



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

(21) BR 102019014241-3 A2



(22) Data do Depósito: 10/07/2019

(43) Data da Publicação Nacional: 12/01/2021

(54) **Título:** OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE DE PAINA (CHORISIA SPECIOSA) PARA USO COMO REFORÇO EM MATERIAIS DIVERSOS

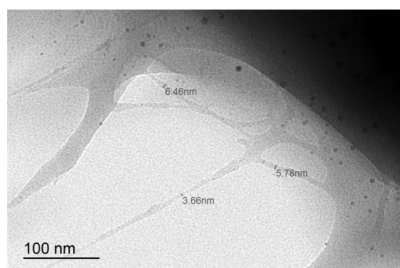
(51) **Int. Cl.:** B32B 23/02; B82B 1/00.

(52) **CPC:** B32B 23/02; B32B 2317/18; B32B 2264/065; C08J 2301/02; B82B 1/00.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANA; UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA.

(72) **Inventor(es):** MARCIA REGINA LEAL; THAIS HELENA SYDENSTRICKER FLORES-SAHAGUN; TALITA SZLAPAK FRANCO; ROSA MARÍA JIMÉNEZ AMEZCUA; MARÍA GUADALUPE LOMELÍ RAMÍREZ; GRACIELA INES BOLZON DE MUNIZ; ALAN SULATO DE ANDRADE.

(57) **Resumo:** OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE DE PAINA (CHORISIA SPECIOSA) PARA USO COMO REFORÇO EM MATERIAIS DIVERSOS A presente invenção compreende a obtenção de nanocelulose da paina (*Chorisia speciosa*) através de tratamento químico para deslignificação das fibras com hidróxido de sódio, clorito de sódio e/ou peróxido de hidrogênio seguido de uma trituração mecânica no moinho coloidal de pedras, em números de passes variados, em diferentes concentrações da fibra em meio aquoso, distância entre as pedras do moinho e as rotações para a obtenção de suspensões de celulose nanofibrilada. As fibras passam por ataque químico para a deslignificação sob temperatura constante e tempo determinado. A nanocelulose produzida permite seu uso como reforço de diversos materiais poliméricos por exemplo, em diferentes áreas de atuação como na de embalagens de alimentos, materiais automobilísticos, materiais médicos e no reforço de papel.



**OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE DE PAINA (CHORISIA SPECIOSA) PARA
USO COMO REFORÇO EM MATERIAIS DIVERSOS**

Campo da Invenção

[001].A presente invenção trata da produção de nanocelulose da paina (*Chorisia speciosa*), um material lignocelulósico extremamente hidrofóbico, utilizado para a obtenção de géis de celulose nanofibrilada em meio aquoso. Compreende também os tratamentos físicos e químicos no material para o processo de deslignificação, necessários para a preparação das fibras no processo de desfibrilação mecânica. A produção de um material em escala nanométrica, através de uma fonte de celulose e um grande potencial de reforço em materiais diversos.

[002].Os processos de tratamento, produção da nanocelulose e a descrição do produto obtido, são objetos da presente invenção.

Fundamentos da Invenção e Estado da Técnica

[003].Os materiais poliméricos derivados do petróleo são responsáveis por um grande acúmulo de resíduos em aterros, trazendo prejuízos ambientais consideráveis para a sociedade. Visando minimizar o descarte inadequado deste resíduo, a reciclagem e reaproveitamento são medidas adotadas para diminuir este impacto ambiental. A substituição destes materiais por polímeros biodegradáveis, surpreenderam pesquisadores e a indústria por originarem de fontes renováveis e baixo custo. Sua degradação resulta da ação de microorganismos por ocorrência natural, através das bactérias, fungos e algas, ocorrendo esta biodegradação em semanas ou meses sob condições favoráveis.

