



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

(21) BR 102020008949-8 A2



(22) Data do Depósito: 05/05/2020

(43) Data da Publicação Nacional: 16/11/2021

(54) **Título:** MÉTODO DE OBTENÇÃO E INCORPORAÇÃO DE SUSPENSÃO ALDEÍDICA DE NANOCELULOSE EM RESINA TERMOFIXA, E RESPECTIVA RESINA TERMOFIXA SINTETIZADA RESULTANTE

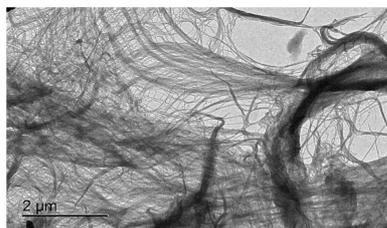
(51) **Int. Cl.:** C08L 1/08; B29B 7/92.

(52) **CPC:** C08L 1/08; B29B 7/92.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANA; EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA.

(72) **Inventor(es):** WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHÃES; MIRELA ANGELITA ARTNER; PEDRO HENRIQUE GONZALEZ DE CADEMARTORI.

(57) **Resumo:** MÉTODO DE OBTENÇÃO E INCORPORAÇÃO DE SUSPENSÃO ALDEÍDICA DE NANOCELULOSE EM RESINA TERMOFIXA, E RESPECTIVA RESINA TERMOFIXA SINTETIZADA RESULTANTE. A presente invenção pertence aos campos da engenharia de materiais e síntese química de resinas termofixas, mais especificamente, descreve o processo de incorporação de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada em derivados de metanol, o processo de síntese de resina termofixa contendo nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada processadas e produzidas com derivados de metanol como solvente, e a aplicação do produto como fonte para o desenvolvimento de materiais compósitos com melhores propriedades físicas e mecânicas. A presente invenção possui potencial significativamente alto em função da mitigação de uma grande limitação no uso de suspensão aquosa de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada para incorporação em produtos químicos e/ou desenvolvimento de novos materiais devido ao alto teor de água, além de manter as características já padronizadas pela indústria.



“MÉTODO DE OBTENÇÃO E INCORPORAÇÃO DE SUSPENSÃO ALDEÍDICA DE NANOCELULOSE EM RESINA TERMOFIXA, E RESPECTIVA RESINA TERMOFIXA SINTETIZADA RESULTANTE”

[01] A presente invenção pertence aos campos da engenharia de materiais e síntese química de resinas termofixas, mais especificamente, descreve o processo de incorporação de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada em derivados de metanol, o processo de síntese de resina termofixa contendo nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada processadas e produzidas com derivados de metanol como solvente, e a aplicação do produto como fonte para o desenvolvimento de materiais compósitos com melhores propriedades.

ESTADO DA TÉCNICA

[02] Para otimizar as resinas termofixas, além das modificações químicas já conhecidas que se pode manipular na resina, como redução de razão molar para redução da emissão de formaldeído por exemplo, pode-se também realizar a adição de reforços. Estes reforços podem ser de fibras de vidro ou carbono por exemplo, contudo é de grande interesse dos pesquisadores que estes provenham a partir de fontes renováveis como por exemplo de plantas, e equilibrando propriedades intrínsecas desses materiais como por exemplo, baixa densidade. A verificação da otimização das propriedades dos compósitos reforçados com nanofibras ou nanocristais de celulose é conhecida do estado da técnica, onde com 1,5% de nanocelulose em resina UF aplicada a painéis de compensado, ocorre a diminuição da emissão de formaldeído e simultaneamente melhora as propriedades mecânicas com até 1% do mesmo reforço. Também é notada a redução de emissão de orgânicos voláteis, com adição de nanocelulose em resinas amínicas para produção de LVL, assim como também é notada a diminuição em propriedades de inchamento, e aumento de propriedades mecânicas em painéis de OSB, e partícula contendo os mencionados reforços a 1%.

[03] A resina UF pertence à classe de resinas amínicas, que são produtos da condensação por adição entre grupos aldeído e amínicos e pode ser realizada via

ácida ou básica, o formaldeído neste caso é aldeído mais utilizado, a reação é controlada principalmente por parâmetros como temperatura, pH e razão molar (Formaldeído/Ureia). Da mesma forma que resinas fenólicas, a condensação é entre grupos fenolados e aldeídos primários como formaldeído, as resinas fenólicas podem ser classificadas como novolacas e resóis, baseados na razão molar (Formaldeído/Fenol), pH de condensação e temperatura.

[04] As principais vantagens do uso de resinas UF ocorrem devido a sua boa solubilidade em água (podendo diluir-se o produto tornando menos oneroso), dureza, não-inflamabilidade, boas propriedades térmicas, ausência de cor após curada, fácil adaptabilidade a uma variedade de condições de cura. Também é conhecido do estado da técnica que as resinas fenólicas também apresentam bom comportamento térmico, além de serem estáveis mecanicamente a longo prazo, terem boa resistência a chama, fumaça e baixa toxicidade após curada, boas capacidades de isolamento elétrico e térmico.

[05] A história dos termofixos e suas aplicações iniciou-se há aproximadamente 150 anos atrás, com a descoberta acidental da resina UF em 1870, e na mesma década foi realizada a síntese dos primeiros condensados fenólicos. Outro acontecimento marcante foi quando no início do século XX, a partir de resinas oligoméricas fenólicas, encontrou-se uma forma de produzir substâncias com inúmeras ligações cruzadas, introduzindo assim o “princípio de Baekeland”, sendo que nesta época, aplicaram o termofixo fenólico em compensado de madeira, contudo foi somente em 1930 que iniciou-se a comercialização deste produto que antes era apenas utilizado como revestimento e passou a atuar como colante.

[06] Apesar da resina UF ter sido descoberta muito tempo antes, foi com início da manufatura de resinas UF, que este tipo de adesivo passou a ser comercializado. A introdução de amido modificado com UF, para impermeabilização e impregnação ocorreu durante a segunda guerra mundial e mais tarde passou a ser usado como extensor durante a produção de painéis tanto para UF como FF. A ascensão internacional de resinas demandou alguns ajustes de formulação, a partir daí e com avanço de técnicas de caracterização há o crescente interesse pela química da resina e

constante renovação de formulações para atender a demanda a diferentes mercados.

[07] Entre os ajustes necessários para formulações, aponta-se no estado da técnica, como uma das principais desvantagens na utilização de resinas amínicas, a deterioração das suas ligações causadas pela água e umidade, sendo que isto acontece devido a hidrólise de suas ligações aminometilênicas. Além do mais, em alguns casos esta mesma classe de adesivos pode apresentar limitações na colagem, conseqüentemente, pior desempenho nas propriedades mecânicas de painéis produzidos. Outro fator necessário a elucidar é a liberação de formaldeído provindo da utilização das resinas a base deste aldeído que é nocivo à saúde humana. Pois a exposição à ele pode causar desde dores de cabeça, náuseas e até câncer, sendo necessário reduzir o nível de emissão desse gás.

[08] Termofixos são materiais que mudam quimicamente com aquecimento, ou seja, são polímeros de baixo peso molecular que quando atingem a temperatura de transição vítrea formam redes tridimensionais e se tornam infusíveis, destaca-se nesta classe adesivos a base de formaldeído, estes adesivos podem ser formulados, por exemplo, com reações entre o aldeído primário e ureia (UF), fenol (FF), melamina (MF) ou híbridos (MUF, PMUF). Entre as diversas aplicações destes polímeros é relevante mencionar a sua utilização na confecção de painéis de madeira, como resinas fenólicas para produção de painéis de madeira compensada (PLY), laminados (LVL) ou painel de tiras de madeira orientadas (OSB), já resinas amínicas que são componentes essenciais para a produção de painéis de madeira reconstituída como em painel de fibra de madeira de média ou alta densidade (MDF / HDF), ou painéis de partículas (MDP).

[09] A incorporação de materiais orgânicos e inorgânicos em resinas termofixas compreende a utilização de métodos e processos que alteram significativamente as propriedades reológicas, físicas, químicas e mecânicas das resinas, além de resultarem de procedimentos de difícil escalabilidade.

[010] A incorporação de materiais orgânicos em resinas termofixas, durante a síntese, ainda não possui, no estado da técnica, um procedimento padrão para aumento de escalabilidade.

