



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

(11) BR 112016017448-8 B1



(22) Data do Depósito: 29/01/2015

(45) Data de Concessão: 08/06/2021

(54) Título: PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE UMA ESTRUTURA POROSA COMPOSTA DE FOLHAS À BASE DE CELULOSE PARCIALMENTE INTERCONECTADAS, PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE NCC A PARTIR DE UM MATERIAL CONTENDO CELULOSE, PÓ CONSISTINDO EM FIBRAS DE NCC, E SOLUÇÃO CONSISTINDO EM FIBRAS DE NCC E PELO MENOS UM SOLVENTE

(51) Int.Cl.: C08J 9/28; C08B 15/08; C08J 9/40.

(30) Prioridade Unionista: 29/01/2014 US 61/933,013; 29/01/2014 US 61/933,011.

(73) Titular(es): YISSUM RESEARCH DEVELOPMENT COMPANY OF THE HEBREW UNIVERSITY OF JERUSALEM LTD.; MELODEA LTD..

(72) Inventor(es): SHAUL LAPIDOT; SIGAL ROTH SHALEV; RIKARD SLATTEGARD; ODED SHOSEYOV; CLARITE AZERRAF; IDO BRASLAVSKY; VICTOR YASHUNSKY.

(86) Pedido PCT: PCT IL2015050104 de 29/01/2015

(87) Publicação PCT: WO 2015/114630 de 06/08/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 27/07/2016

(57) Resumo: ESTRUTURA POROSA COMPOSTA DE PELO MENOS FOLHAS PARCIALMENTE INTERCONECTADAS, PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE UMA ESTRUTURA POROSA COMPOSTA DE FOLHAS À BASE DE CELULOSE PARCIALMENTE INTERCONECTADAS, E PÓ CONSISTINDO EM FIBRAS DE NCC A invenção revelada aqui fornece uma classe única de materiais de espuma caracterizados pelas regiões de unidirecionalidade de material. Os materiais de espuma são adequados para uma grande variedade de aplicações de uso final como materiais de núcleo ou como materiais na construção de estruturas multicamadas. O novo e engenhoso processo para fabricação dos materiais compósitos da invenção permite modificar os materiais de espuma para adequar qualquer uso final específico.

PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE UMA ESTRUTURA POROSA COMPOSTA DE FOLHAS À BASE DE CELULOSE PARCIALMENTE INTERCONECTADAS, PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE NCC A PARTIR DE UM MATERIAL CONTENDO CELULOSE, PÓ CONSISTINDO EM FIBRAS DE NCC, E SOLUÇÃO CONSISTINDO EM FIBRAS DE NCC E PELO MENOS UM SOLVENTE

CAMPO DA TÉCNICA

[001] A presente invenção refere-se a estruturas construídas de celulose nanocristalina.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] Espumas poliméricas são materiais com alta importância no campo de materiais compósitos e são usadas para muitas aplicações, por exemplo, para isolamento, partes estruturais como painéis de carro, como também para materiais de núcleo na fabricação de painéis em sanduíche compósitos que apresentam alta resistência, dissipação de energia melhorada, isolamento e peso leve. As espumas poliméricas conduzem a propriedades altas de isolamento e de redução de peso; porém, algumas têm baixa resistência.

[003] Os compósitos de estrutura em sanduíche podem ser descritos por revestimentos finos e duros que são presos a um núcleo grosso de peso leve. O material de núcleo é um material de resistência normalmente limitada, mas sua espessura mais alta fornece compósito em sanduíche com alta rigidez à flexão e com baixa densidade geral. Combinação das propriedades dos revestimentos e do núcleo resulta em estruturas que são extremamente leves e fortes.

[004] Os materiais usados para o núcleo em estruturas em sanduíche podem ser divididos em espumas rígidas ou estruturas do tipo colmeia. Espumas expandidas de PVC e PET são exemplos de espumas rígidas comumente usadas. Estas espumas são produzidas por sopro químico (formação de espuma) dos polímeros e formam estruturas isotrópicas rígidas similares a esponja. Estruturas do tipo colmeia, como alumínio, Kevlar, polipropileno ou papelão formam estruturas anisotrópicas com altas resistências compressivas e de cisalhamento no eixo Z da estrutura. Estruturas do tipo colmeia que são, por natureza, anisotrópicas são muito úteis como núcleo para os compósitos. Tais núcleos resistem às cargas de cisalhamento, aumentam a rigidez da estrutura mantendo as coberturas de revestimentos separadas e fornece suporte contínuo aos flanges ou às coberturas de revestimento, assim produzindo estruturas uniformemente endurecidas.

[005] Recentemente, mostrou-se que a celulose nanocristalina (NCC) como também as nanofibras podem ser processadas em espumas através de vários métodos. NCC é um material fibroso produzido a partir de celulose, tipicamente sendo cristais simples de alta pureza que têm uma forma alongada. Estes constituem uma classe genérica de materiais que têm resistências mecânicas equivalentes às forças de ligação dos átomos adjacentes. A estrutura ordenada resultante é tipicamente caracterizada por resistências mecânicas altas; as propriedades de resistência à tração da NCC são bem acima das dos reforços de conteúdo de volume alto correntemente disponíveis [1-3].

