



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

(11) PI 1008341-3 B1



(22) Data do Depósito: 12/02/2010

(45) Data de Concessão: 30/03/2021

(54) Título: MÉTODO PARA PRODUZIR CELULOSE NANOFIBRILADA MODIFICADA, CELULOSE NANOFIBRILADA MODIFICADA, USO DE CELULOSE NANOFIBRILADA MODIFICADA, PAPEL, E, MÉTODO PARA FABRICAR PAPEL

(51) Int.Cl.: D21H 11/18; D21H 17/24.

(30) Prioridade Unionista: 13/02/2009 FI 20095140.

(73) Titular(es): UPM-KYMMENE OYJ.

(72) Inventor(es): JOUNI PALTAKARI; JANNE LAINE; MONIKA ÖSTERBERG; RAMJEE SUBRAMANIAN; JAN-ERIK TEIRFOLK.

(86) Pedido PCT: PCT FI2010050096 de 12/02/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/092239 de 19/08/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 10/08/2011

(57) Resumo: METODOS PARA PRODUZIR CELULOSE NANOFIBRILADA MODIFICADA, E PARA FABRICAR PAPEL COM PROPRIEDADES MELHORADAS, CELULOSE NANOFIBRILADA MODIFICADA, USOS DE CELULOSE NANOFIBRILADA MODIFICADA, E DE UM MÉTODO, E, PAPEL. A presente invenção fornece um método para produzir celulose nanofibrilada modificada, caracterizado por transformar o material celulósico em uma suspensão de fibras, adsorver um derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo em fibras na referida suspensão de fibras sob condições especiais e submetendo o derivado de suspensão de fibras obtido a uma desintegração mecânica. É fornecida uma celulose nanofibrilada modificada obtível por um método da invenção atual. Além disso, a invenção refere-se ao uso da referida celulose nanofibrilada modificada.

“MÉTODO PARA PRODUZIR CELULOSE NANOFIBRILADA MODIFICADA, CELULOSE NANOFIBRILADA MODIFICADA, USO DE CELULOSE NANOFIBRILADA MODIFICADA, PAPEL, E, MÉTODO PARA FABRICAR PAPEL”

CAMPO DA INVENÇÃO

[0001] A invenção refere-se a um método para a produção de celulose nanofibrilada modificada, caracterizado por etapas de preparação de uma suspensão contendo fibras de material celulósico, a adsorção de um derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo em fibras na referida suspensão sob condições especiais e submetendo-se a suspensão de fibras compreendendo o referido derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo a uma desintegração mecânica. A invenção também se refere a uma celulose nanofibrilada modificada obtível por um método da presente invenção. A invenção apresenta um papel que contém a celulose nanofibrilada modificada e o método e uso do mesmo. Além disso, a invenção refere-se ao uso da referida celulose nanofibrilada modificada em papel, produtos alimentícios, materiais compostos, concreto, produtos de perfuração de petróleo, revestimentos, produtos cosméticos e produtos farmacêuticos. A invenção também apresenta o uso do método atual para a produção de energia de celulose nanofibrilada modificada, eficientemente.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[0002] As fibras de nano-dimensionadas apresentam novas possibilidades para a produção de materiais leves e fortes. Por exemplo, os requisitos ambientais crescentes promovem uma utilização mais extensa de novos bio-materiais com base em fibras naturais, no futuro. Os materiais nano-dimensionados podem fornecer propriedades, as quais não podem ser obtidas com partículas de tamanhos maiores. Quanto menor for a partícula, maior será a área superficial e existem mais possibilidades para as interações desejadas com outros materiais.

[0003] As fibras de celulose (largura de 30 - 40 μm , comprimento de 2 - 3 mm) podem ser desmontadas em estruturas nano-dimensionadas (largura em torno de 5 -30 nm, comprimento de vários μm). A celulose microfibrilada (MFC) tem sido produzida combinando-se tratamentos enzimáticos ou químicos com tratamentos mecânicos. As microfibrilas fornecem, mesmo em proporção menor, uma rigidez e uma resistência aumentadas aos produtos convencionais de papel. A publicação internacional de patente WO2007/091942 apresenta um método para a produção de celulose microfibrilada utilizando-se tratamento enzimático.

[0004] As propriedades das fibras de celulose usadas para a produção de papel podem ser modificadas adicionando-se polímeros na suspensão de fibras. Polímeros aditivos adequados incluem, por exemplo, polímeros com base em amido, como amido cationizado, ou polímeros sintéticos como polímeros poliacrílicos, polímeros de poliaminoamida, poliamina e acrilamino-epicloridrina, derivados de celulose, ou polímeros aniônicos contendo grupos carboxila ou íons de carboxilato na forma de sais alcalino metálicos ou de amônio, por exemplo, carboximetil polissacarídeos, como carboximetil celulose (CMC). As publicações de patentes internacionais WO01/66600 e WO00/47628 apresentam polissacarídeos microfibrilares derivados, tais como celulose, e métodos de produção da mesma.

[0005] O CMC ou carboximetilcelulose de sódio é um polímero aniônico solúvel em água obténível pela introdução de grupos carboximetila ao longo da cadeia de celulose. As propriedades funcionais do CMC dependem do grau de substituição na estrutura da celulose (i.e., quantos grupos hidroxila foram utilizados na reação de substituição), e também do comprimento de cadeia da estrutura básica de celulose. O grau de substituição (DS) do CMC usualmente está na faixa de 0,6 a 0,95 derivados por unidade de monômero.

[0006] O CMC pode ser usado como um aditivo durante a moagem da

polpa de papel (B. T. Hofreiter in "Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology", Chapter 14, Volume III, 3rd edition, New York, 1981; W. F. Reynolds in "Dry strength additives", Atlanta 1980; D. Eklund and T. Lindström in "Paper Chemistry - an introduction", Grankulla, Finland 1991; J. C. Roberts in "Paper Chemistry"; Glasgow and London 1991).

[0007] O CMC tem uma baixa afinidade por fibras celulósicas, porque ambos são carregados anionicamente. O CMC pode ainda ser ligada irreversivelmente a fibras de polpa e ele aumenta a densidade de carga na superfície das fibras de polpa.

[0008] As patentes norte-americanas US 5.061.346 e US 5.316.623 apresentam a adição de CMC à polpa em processos de produção de papel. As publicações WO2004/055268 e WO2004/055267 apresentam suspensões de fibra compreendendo polpa de sulfato microfibrilar tratada por enzima de celulose (eMFC) e carboximetilcelulose (CMC) como matéria-prima para embalagens e para a aplicação na superfície em produção de papelão e papel, respectivamente.

[0009] O CMC é usado como espessante para modificar a reologia. O CMC também tem sido usado como um agente de dispersão. Além disso, o CMC tem sido usado como aglutinante. A patente norte-americana US 5.487.419 apresenta o CMC como agentes de dispersão. A patente norte-americana US 6.224.663 apresenta o uso do CMC como um aditivo em uma composição de celulose. A publicação WO95/02966 apresenta o uso do CMC para modificar a celulose microcristalina, e em alguns casos, MCC microfibrilada misturando-se os dois componentes, e o uso desta mistura em composições alimentícias.

[00010] A sorção de CMC é conhecida na arte. A patente norte-americana US 6.958.108 e a publicação de patente internacional WO99/57370 apresentam um método para a produção de um produto de fibra, onde o CMC solúvel em álcali é adicionado na polpa sob condições alcalinas. A publicação

de patente internacional WO01/021890 apresenta um método para modificar fibras de celulose com um derivado de celulose, como CMC. A publicação WO2009/126106 se refere à ligação de polímeros de CMC anfotéricos a fibras de celulose antes da homogeneização.

[00011] Os seguintes artigos de Laine et al. apresentam modificações de fibras celulósicas com CMC: Nord Pulp Pap Res J, 15:520-526 (2000); Nord Pulp Pap Res J, 17:50-56 (2002); Nord Pulp Pap Res J, 17:57-60 (2002); Nord Pulp Pap Res J, 18:316-325 (2003); Nord Pulp Pap Res J, 18:325-332 (2003).

[00012] Apesar da pesquisa e desenvolvimento continuados na fabricação de celulose microfibrilada, existe ainda uma necessidade constante na indústria para a melhoria dos processos. Um problema é o alto consumo de energia e portanto, existe a necessidade de um método eficiente em energia. Existe também a necessidade de um processo onde as propriedades do papel sejam melhoradas. A presente invenção apresenta um método para superar os problemas associados com a arte anterior.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[00013] A invenção refere-se a um método para a produção de celulose nanofibrilada modificada. O método compreende a preparação de uma suspensão contendo fibras de material celulósico, a absorção de um derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo em fibras na referida suspensão sob condições especiais, e submetendo-se a suspensão de fibras compreendendo o referido derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo a uma desintegração mecânica para a obtenção de celulose nanofibrilada modificada com o referido derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo. A presente invenção também se refere à celulose nanofibrilada modificada obténível pelo método da presente invenção, caracterizada pelo fato do diâmetro da celulose nanofibrilada modificada ser menor do que 1 μm .