[011] Entre os métodos e processos nos últimos anos para modificação de resinas termofixas, ressalta-se a incorporação de nanocelulose ou nanofibrilas de celulose ou celulose microfibrilada, lignina Kraft, nanopartículas inorgânicas de sílica, alumina, e para todos, os procedimentos tratam-se de simples agitação lenta ou vigorosa utilizando-se resinas termofixas já sintetizadas e comerciais, sem pretensões quanto a incorporação in situ, isto é, durante a síntese da resina termofixa.

[012] Sobre o reforço de resinas termofixas, no estado da técnica, ainda não foi explorado por meio da incorporação de materiais micro e/ou nanoestruturados orgânicos e inorgânicos junto a solventes, como derivados de metanol, não limitado a este, utilizados na síntese da resina termofixa por processo mecânico, não limitado a este, somente em resinas já comerciais.

[013] O direcionamento atual das pesquisas na área de resinas termofixas está na utilização de materiais orgânicos e inorgânicos que podem resultar em aumento das propriedades físicas e mecânicas de compósitos produzidos com estas, sem impactar significativamente nas propriedades reológicas e de cura da resina.

[014] Na busca pelo estado da técnica em literatura patentária, foram encontrados os seguintes documentos elencados a seguir que tratam sobre o tema.

[015] O documento BR102015026082-2A2 revela uma técnica/processo de incorporação de suspensão aquosa de nanocelulose em vernizes acrílicos. As principais diferenças em relação à presente invenção estão, entre outras razões técnicas, no preparo das suspensões, incorporação das nanoestruturas aos solventes, neste caso apenas aquoso, condições de agitação, tipo de material produzido (verniz acrílico) e uso e aplicações do produto final, neste caso, especificamente para revestimento de papel, cartão térmico e LWC.

[016] O documento BR112017019184-9A2 revela um método para a produção de placas de MDF, painéis de fibras e partículas, a partir de fibras celulósicas, onde a nanocelulose fibrilada (NFC) é adicionada em conjunto com celulose microfibrilada (MFC) seja no parafuso de alimentação, seja após ou triturador/refinador, ou depois do secador. As principais diferenças em relação à presente invenção estão, entre

outras razões técnicas, na metodologia utilizada para incorporação da nanocelulose, a qual se dá diretamente durante a formação do material compósito final.

[017] O documento BR 112015019414-1A2 revela uma técnica/processo de desenvolvimento de adesivos de madeira reforçados com nanocristais de celulose (CNC), nas formas líquida e em pó, em que o sistema de resina é um polímero de fenol-formaldeído e/ou polímero de lignina-fenol-formaldeído e diisocianato difenil metileno polimérico (pMDI). As principais diferenças em relação à presente invenção estão, entre outras razões técnicas, no preparo das suspensões e incorporação das nanoestruturas aos solventes, neste caso uso de CNC na forma líquida ou em pó.

[018] O documento BR112017006012-4A2 revela uma técnica/processo de desenvolvimento de misturas por adição que compreendem uma resina adesiva e celulose, em que pelo menos uma porção da celulose é celulose do tipo II. São também reveladas composições que compreendem resinas adesivas, em que as resinas adesivas compreendem um produto de condensação de formaldeído e pelo menos um composto fenólico, e o produto de condensação é formado na presença de celulose, em que pelo menos uma porção da celulose é celulose do tipo II. As principais diferenças em relação à presente invenção estão, entre outras razões técnicas, nas características da celulose utilizada, no preparo das suspensões e incorporação das estruturas de celulose aos solventes antes da síntese da resina, bem como durante a produção da resina.

[019] O documento WO2009/086141A2 revela uma técnica/processo de desenvolvimento de produtos de madeira engenheirada, incluindo materiais compósitos, com adição de aditivos orgânicos e inorgânicos, incluindo nanoestruturas de celulose, para obtenção de melhor performance quando em uso. As principais diferenças em relação à presente invenção estão, entre outras razões técnicas, no método de incorporação das nanoestruturas de celulose aos adesivos, no qual os inventores adicionam as nanoestruturas em resinas já sintetizadas.

[020] O documento BR112017019184-9A2 revela um método para a produção de placas de MDF, painéis de fibras e partículas, a partir de fibras celulósicas, que

compreende as etapas de: obtenção de aparas de madeira; transporte das mesmas para um silo vaporizador, onde elas são aquecidas; transporte das aparas de madeira para um digestor, onde são continuamente aquecidas e conduzidas por meio de um parafuso de alimentação para um triturador/refinador; adicionar uma emulsão parafínica às aparas; transportá-las para o triturador/refinador; injetar resina; levá-las para um secador; transportá-las para um silo de fibra; transportar as fibras para um estágio de formação, pré-prensagem, pré-medição, triagem, resfriamento, lixamento, formatação e embalagem das placas/painéis obtidos, onde a nanocelulose fibrilada (NFC) é adicionada em conjunto com celulose microfibrilada (MFC) seja no parafuso de alimentação, seja após o triturador/refinador, ou depois do secador. As principais diferenças em relação à presente invenção estão, entre outras razões técnicas, na aplicação das nanoestruturas de celulose, a qual se dá no final do processo de produção dos materiais compósitos.

[021] O documento BR112016007573-0 A2 revela um método para produção de materiais de lignocelulose novos e melhorados compreendendo: 30 a 98,99% em peso de uma ou mais lignocelulose; 0,01 a 50% em peso de celulose microfibrilada; 1 a 50% em peso de um aglomerante selecionado a partir do grupo que consiste em resina amino, resina fenol-formaldeído, isocianato orgânico tendo dois ou mais grupos isocianato ou suas misturas, opcionalmente com um agente de cura; 0 a 25% em peso das partículas expandidas de plástico, tendo uma densidade aparente na faixa de 10 a 150 kg/m³; e 0 a 68% em peso de aditivos. As principais diferenças em relação à presente invenção estão, entre outras razões técnicas, na incorporação de celulose microfibrilada diretamente no processo de produção de materiais lignocelulósicos, tais como MDF e OSB, sem considerar a incorporação em derivados de metanol durante a síntese de uma resina termofixa; aplicação da celulose microfibrilada por pulverização em cavacos/fibras de madeira, mistura simples com os cavacos/fibras de madeira e/ou adição durante a produção dos cavacos/fibras em refinador.

[022] O documento BR112015019414-1A2 revela um método/processo para produção de adesivos de madeira reforçados com nanocristais de celulose (CNC),

nas formas líquida e em pó, em que o sistema de resina é um polímero de fenol-formaldeído e/ou polímero de lignina-fenol-formaldeído e diisocianato difenil metileno polimérico (pMDI), e um método de produção desse polímero nas formas líquida e em pó e dos produtos de compósito que podem ser produzidos a partir do mesmo. As principais diferenças em relação à presente invenção estão, entre outras razões técnicas, na incorporação das nanoestruturas durante a síntese sem considerar a incorporação em derivados de metanol durante a produção das nanoestruturas por processo mecânico; e a utilização de nanoestruturas em pó.

[023] O documento BR112017006012-4A2 revela um método para misturas por adição que compreendem uma resina adesiva e celulose, em que pelo menos uma porção da celulose é celulose do tipo II. São também reveladas composições que compreendem resinas adesivas, em que as resinas adesivas compreendem um produto de condensação de formaldeído e pelo menos um composto fenólico, e o produto de condensação é formado na presença de celulose, em que pelo menos uma porção da celulose é celulose do tipo II. São também revelados artigos de manufatura que contêm as misturas por adição e composições, tal como madeira compensada e painel de partículas orientadas. Adicionalmente, são revelados métodos para preparar as composições e os artigos de manufatura. As principais diferenças em relação à presente invenção estão, entre outras razões técnicas, na incorporação das nanoestruturas durante a síntese sem considerar a incorporação em derivados de metanol durante a produção das nanoestruturas por processo mecânico.