[004].A substituição dos materiais poliméricos pelas fibras lignocelulósicas impulsionam as indústrias e pesquisas devido às

características estruturais resistentes. As fibras lignocelulósicas são formadas por componentes estruturais (celulose, hemicelulose e lignina) e não-estruturais (minerais, extrativos e água). A celulose é o principal carboidrato em nível industrial, abundante na natureza e destaca-se devido à versatilidade para modificações químicas. A celulose pode ser extraída de diversas fibras como: pó de madeira, bagaço de cana-de-açúcar, linter de algodão, casca de soja, sabugo de milho, entre outras.

[005].A celulose presente na base estrutural das plantas superiores, pode ser encontrada também em algumas algas, bactérias e em alguns animais marinhos invertebrados, como os tunicatos. A celulose pode derivar uma grande quantidade de produtos como películas, fibras, aditivos, artigos moldados, entre outros.

[006].A celulose é um homopolissacarídeo linear composto de unidades de D-glucopiranosose ligadas por ligações glicosídicas do tipo β -(1 \rightarrow 4). As massas moleculares da celulose variam de 50.000 a 2,5 milhões $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, dependendo da origem e do tratamento utilizado na planta durante os tratamentos químicos e físicos na fibra.

[007].Os materiais de engenharia em escala nanométrica possuem nomenclaturas diversificadas como: materiais nanoestruturados, nanopartículas, nanomateriais, nanoceluloses, nanofibras, nanocristais, entre outros. A nanocelulose tem atraído a atenção de muitos pesquisadores devido a melhoria de propriedades mecânicas e térmicas. O diâmetro entre 3 e 300 nanômetros e comprimento que variam entre 1 e 10 micrômetros, faz da nanocelulose um material muito procurado como agente de reforço em compósitos.

[008].A nanocelulose pode ser utilizada como agente de reforço de materiais compósitos no segmento automotivos, embalagens, papéis opticamente transparente para dispositivos eletrônicos, alimentos, curativos e implantes bioartificiais.

[009].As patentes que envolvem o processo de obtenção de nanocelulose são a BR 11 2018 010451 5 A8 que para obter um processo de produção de dispersão de nanocelulose, utilizou 50% a menos da energia a partir de um material celulósico básico; a patente BR 11 2017 022596 4 A2 forneceu métodos para a produção de nanocelulose com alto teor de sólidos; a patente BR 11 2016 020935 4 A2 tratou os métodos para a produção e uso de nanocelulose e seus precursores, onde o consumo de energia e custos de produção são mais baixos e a patente BR 11 2012 009141 7 A2 estabeleceu o processo para a produção de papel, papelão e cartolina possuindo alta resistência a seco e nanocelulose.

[010]. Para a produção de nanocelulose, a origem dos materiais são diversificados, como a patente BR 11 2016 014715 4 A2 que descreve o processo para produzir um material de nanocelulose hidrofóbico; a patente BR 10 2013 032585 6 A2 detalhou o processo de obtenção de bioetanol, esperidina e nanocelulose a partir de bagaço de laranja; a patente PI 0906117-7 A2 tratou da modificação da concentração de ligações de hidrogênio em materiais hidrofílicos para a obtenção de nanocelulose e a patente BR 10 2017 001774 5 A2 trata do processo de obtenção de nanofibras de celulose a partir de fibras naturais vegetais com tratamentos físicos e químicos. As nanoceluloses ou nanofibras de celulose apresentam diversas utilidades como descreve a patente PI 0903868-0 A2 no processo de obtenção de nanocompósitos poliméricos utilizando nanofibras de celulose como agente de reforço e a patente PI 0505848-1 A2 tratou da obtenção de nanocompósitos baseados em matrizes poliméricas virgens ou recicladas, reforçadas com as nanofibras.

[011].A nanocelulose é obtida pela quebra de ligações de hidrogênio interfibrilar nas microfibras de celulose sob intensas forças mecânicas. Dependendo dos níveis e tipos de força mecânica, os

domínios amorfos de celulose ou hemicelulose são quebrados primeiramente nas ligações de hidrogênio interfibrilar e posteriormente as ligações intermoleculares unidas por forças de Van der Waals.