[00014] Um avanço significativo da presente invenção é o consumo reduzido de energia de refino, comparado com os métodos da arte anterior. É assim apresentado um método novo e eficiente para a produção de celulose nanofibrilada modificada que é eficiente em energia.

[00015] Aditivos, tais como derivados de celulose ou polissacarídeos ou derivados de polissacarídeo são usualmente adicionados ao material que já foi fibrilado, i.e., pela adição na suspensão depois da desintegração mecânica.

[00016] Na presente invenção, o derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo é adicionado antes e/ou durante a desintegração mecânica. Isto resulta no consumo reduzido de energia e uma fibrilação melhor. Na presente invenção um derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo é usado de uma forma nova enquanto é adsorvido no material celulósico sob condições especiais. O material celulósico é transformado em uma suspensão de fibras e um derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo é adsorvido na referida suspensão de fibras. A suspensão de fibras contendo o derivado de celulose dissolvido ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo é então submetido à desintegração mecânica. O derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo é aniônico ou não iônico.

[00017] A presente invenção se refere ainda a um papel que contém a celulose nanofibrilada modificada preparada de acordo com o método da presente invenção.

[00018] Uma das vantagens da invenção é uma melhoria das propriedades do papel.

[00019] A presente invenção se refere ainda ao uso da referida celulose nanofibrilada em papel, produtos alimentícios, materiais compostos, concreto, produtos de perfuração de petróleo, revestimentos, produtos cosméticos ou produtos farmacêuticos.

[00020] A presente invenção se refere ainda ao uso de um método para

a produção de celulose nanofibrilada, que é eficiente energeticamente, e ao uso de um método para a produção de papel com propriedades melhoradas.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[00021] A figura 1 mostra a adesão Scott (J/m^2), i.e. a resistência interna de uma folha de papel, medida pelo equipamento de teste da adesão Scott como função do tempo de drenagem, medido utilizando-se um analisador de drenagem dinâmico. Nesta figura é evidente que adicionando-se a celulose nanofibrilada (NFC) preparada de acordo com esta invenção (10 min + CS + esfera cheia com NFC modificada por CMC) em polpa refinada somente ligeiramente, é obtida uma resistência interna quase cinco vezes aumentada sem uma perda severa na eficiência de desidratação.

[00022] A polpa de madeira macia (pinheiro) foi refinada durante 10 minutos e a polpa foi lavada até a forma sódica. Um amido catiônico (CS; Raisamyl 50021, $\text{DS} = 0,035$, Ciba Specialty Chemicals) foi utilizado como um aditivo em alguns casos (10 min + CS + esfera cheia com NFC modificado por CMF; 10 min + CS + esfera aberta de NFC não modificado). A NFC foi dispersada com sonicação microtipada de ultrassom antes do uso. Todas as experiências foram feitas em uma solução de água deionizada contendo 1 mM NaHCO_3 e 9 mM NaCl .

[00023] A polpa foi primeiramente misturada com amido catiônico (CS, 25 mg/g de polpa seca) durante 15 minutos, e então a celulose nanofibrilada dispersada (NFC, 30 mg/g de polpa seca) foi adicionada e a suspensão foi misturada por mais 15 minutos. Nos casos em que a CS foi usada (10 min + NFC não modificada; triângulo) foi adicionada somente NFC (30 mg/g) e a suspensão foi misturada durante 15 minutos antes da preparação da folha. As folhas foram preparadas em um equipamento de formação de folha de laboratório (SCAN-C26:76) e secada por retenção. Para comparação, o efeito do refino é mostrado pelos quadrados negros. Nesta série, a polpa foi refinada durante 10, 15, 20 e 30 minutos, respectivamente, conforme

mostrado pelos quadrados negros. A NFC modificada por CMC, neste exemplo, foi preparada pela sorção de CMC Finnfix WRM e 3 passes através do moedor por fricção com a adição da mesma CMC antes do segundo e do terceiro passe. Abreviaturas: CS, amido catiônico; NFC, celulose nanofibrilada; CMC, carboximetilcelulose.

[00024] A figura 2 detalha imagens do microscópio óptico da celulose nanofibrilada modificada por CMC. A CMC (Finnfix WRM, CMC de alto peso molecular) foi adicionada durante a fibrilação no fluidizante. A figura 2a mostra a celulose nanofibrilada modificada depois de 1 + 1 passes através do fluidizante. A figura 2b mostra a celulose nanofibrilada modificada depois de 1 + 2 passes através do fluidizante. A figura 2c mostra a celulose nanofibrilada modificada depois de 1 + 3 passes através do fluidizante. Pode ser observada a redução na quantidade de partículas grandes.

[00025] A figura 3 detalha imagens de microscópio óptico de amostras depois de 1 + 3 passes através do fluidizante. A figura 3a mostra a imagem de celulose nanofibrilada não modificada (NFC). A figura 3b mostra a imagem da NFC modificada de acordo com esta invenção, através da adição de 10 mg/g de polpa seca Finnfix, CMC de alto peso molecular WRM antes de cada passe (um total de 40 mg/g depois de 1 + 3 passes). A figura 3c mostra a imagem da NFC modificada de acordo com esta invenção através da adição de 10 mg/g de polpa seca FinFix, CMC de baixo peso molecular BW antes de cada passe (um total de 40 mg/g depois de 1 + 3 passes).

[00026] A figura 4a detalha um diagrama esquemático de pré-sorção de CMC na fibra antes da desintegração mecânica. A figura 4b detalha um diagrama esquemático da adição de CMC na suspensão de polpa antes e/ou durante a desintegração mecânica. Ao contrário do método mostrado na figura 4^a, a CMC é adsorvida durante o processo inteiro de desintegração.

[00027] A figura 5 mostra a adesão Scott como função dos passes através do Masuko ou fluidizador. As imagens correspondentes do

microscópio são das amostras dos fluidizador depois de 2, 3 e 4 passes através do fluidizador, respectivamente.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[00028] A presente invenção apresenta um método para a produção de celulose nanofibrilada modificada através da adsorção de um derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo sobre fibras em uma suspensão de fibras sob condições especiais, e submetendo-se a suspensão de fibras compreendendo um derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo a uma desintegração mecânica. Combinando-se a adsorção de um derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo sobre fibras sob condições especiais a uma desintegração mecânica, o número de passes requerido através do dispositivo de desintegração para o refino da polpa é reduzido e a energia requerida é reduzida. Condições especiais de acordo com a presente invenção incluem a temperatura, a presença de cátions monovalentes ou polivalentes, o tempo de adsorção e/ou de mistura. Com surpresa, descobriu-se que a quantidade de energia de refino requerida no processo é reduzida. A presente invenção apresenta avanços significativos em comparação com a arte anterior, através da redução do consumo de energia durante a fibrilação. A modificação da celulose nanofibrilada com um derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo antes e/ou durante a desintegração mecânica, com surpresa, aumenta a eficiência de processamento.

[00029] Além disso, a celulose nanofibrilada modificada melhora as propriedades do papel mais do que a celulose nanofibrilada não modificada. Nenhum dos métodos da arte anterior resulta em propriedades semelhantes de resistência para papel quando comparados com celulose nanofibrilada modificada de acordo com a presente invenção. A celulose nanofibrilada modificada com um derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo contém até cinco vezes mais nano-fibras que a nano-celulose não modificada preparada a partir da mesma polpa. A resistência do papel

produzido a partir da celulose nanofibrilada modificada usando as condições especiais da presente invenção já é consideravelmente aumentada depois da passagem inicial através do moedor por fricção, quando comparada com as fibrilas não modificadas. Assim sendo, o tratamento mecânico para a obtenção de celulose nanofibrilada modificada pode ser reduzido a um quinto, conseguindo-se ainda qualidades consideravelmente melhoradas do papel. A celulose nanofibrilada, juntamente com uma modificação por um derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo sob condições especiais produz um efeito sinérgico que pode ser utilizado no papel produzido a partir da referida nano-celulose modificada.

[00030] A não ser que seja especificado de outra forma, os termos que são usados na especificação e nas reivindicações, têm os significados comumente utilizados na indústria de polpa e papel. Especificamente, os seguintes termos têm os significados indicados abaixo.

[00031] O termo "celulose nanofibrilada" ou "NFC" refere-se a uma celulose muito refinada onde a maioria das fibrilas foi totalmente liberada das fibras e existem como segmentos individuais, que têm uma espessura de 5 nm - 1 µm e vários µm de comprimento. Convencionalmente, as fibrilas tendo um diâmetro menor do que 1 µm são chamadas de nano- fibrilas e as fibrilas tendo um diâmetro de mais de 1 µm e um comprimento de vários µm são chamadas de micro- fibrilas.