[024] Os documentos CA3041960A1 e CN108192544A revelam um processo de obtenção de adesivo de resina de ureia formaldeído com baixa toxicidade modificado com celulose e um método de preparação dele. O formaldeído e a ureia com uma baixa razão molar são adotados como matérias-primas; N, N'-dimetilpiridina é usada como catalisador; utiliza-se policondensação; a nanofibra oxidada é adicionada no processo de síntese para formar uma estrutura alternada de dureza-maciez com a nanofibra como segmentos duros e resina de uréia formaldeído como segmentos moles; assim, a cristalinidade da resina é melhorada e a região cristalina é uniformemente dispersa; o grau de ramificação das moléculas

de resina é melhorado e o peso molecular da resina é aumentado sob a mesma viscosidade; e resistência a tração e resistência ao impacto da resina são melhoradas; a força de ligação é melhorada; e a quantidade de libertação de formaldeído de um produto de ligação é reduzida. O processo é simples; a operação é conveniente; e a transformação de equipamentos convencionais não é necessária. As principais diferenças em relação à presente invenção estão, entre outras razões técnicas, na incorporação das nanoestruturas durante a síntese sem considerar a incorporação em derivados de metanol durante a produção das nanoestruturas por processo mecânico.

[025] O documento US2017275384 revela métodos para misturas compreendendo uma resina adesiva e celulose, em que pelo menos uma porção da celulose é celulose do tipo II. São também divulgadas composições compreendendo resinas adesivas, nas quais as resinas adesivas compreendem um produto de condensação de formaldeído e pelo menos um composto fenólico, e o produto de condensação é formado na presença de celulose, em que pelo menos uma porção da celulose é do tipo II. Os artigos de fabrico contendo os aditivos e composições, tais como compensado e OSB, são também divulgados. Além disso, são descritos métodos de preparação das composições e artigos de manufatura. As principais diferenças em relação à presente invenção estão, entre outras razões técnicas, na incorporação das nanoestruturas durante a síntese de resina fenólica sem considerar a incorporação em derivados de metanol durante a produção das nanoestruturas por processo mecânico; na ausência de especificações quanto ao uso de nanoestruturas de celulose produzidas por processo mecânico e incorporadas durante a síntese de resina ureia e/ou fenólica.

[026] O documento US2016355710A revela um método de produção de um adesivo base de formaldeído compreendendo Celulose Nanocristalina (CNC), um processo para preparar o mesmo e suas utilizações. As principais diferenças em relação à presente invenção estão, entre outras razões técnicas, no uso de nanocristais de celulose, as quais são nanoestruturas obtidas por processo químico de hidrólise enzimática, incorporação dos nanocristais já em resina uréica pronta

sem considerar a incorporação em derivados de metanol durante a produção das nanoestruturas por processo mecânico.

[027] O documento CN105176462 revela um método para a preparação de um adesivo de resina de ureia-formaldeído e, mais particularmente, para um método de preparação de um adesivo de resina de ureia-formaldeído à base de celulose, e pertence ao campo técnico dos adesivos. As principais diferenças em relação à presente invenção estão, entre outras razões técnicas, no uso de celulose em escala micro/macro, sem a definição da preparação ou uso de nanoestruturas de celulose; incorporação das nanoestruturas durante a síntese sem considerar a incorporação em derivados de metanol durante a produção das nanoestruturas por processo mecânico.

[028] O documento CN101818467 revela um método para fabricar um adesivo melhorado de micro-nanomaterial de celulose usando tratamento enzimático e um método mecânico. O método compreende principalmente as seguintes etapas do processo de: selecionar fibras de celulose de papel de madeira como matéria-prima e secar a matéria-prima naturalmente em um estado disperso; colisão e triagem das fibras de celulose de papel de madeira naturalmente secas; adicionar as fibras de pasta de papel de madeira e a solução tampão de ácido fosfórico-ácido cítrico-dissódico cujo pH é de 4,8 em um recipiente de reação para realizar o tratamento enzimático; fabricando fibras após o tratamento com enzima em um micro-nanomaterial de celulose, adotando um nano-homogeneizador de alta voltagem ou um sistema de disrupção celular ultrassônico em um modo de usinagem; adicionar o micro-nanomaterial de celulose a um aldeído fenólico solúvel em água ou a um adesivo de resina de ureia-formaldeído e aplicar a mistura às superfícies de folheados, fibras ou aparas de madeira; e prensagem a quente dos folheados, as fibras e as aparas de madeira em uma placa artificial após a moldagem por montagem ou pavimentação. O método tem as vantagens de: um micro-nanomaterial de celulose biodegradável fabricado pela combinação do tratamento enzimático com o método mecânico que é adicionado a um adesivo, para que a força de adesão de um adesivo de placa artificial seja melhorada, o desempenho do painel I é melhorado e a aplicação é aumentada. As principais diferenças em relação

à presente invenção estão, entre outras razões técnicas, na adição diretamente de micro-nanocelulose produzida com processo enzimático à uma resina uréica para revestimento de superfícies de materiais como fibras e aparas de madeira.

[029] O documento JP2019014838 revela um método para produzir uma resina reforçada com nanofibras de celulose que possa aumentar a quantidade de produção e produzir eficientemente a resina. Um método para produzir uma resina reforçada com nanofibras de celulose inclui: uma etapa de carregar uma polpa em um tambor de um misturador para esmagar a polpa; uma etapa de carregar um líquido químico que sujeita a polpa a tratamento hidrofóbico no tambor; uma etapa de exposição da polpa ao tratamento hidrofóbico no tambor; um passo de extração da polpa hidrofobizada do tambor; uma etapa de carregar a polpa hidrofobizada extraída e uma resina em uma extrusora multiaxial; um passo de amassar a polpa hidrofobizada e a resina com a extrusora multiaxial; e uma etapa de descarga de uma resina reforçada com nanofibras de celulose da extrusora multiaxial. As principais diferenças em relação à presente invenção estão, entre outras razões técnicas, na utilização de uma etapa de hidrofobização da polpa celulósica, adição em uma resina já comercial sem considerar a sua síntese com nanoestruturas de celulose incorporadas em derivados de metanol durante a sua produção por processo mecânico.

[030] O documento CN108017878 revela um método para produzir resina fenólica temperada de celulose nano-cristalina modificada e um método de preparação da mesma. O método compreende as etapas em que a celulose nano-cristalina modificada por superfície é congelada sob a temperatura abaixo de zero a 25° C e seca por 6-28 h, 0,5 a 10% em peso da celulose nano-cristalina é adicionada à fenol resina em massa, a celulose nano-cristalina modificada é uniformemente dispersa no material base de resina fenólica por meio de tratamento ultra-sônico, a potência ultra-sônica é 100-400 W, o tempo total de tratamento é 1-15 min, então, 0,2-2 wt % da mistura é adicionada a um agente de cura e colocada sob a temperatura de 65° C -90° C para ser curada durante 12-24 h, e é obtida a resina fenólica temperada de celulose nano-cristalina modificada. A resina fenólica obtida apresenta bom

desempenho, e o novo método é usado para resolver o problema de que a taxa de utilização de celulose existente é baixa, alcançando alta qualidade e alta eficiência na utilização abrangente de recursos de lignocelulose e diminuindo a dependência de recursos fósseis. As principais diferenças em relação à presente invenção estão, entre outras razões técnicas, na adição de nanocristais de celulose à uma resina fenólica já sintetizada sem considerar a sua síntese com nanoestruturas de celulose incorporadas em derivados de metanol durante a sua produção por processo mecânico.

[031] O documento CN107474474 revela um método para produzir um material compósito de resina fenólica reforçada com celulose e um método de preparação dele. O método de preparação compreende os passos seguintes: prepara-se uma mistura de hidróxido de lítio, ureia e água e toma-se como solvente de celulose, celulose natural é adicionada, o material misturado é agitado, congelado, retirado, dissolvido à temperatura ambiente e depois congelado, e as ações são repetidas 1-4 vezes até que uma solução de celulose transparente seja obtida; a solução de celulose é vertida para um copo e é obtido gel termicamente induzido; o gel é totalmente lavado com água desionizada, e o hidrogel de celulose é obtido; resina fenólica é preparada a partir de fenol, formaldeído e água como matérias-primas e hidróxido de sódio como catalisador alcalino, o pH é regulado para ser neutro após a reação, a purificação é realizada por desidratação a vácuo descompressão e filtração por sucção, a resina fenólica purificada é dispersa solvente misto de etanol e água, e uma solução de resina fenólica é obtida; O hidrogel de celulose é embebido na solução de resina fenólica, retirado, lavado com água deionizada e curado em estufa, obtendo-se o material compósito celulósico / resina fenólica. As principais diferenças em relação à presente invenção estão, entre outras razões técnicas, na adição de um hidrogel de celulose, material totalmente diferente do utilizado na presente invenção, no qual é misturada junto a solução de resina fenólica sem considerar a sua síntese com nanoestruturas de celulose incorporadas em derivados de metanol durante a sua produção por processo mecânico.