[012].As propriedades mecânicas das celulosas variam de acordo com sua fonte natural, essas variações são causadas devido ao ambiente de crescimento e pela relação de composição entre celulose, hemicelulose e lignina das fibras. Os métodos de desintegração também alteram a relação de aspecto e rigidez mecânica, mesmo a partir das mesmas fontes naturais. Cada metodologia aplicada no tratamento das fibras caracterizam a interação entre fibra e a matriz, dando características de alinhamento das fibras longas, eficácia de transferência de tensão e dispersão da nanocelulose na matriz.

[013].Os métodos de deslignificação diferenciam-se pelos produtos químicos aplicados, tanto em pesquisas como na indústria, as etapas ácidas e básicas são utilizadas na fibra para deixar a celulose mais acessível. O acesso à celulose só pode ser satisfatório através da maior retirada de hemicelulose e lignina presentes na fibra, os reagentes mais utilizados são o hipoclorito de sódio, hidróxido de sódio, peróxido de hidrogênio e ácido acético. Sendo a combinação deles, a temperatura e tempo de cozimento o diferencial nos processos de deslignificação.

[014].A paina, proveniente da paineira, é uma fibra vegetal muito fina e sedosa, tendo como papel principal na natureza, de agente dispersante das sementes desta árvore. É um material de baixo custo, de fonte renovável e facilmente cultivável, semelhante ao algodão que dispensa o processo de polpação ou corte como outras fibras. Sendo assim, sem a realização da preparação prévia do material antes da deslignificação, deixa o processo mais viável

economicamente em relação aos processos com outras fibras mais grossas e/ou resistentes.

Descrição da abordagem do problema técnico

[015].A paina (*Chorisia speciosa*) é uma fibra natural, pertencente à família das bombacáceas, encontrada facilmente em São Paulo, Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso do Sul, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. A paineira possui uma característica peculiar devido ao aspecto robusto, podendo chegar a 30 metros de altura. A fibra apresenta-se com aspecto leve, semelhante ao algodão, com cor alva, que permanece dentro do fruto, quando maduro a casca seca se rompe liberando a paina.

[016].As fibras da paina são constituídas de celulose, hemicelulose, lignina, pectina e uma quantidade considerável de ceras, tendo assim uma alta oleofilicidade e hidrofobicidade na superfície celulósica. Sendo uma excelente opção de obtenção de nanocelulose em meio aquoso contendo um material hidrofóbico.

[017].A obtenção de nanocompósitos poliméricos reforçado com nanocelulose, são mantidos em meio aquoso mantendo a dispersão natural das nanopartículas. Este modo de processamento permite preservar o estado de individualização das nanopartículas resultante de sua dispersão em água, favorecendo sua aplicação em polímeros solúveis em água. O uso da nanocelulose para reforço em filmes da matriz de amido plastificada com glicerol, teve um avanço considerável em pesquisas nas áreas de alimentos, biotecnologia e bioprocessos.

[018].A nanocelulose possui características excepcionais, como baixa densidade, estabilidade térmica, resistência química, alta resistência mecânica, biocompatibilidade e biodegradabilidade.

Permitindo seu uso como materiais funcionais em sistemas de atuação, sensores para detecção de pH, vapores orgânicos, íons e umidade.

[019].A paina possui muitas vantagens de uso como reforço de materiais poliméricos por exemplo, devido a sua hidrofobicidade, que pode ser aplicada em polímeros solúveis e insolúveis em água, sendo esta uma característica diferenciada devido a grande procura de materiais multiusuários.

[020].O processo de obtenção de nanocelulose obtida da paina se dá pelo tratamento mecânico de solução aquosa de fibras de paina 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 paina deve ser retirada do fruto maduro, onde são removidas facilmente em processos manuais sem aplicação de corte mecânico, a separação ocorre das sementes obtendo o material livre de resíduos indesejáveis.

[022].As fibras são formadas de celulose, hemicelulose e lignina, das quais a lignina impede o acesso de produtos químicos e ao processo mecânico de desfibrilação. Sendo necessário a deslignificação para a obtenção da nanocelulose. O método kraft de remoção da lignina é o mais utilizado industrialmente, onde o material lignocelulósico é mantido em solução de hidróxido de sódio à altas temperaturas em reatores. A hidrólise ácida pode efetivamente quebrar a celulose amorfa e extrair a nanocelulose em suspensão.