[00032] O termo "desintegração mecânica" ou "fibrilação" ou "moagem" da invenção refere-se à produção de celulose nanofibrilada a partir de material de fibras maiores. A desintegração mecânica inclui também, por exemplo, o refino, o batimento e a homogeneização. A desintegração mecânica pode ser executada com equipamento adequado, como um refinador, um moedor, um homogenizador, um produtor de colóide, um moedor por fricção, um fluidizador como um micro-fluidizador, um macro-fluidizador ou um homogenizador do tipo fluidizador.

[00033] O termo "material celulósico" refere-se ao material celulósico utilizado de madeira e diferente de madeira. Quase todo o tipo de matérias-primas celulósicas, é adequado como material celulósico para o método e o processo da presente invenção, conforme descrito abaixo.

[00034] O termo "condições especiais" na invenção refere-se a uma temperatura especificada, à presença de cátions monovalentes ou polivalentes, ao tempo de adsorção e/ou de mistura que são definidos de acordo com a presente invenção.

[00035] O termo "polpa química" refere-se a todos os tipos de polpa química com base em madeira, tais como polpas branqueadas, parcialmente branqueadas e não branqueadas por sulfito, polpas de sulfato e de soda, polpas Kraft, juntamente com polpas químicas não branqueadas, parcialmente branqueadas e branqueadas, e misturas das mesmas.

[00036] O termo "papel" usado aqui, inclui não somente papel e a produção do mesmo, mas também outros produtos semelhantes, tais como não tecidos, placas e papelão, e à produção dos mesmos.

[00037] A presente invenção apresenta um método para a produção de celulose nanofibrilada modificada, onde o método compreende as etapas de preparação de uma suspensão contendo fibras de material celulósico, a adsorção de um derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo nas fibras na referida suspensão, sob condições específicas, e submetendo-se a suspensão de fibras compreendendo os referidos derivados de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo a uma desintegração mecânica para a obtenção de celulose nanofibrilada modificada pelo referido derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de celulose.

[00038] De acordo com uma realização da presente invenção, um derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo é adsorvido nas fibras antes da desintegração mecânica (sorção) ou através da adição de um derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de

polissacarídeo durante a desintegração mecânica (adição) sob condições especiais. Ainda em outra realização da invenção, o derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo é dissolvido nas fibras, tanto antes como durante a desintegração mecânica.

[00039] Em uma realização preferida da invenção, qualquer tipo de matéria-prima celulósica é adequado como material celulósico para o método da presente invenção. O material celulósico que é usado na presente invenção inclui uma polpa, como polpa química, polpa mecânica, ou polpa termo-mecânica (TMP) ou polpa quimio-termo-mecânica (CTMB) produzida a partir de madeira, material diferente de madeira ou fibras recicladas. A madeira pode ser de árvore de madeira macia como abeto, pinheiro, árvore de Natal, lariço, pseudotsuga ou "hemlock", ou de uma árvore de madeira dura como bétula, aspen, choupo, carvalho, eucalipto ou acácia, ou de uma mistura de madeiras macias e madeiras rígidas. O material diferente de madeira pode ser proveniente de resíduos agrícolas, gramados ou outras substâncias de plantas, tais como, folhas, cortiça, sementes, cascas, flores, vegetais ou frutas de algodão, milho, trigo, aveia, centeio, cevada, arroz, linho, cânhamo, cânhamo de manila, cânhamo de sisal, juta, "ramie", "kenaf", bagaço, bambu ou junco. O material diferente de madeira também pode ser de algas ou fungos, ou de origem bacteriana.

[00040] Em uma realização preferida da invenção, quase todo tipo de derivado de celulose é adequado como derivado de celulose para a finalidade da presente invenção. Um derivado de celulose pode ser carboximetil celulose, metil celulose, hidroxietil celulose, hidroxipropil celulose, etil hidroxietil celulose, carboximetilcelulose, carboximetil hidroxietil celulose, hidroxipropil hidroxietil celulose, metil hidroxipropil celulose, metil hidroxietil celulose, carboximetil metil celulose, ou variantes modificados hidrofobicamente dos mesmos, ou acetato de celulose, sulfato de celulose, fosfato de celulose, fosfonato de celulose, vinil sulfato de celulose, ou nitro celulose, ou podem ser aplicados outros

derivados conhecidos pela pessoa adestrada na arte. A presente invenção é exemplificada pela utilização de carboximetil celulose (CMC) para a produção de celulose nanofibrilada modificada. De preferência, é utilizada CMC aniônica. Mesmo apesar da CMC representar uma realização preferida, deve-se notar que podem ser utilizados outros derivados de celulose conhecidos pela pessoa adestrada na arte.

[00041] Em uma realização preferida da invenção, um sacarídeo ou derivado de polissacarídeo pode ser escolhido de goma guar, quitina, chitosano, galactano, glucano, goma de xantano, manano ou dextrina, que são apresentados aqui como forma de exemplos. Deve-se notar que podem ser utilizados outros polissacarídeos ou derivados de polissacarídeos conhecidos pela pessoa adestrada na arte.

[00042] A quantidade de derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo adicionada é pelo menos 5 mg/g de suspensão de fibra, de preferência, de 10 a 50 mg/g de suspensão de fibra, mais de preferência, cerca de 15 mg/g, 20 mg/g, 25 mg/g, 30 mg/g, 35 mg/g ou 40 mg/g de suspensão de fibras, o limite superior sendo 1.000 mg/g de suspensão de fibras, de preferência, o limite superior é 100 mg/g de suspensão de fibras.

[00043] Em uma realização onde CMC é usada como derivado de celulose, podem ser utilizados graus diferentes disponíveis comercialmente tendo um grau de substituição e massa molar adequados para se executar a invenção. Tipicamente, CMC de alto peso molecular tem características adequadas para a desintegração mecânica ou fibrilação, e tipicamente a CMC de baixo peso molecular pode penetrar na parede da fibra, o que também aumenta a quantidade de CMC adsorvida.

[00044] Em uma realização preferida da invenção, um derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo é adsorvido nas fibras em uma temperatura pelo menos de 5°C, de preferência, em uma temperatura pelo menos de 20°C, o limite superior sendo 180°C. Em uma

realização mais preferida da invenção, a temperatura é de 75°C a 80°C.

[00045] Em uma realização preferida da invenção, um derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo é adsorvido nas fibras durante pelo menos um minuto, de preferência, durante pelo menos uma hora, de preferência, durante duas horas. De preferência, a adsorção é auxiliada por mistura suficiente.

[00046] Em uma realização preferida da presente invenção, a absorção é feita na presença de cátions monovalentes ou polivalentes tais como sais de alumínio, cálcio e/ou sódio contendo Al^{3+} , Ca^{2+} e/ou Na^+ , respectivamente, de preferência, por exemplo, CaCl_2 . As valências elevadas são vantajosas para a adsorção. Geralmente, uma concentração mais elevada de eletrólito e uma valência maior do cátion aumenta a afinidade do derivado de celulose aniônico, como CMC, com a polpa. No entanto, geralmente existe um ponto ótimo. O intervalo de concentração preferida para sais com cátions divalentes, tais como CaCl_2 é entre 0 e 1M, de preferência, em torno de 0,05 M.

[00047] Em uma realização preferida da invenção, o valor do pH da suspensão de fibras é pelo menos um pH 2, de preferência, cerca de um pH 7,5 a 8, o limite superior sendo um pH 12. É utilizada uma base ou um ácido adequado para o ajuste do pH. O valor do pH e é independente da origem das fibras na massa.

[00048] A sorção nas condições especificadas assegura que um derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo seja ligado irreversivelmente na polpa antes da desintegração. A adição em baixa temperatura durante a desintegração não facilita a sorção mas indica o efeito de um derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo em solução sobre a eficiência da fibrilação.

[00049] A presente invenção compreende uma etapa da desintegração mecânica. Em uma realização preferida da invenção, a desintegração mecânica é executada com um equipamento de refino, um moedor, um

homogenizador, um produtor de colóide como um produtor de colóide de super-massa, um moedor por fricção, um fluidizador, como um micro-fluidizador, um macro-fluidizador ou qualquer homogenizador do tipo fluidizador conhecido pela pessoa adestrada na arte, sem no entanto, ser limitado a estes exemplos. Tipicamente, a suspensão de fibras é passada através de desintegração mecânica pelo menos uma vez, de preferência, 1, 2, 3, 4 ou 5 vezes.