[032] O documento JP2015030829 revela um método/processo para produzir um

compósito reforçado com fibra com resistência superior à de uma resina convencional reforçada com fibra, e fornecer uma resina de matriz reforçada para a resina reforçada com fibra para fornecer o compósito reforçado com fibra com resistência superior ao da resina reforçada com fibra. Um material de reforço é produzido pela adição de celulose em uma resina epóxi, e fazendo a celulose em nanofibras, adicionando força de cisalhamento mecânico a ela. O material de reforço composto pela resina epóxi na qual as nanofibras de celulose estão contidas em um estado fibrilado é feito para estar contido em outra resina de matriz, e outras fibras de reforço são feitas para serem contidas nele. As principais diferenças em relação à presente invenção estão, entre outras razões técnicas, na utilização de uma resina epóxi como matriz, adição das nanoestruturas de celulose posterior a sua confecção e à síntese da resina epóxi.

[033] O documento CN102863940A revela um método/processo para produção de um adesivo de madeira de proteína de soja modificada com reforço de nanocelulose e um método de preparação dele. O adesivo compreende, em peso, 25-30 partes de farelo de soja desengordurado, 10-15 partes de soluções misturadas de NaOH / Ca (OH)₂ com uma fração de massa de 20%, 45-50 partes de soluções de nanocelulose com uma fração de massa de 0,5% e 10-15 partes de soluções de polietilenoglicol com uma fração de massa de 10%. As matérias-primas são abundantes, não tóxicas e livres de poluição. O método de preparação é simples e propenso à produção industrial. O método de preparação inclui, em primeiro lugar, adicionar o farelo de soja desengordurado na solução de nanocelulose e misturar com agitação a uma temperatura ambiente durante 30-60 min; e depois adicionando as soluções mistas de NaOH / Ca (OH)₂, ajustando o pH da solução de farinha de soja-nanocelulose para 9-10, e adicionando as soluções de polietilenoglicol mesmo com agitação. As principais diferenças estão, entre outras razões técnicas, na matriz utilizada, adesivo de proteína de soja; não consideração da confecção das nanoestruturas de celulose já em solvente, derivados de metanol, necessário para a síntese das resinas termofixas.

[034] Os documentos JP2009107156A e JP2009107155A revelam um método

para produção de um material compósito MFC / resina disperso uniformemente com outros MFCs (celulose microfibrilada) em uma resina, sem floculação dos MFCs, e um método de fabricação do mesmo. Este material compósito MFC / resina é disperso uniformemente com os MFCs para fazer com que os MFCs relaxem sem serem floculados tenham lacunas de ar, e sejam preenchidos com as resinas nas aberturas de ar. As principais diferenças em relação à presente invenção estão, entre outras razões técnicas, no processo básico de produção dos materiais, bem como suas aplicações posteriores.

[035] Assim, 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 possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

PROBLEMA TECNICO

[036] A utilização de nanofibrilas de celulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada como matéria-prima para o desenvolvimento de novos materiais e produtos tem aumentado significativamente devido às suas respostas positivas quanto ao aumento de propriedades, tais como as de ordem física, mecânica e de superfície. Também é visível que esta utilização tem adquirido cada vez mais espaço na comunidade científica e industrial em função da necessidade de incorporar os preceitos de bioeconomia para o desenvolvimento de novos produtos.

[037] No entanto, o uso de nanofibrilas de celulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada na forma de suspensão aquosa (gel) apresenta uma série de limitações quando necessária a sua incorporação em outros materiais, principalmente devido ao seu alto teor de água, que pode chegar a 99% ou superior. A retirada da água por diferentes métodos, tais como secagem em estufa, spray dryer e liofilização, geralmente resulta em aglomeração das nanoestruturas de celulose e/ou alteração na sua morfologia, deixando de apresentar dimensões em escala nanométrica e, conseqüentemente, prejudicando a sua eficiência quando incorporada a novos materiais e/ou produtos. Por outro lado, se incorporada a outros materiais na sua formulação original, isto é, com alto teor de água, pode resultar em

alteração significativa das propriedades dos materiais já consolidados no mercado.

[038] Os documentos encontrados no estado da técnica baseiam-se em processos de incorporação sem quaisquer similaridades ao requerido na presente invenção, desde a etapa de incorporação das nanoestruturas aos derivados de metanol até a etapa de síntese das resinas termofixas. Os principais processos observados nas bases de dados remetem a métodos de incorporação por meio de mistura simples de suspensões de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada após e/ou durante a síntese da resina termofixa, o que remete a uma excessiva quantidade de água no meio e/ou aglomeração das nanoestruturas em função da retirada da água por processos de secagem, bem como alteração das propriedades físico-químicas das resinas termofixas.

SOLUÇÃO TECNICA

[039] Nesse contexto, a presente invenção desenvolveu um método simples e eficiente para incorporar nanofibrilas de celulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada em derivados de metanol por meio de desfibrilação em meio líquido, estes (derivados de metanol) uma matéria-prima básica e essencial para a síntese de resinas termofixas, tais como ureia-formaldeído, fenol-formaldeído e melamina-ureia-formaldeído, bem como derivados destes com a adição de taninos, lignina e outros materiais. O método de incorporação de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada em derivados de metanol buscou eliminar, principalmente, as limitações na síntese de resinas termofixas causadas pela presença de um teor de água excessivo na suspensão aquosa de nanocelulose ou celulose nanoestruturas ou celulose microfibrilada, bem como alterações nas propriedades químicas, físicas e reológicas das resinas termofixas, o que, conseqüentemente, resulta em melhores propriedades dos produtos desenvolvidos com a presenças destas resinas termofixas. A presente invenção baseia-se na ausência de métodos e/ou estudos que mostrem a eficiência da incorporação de nanocelulose ou nanofibrilas de celulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada em derivados de metanol para posterior síntese de resina termofixa, mantendo similares as propriedades físico-químicas da resina

modificada quando comparada à resina padrão comercial, além de resultar em um produto final de qualidade superior.

[040] Esta invenção tem aplicação nos processos de produção de suspensões de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada em outros meios (solventes), síntese de resinas termofixas, produção de materiais compósitos com resinas termofixas modificadas, entre outros processos de cunho similar.

ASPECTOS VANTAJOSOS

[041] A presente invenção possui potencial significativamente alto em função da mitigação de uma grande limitação no uso de suspensão aquosa de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada para incorporação em produtos químicos e/ou desenvolvimento de novos materiais devido ao alto teor de água, além de manter as características já padronizadas pela indústria e resultar em um produto com características desejáveis nos produtos finais, quanto às suas propriedades físicas e mecânicas.

[042] Além disso, a presente invenção possui diversos possíveis mercados para sua aplicação, como por exemplo: mercado de indústria química que desenvolve produtos à base de derivados de metanol como adesivos para madeira e seus derivados, e demais produtos para inserção/tratamento em materiais; indústria de painéis de madeira para a utilização de resinas termofixas na produção de materiais com melhores propriedades para resultar em um produto final com maior valor agregado; indústria de polpa e papel, especialmente os setores de revestimento/impregnação de papeis com produtos contendo derivados de metanol; indústria de tratamento de madeira e similares que em determinadas situações desenvolvem produtos químicos contendo derivados de metanol.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[043] A descrição que se segue não se limita aos desenhos ou componentes citados, tendo como referência as seguintes ilustrações referenciadas abaixo.

[044] A Figura 1A mostra imagens morfológicas de microscopia de transmissão da suspensão aquosa com 3% de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada, evidenciando a formação de fibras dispersas em escala

nanométrica.

[045] A Figura 1-B mostra imagens morfológicas de microscopia de transmissão da suspensão aldeídica com 3% de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada, evidenciando a formação de fibras dispersas em escala nanométrica mesmo em suspensão aldeídica

[046] A Figura 1-C evidencia por microscopia de transmissão a presença das nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada dispersas na estrutura da resina termofixa produzida.

[047] A Figura 2 apresenta um gráfico com resultados de testes de tração perpendicular a densidade dos compósitos.