[023].O método de deslignificação aplicado foi direcionado à composição química avaliada nas fibras de paina que foram satisfatórios para a remoção de lignina, facilitando o processo mecânico de desfibrilação das fibras. O processo de deslignificação

pode ser possível através do ataque químico com hidróxido de sódio de 1 a 5%, clorito de sódio 10 a 20% e/ou peróxido de hidrogênio 15 a 25% por períodos entre 50 e 120 minutos e aquecimento constante entre 60 e 95°C. Após o processo de deslignificação as fibras são acrescentadas em meio aquoso em concentrações que variam de 0,3 a 4% no moinho coloidal de pedras, obtendo um material em suspensão.

[024].O moinho coloidal de pedras possui um disco especialmente projetado para triturar, passando por uma pedra de moagem estática e uma pedra de moagem rotativa, onde forças de cisalhamento são aplicadas à pasta de celulose. As fibras tratadas quimicamente apresentam uma melhor resposta durante o processo desfibrilação mecânica, afetando diretamente na largura da fibra e formando a nanocelulose.

[025].As condições do moinho coloidal de pedras influenciam na obtenção da escala nanométrica das fibras no processo de desfibrilação. Para a obtenção da suspensão a variação de passes no moinho deve ser entre 01 a 40; a distância entre as pedras podem variar entre 0,1 a 10 mm; a velocidade da rotação entre as pedras estáticas e rotacionais devem variar entre 400 a 2000 rpm.

[026].Os tratamentos aplicados para a deslignificação das fibras foram satisfatórios em termos de cristalinidade, quanto mais alto o índice, maior será a resistência mecânica do material. A fibra "in natura" apresentou 32,1% de índice de cristalinidade e com os tratamentos variados, o índice das nanoceluloses de paina variou de 69,1 a 86,6%. Na análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) as amostras de nanocelulose apresentou pico exotérmico em torno de 300°C, sendo este pico satisfatório para materiais, mostrando que a nanocelulose de paina pode ser processada à altas temperaturas sem sofrer carbonização.

[027].As amostras de nanocelulose de paina foram analisadas pela Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), para identificar a existência de material nanométrico, bem como o diâmetro possível em todos os tratamentos utilizados no processo de deslignificação e diferentes números de passes.

[028]. A Figura 1 mostra a micrografia de MET da nanocelulose com concentração de 0,5%, obtida por 10 passes no moinho coloidal de pedras, após a deslignificação da fibra de paina com clorito de sódio. Sendo possível identificar nanocelulose com tamanhos que variam de 3,66 a 6,46 nm.

[029]. A Figura 2 mostra a micrografia de MET da nanocelulose com concentração de 0,5%, obtida por 15 passes no moinho coloidal de pedras, após a deslignificação da fibra de paina com clorito de sódio. Sendo possível identificar nanocelulose com tamanhos de 8,32 e 11,99 nm.

[030]. A Figura 3 mostra a micrografia de MET da nanocelulose com concentração de 1%, obtida por 10 passes no moinho coloidal de pedras, após a deslignificação da fibra de paina com clorito de sódio. Sendo possível identificar nanocelulose com tamanhos que variam de 8,95 a 24,87 nm.

[031]. A Figura 4 mostra a micrografia de MET da nanocelulose com concentração de 1%, obtida por 15 passes no moinho coloidal de pedras, após a deslignificação da fibra de paina com clorito de sódio. Sendo possível identificar nanocelulose com tamanhos que variam de 6,83 a 12,78 nm.