[00050] Isto permite a redução do tratamento mecânico até em um quinto, ao mesmo tempo tendo uma melhoria considerável, por exemplo, na qualidade de papel obtida. Nos exemplos é demonstrado que o consumo de energia durante a moagem por fricção da polpa modificada com um derivado de celulose, como CMC, é menor em comparação com a moagem por fricção da mesma polpa sem um derivado de celulose, como a CMC adsorvida. O consumo de energia da produção da nanocelulose modificada da presente invenção é menor, em comparação com a polpa não modificada. A energia requerida para obter-se aproximadamente a mesma quantidade de material nanofibrilado é reduzida à metade.

[00051] Em uma realização preferida da invenção, a suspensão de fibra contendo o derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo é redispersada em água até uma concentração pelo menos de 0,1%, de preferência, pelo menos 1%, mais de preferência, pelo menos 2%, 3%, 4% ou 5%, até 10%, antes da desintegração mecânica. Em uma realização preferida utilizando-se o moedor por fricção para a desintegração mecânica, a suspensão de fibra contendo o derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo é redispersada em água até 3% de consistência. De preferência, são executados 1 -5 passes.

[00052] A presente invenção também se refere à celulose nanofibrilada preparada de acordo com o método de qualquer das reivindicações.

[00053] Na estrutura nano-dimensionada a área superficial da celulose

é maximizada e a estrutura tem mais grupos quimicamente funcionais do que a celulose em geral. Isto significa que as fibras de nano-celulose são mais fortemente ligadas nas substâncias ao seu redor. Isto produz o papel produzido a partir da nano-celulose, com boas propriedades de resistência. Utilizando-se a nano-celulose modificada de acordo com a presente invenção, são obtidas propriedades ainda maiores de resistência do que com a nano-celulose não modificada.

[00054] A invenção refere-se ao uso em papel de celulose nanofibrilada modificada de acordo com a presente invenção. A presente invenção também se refere a um papel contendo a celulose nanofibrilada modificada da presente invenção. Em uma realização preferida, a quantidade de celulose nanofibrilada modificada é pelo menos de 0,2%, de preferência, pelo menos 1%, 2%, 3%, 4% ou 5%, até 20% em peso do papel. Outros ingredientes no papel são aqueles conhecidos pela pessoa adestrada na arte. O papel é preparado utilizando-se os métodos standard usados no campo e conhecidos pela pessoa adestrada na arte. As propriedades de papel técnico de ambas as folhas de fibrilas da presente invenção e as folhas de papel contendo celulose nanofibrilada modificada da presente invenção, são testadas utilizando-se métodos standard conhecidos pela pessoa adestrada na arte.

[00055] O derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo adsorvido da presente invenção é utilizado de uma forma nova. A combinação da adsorção do derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo com a desintegração mecânica produz vantagens novas e surpreendentes. Verifica-se no processo atual que serão obtidas economias de energia. Outra vantagem da modificação é que as novas propriedades das fibrilas modificadas podem ser usadas, por exemplo, para melhorar as propriedades do papel. A resistência do papel produzido a partir da celulose nanofibrilada modificada da presente invenção já é consideravelmente aumentada após a passagem inicial através do refinador,

quando comparada com as fibrilas não modificadas. Assim sendo, o tratamento mecânico pode ser reduzido até um quinto, ao mesmo tempo obtendo-se uma melhoria considerável, por exemplo, na qualidade do papel.

[00056] A eficiência da desintegração mecânica ou fibrilação é determinada pela medição gravimétrica da quantidade de partículas com tamanho nano após cada passagem através do dispositivo de homogeneização.

[00057] As áreas de aplicação da celulose nanofibrilada modificada da presente invenção incluem, mas não são limitadas a papel, produtos alimentícios, materiais compostos, concreto, produtos de perfuração de petróleo, revestimentos, produtos cosméticos e produtos farmacêuticos. Outras áreas possíveis de aplicação da nano-celulose modificada da presente invenção incluem, por exemplo, o uso como um espessante, o uso em compostos para veículos, materiais consumíveis e em mobílias, em materiais novos para produtos eletrônicos e o uso em materiais moldáveis de pouco peso e alta resistência.

[00058] O exemplo seguinte é apresentado para ilustrar ainda mais a invenção e não se destina a limitar o escopo da mesma. Com base na descrição acima, uma pessoa adestrada na arte será capaz de modificar a invenção de várias formas.

Exemplos

Exemplo 1

Materiais

Polpa

[00059] Foram utilizadas polpas de pétula kraft nunca secada, branqueada, fornecida pela UPM-Kymmene Oyj.

CMC

[00060] Foram utilizados graus diferentes de CMC: O Finnfix WRM de alto peso molecular ou o Finnfix BW de baixo peso molecular (DS 0,52 - 0,51) (CP Kelco, Aänekoski, Finland).

[00061] A adsorção de CMC foi executada com duas estratégias: tratando-se a polpa antes da fibrilação com CMC em condições específicas (sorção) ou adicionando-se a CMC durante a fibrilação (adição). A terceira estratégia foi a adsorção de CMC, tanto antes da fibrilação como durante a fibrilação.

Sorção de CMC

[00062] A polpa (madeira dura que não foi nunca secada) primeiramente foi lavada com água deionizada antes da sorção. Uma suspensão com consistência de polpa de 30 g/l contendo CaCl_2 0,05 M e NaHCO_3 0,01 M foi preparada e aquecida até 75 - 80°C. Foram adicionadas 20 mg de carboximetilcelulose (CMC) por grama de polpa (o.d.). O pH foi ajustado até um pH de 7,5 - 8 com NaOH 1M. A suspensão foi misturada durante 2h a 75 - 80°C. Depois da sorção a polpa foi lavada com água deionizada, o excesso de água foi removido por filtração e as tortas úmidas de polpa foram estocadas em um depósito resfriado até a fibrilação. Foram preparadas bateladas correspondendo a cerca de 20 - 25 l de polpa sorvida de CMC a 3% para as corridas no fluidizador. A sorção é apresentada na figura 4a.

Adição de CMC

[00063] A CMC foi dissolvida cuidadosamente um dia antes da fibrilação até uma consistência de 2%. Depois da dispersão da polpa, a adição foi feita antes de cada passe através da adição da solução de CMC calculada como 10 mg por grama seca de fibra para um passe. Foram feitas uma a quatro adições, correspondendo a um total de adições de 3 - 40 mg/g. Entre as adições a suspensão foi misturada durante quinze minutos sem aquecimento. Neste caso a adsorção do derivado de celulose foi continuada durante a fibrilação.

Fibrilação

[00064] A fibrilação foi feita com um moedor por fricção (Masuko, Supermass colloidier, Masuko Sangyo, Japan) ou um fluidizador em escala de laboratório (Microfluidics M110Y, Microfluidics Corp., USA).

Moagem por fricção

[00065] Na moagem por fricção a polpa sorvida de CMC foi redispersada em água até uma consistência de 3% utilizando-se o moedor com intervalo vão de 200 µm. Posteriormente foram executados 1 a 5 passes através do moedor por fricção com um vão de aproximadamente 100 - 160 µm e potência de cerca de 3 kw, e as amostras foram retiradas depois de cada passe. Nos casos onde a CMC também foi adicionada durante a fibrilação, a suspensão foi aquecida a 60 - 80°C durante trinta minutos e misturada durante dez minutos depois da adição de CMC, antes da passagem através do equipamento de formação de colóide.

[00066] Foram executadas as seguintes experiências com o moedor por fricção:

1. Referência, polpa não modificada passada cinco vezes através do moedor por fricção;

2. CMC de alto peso molecular (WRM) sorvido na polpa, a polpa sendo lavada antes do refino e foram feitos cinco passes através do moedor por fricção;

3. CMC de alto peso molecular (WRM) sorvido na polpa, a polpa sendo lavada antes do refino. Foram adicionadas na suspensão (adsorção) 20 mg/g de CMC (WRM) antes de cada passe através do moedor por fricção. A polpa foi passada através do refinador uma a três vezes;

4. CMC de baixo peso molecular (BW) sorvido na polpa e a polpa sendo lavada antes do refino, sendo feitos um a cinco passes através do moedor por fricção.

[00067] A concentração de nano-fibrilas em cada uma das experiências listadas acima é apresentada na parte superior da Tabela 2, "Masuko Supermass Colloider".

Fluidizador

[00068] Nas experiências executadas com o fluidizador, a polpa bem

batida (polpa de madeira rígida) foi diluída até uma consistência de 2% e dispersada previamente com um misturador Polytron antes da primeira corrida através do fluidizador. A amostra foi passada primeiramente através do par mais largo da câmara com diâmetros de 400 e 200 μm a 950 bar (95000 kPa) e então 1 a 3 vezes através do par menor da câmara com diâmetro de 200 e 100 μm a 1350 bar (135000 kPa)

Foram executadas as seguintes experiências com o fluidizador:

1. Referência: polpa não modificada - somente fibrilação;
2. Pré-sorção de CMC (peso molecular elevado, WRM ou baixo peso molecular, BW) antes da fibrilação;
3. Pré-sorção de CMC (peso molecular elevado, WRM, ou baixo peso molecular, BW) antes da fibrilação + adição (adsorção) de CMC durante a fibrilação;
4. Somente adição (adsorção) de CMC durante a fibrilação (WRM ou BW).