[048] As Figuras 3A e 3B apresentam gráficos das viscosidades de resinas fenólicas padrão e sintetizadas com MFC variando, respectivamente, de acordo com a taxa de cisalhamento e o tempo.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[049] A presente invenção descreve um método de obtenção e incorporação de suspensão aldeídica de nanocelulose na resina termofixa, onde primeiramente é realizada a seleção de matéria-prima rica em material celulósico branqueado ou não-branqueado, preferencialmente de eucalipto, pinus ou bagaço de cana-de-açúcar branqueado. Na sequência o material celulósico é submetido a um triturador sem adição de solvente por até 20 minutos. Para executar a desfibrilação, por meio de um dispositivo fibrilador, é adicionada a amostra celulósica triturada e o solvente na proporção massa celulose: volume solvente de 0,01:0,1, cujo solvente é composto por aldeído primário como metanol ou glicol, preferencialmente formalina 30% a 60%, ou concentrado uréia-fomaldeído 50% a 80%. O solvente pode conter em sua composição 0,1% a 20% de álcool primário, preferencialmente metanol, etanol, ou propanol.

[050] O dispositivo fibrilador é composto por um moinho coloidal ajustado a rotação de 500 a 2500 rpm, porém não limitado a este tipo de moinho, e o número de passes da amostra no fibrilador é de 5 a 25 passes.

[051] A suspensão aldeídica de nanocelulose é exposta à sonificação por até por 60

minutos e é então incorporada durante a síntese de resina termofixa nas proporções massa seca de nanocelulose: sólidos de resina de 0,01: 0,1. A incorporação da suspensão aldeídica de nanocelulose pode ser realizada na adição de matérias-primas, durante a formação dos oligômeros ou durante a condensação do polímero.

[052] As resinas termofixas são caracterizadas por serem compostas por um aldeído primário, por exemplo: resinas fenólicas, uréicas, melamínicas, entre outras, e seu produto é utilizado como aglutinante ou impregnação em painéis de madeira ou compósitos, como por exemplo MDF, compensado ou papel.

[053] Em um primeiro objeto, a presente invenção define o método de preparo das suspensões contendo pasta de celulose ou polpa de celulose, e solução de aldeído.

[054] Em uma concretização das suspensões de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada, a proporção de polpa de celulose branqueada e água está em uma faixa de 0,01:1 a 0,1:1 em peso:volume.

[055] Em uma concretização das suspensões de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada, a desfibrilação mecânica da suspensão ocorre em uma faixa de 5 a 25 passes no moinho fibrilador.

[056] Em uma concretização das suspensões de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada, a suspensão após desfibrilação mecânica é exposta a ultrassom em um intervalo de tempo de 5 a 20 minutos para evitar aglomeração do material.

[057] Em uma concretização das suspensões de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada, a proporção de pasta de celulose ou polpa de celulose e solução de aldeído e/ou solução de aldeído nitrogenado está em uma faixa de 0,01:1 a 0,1:1 em peso:volume.

[058] Em uma concretização das suspensões de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada, a concentração da solução de aldeído e da solução de aldeído nitrogenado está em uma faixa de 30 a 60% e temperatura está em uma faixa entre 10°C e 60°C. A proporção de pasta de celulose ou polpa de celulose e solução de aldeído e/ou solução de aldeído nitrogenado (10-30%) está em uma faixa de 0,01:1 a 0,1:1 em peso:volume.

[059] Em uma concretização das suspensões de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada, a desfibrilação mecânica da suspensão aldeídica ocorre em uma faixa de 5 a 25 passes em moinho fibrilador, não limitado a este.

[060] Em uma concretização das suspensões de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada, a suspensão aldeídica após desfibrilação mecânica é exposta a ultrassom em um intervalo de tempo de 5 a 20 minutos para evitar aglomeração do material.

[061] Em um segundo objeto, a presente invenção define um processo de síntese da resina termofixa compreendendo uma reação entre um aldeído primário, como formaldeído, e um composto nitrogenado.

[062] Em uma concretização da síntese, a concentração da solução de aldeído primário está em uma faixa de 30 a 60%.

[063] Em uma concretização da síntese, a concentração da solução de aldeído nitrogenado está em uma faixa de 10 a 30%.

[064] Em uma concretização da síntese, a concentração da suspensão de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada está em uma faixa de 3 a 5%.

[065] Em uma concretização da síntese, a concentração da suspensão aldeídica de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada está em uma faixa de 3 a 5%.

[066] Em uma concretização da síntese, a razão molar inicial (F/U) está em uma faixa de 1,7 a 2,3.

[067] Em uma concretização da síntese, a formação dos oligômeros com a mistura de aldeído primário, composto nitrogenado suspensão aquosa de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada e/ou suspensão aldeídica de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada ocorre em uma faixa de temperatura de 60°C a 95°C sob condições básicas.

[068] Em uma concretização da síntese, a etapa de hidroximetilação da ureia ocorre a partir do ajuste de pH com solução de composto alcalino em uma faixa de concentração de 15% a 20%.

[069] Em uma concretização da síntese, a condensação via ácida da solução formado após hidroximetilação ocorre com o ajuste do pH para uma faixa de 4,0 a 5,5 ao adicionar solução de ácido monocarboxílico ou inorgânico, a citar ácido etanóico, ácido metanoico, ácido propanóico, ácido butanóico, ácido pentanóico, ácido clorídrico, ácido sulfúrico, preferencialmente ácido metanóico.

[070] Em uma concretização da síntese, a condensação via ácida ocorre em uma faixa de temperatura de 75°C a 97°C em um intervalo de tempo de 30 a 120 minutos.

[071] Em uma concretização da síntese, o ajuste do pH para levemente básico do produto da condensação via ácida ocorre com a adição de solução alcalina em uma concentração em uma faixa de 6,0 a 98.

[072] Em uma concretização da síntese, o ajuste da razão molar final (F/U) para uma faixa de 0,8 a 1,4 ocorre com a adição da ureia final.

[073] Em uma concretização da síntese, a porcentagem de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada com relação a base seca dos sólidos da resina termofixa está em um intervalo de 0,1 a 3,5%.

[074] Em um terceiro objeto, a presente invenção define o uso da resina termofixa sintetizada com a incorporação in situ de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada como reforço para materiais e/ou produtos poliméricos e/ou materiais compósitos que tenham compatibilidade física e/ou química.

[075] O processo cria a possibilidade de confecção de um produto e/ou material com potencial de incremento das propriedades mecânicas, maior estabilidade dimensional e menor emissão de formaldeído, para ser empregado no mercado de polímeros e compósitos.

[076] Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da presente invenção.

[077] No que se refere à elaboração da suspensão aquosa de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada e suspensão aldeídica de

nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada, especificamente para a elaboração da suspensão aquosa de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada, prepara-se a pasta de celulose, adicionando-se polpa de celulose seca, não limitada a esta, preferencialmente oriunda de madeira de angiospermas, em solução aquosa 3% (m/v), seguido de trituração em homogeneizador mecânico equipado com hastes. Exemplo seria a utilização de 30 g de celulose em 1 litro de água. A pasta de celulose é então processada em um desfibrilador mecânico, por exemplo do tipo Masuko Sangyo Super Masscollider, com rotação ajustada em 1500 rpm e realização de 5 a 25 passes, preferencialmente 15 passes, para a obtenção de uma suspensão aquosa estável e homogênea. O moinho realiza a desfibrilação por forças de cisalhamento entre uma pedra rotativa e outra fixa a fim de expor a fibra de celulose em celulose microfibrilada em escala nanométrica formando a suspensão desejada. Por fim, a suspensão é exposta a ondas de ultrassom por 10 minutos para evitar que haja a aglomeração do material e conseqüentemente a perda de suas propriedades. A Figura 1A apresenta imagem morfológica de microscopia de transmissão da suspensão aquosa com 3% de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada, evidenciando a formação de fibras dispersas em escala nanométrica.

[078] Por sua vez, para a elaboração da suspensão aldeídica de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada, 60 g de polpa seca, não limitada a esta, preferencialmente oriunda de madeira de angiospermas e em estado seco, foram trituradas em homogeneizador mecânico equipado com hastes, sem adição de solvente. A polpa celulósica triturada é então processada em um desfibrilador mecânico, por exemplo do tipo Masuko Sangyo Super Masscollider, adicionando-se lentamente a polpa triturada e solução de aldeído primário e/ou solução de aldeído com composto nitrogenado (10% a 30%). Um exemplo seria a utilização de 60 g de polpa celulósica seca e 2 litros solução de aldeído primário e/ou solução de aldeído com composto nitrogenado, sendo que o aldeído esteja com concentrações entre 30% a 60% em ambos casos e temperaturas entre 10°C a 60°C.