REIVINDICAÇÕES

1) O processo de deslignificação das fibras hidrofóbicas da paina **caracterizado por** ataque químico sob aquecimento variável de 50 a 120 minutos hora com variações da temperatura de 70 a 95°C, utilizando os diferentes tratamentos:

a) utilizando o hidróxido de sódio de 1 a 5% lavagem das fibras com água e tratamento com o peróxido de hidrogênio de 15 a 25% seguido de lavagem das fibras;

b) utilizando o clorito de sódio de 10 a 20% e 5 a 15 gotas de ácido acético, seguido de lavagem das fibras com água, sendo o mesmo processo realizado 3 vezes;

c) utilizando o hidróxido de sódio de 1 a 5% lavagem das fibras com água e tratamento com o clorito de sódio de 10 a 20% e 5 a 15 gotas de ácido acético, seguido de lavagem das fibras com água, sendo a última etapa de tratamento, realizada 3 vezes.

2) Processo de obtenção de nanocelulose de fibra hidrofóbica de paina **caracterizado por** tratamento mecânico em moinho coloidal de pedras, com número de passes variável entre 01 a 40, distâncias entre as pedras de 0,1 mm a 10 mm, variações de rotações de 400 a 2000 rpm e concentrações de 0,3 a 4% em meio aquoso para as fibras de paina após o processo de deslignificação por ataque químico.

3) Nanocelulose ou nanofibra em suspensão aquosa, obtida a partir da fibra hidrofóbica de paina **caracterizada por** reforçar mecanicamente matrizes poliméricas (compósitos poliméricos), aumentar propriedade de barreira em embalagens e modificar a reologia de cosméticos, tintas e adesivos.