[00069] As concentrações de nano-fibrilas em cada uma das experiências listadas acima são apresentadas na parte inferior da Tabela 2, "Microfluidics fluidizer".

Quantidade de material com tamanho nano

[00070] A proporção de material com tamanho nano na celulose nanofibrilada (NFC) foi estimada por centrifugação. Quanto mais fibrilas não decantadas existiam no sobrenadante depois da centrifugação, mais eficiente era a fibrilação. O teor de sólidos foi determinado gravimetricamente depois da secagem das amostras, antes e após a secagem das mesmas em forno (105°C). Com base no valor, as amostras foram diluídas até consistência constante (ca. 1,7 g/ml) e dispersadas com o microtipo de ultra-som (Branson Digital Sonifier D-450) durante dez minutos, ajuste de amplitude 25%. Depois da sonicação, as amostras foram centrifugadas (Beckman Coulter L-90K) durante 45 minutos a 10.000 G. 5 ml foram cuidadosamente retirados do

sobrenadante claro com uma pipeta. Foram combinadas duas medições em paralelo (10 ml) para a análise gravimétrica e os resultados são apresentados como um valor médio para duas medições.

Imagem microscópica ótica

[00071] O material fibroso foi manchado com vermelho Congo a 1% (Merck L 431640) para melhorar o contraste no microscópio luminoso. O líquido com cor foi centrifugado (1300 rpm, dois minutos) antes de ser utilizado para remover o material insolúvel. Para o exame microscópico, uma amostra de fibra (150 µl) foi misturada com a solução de vermelho Congo em uma proporção de 1:1 em um tubo eppendorf e cerca de 100 µl de suspensão de fibra manchada foram espalhados com 50 µl de água destilada na lâmina do microscópio coberta com uma lâmina de cobertura. As amostras foram examinadas utilizando-se ajustes de campo iluminados em um microscópio Olympus BX61 equipado com uma câmera ColorView 12 (Olympus). As imagens foram obtidas com ampliações de 40x e 100x utilizando-se o programa de processamento de imagens Analysis Pro 3.1 (Soft Imaging System GmbH).

Preparação das chapas de fibrilas

[00072] Para demonstrar a eficiência da presente invenção foram preparadas chapas contendo 85% de NFC e 15% de polpa de madeira macia não refinada de acordo com o método standard, usando um equipamento de formação de chapa normal de laboratório (SCAN-C26:76).

Preparação de chapas de papel com fibrilas como aditivos

[00073] A polpa de madeira macia foi refinada durante dez minutos, e foi lavada até a forma sódica. Um amido catiônico (Raisamyl 50021, DS = 0,035, Ciba Specialty Chemicals), foi usado como um aditivo. Todos os dias foi preparada uma solução nova de estoque de amido de 2 g/l. A NFC foi dispersada com sonicação pelo microtipo de ultra-som antes do uso. Todas as experiências foram feitas em uma solução de água deionizada contendo

NaHCO_3 1 mM e NaCl 9 mM.

[00074] A polpa foi primeiramente misturada com o amido catiônico (CS) durante quinze minutos e então foi adicionada a celulose nanofibrilada dispersada (NFC) e a suspensão foi misturada por mais quinze minutos. As chapas foram preparadas no equipamento de formação de chapa de laboratório (SCAN-C26:76) e secadas por retenção.

[00075] As propriedades técnicas do papel de ambas as chapas de fibrilas e as chapas de papel contendo NFC modificada foram testadas utilizando-se métodos standard.

Resultados

Consumo de energia durante a produção

[00076] O consumo de energia durante a moagem por fricção da polpa sorvida por CMC é ilustrada na Tabela 1. Além disso, são apresentados o teor médio de sólidos depois da fibrilação e a quantidade estimada de material com tamanho nano.

Tabela 1. Consumo de energia para a fibrilação de polpa depois da sorção de CMC usando o moedor por fricção

Amostra	Passes	Energia total acumulada de refino (MW*h/t)	Teor médio de sólidos [%]	Nano-material (fase superior) [g/l]
Referência	1	1,84		muito baixo para ser determinado
Referência	3	6,63		muito baixo para ser determinado
Referência	5	12,75		0,099
Sorção WRM	1	1,59	2,74	0,164
Sorção WRM	2	3,16	2,44	0,110
Sorção WRM	3	5,30	2,04	0,117
Sorção WRM	4	7,95		não determinado
Sorção WRM	5	11,06	1,75	0,110

Efeito da modificação de CMC na quantidade de material com tamanho nano

Tabela 2. Concentração de nano-fibrilas na fase superior depois da centrifugação

ID da amostra	Concentração de nano-material (g/l)
Produtor de colóide Masuko Supermass	
madeira rígida não modificada, 5 passes	0,099
Sorção de CMC (WRM) somente antes da fibrilação, 1 passe	0,16
Sorção de CMC (WRM) somente antes da fibrilação, 3 passes	0,12
Sorção de CMC (WRM) somente antes da fibrilação, 5 passes	0,11
Sorção de CMC (WRM) + adição durante a fibrilação, 2 passes	0,18
Sorção de CMC (WRM) + adição durante a fibrilação, 3 passes	0,17
Sorção de CMC (BW) somente antes da fibrilação, 1 passe	0,015
Sorção de CMC (BW) somente antes da fibrilação, 3 passes	Não determinado
Sorção de CMC (BW) somente antes da fibrilação, 5 passes	0,035
Fluidizador Microfluidics	
Madeira rígida não modificada, 1 + 1 passe	0,339
Madeira rígida não modificada, 1 + 2 passes	0,348
Madeira rígida não modificada, 1 + 3 passes	0,452
Sorção de CMC (BW) somente antes da fibrilação, 1 + 1 passe	0,154
Sorção de CMC (BW) somente antes da fibrilação, 1 + 2 passes	0,169
Sorção de CMC (BW) somente antes da fibrilação, 1 + 3 passes	0,218
Adição de CMC (BW) durante a fibrilação, 1 + 1 passe	0,322
Adição de CMC (BW) durante a fibrilação, 1 + 2 passes	0,343
Adição de CMC (BW) durante a fibrilação, 1 + 3 passes	0,415
Sorção + adição de CMC (BW) durante a fibrilação, 1 + 1 passe	0,218
Sorção + adição de CMC (BW) durante a fibrilação, 1 + 2 passes	0,290
Sorção + adição de CMC (BW) durante a fibrilação, 1 + 3 passes	0,196
Sorção de CMC (WRM) somente antes da fibrilação, 1 + 1 passe	0,129
Sorção de CMC (WRM) somente antes da fibrilação, 1 + 2 passes	0,124
Sorção de CMC (WRM) somente antes da fibrilação, 1 + 3 passes	0,123
Adição de CMC (WRM) somente antes da fibrilação, 1 + 1 passe	0,418
Adição de CMC (WRM) somente antes da fibrilação, 1 + 2 passes	0,407
Adição de CMC (WRM) somente antes da fibrilação, 1 + 3 passes	0,492
Sorção + adição de CMC (WRM) durante a fibrilação, 1 + 1 passe	0,112
Sorção + adição de CMC (WRM) durante a fibrilação, 1 + 2 passes	0,184
Sorção + adição de CMC (WRM) durante a fibrilação, 1 + 3 passes	0,179

Abreviaturas: CMC, carboximetilcelulose;

BW, CMC de baixo peso molecular (Finnfix BW, CP Kelco, Aänekoski, Finland, DS 0,51);

WRM, CMC de alto peso molecular (Finnfix WRM, CP Kelco, Aänekoski, Finland).

[00077] A sorção de CMC aumenta a eficiência da fibrilação (Tabela 2). Os testes utilizando a moagem por fricção indicam que a sorção antes da fibrilação em combinação com a adição durante a fibrilação produz a concentração mais elevada de fibrilas na fase superior, depois da centrifugação. Nestes casos a quantidade total de CMC usada é também mais elevada, porque foram adicionados 20 mg/g três vezes, i.e., um total de 60 mg.

[00078] No entanto, quando o fluidizador foi usado, uma forma efetiva era adicionar-se CMC somente durante a desintegração.

[00079] Foi portanto observado que a fase superior da amostra de celulose nanofibrilada modificada por CMC continha cinco vezes mais nanofibrilas do que a celulose nanofibrilada não modificada preparada a partir da mesma massa.

