remoção da lignina das fibras pode ser por ação isolada ou combinada de agentes como hidróxido de sódio, peróxido de hidrogênio ou clorito de sódio.

Descrição detalhada da Invenção

[021].A forma foliar das fibras do capim estudado permitem um tratamento de deslignificação direto, sem a necessidade de redução mecânica drástica ou polpeamento químico, como no caso de fontes celulósicas de árvores como as usualmente utilizadas pela indústria de papel e celulose. Desta forma, o preparo das fibras envolveu apenas a redução de seu comprimento pelo corte manual e então elas foram direcionadas ao estágio de deslignificação.

[022].No processo de deslignificação se objetiva minimizar o teor de lignina presente na planta, facilitando assim a formação do gel.

[023].O tratamento de desliginificação aplicado foi direcionado à composição química avaliada nas fibras "in natura" e atingiram níveis satisfatórios de remoção de lignina, possibilitando que o processo mecânico de desfibrilação das fibras seja mais eficiente. O processo de deslignificação pode ser possível através do ataque químico com hidróxido de sódio de 2 a 5%, clorito de sódio 15 a 20% e/ou peróxido de hidrogênio 20 a 25% por períodos entre 60 e 120 minutos e aquecimento constante entre 70 e 90ºC.

[024].As fibras após o processo de deslignificação são acrescentadas a um meio aquoso a diferentes concentrações (entre 0,5 e 4%) de onde partirão para o processo mecânico de obtenção da nanocelulose. A obtenção da nanocelulose pode ser realizada por vários processos, sendo um dos processos o uso de moinho coloidal de pedras, tendo como produto final uma suspensão.

[025].As diferentes condições aplicadas para a desfibrilação mecânica das fibras influenciam na espessura das porções micro e nanofibriladas das fibras obtidas ao final do processo. Baseado nesta

premissa, este gel pode ser formado através do uso de número variável de passes no equipamento, que podem ser entre 01 e 50; com variação na distância entre as pedras entre 0,1 e 5 mm, bem como a velocidade de rotação das pedras, entre 500 e 2000 rpm.

[026].Os tratamentos químico-mecânicos aplicados nas fibras de capim-dos-pampas permitiram a obtenção de um gel de nanocelulose, com dimensões nanométricas comprovadas pelas Figuras 1 à 6; com cristalinidade variando entre 23,7 a 30,9%, e estabilidade térmica até 200ºC. Tais características, principalmente a estabilidade a altas temperaturas, permite que o produto obtido seja utilizado em polímeros que envolvam processo de fusão por alta temperatura, como pelo processo de extrusão térmica, bem como outras aplicações convenientes à nanoceluloses.

[027].As análises de microscopia eletrônica de transmissão demonstraram a eficiência do método comprovando sua escala nanométrica em diversos números de passes.

[028]. As etapas de deslignificação e preparação de nanocelulose são descritas e diferenciadas por três processos, sendo o processo 1, a preparação de nanocelulose a partir de capim-dos-pampas utilizando o tratamento com o hidróxido de sódio e o clorito de sódio através de 05 passes. A Figura 1 mostra a micrografia de MEV da nanocelulose obtida.

[029].A Figura 2 mostra a micrografia de MET da nanocelulose obtida pelo processo 1.

[030].O processo 2 prepara a nanocelulose a partir de capim-dos-pampas utilizando o tratamento com o clorito de sódio através de 05 passes. A Figura 3 mostra a micrografia de MEV da nanocelulose obtida.

[031].A Figura 4 mostra a micrografia de MET na nanocelulose obtida pelo processo 2.

[032].O processo 3 mostra a preparação de nanocelulose a partir de capim-dos-pampas onde se utilizou o hidróxido de sódio e o peróxido de hidrogênio clorito de sódio através de 10 passes. A Figura 5 mostra a micrografia de MEV da nanocelulose obtida.

[033].A Figura 6 mostra a micrografia de MET na nanocelulose obtida pelo processo 3.

REIVINDICAÇÕES

1) Processo de deslignificação das fibras do capim-dos-pampas **caracterizado por** ataque químico sob aquecimento com variações da temperatura de 70 a 90°C, utilizando o hidróxido de sódio de 2 a 5%, clorito de sódio de 15 a 20% e peróxido de hidrogênio de 20 a 25% em concentrações massa/massa.