O moinho é ajustado com rotação em 1500 rpm para realização de 5 a 25 passes, preferencialmente 25 passes, para a obtenção de uma suspensão estável e homogênea. O moinho realiza a desfibrilação por forças de cisalhamento entre uma pedra rotativa e outra fixa a fim de expor a fibra de celulose em celulose microfibrilada em escala nanométrica formando a suspensão desejada. Por fim, a suspensão é exposta a ondas de ultrassom por 10 minutos para evitar que haja a aglomeração do material e conseqüentemente a perda de suas propriedades.

[079] A Figura 1B mostra imagens morfológicas de microscopia de transmissão da suspensão aldeídica com 3% de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada, evidenciando a formação de fibras dispersas em escala nanométrica mesmo em suspensão aldeídica. Dessa maneira, mostra-se a possibilidade de produção de nanoestruturas de celulose em meio não-aquoso, especificamente aldeídico, permitindo a obtenção de um meio para síntese de resinas com a incorporação de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada sem a limitação da presença de água na composição.

[080] Síntese da Resina 1: A resina amínica consiste basicamente na reação entre um aldeído primário, como formaldeído, e um composto nitrogenado como por exemplo ureia, em condições controladas de temperatura, pH, razão molar (F/U). Esta síntese é realizada em três etapas, sendo a primeira etapa a formação dos oligômeros com a adição de solução de aldeído primário (30% a 60%), composto nitrogenado (10% a 30%), aldeído primário (30% a 60%), composto nitrogenado, e suspensão aquosa de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada a 3% de partículas insolúveis, a razão molar inicial (F/U) 2,10. Com aquecimento lento até 95°C sob condições básicas, o ajuste de pH realizado com solução de hidróxido de sódio a 20% para a hidroximetilação da ureia formando mono-, di- e tri-hidroximetilureias, em quantidades menores também são formados produtos da reação entre as pontes metileno-éter. A segunda etapa consiste no ajuste do pH da solução para 5,3 com ácido fórmico para a condensação via ácida das metilolureias a 95°C durante aproximadamente 50 a 60 minutos, a última etapa consiste no ajuste de pH levemente básico com solução de hidróxido de sódio 7,5 e

adição da ureia final afim de consumir o formaldeído em excesso, razão molar final (F/U) 1,20. Ajuste final de pH como solução de hidróxido de sódio a 20%. A porcentagem de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada utilizada com reforço com relação a base seca dos sólidos da resina termofixa para esta formulação está entre 0,3% a 0,7%.

[081] Síntese da Resina 2: A resina amínica é produzida em três etapas, sendo a primeira etapa a formação dos oligômeros com a adição solução de aldeído primário (30% a 60%) e composto nitrogenado (10% a 30 %), composto nitrogenado, suspensão aquosa de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada, suspensão aldeídica (30% a 60%) de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada, ambas com 3% de partículas insolúveis, a razão molar inicial (F/U) 2,10. Com aquecimento lento até 95°C sob condições básicas, o ajuste de pH é realizado com solução de hidróxido de sódio para a hidroximetilação da ureia. A segunda etapa consiste no ajuste do pH da solução para 5,3 com ácido fórmico para a condensação via ácida a 95°C durante aproximadamente 50 a 60 minutos. A última etapa consiste no ajuste de pH levemente básico com solução de hidróxido de sódio 7,5 e adição da ureia final e formação final com razão molar final (F/U) 1,20. Ajuste final de pH como solução de hidróxido de sódio. A porcentagem de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada utilizada com reforço com relação em base seca dos sólidos da resina para esta formulação está entre 0,7 a 1,3%.

[082] Síntese da Resina 3: A resina amínica é produzida em três etapas, sendo a primeira etapa a formação dos oligômeros com a adição suspensão aldeídica de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada, aldeído primário (30% a 60%) e composto nitrogenado (10% a 30%), composto nitrogenado, suspensão aquosa de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada, suspensão aldeídica de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada todas com 3% de partículas insolúveis a razão molar inicial (F/U) 2,10. Com aquecimento lento até 95°C sob condições básicas, o ajuste de pH é realizado com solução de hidróxido de sódio para a hidroximetilação

da ureia. A segunda etapa consiste no ajuste do pH da solução para 5,3 com ácido fórmico para a condensação via ácida a 95°C durante aproximadamente 50 a 60 minutos. A última etapa consiste no ajuste de pH levemente básico com solução de hidróxido de sódio 7,5 e adição da ureia final, com razão molar final (F/U) 1,20. Ajuste final de pH com solução de hidróxido de sódio a 20%. A porcentagem de nanocelulose utilizada com reforço com relação em base seca dos sólidos da resina para esta formulação está entre 2,7% a 3,2%.

[083] Síntese da Resina 4: A resina amínica é produzida em três etapas, sendo a primeira etapa a formação dos oligômeros com a adição solução de aldeído primário (30% a 60%), suspensão aldeídica (30% a 60%) de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada, composto nitrogenado, com 3% de partículas insolúveis, a razão molar inicial (F/U) 1,80 a 2,50. Com aquecimento lento até 95°C sob condições básicas, o ajuste de pH é realizado com solução de hidróxido de sódio para a hidroximetilação da ureia. A segunda etapa consiste no ajuste do pH da solução para 5,3 com ácido fórmico para a condensação via ácida a 95°C durante aproximadamente 50 a 60 minutos. A última etapa consiste no ajuste de pH levemente básico com solução de hidróxido de sódio 7,5 e adição da ureia final e formação final com razão molar final (F/U) 1,20. Ajuste final de pH como solução de hidróxido de sódio. A porcentagem de nanocelulose utilizada com reforço com relação em base seca dos sólidos da resina para esta formulação está entre 0,7% a 1,3%.

[084] Síntese da Resina 5: A resina fenólica é produzida a partir de aldeído primário, suspensão aldeídica primária e álcool benzílico, a razão molar de 1,80 a 2,60 em solução fortemente alcalina (6% a 11%) com aquecimento para condensação, que pode ser em uma etapa ou mais, na faixa de temperatura de 60°C a 100°C, o teor de não voláteis pode variar de 40% a 60%. A porcentagem de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada utilizada com reforço com relação em base seca dos sólidos da resina para esta formulação está entre 0,5% a 5,0%.

[085] As resinas amínicas produzidas a partir da incorporação de uma suspensão

aquosa de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada e suspensão aldeídica de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada apresentam aspecto branco, pH alcalino na faixa de 8,4 a 8,5, gel time à 100°C na faixa de 42 a 69 s e teor de não-voláteis entre 62,6 e 64,5, conforme evidenciado na Tabela 1. A Figura 1C evidencia por microscopia de transmissão a presença das nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada dispersas na estrutura da resina termofixa produzida.

[086] A Tabela 1 apresenta as propriedades físicas e químicas das resinas amínicas incorporadas com nanofibrilas de celulose.

Tabela 1				
	Resina padrão	Resina 1	Resina 2	Resina 3
Aspecto	Branca	Branca	Branca	Branca
pH à 25°C	8,3	8,5	8,5	8,4
Gel Time à 100 °C (s)	45	49	42	69
Teor de não voláteis (%)	62,2	62,6	63,7	64,5

[087] As resinas fenólicas produzidas a partir da incorporação de uma suspensão aquosa de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada e suspensão aldeídica de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada apresentam aspecto avermelhado, pH alcalino na faixa de 12,3 a 12,4, alcalinidade na faixa de 7,2 e teor de voláteis na faixa de 42,8 a 42,9%, conforme evidenciado na Tabela 2, que apresenta as propriedades físicas e químicas das resinas fenólicas incorporadas com nanofibrilas de celulose.

Tabela 2		
	Resina padrão	Resina 1
Aspecto	Avermelhada	Avermelhada
pH à 25°C	12,4	12,3
Alcalinidade	7,2	7,2

[088] As resinas fenólicas produzidas a partir da incorporação de uma suspensão aquosa de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada e suspensão aldeídica de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada apresentam viscosidade à 25°C na faixa de 300-360 mPa.s. As viscosidades de resinas fenólicas padrão e sintetizadas com MFC variando taxa de cisalhamento e tempo são apresentadas nas Figuras 3A e 3B.