Efeito da modificação de CMC na resistência das chapas de teste

[00080] Abaixo é ilustrado o potencial da celulose nanofibrilada modificada (NFC) como um aditivo de aumento de resistência. Na Tabela 3 são comparadas as propriedades do papel das chapas de teste contendo 85% de NFC e 15% de fibras longas. Foi observada um claro aumento na resistência do papel utilizando-se a NFC modificada comparada com a NFC não modificada (madeira dura de referência). É importante mencionar-se que a densidade do papel produzido utilizando-se a NFC modificada não aumentou, apesar da tensão de tração ser claramente mais elevada do que para a NFC não modificada. Foram obtidos resultados satisfatórios imediatamente após um passe através do moedor de fricção (produtor de colóide Masuko).

Tabela 3. Características da chapa de papel NFC.

	Ponto de teste	Gramagem g/m ²	Densidade aparente kg/m ³	Resistencia a tração kNm/kg	Índice de tração Jm/kg	Rigidez de dobramento mNm
Tratado com CMC	Sorção WRM 1p	66,1	991	93,17	4,51	0,104
	Sorção WRM 3p	66,2	999	84,40	3,29	0,112
	Sorção WRM 5p	66,5	987	84,89	2,99	0,126
	Sorção BW 1p	66,2	991	86,11	3,69	0,115
	Sorção BW 2p	66,1	1000	88,04	3,20	0,107
	Sorção BW 3p	67	1030	84,89	2,70	0,125
Ref.	Sorção BW 5p	67,4	1010	64,84	3,75	0,089

Abreviaturas:

WRM sorpt., amostra de nanofibrilada modificada com CMC de alto peso molecular (WRM);

BW sorpt., amostra de nano-fibrilas modificado com CMC de baixo peso molecular (BW);

1p, 2p 3p e 5p, quantidade de passes através do refinador (ciclos de refino);

Ref., madeira dura 5p, a suspensão de fibras não modificadas correspondente de madeira dura passada cinco vezes através do moedor por fricção.

[00081] Descobriu-se que a resistência da chapa produzida a partir da NFC modificada era consideravelmente aumentada imediatamente após o passe inicial através do refinador, quando comparada com as fibrilas não modificadas. Assim sendo, o tratamento mecânico pode ser reduzido para um quinto, obtendo-se ainda qualidades consideravelmente melhoradas do papel (Tabela 3).

[00082] O efeito da NFC sobre as propriedades da chapa foi estudado utilizando-se a NFC como um aditivo. Os resultados são mostrados na Tabela

4 e na Figura 1. Nestas experiências, o amido catiônico (CS, 25 mg/g) foi adicionado na polpa de madeira macia fracionada e adsorvida durante quinze minutos, logo após sendo adicionada a NFC não modificada ou modificada (30 mg/g), sendo adsorvida durante quinze minutos, e foram preparadas as chapas. A adesão Bond é uma medida da resistência interna da chapa, medida no equipamento de teste de adesão Scott, expresso em J/m². Na Tabela 4 são mostradas as propriedades obtidas utilizando-se a NFC preparada de acordo com o método atual utilizando-se o equipamento de produção de colóide Masuko Mass.

[00083] Tabela 4. Propriedades do papel “Paper Technical” de chapas preparadas de polpa, amido catiônico (CS) e celulose nanofibrilada (NFC) em um pH de resistência iônica constante, e depois da remoção dos finos. A NFC foi modificada utilizando-se o moedor por fricção (Masuko super colloidier). A amostra de referência continha somente polpa ou polpa e amido catiônico.

Amostra		NFC	CS+NFC	NFC	CS+NFC
	Passes	índice de tensão (Nm/g)	índice de tensão (Nm/g)	Adesão Scott (J/m ²)	Adesão Scott (J/m ²)
Referência	5	64,6	83,37	194	320
Sorção de CMC (WRM)	1	70,15	90,2	180	405
Sorção de CMC (WRM)	3	68,97	84,16	193	531
Sorção de CMC (WRM)	5	68,26	89,49	204	400
Sorção + adição de CMC (WRM)	1	67,77	85,08	211	446
Sorção + adição de CMC (WRM)	3	66,42	86,76	190	559

Abreviaturas:

CS, amido catiônico; NFC, celulose nanofibrilada; CMC, carboximetilcelulose; WRM, CMC de alto peso molecular; BW, CMC de baixo peso molecular.

A eficiência da fibrilação

[00084] A eficiência da fibrilação feita de acordo com esta invenção é ilustrada pelas imagens de microscópio óptico nas figuras 2 e 3. As barras da escala nas figuras são 500 µm. A redução na quantidade de fibras espessas negras mostra a eficiência da fibrilação. Os materiais com tamanho nano mais finos obviamente não são visíveis no microscópio óptico.

[00085] Foi adicionada CMC (Finnfix WRM, CMC de alto peso molecular) durante a fibrilação no fluidizador. Na figura 2 são comparadas as amostras após um número de passes diferentes, 1 + 1, 1 + 2 e 1 + 3 passes, respectivamente, através do fluidizador (figuras 2a, 2b e 2c). Pode ser observada a redução na quantidade de partículas grandes.

[00086] Na Figura 3, amostras modificadas por CMC (figura 3b e 3c) são comparadas com uma amostra da celulose nanofibrilada não modificada (figura 3a) depois de 1 + 3 passes através do fluidizador. A NFC foi modificada de acordo com esta invenção através da adição de 10 mg/g de polpa seca Finnfix, CMC de alto peso molecular, WRM, antes de cada passe (um total de 40 mg/g depois de 1 + 3 passes) (figura 3b). A imagem da NFC modificada de acordo com esta invenção através da adição de 10 mg/g de polpa seca Finnfix, CMC de baixo peso molecular, BW, antes de cada passe, (um total de 40 mg/g depois de 1 + 3 passes), é mostrada na figura 3c. Existem claramente muito menos partículas grandes deixadas nas amostras modificadas de acordo com esta invenção do que em uma amostra não modificada.

Exemplo 2

Materiais

Polpas

[00087] A polpa kraft de madeira macia branqueada feita de pinheiro Scots (*Pinus sylvestris*) foi comprada no moinho de polpa Kaukas da UPM-Kymmene Oyj, em chapas secas ao ar. As amostras de polpa seca foram expandidas em água deionizada e batidas em um batedor Valley de acordo com o

standard SCAN-C 25:75. A não ser que mencionado de outra forma, o tempo de batimento foi de 10 minutos. Posteriormente, quaisquer íons metálicos restantes foram removidos por tratamento ácido, e as fibras foram lavadas para a forma Na de acordo com o método descrito por Swerin et al. (1990). Finalmente, as amostras foram desidratadas e estocadas em um refrigerador até aproximadamente 20% de consistência. Antes da utilização, as amostras foram diluídas até a consistência desejada e desintegradas a frio de acordo com o standard SCAN-C 18:65. A concentração de sal das suspensões foi ajustada para 9mM NaCl e 1 mM NaHCO₃, e o pH foi ajustado para 8.0.

Polieletrólitos

[00088] Foram utilizados dois graus diferentes de CMC (carboximetil celulose) da CP Kelco Oy (Åänekoski, Finland) para a preparação de NFC modificada. Elas são referidas aqui posteriormente como CMC WRM (peso molecular elevado) e CMC BW (baixo peso molecular).

[00089] Nas experiências de preparação e desidratação de chapa foi utilizado amido catiônico (CS, Raisamy 50021 da Ciba Specialty Chemicals Ltd), cujo grau de substituição (D.S.) é ca 0,035, e a densidade da carga é ca. 0,2 meq/g, para aumentar a retenção de NFC nas fibras.

Celulose nanofibrilar

[00090] Foram utilizados graus diferentes de NFC modificada. A NFC foi preparada de polpa de bétula nunca secada, obtida da UPM-Pietarsaari e moída para SR 90, as amostras de NFC foram preparadas utilizando-se o equipamento de formação de colóide, "Masuko Mass Colloider" (Masuko Sangyo Co., Kawaguchi, Japan) ou o fluidizador em escala de laboratório (M-110Y, Microfluidics Corp.). Como uma referência, foi utilizada uma amostra preparada passando-se a polpa cinco vezes através do equipamento de formação de colóide Masuko.

[00091] Os eletrólitos (NaCl e NaHCO₃) eram de grau analítico e foram dissolvidos em água deionizada. As soluções grau analítico de HCl e

NaOH foram usadas para ajustes do pH. A água utilizada era deionizada.