2) Processo de obtenção de nanocelulose **caracterizado por** tratamento mecânico em moinho de pedras Masuko Sangyo, com número de passes variável, entre 01 e 50, distâncias entre as pedras de 0,1mm a 5mm, variações de rotações de 500 a 2000rpm e concentrações de 0,5 a 4% em meio aquoso para fibras de capim-dos-pampas já deslignificadas por ataque químico.

3) Nanocelulose obtida a partir de fibra de capim-dos-pampas **caracterizada por** reforçar polímeros sintéticos ou naturais em suas aplicações.

DESENHOS

Figura 1

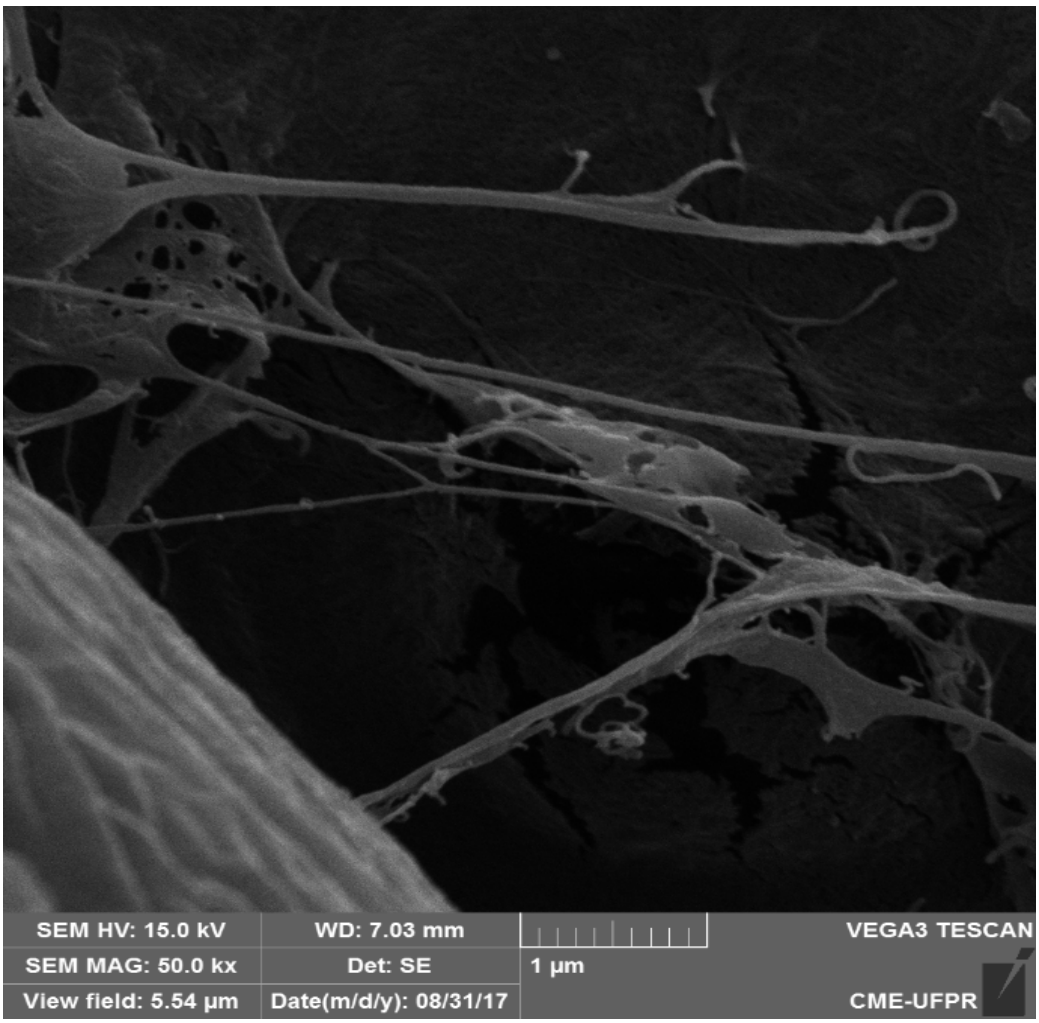


Figura 2

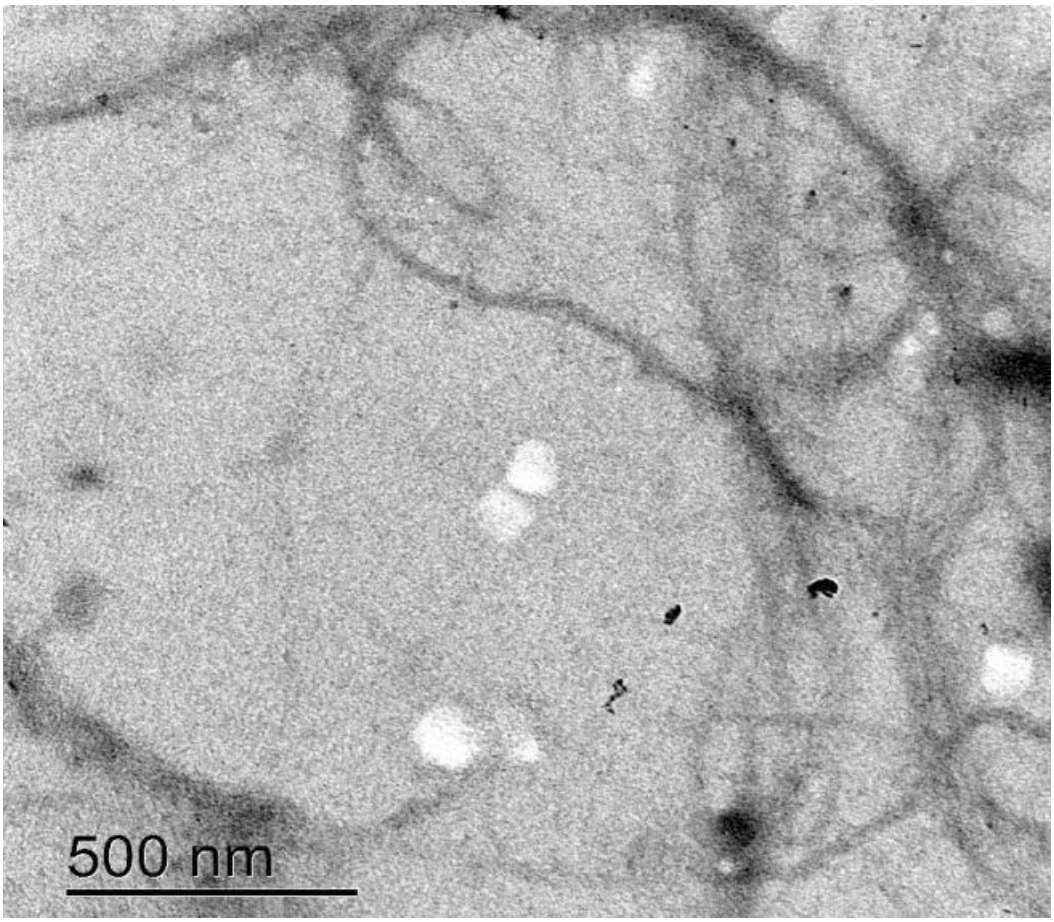


Figura 3

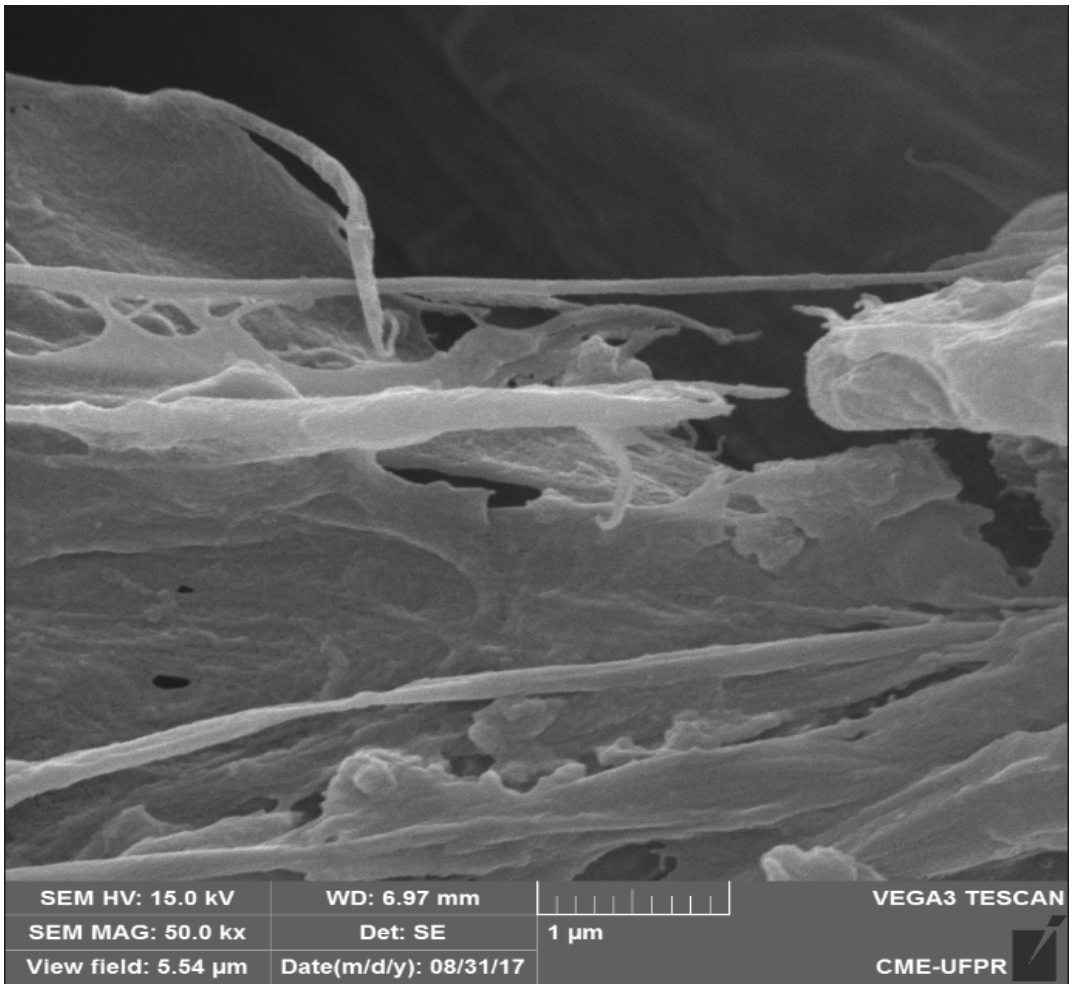

SEM HV: 15.0 kV
WD: 6.97 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 50.0 kx
Det: SE
1 µm
View field: 5.54 µm
Date(m/d/y): 08/31/17
CME-UFPR