DESENHOS

Figura 1

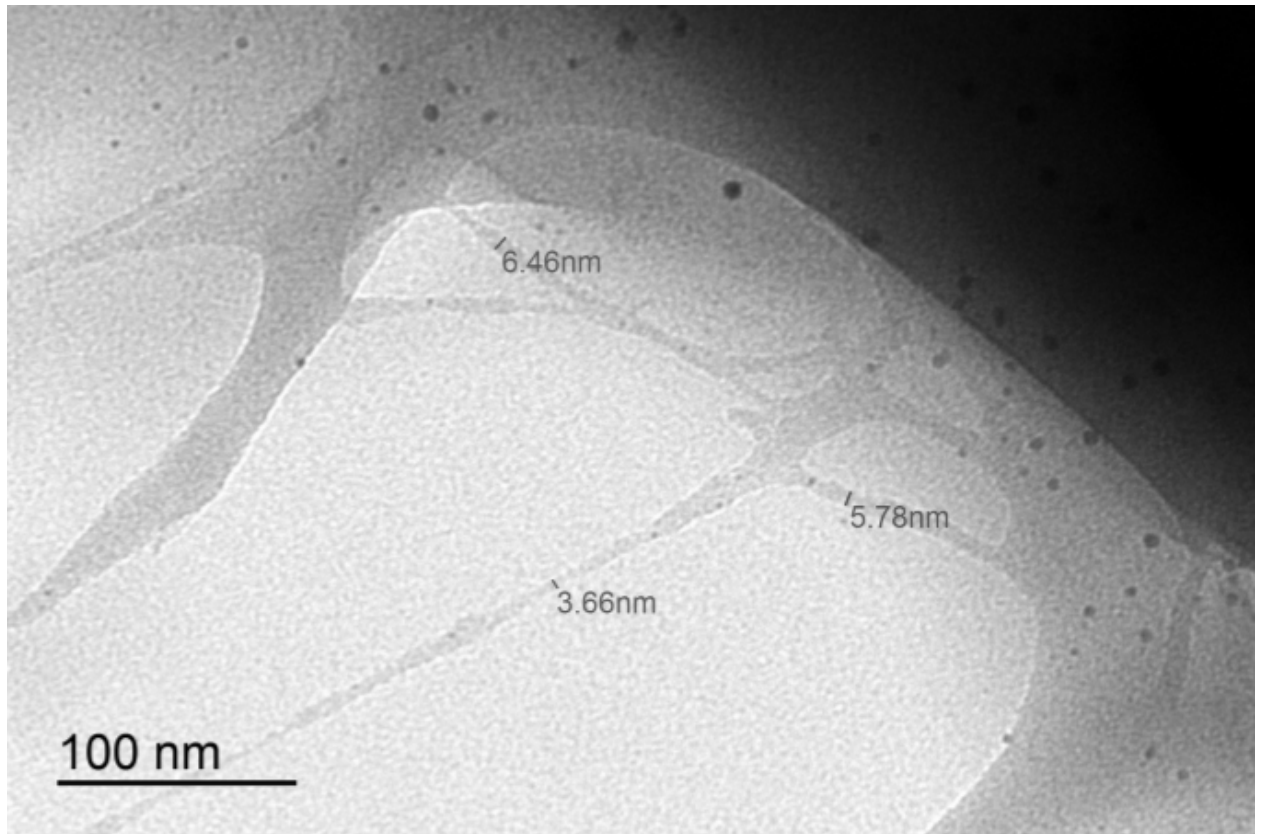


Figura 2

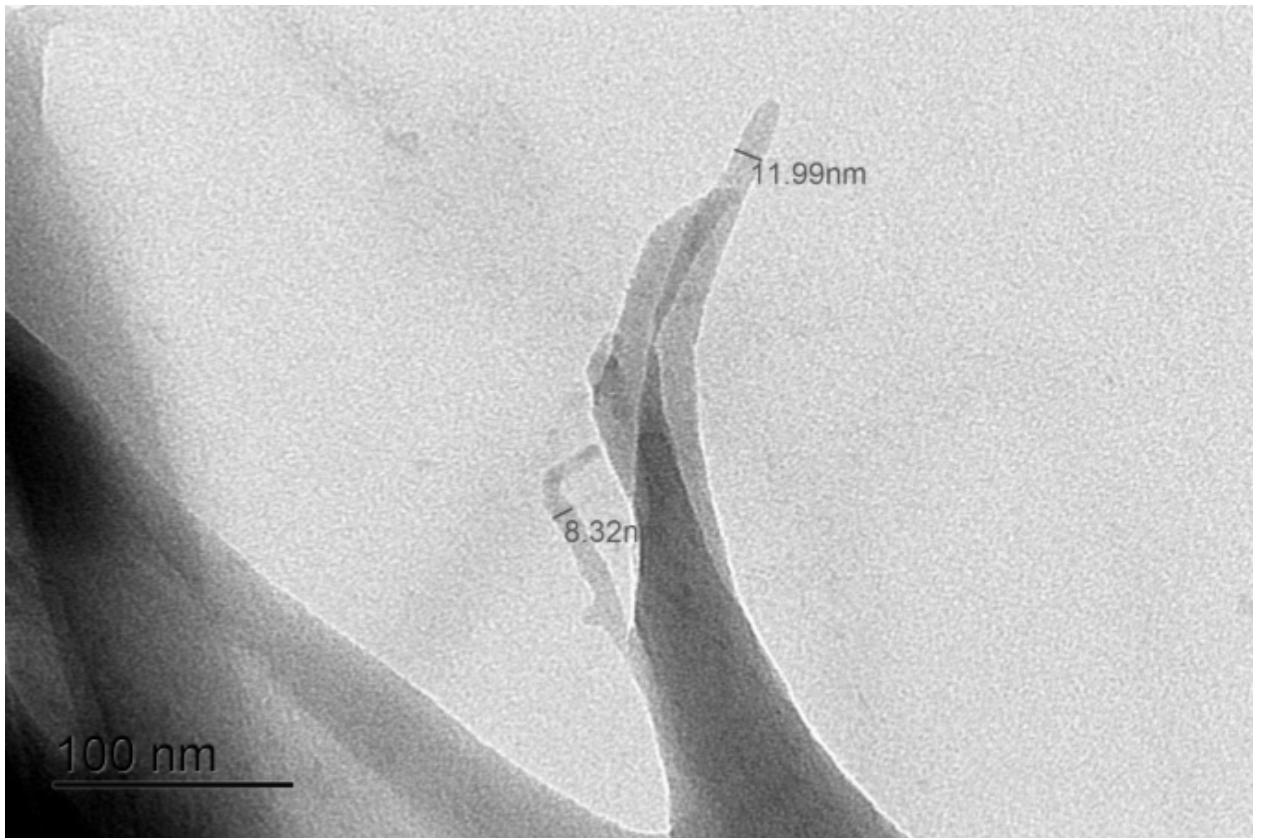


Figura 3

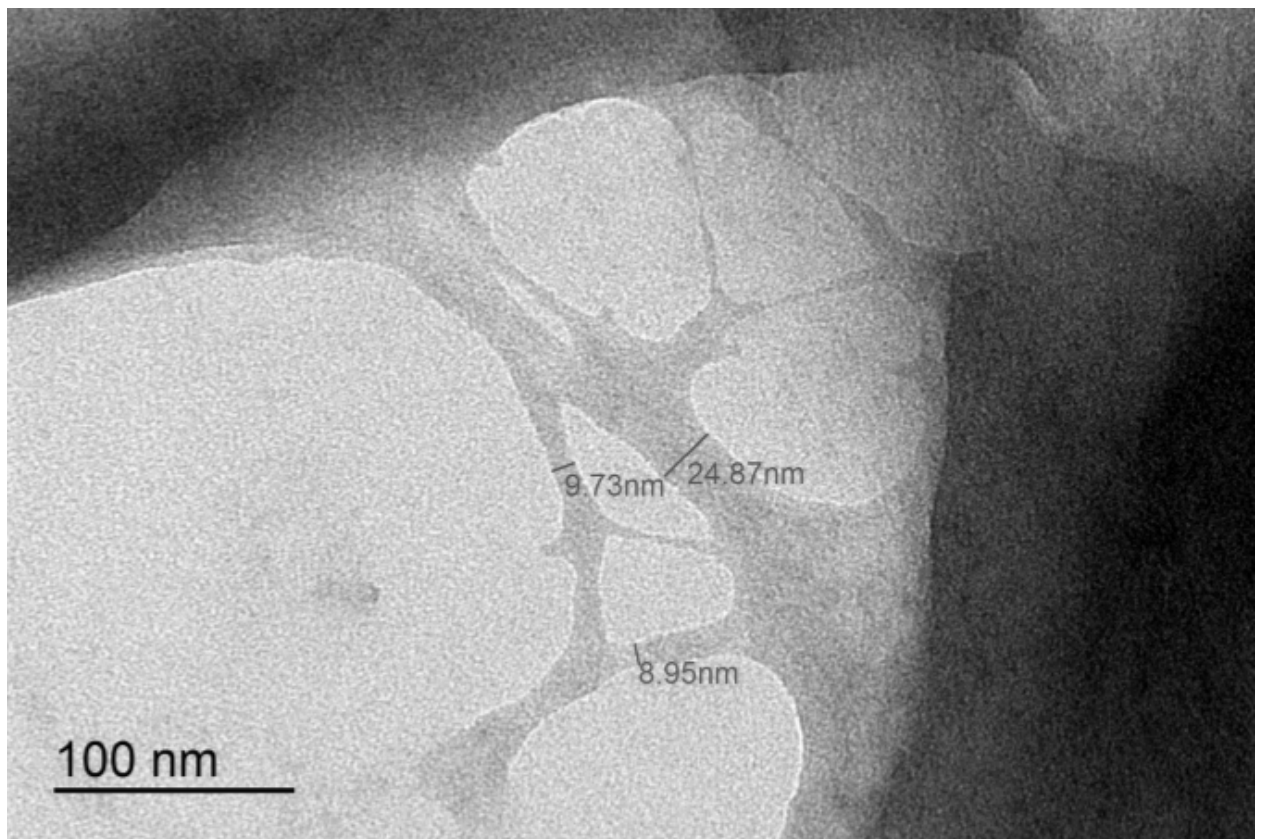
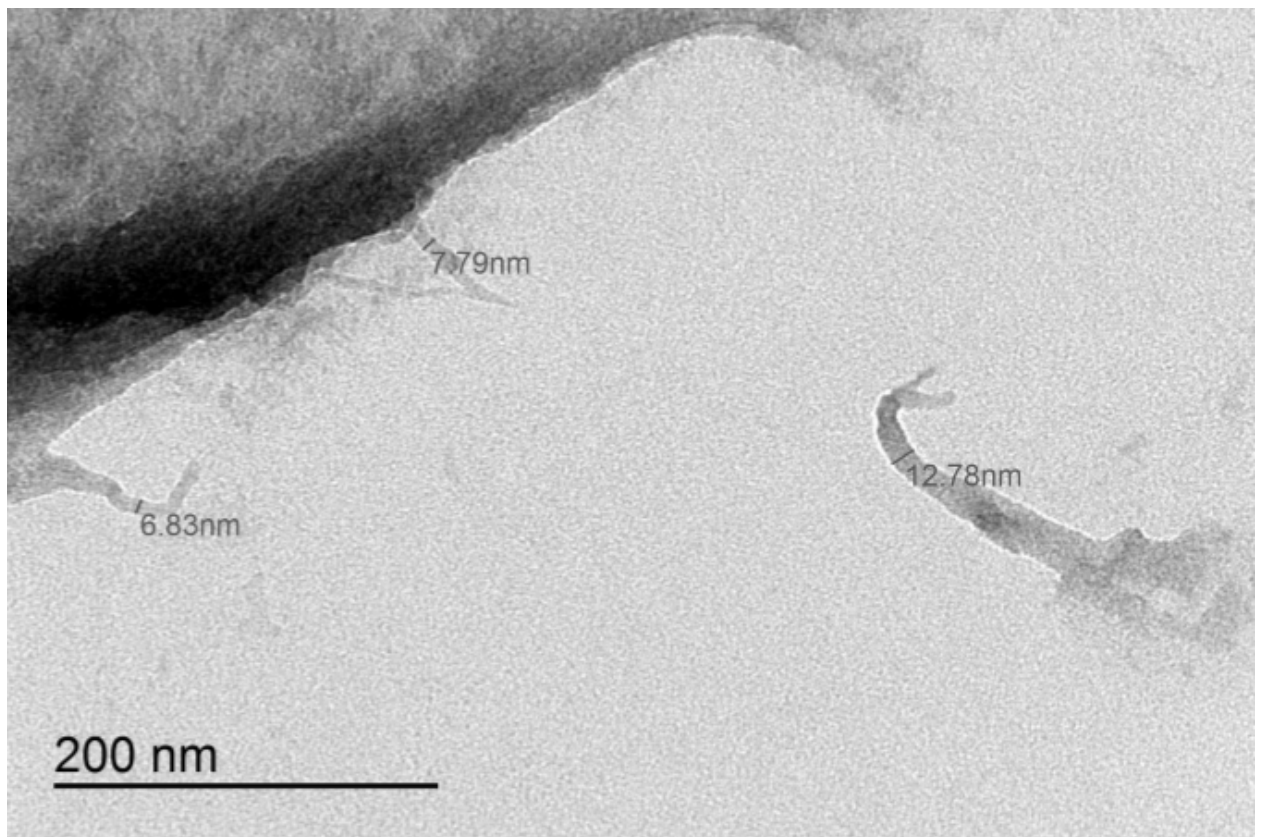


Figura 4



RESUMO**OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE DE PAINA (*CHORISIA SPECIOSA*) PARA
USO COMO REFORÇO EM MATERIAIS DIVERSOS**

A presente invenção compreende a obtenção de nanocelulose da paina (*Chorisia speciosa*) através de tratamento químico para deslignificação das fibras com hidróxido de sódio, clorito de sódio e/ou peróxido de hidrogênio seguido de uma trituração mecânica no moinho coloidal de pedras, em números de passes variados, em diferentes concentrações da fibra em meio aquoso, distância entre as pedras do moinho e as rotações para a obtenção de suspensões de celulose nanofibrilada. As fibras passam por ataque químico para a deslignificação sob temperatura constante e tempo determinado. A nanocelulose produzida permite seu uso como reforço de diversos materiais poliméricos por exemplo, em diferentes áreas de atuação como na de embalagens de alimentos, materiais automobilísticos, materiais médicos e no reforço de papel.