Métodos

Formação da chapa

[00092] O pH e a concentração do eletrólito da suspensão de fibras foram mantidos constantes utilizando-se NaHCO_3 1mM e NaCl 9 mM. O polieletrólito (amido catiônico ou PDADMAC) primeiramente foi adicionado na suspensão de fibra, e a suspensão foi misturada vigorosamente durante quinze minutos. A NFC foi dispersada utilizando-se ultra-som, foi adicionada na polpa tratada com o polieletrólito e a suspensão foi misturada por mais quinze minutos. As chapas foram formadas em um equipamento de formação de chapa de laboratório, Lorentzen & Wettre AB, Sweden (ISO 5269 -1) com uma tela de malha 100. A gramagem das chapas foi ajustada até cerca de 60 g/m² por diluição da suspensão, quando necessário. As chapas foram prensadas úmidas sob 4,2 bars (420 KPa) durante quatro minutos, e secadas em uma estrutura para evitar o encolhimento durante a secagem (105°C durante três minutos). As amostras foram condicionadas durante a noite na umidade de 50% e 20°C de acordo com o standard SCAN P 2:75 antes do teste.

Teste da chapa

[00093] Foram medidas todas as propriedades das chapas de acordo com o standard SCAN ou ISO. A gramagem (ISO 536: 1995 (E)), a espessura e o volume foram determinados com o micrometro Lorentzen & Wettre (ISO 534:2005 (E)). A adesão Scott foi determinada utilizando-se o equipamento de teste de adesão interna Huygen) e a resistência à tração, o índice de rigidez contra fratura e o TEA, foram medidos com o equipamento de teste de rompimento Lorentzen & Wettre (SE009 Elmendorf, SCAN-P 11:73).

Resultados

Resistência das chapas

[00094] Nas tabela 5 e 6 são resumidas as propriedades das chapas feitas utilizando-se NFC preparada com o "Masuko supermass colloidier" (Tabela 5) ou

o fluidizador "Microfluidics" (Tabela 6). O amido catiônico ,CS, Raisamyl 50021 foi utilizado nas experiências apresentadas nas Tabelas 5 e 6.

[00095] Tabela 5. Propriedades da chapas feitas com polpa, amido catiônico (CS, 25 mg/g) e celulose nanofibrilada (NFC, 30 mg/g). A NFC foi preparada com o "Masuko supermass colloider". A amostra de referência contém somente polpa.

Grau NFC	Passes	Gramagem (g/m ²)	Densidade (kg/m ³)	Índice de tração (Nm/g)	Adesão Scott (J/m ²)
Referência	Sem NFC	60,8	558	58,35	132
sorção de WRM	1	58	579	90,2	405
sorção de WRM	3	58,3	599	84,16	531
sorção de WRM	5	56,4	573	89,49	400
sorção + adição de WRM	1	59	584	85,08	446
sorção + adição de WRM	3	61,4	608	86,76	559
sorção de BW	1	59	564	76,26	347
sorção de BW	3	59,5	582	84,62	426
sorção de BW	5	59,8	603	85,77	470

Abreviaturas: WRM, CMC de alto peso molecular; BW, CMC de baixo peso molecular

[00096] Tabela 6. Propriedades das chapas feitas de polpa, amido catiônico (CS, 25 mg/g) e celulose nanofibrilada (NFC, 30 mg/g). A NFC foi preparada com o fluidizador Microfluidics. A amostra de referência contém polpa, amido catiônico (CS) e NFC não modificada.

Grau NFC	Passes	Gramagem (g/m ²)	Densidade (kg/m ³)	Índice de tração (Nm/g)	Adesão Scott (J/m ²)
sorção de BW	4	62,4	575	79,26	383
Adição de BW	4	62,8	597	85,16	520
Adição de WRM	4	62,6	589	82,68	427
sorção de WRM	4	62,8	592	79,91	520
REF sem CMC	4	62,3	572	82,97	411
sorção + adição de BW	2	65,1	589	74,21	480
sorção + adição de BW	3	63,5	583	78,1	446
sorção + adição de BW	4	66	608	84,59	517
sorção + adição de WRM	2	62,9	574	84,63	380
sorção + adição de WRM	3	62,6	593	82,65	434
sorção + adição de WRM	4	63,3	608	83,1	561

Abreviaturas: WRM, CMC de alto peso molecular; BW, CMC de baixo peso

molecular

[00097] Na figura 5, tanto a forma de preparação de NFC como o efeito dos passes através do fluidizador, são comparados. As imagens correspondentes de microscópio mostram que o tamanho de fibrila é reduzido com os passes através dos fluidizador. Neste caso, não foram encontradas diferenças claras entre as amostras Masuko e a do fluidizador. Comparada com a referência a 132 J/m², a adesão Scott aumenta claramente e também comparada com a NFC não modificada (411 J/m² depois de 4 passes) a NFC modificada por CMC apresenta uma adesão Scott maior.

[00098] A presente invenção foi descrita aqui com referência a realizações específicas. Fica no entanto claro para uma pessoa adestrada na arte, que o processo poderá variar dentro dos limites e das reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir celulose nanofibrilada modificada, caracterizado pelas etapas de:

preparar uma suspensão contendo fibras do material celulósico;

adsorver um derivado de celulose, polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo sobre as fibras na referida suspensão na presença de cátions monovalentes ou polivalentes; e,

submeter a suspensão de fibras compreendendo o derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo a uma desintegração mecânica;

para obter celulose nanofibrilada modificada com o derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo,

em que a etapa de adsorver ocorre antes e durante a desintegração mecânica, e a quantidade de derivado de celulose ou polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo adicionado é de 10 a 50 mg/g de suspensão de fibra.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do material celulósico ser uma polpa selecionada do grupo de uma polpa química, uma polpa mecânica, uma polpa termomecânica ou uma polpa quimiotermomecânica produzida a partir de madeira, material diferente de madeira ou fibras recicladas.

3. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato da madeira ser proveniente de uma árvore de madeira macia, uma árvore de madeira dura, ou uma mistura de madeira macia e madeira dura.

4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato do derivado de celulose ser carboximetil celulose.

5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato do derivado de celulose, polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo ser adsorvido nas fibras em uma temperatura pelo menos de 5°C, de preferência, em uma temperatura de pelo menos de 20°C, o limite superior

sendo 180°C.

6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato do derivado de celulose, polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo ser adsorvido nas fibras em uma temperatura de 75°C a 80°C.

7. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato do derivado de celulose, polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo ser adsorvido nas fibras durante pelo menos 1 minuto, de preferência, pelo menos durante 1 hora, de preferência, durante 2 horas.

8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de ser realizado na presença de cátions monovalentes ou polivalentes, selecionados do grupo de sais de alumínio, cálcio e/ou sódio, de preferência, CaCl₂.

9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato do valor de pH da suspensão de fibras ser pelo menos um pH 2, de preferência, um pH 7,5 a 8, o limite superior sendo um pH 12.

10. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato da desintegração mecânica ser executada com um refinador, um moedor, um homogenizador, um equipamento de formação de colóide, um moedor por fricção, e um fluidizador selecionado de um grupo de um micro-fluidizador, um macro-fluidizador ou um homogenizador do tipo fluidizador.

11. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato da suspensão de fibras ser passada através de uma desintegração mecânica pelo menos uma vez, de preferência, 2, 3, 4 ou 5 vezes.

12. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato da suspensão de fibras contendo o derivado de celulose, polissacarídeo ou derivado de polissacarídeo ser redispersada em água até uma concentração pelo menos de 0,1%, de preferência, pelo menos 1%, mais de preferência, pelo menos 2%, 3%, 4% ou 5%, até 10%, antes da desintegração

mecânica.

13. Celulose nanofibrilada modificada obtenível por um método como definido na reivindicação 1, caracterizada pelo fato do diâmetro da celulose nanofibrilada ser menor do que 1 µm.

14. Uso de celulose nanofibrilada modificada como definida na reivindicação 13, caracterizado pelo fato de ser em produtos alimentícios, materiais compostos, concreto, produtos de perfuração de petróleo, revestimentos, produtos cosméticos, produtos farmacêuticos ou papel.

15. Papel, caracterizado pelo fato de conter a celulose nanofibrilada modificada como definida na reivindicação 13.

16. Papel de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato da quantidade de celulose nanofibrilada modificada ser pelo menos 0,2%, de preferência, pelo menos 1%, 2%, 3%, 4% ou 5%, até 20% em peso do papel.

17. Método para fabricar papel, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

preparar uma suspensão de fibras de material celulósico; e

adicionar celulose nanofibrilada modificada como definida na reivindicação 13 na suspensão de fibras.