[089] As resinas termofixas produzidas a partir da incorporação de uma suspensão

aquosa de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada e suspensão aldeídica de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada possibilitam a confecção e/ou aprimoramento de materiais poliméricos e/ou materiais compósitos. Materiais compósitos contendo fibras de madeira foram produzidos com espessura nominal de 15 mm e densidade nominal de 750 kg/m^3 e com as resinas sintetizadas a partir das formulações 1 e 2, sendo que um dos testes foi padrão, ou seja, não houve adição de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada na resina. As fibras utilizadas para este experimento foram de eucalipto (*Eucalyptus grandis*). Após secas as fibras de madeira (2% a 3% de umidade), foi aplicado o adesivo aglutinante (resina 8% a 16% e emulsão de parafina (0 a 2 %) porcentagem calculada entre o sólido da resina/ parafina e a massa de fibra seca, para depois serem dispostas em homogeneizador e misturadas durante aproximadamente 2 minutos, aplicação da resina é realizada por bicos com ar comprimido durante 3 minutos, simultânea a homogeneização. A massa de fibras misturada com resina foi então transferida manualmente para uma caixa formadora, que foi prensada manualmente com uma placa de alumínio para formação do colchão e posteriormente levado para um sistema hidráulico de aplicação de pressão por 20 segundos. Em seguida o colchão foi disposto na prensa hidráulica laboratorial com temperatura de aproximadamente 180°C e 130 s, com ciclo nominal de pressão entre 10 a 150 N/cm 2s.

[090] A partir de ensaios físicos, e conforme visto na Tabela 3 que apresenta resultados tecnológicos de painéis de fibras de madeira de média densidade, e comparado a uma resina padrão comercial sem a presença de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada, verifica-se que o material compósito produzido com resina incorporada com nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada reduziu substancialmente o grau de inchamento (%) e o grau de absorção (%) após 24h em contato com água, evidenciando maior estabilidade dimensional e menor higroscopicidade.

[091] A emissão de formaldeído em mg/L, apresentada na Tabela 3, determinada pelo método dessecador apresentou redução substancial para o material compósito

produzido com a resina 2, comparada a uma resina padrão comercial sem a presença de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada.

Tabela 3			
	Resina padrão	Resina 1	Resina 2
	Média		
Inchamento 24h (%)	11,2	9,1	7,7
Absorção 24h (%)	46,4	42,4	38,8
Formaldeído – Dessecador 2h (mg/L)	5,9	5,8	4,1
MOE* (N/mm ²)	3082 ± 265	3335 ± 271	3340 ± 326
MOR* (N/mm ²)	32,4 ± 4,1	35,7 ± 5,2	35,9 ± 4,5
*Em que: MOE (módulo de elasticidade) e MOR (módulo de ruptura).			

[092] Quanto as propriedades mecânicas, em tração perpendicular, e conforme visto na Figura 2, os valores de módulo de elasticidade e módulo de ruptura tenderam a aumentar com a utilização das resinas 1 e 2 com a presença de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada, em comparação a resina padrão comercial, mostrando ser possível utilizar a nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada como reforço mecânico se incorporada à resina termofixa durante a sua síntese a partir de suspensões aquosas e/ou aldeídicas.

REIVINDICAÇÕES

1.) Método de obtenção e incorporação de suspensão aldeídica de nanocelulose em resina termofixa composta por um aldeído primário: resinas fenólicas, uréicas ou melamínicas, durante as etapas de formação dos oligômeros ou durante a condensação do polímero, caracterizado por compreender as seguintes etapas:

realizar a seleção de matéria-prima rica em material celulósico branqueado ou não-branqueado, preferencialmente de eucalipto, pinus ou bagaço de cana-de-açúcar branqueado;

submeter o material celulósico a um dispositivo triturador sem adição de solvente por até 20 minutos;

executar a desfibrilação por meio de um dispositivo fibrilador, adicionando a amostra celulósica triturada e um solvente na proporção massa celulose: volume solvente de 0,01:0,1, cujo solvente é composto por um glicol, preferencialmente metilenoglicol 30% a 60% que está em equilíbrio em solução aquosa com aldeído primário (< 0.5%), ou concentrado uréia formaldeído 50% a 80%, que apresenta em sua composição monômeros de mono, di, tri metilenouréia e seus derivados;

submeter a suspensão aldeídica de nanocelulose ao procedimento de sonificação por até por 60 minutos; e

incorporar a suspensão aldeídica nanocelulose durante a síntese de resina termofixa nas proporções massa seca de nanocelulose: sólidos de resina de 0,01:0,1.

2.) Método de obtenção e incorporação de suspensão aldeídica de nanocelulose na resina termofixa, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o solvente aplicado na etapa de desfibrilação compreender em sua composição um estabilizante de 0,1% a 20% de álcool primário, preferencialmente metanol, etanol ou propanol

3.) Método de obtenção e incorporação de suspensão aldeídica de nanocelulose na resina termofixa, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o

dispositivo fibrilador para executar a etapa de desfibrilação ser composto por um moinho coloidal ajustado a rotação de 500 a 2500 rpm

4.) Método de obtenção e incorporação de suspensão aldeídica de nanocelulose na resina termofixa, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o número de passes da amostra no fibrilador ser de 5 a 25 passes.

5.) Resina termofixa amínica ou fenólica sintetizada contendo nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada em sua composição, onde a porcentagem de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada com relação a base seca dos sólidos da resina termofixa está em um intervalo de 0,1 a 3,5%. Em que para resinas amínicas, o teor de sólidos varia entre 60 a 65% e gel time de 40 a 70 segundos; e para resinas fenólicas com viscosidade entre 100 a 800 mPa.s e alcalinidade entre 6 a 14%.