Figura 4

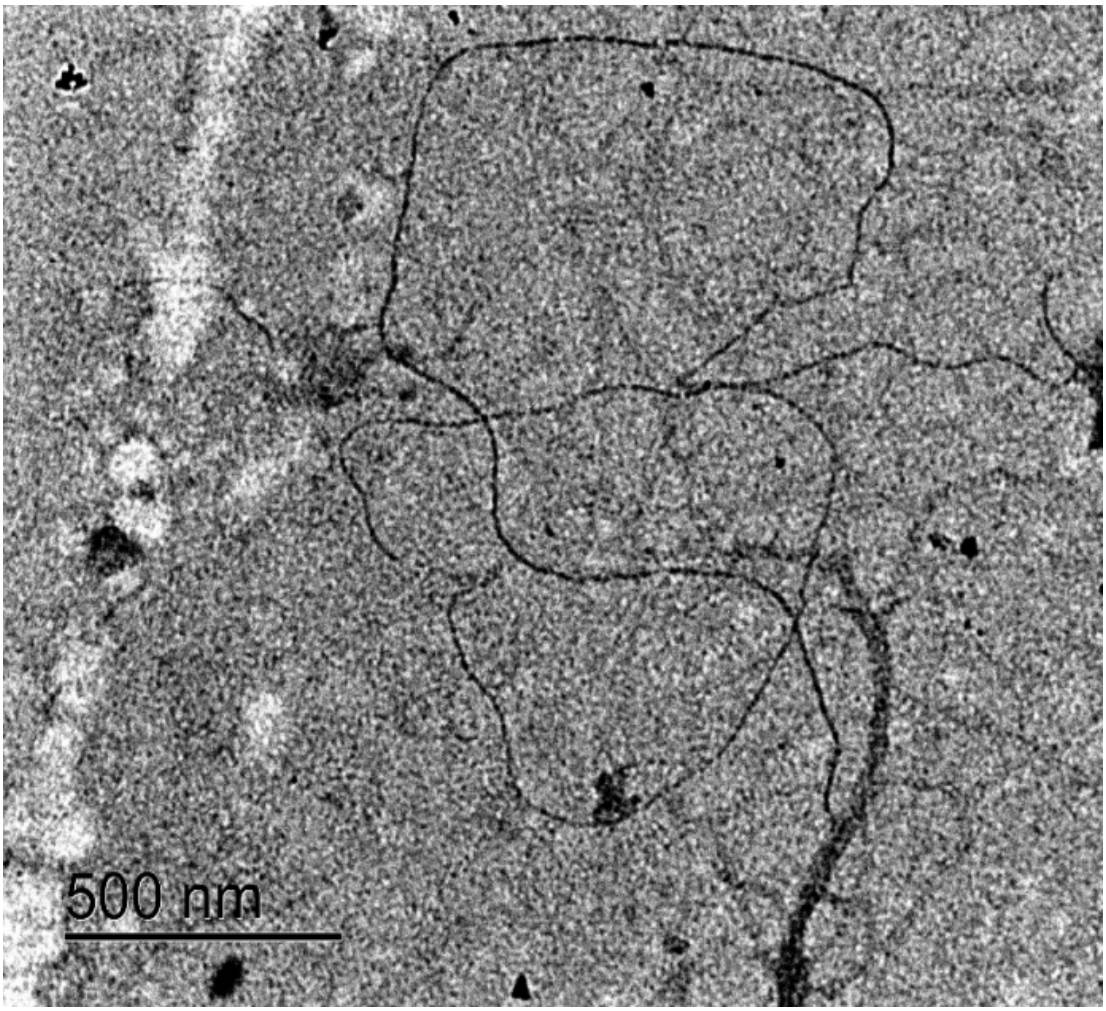


Figura 5

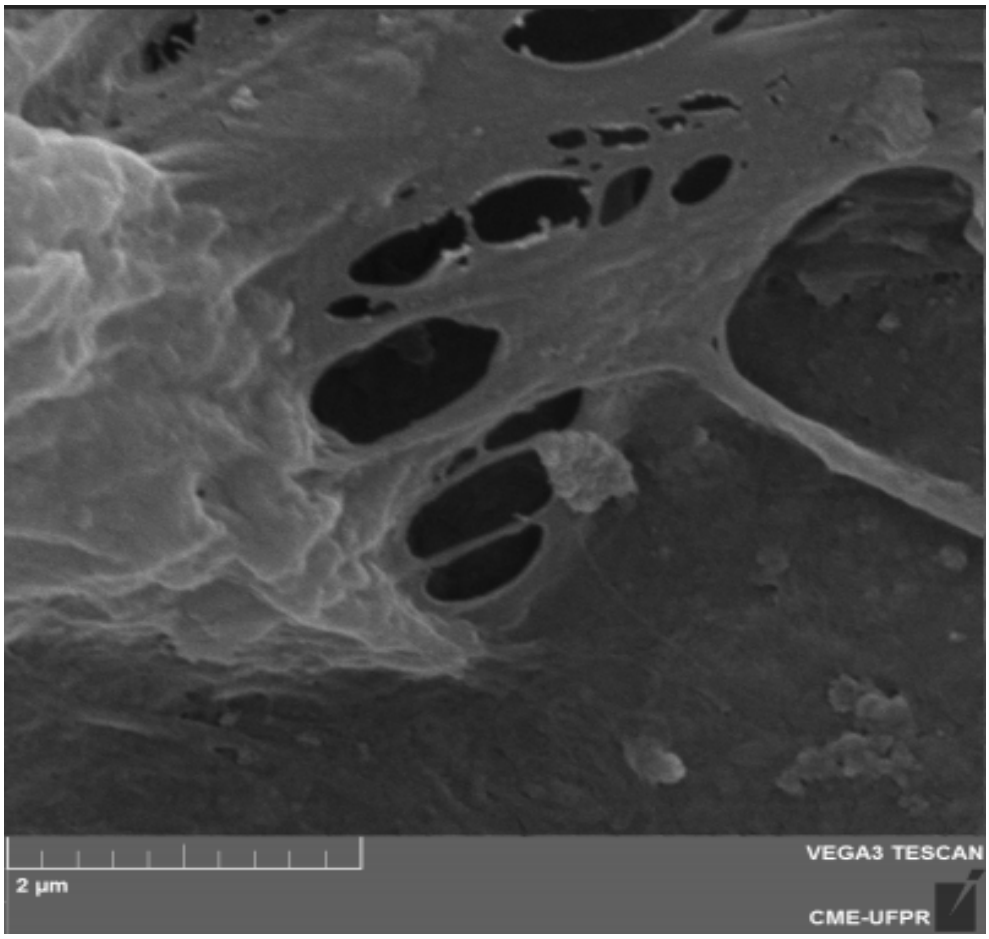
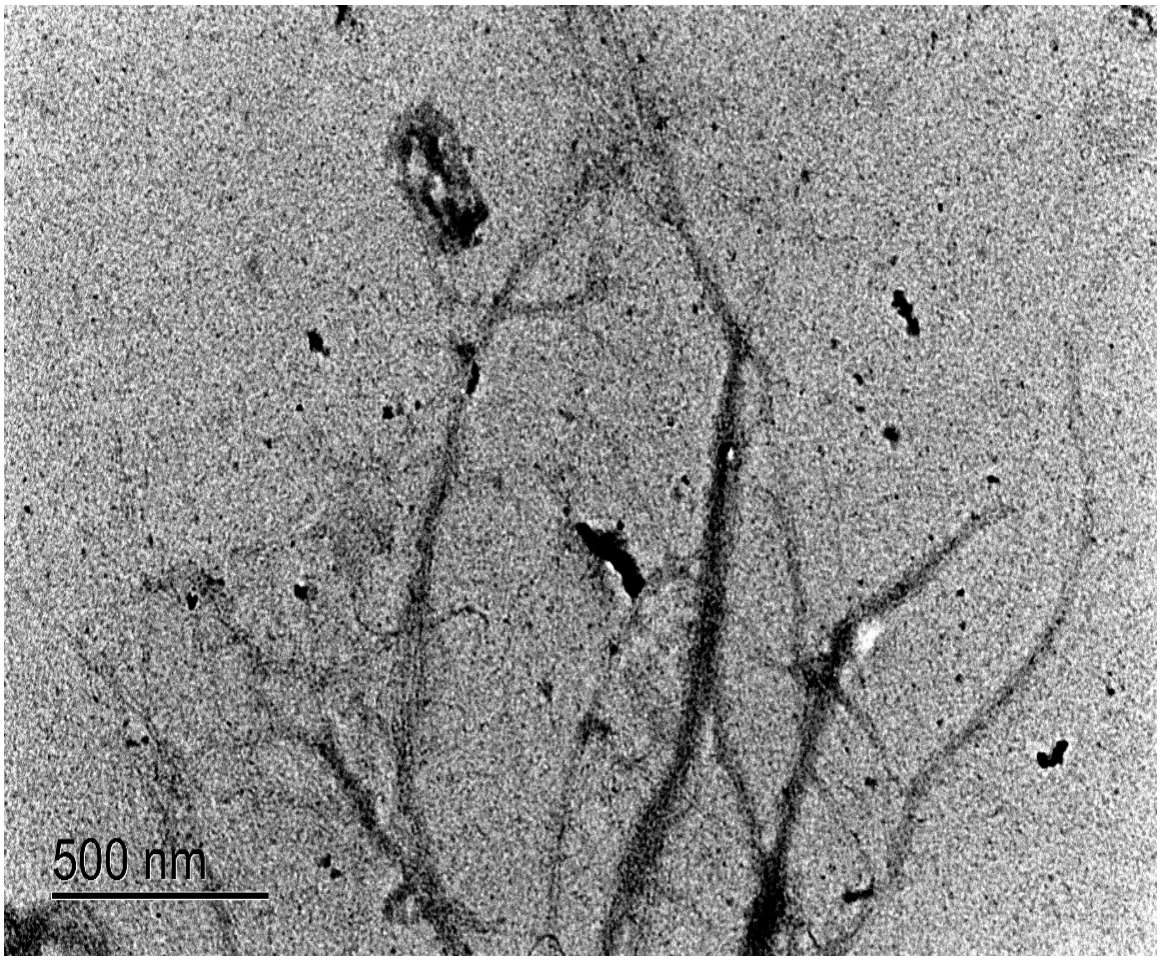


Figura 6



RESUMO

NANOCELULOSE DE FIBRA DE CAPIM-DOS-PAMPAS (*CORTADERIA SELLOANA) PARA MÚLTIPLOS USOS*

A presente invenção compreende a obtenção de nanocelulose do capim-dos-pampas (*Cortaderia selloana*) através do seu tratamento químico com hidróxido de sódio, clorito de sódio e/ou peróxido de hidrogênio seguido de uma trituração mecânica no moinho Masuko Sangyo em variados números de passes, distintas concentrações da fibra em meio aquoso, distância entre as pedras do moinho e rotações para a obtenção de géis de celulose nanofibrilada. A nanocelulose é obtida após o processo de deslignificação sob ataque químico diretamente na fibra sob temperatura constante e tempo de aquecimento fixado. A nanocelulose obtida permite seu uso como reforço de diversos materiais poliméricos em diferentes áreas de atuação como na de embalagens, materiais médicos e no reforço de papel.