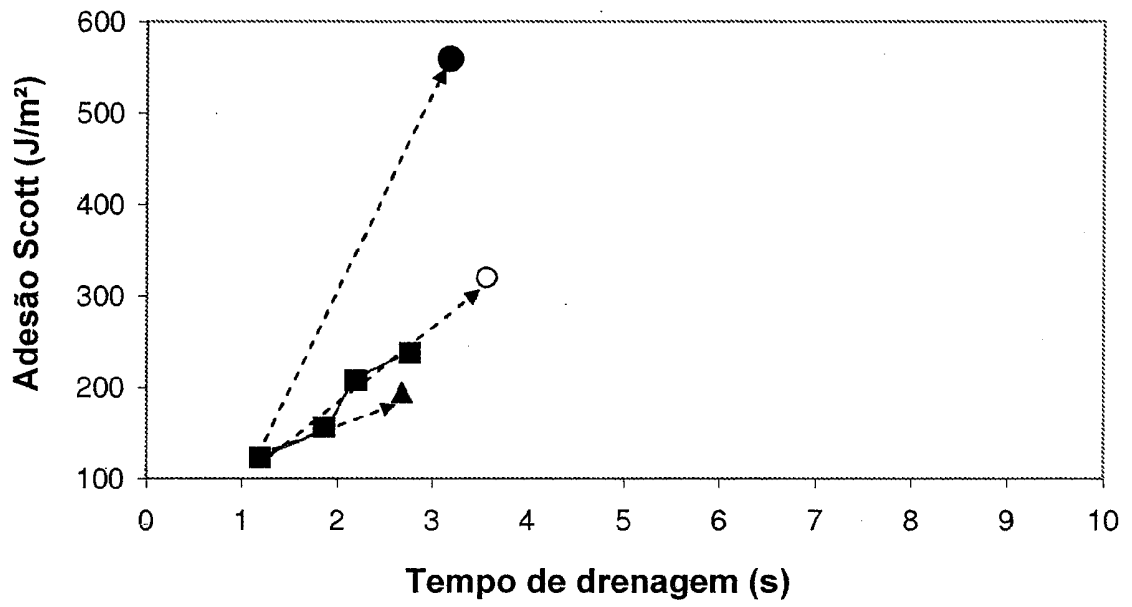
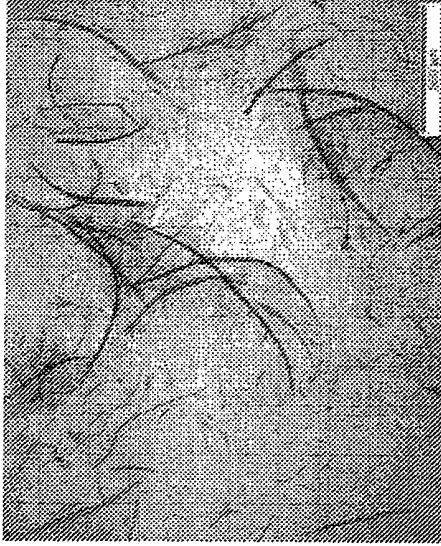


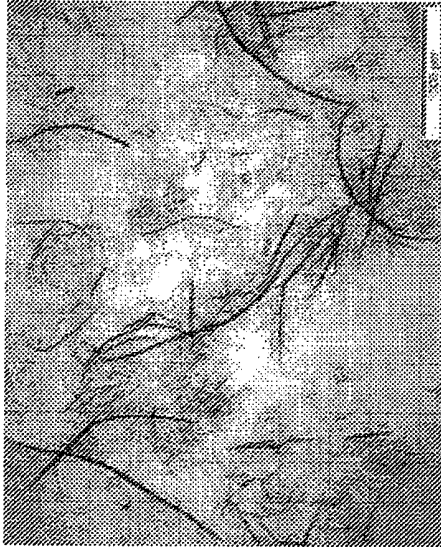
Fig. 1



2c



2b

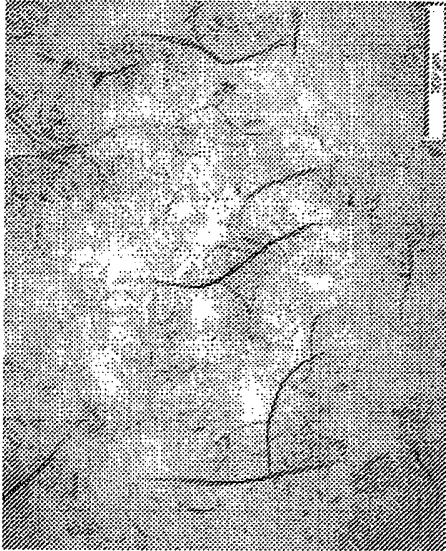


2a

Fig. 2



3c



3b



3a

Fig. 3

Bomba + CMC

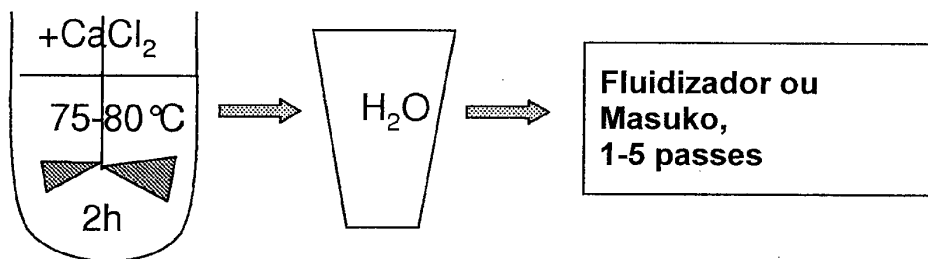


Fig. 4 A

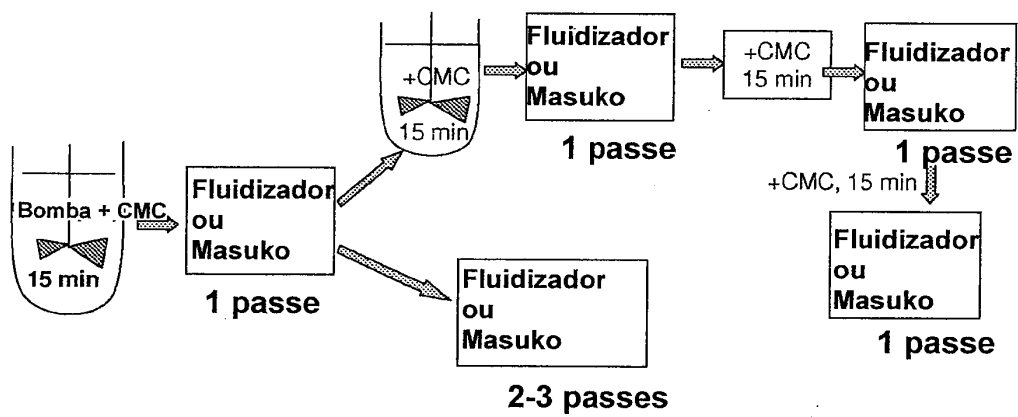


Fig. 4 B

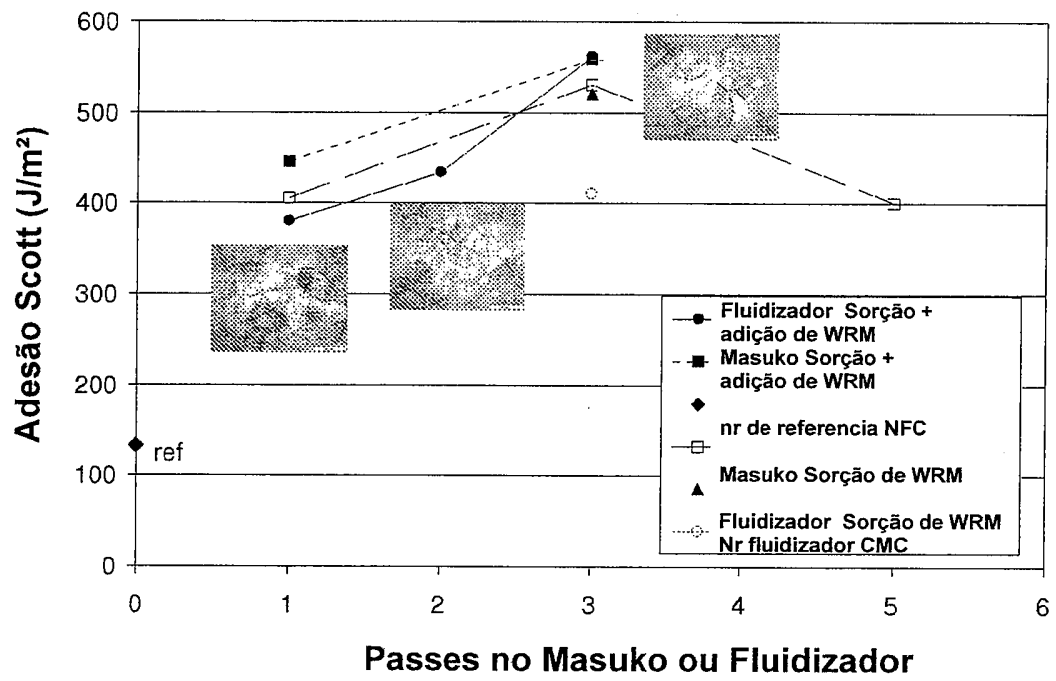


Fig. 5