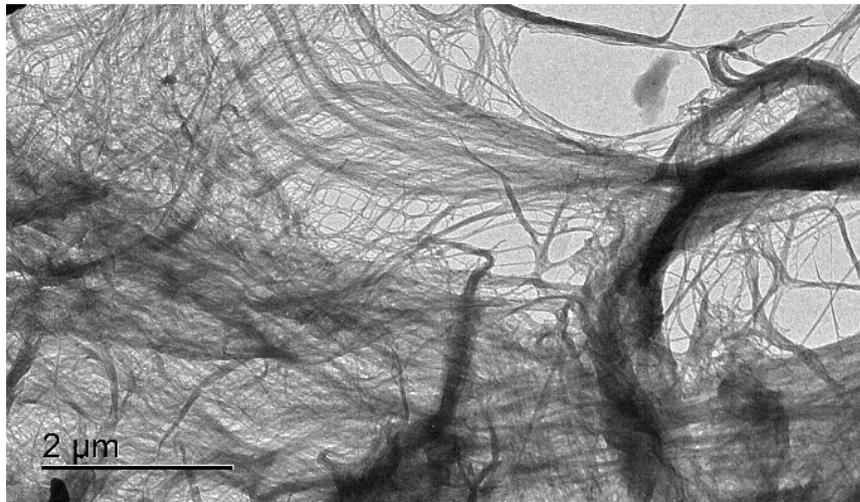


Fig. 1A

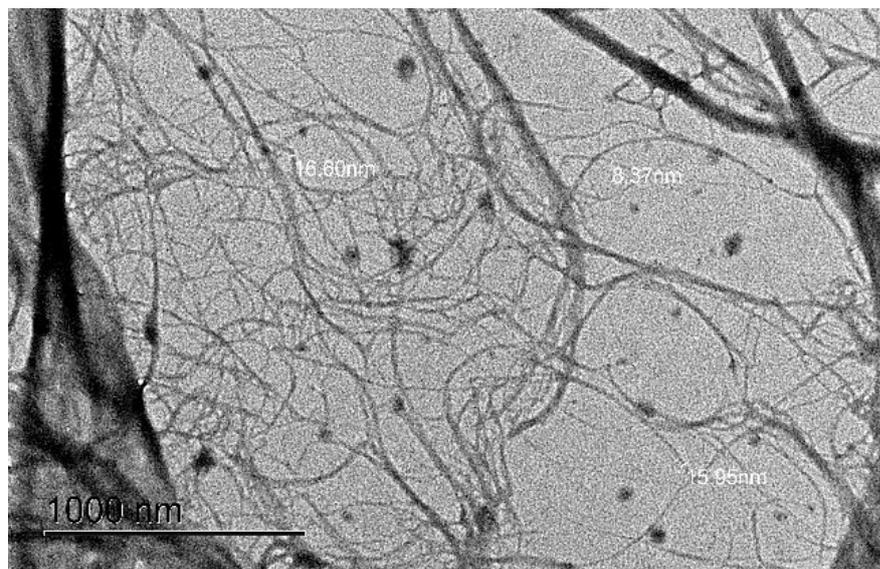


Fig. 1B

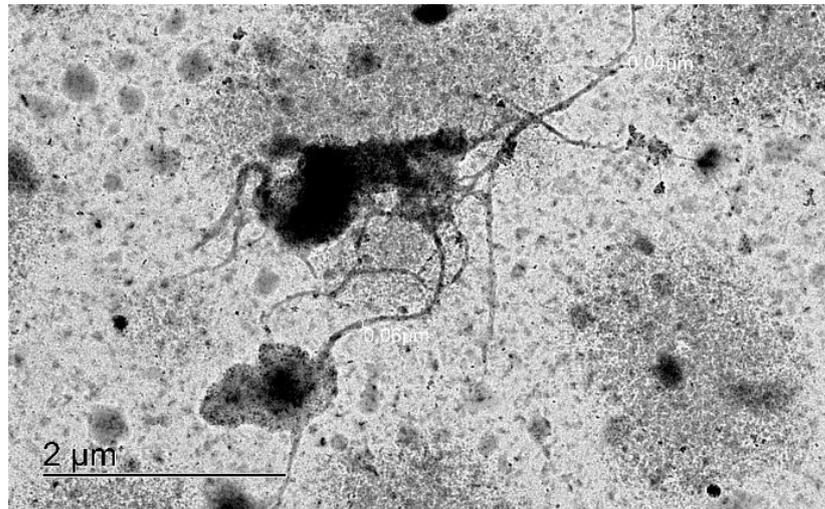


Fig. 1C

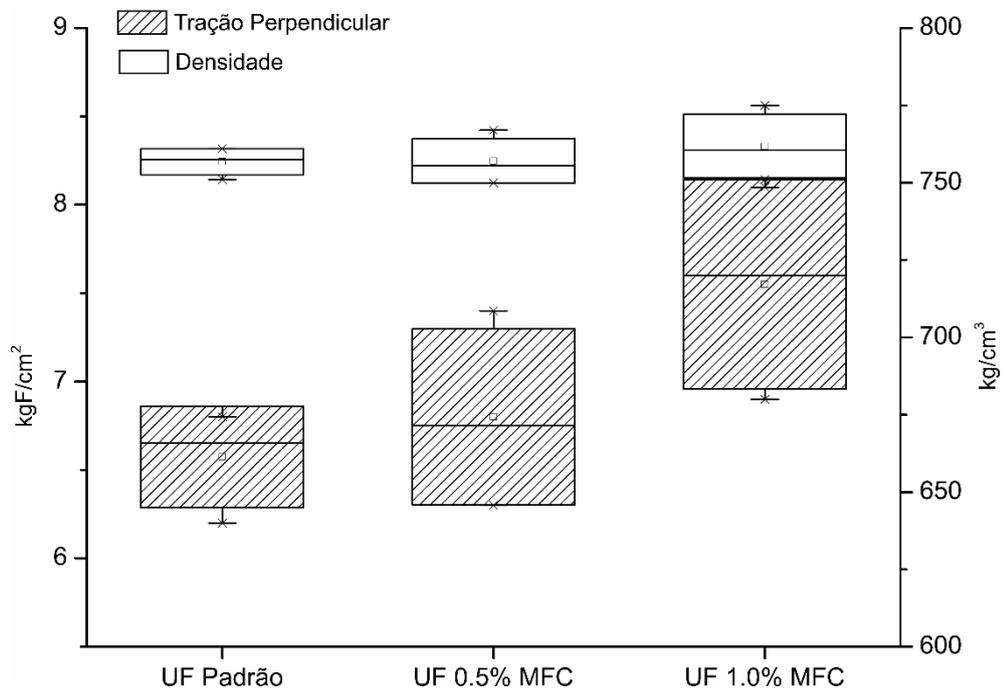
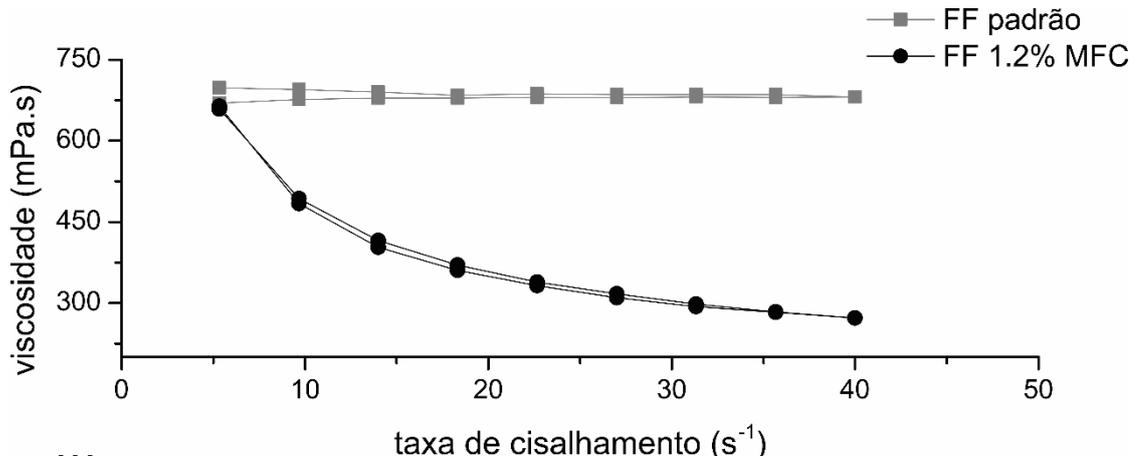
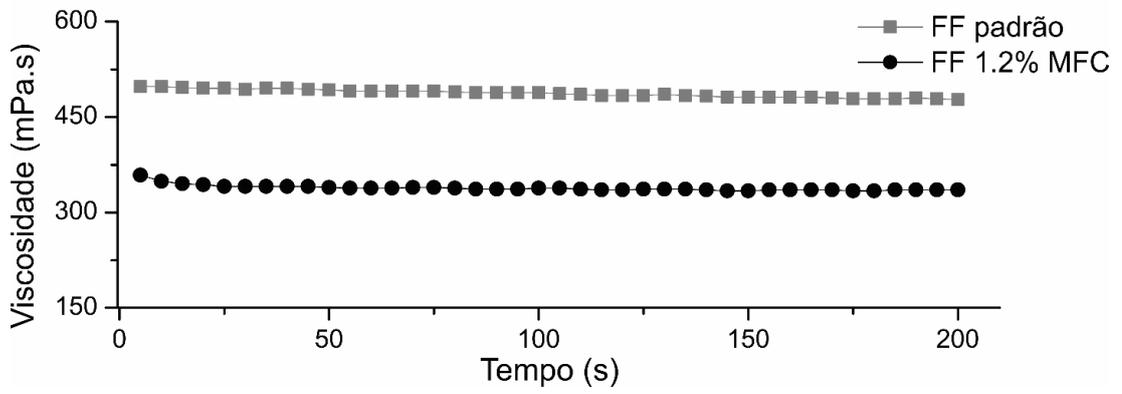


Fig. 2

**Fig. 3A****Fig. 3B**

RESUMO

“MÉTODO DE OBTENÇÃO E INCORPORAÇÃO DE SUSPENSÃO ALDEÍDÍCA DE NANOCELULOSE EM RESINA TERMOFIXA, E RESPECTIVA RESINA TERMOFIXA SINTETIZADA RESULTANTE”

A presente invenção pertence aos campos da engenharia de materiais e síntese química de resinas termofixas, mais especificamente, descreve o processo de incorporação de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada em derivados de metanol, o processo de síntese de resina termofixa contendo nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada processadas e produzidas com derivados de metanol como solvente, e a aplicação do produto como fonte para o desenvolvimento de materiais compósitos com melhores propriedades físicas e mecânicas . A presente invenção possui potencial significativamente alto em função da mitigação de uma grande limitação no uso de suspensão aquosa de nanocelulose ou nanoestruturas de celulose ou celulose microfibrilada para incorporação em produtos químicos e/ou desenvolvimento de novos materiais devido ao alto teor de água, além de manter as características já padronizadas pela indústria.