[006] Independente dos processos empregados para produzir estas espumas, como extração fluida supercrítica, microfluídicos etc., estas espumas apresentam baixa resistência para compressão e, portanto, sua utilização como materiais de núcleo é limitada [3].

[007] Um método disponível para formação de espuma à base de celulose é chamado “formação de espuma”, de acordo com cujo método as fibras de polpa de celulose são misturadas com um detergente e a espuma é produzida, por conseguinte, seguindo os métodos de fabrico de papel padrões em uma máquina para produção de papel. O produto resultante é uma folha de papel de peso leve, flexível, de espuma macia com estrutura microporosa e baixo grau de orientação.

[008] Outro método disponível para a produção de espumas celulósicas envolve a fundição de uma NCC ou uma suspensão de nanofibras em moldes seguido por congelamento-secagem [4-10]. Tais espumas se auto-organizam devido à formação de gelo que empurra as partículas de NCC uma contra a outra. Por conseguinte, o controle do crescimento de gelo resulta na padronização controlada das espumas. Este processo, denominado “modelagem em gelo”, foi desenvolvido para controlar a montagem de uma variedade de materiais e é tipicamente usado para a montagem de suspensões coloidais em sólidos. Até agora, a utilização da modelagem em gelo foi testada em escala laboratorial e descobriu-se produzir espumas com propriedades significativamente inferiores em comparação a espumas sintéticas rígidas.

[009] Processos de congelamento comuns, conforme mencionados acima, podem resultar na formação de estruturas de peso leve, porém muito macias, facilmente

desintegradas e de baixa resistência compressiva, principalmente devido à dificuldade no controle da taxa de formação de gelo durante o processo de congelamento. O crescimento de gelo em ambientes super-resfriados resulta em dendritos que se assemelham a flocos de neve em sua morfologia e que negativamente afetam a morfologia e a estrutura da espuma. Além disso, congelamento em sistemas não controlados, onde a pasta fluida de NCC é exposta a baixas temperaturas de direções diferentes, apresenta um pequeno controle na direção da formação de cristais de gelo e, como resultado, as seções transversais de espumas fortuitamente cristalizadas podem apresentar orientação local nos planos que faceiam direções diferentes paralelas à direção dos cristais de gelo formados; por conseguinte, levando a propriedades mecânicas inferiores.

[010] Produção de espumas de compósitos feitas a partir de NCC reforçada com biorresinas como materiais de núcleo para aplicações de compósitos em sanduíche foi também descrita [11]. Tais compósitos usualmente têm densidades mais altas e, portanto, podem ter menos aplicabilidade visto que os materiais compósitos de baixo peso e de alta resistência são melhores adequados e mais desejados.

REFERÊNCIAS

- [1] De Souza Lima, M. e R. Borsali, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, 25(7), 771-787
- [2] Samir, M., F. Alloin e A. Dufresne, *Biomacromolecules* **2005**, 6(2), 612-626
- [3] Eichhorn, S., et al., *Journal of Materials Science* **2010**, 45(1), 1-33

[4] Deville S., *J. Mater. Res.* 2013, 28(17), 2202-2219

[5] Svagan et al, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 1263-1269

[6] Svagan et al, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 6646-6654

[7] Ali et al., *Soft Matter* **2013**, 9, 580-1588

[8] Dash et al, *Carbohydrate Polymers* **2012**, 88(2), 789-792

[9] Köhnke et al, *GreenChem.* **2012**, 14, 1864-1869

[10] Lee J. et al., *Soft Matter* **2011**, 7, 6034-6040

[11] WO 2012/032514

DESCRIÇÃO GERAL

[011] Os inventores da invenção, aqui revelada, desenvolveram uma única classe de materiais de espuma que são caracterizados por regiões de unidirecionalidade de material. Os materiais de espuma são adequados para uma grande variedade de aplicações de uso final como materiais de núcleo ou como materiais na construção de estruturas em camadas múltiplas. O novo e engenhoso processo para produzir os materiais compósitos da invenção permite modificar os materiais de espuma para adequarem-se a qualquer uso final específico.

[012] As estruturas únicas dos materiais de espuma da invenção dotam os materiais de qualquer uma ou mais das qualidades a seguir:

- peso leve,
- alta resistência compressiva e de cisalhamento,
- isolamento térmico,
- isolamento acústico,
- retardamento de chama,

- hidrofobicidade e
- anisotropia estrutural e mecânica,

em que cada uma destas características pode ser específica e independentemente otimizada ou modulada a fim de adequar aos materiais para qualquer uso final.

[013] Os materiais de espuma são em geral estruturas à base de NCC altamente orientadas que têm as propriedades mecânicas melhoradas indicadas.

[014] Desse modo, em um de seus aspectos, a invenção fornece uma estrutura porosa composta de folhas pelo menos parcialmente interconectadas, sendo que as folhas são substancialmente, de forma unidirecional, orientadas, as folhas compreendendo um material à base de celulose selecionado de celulose nanocristalina (NCC), celulose microfibrilar (MFC) e misturas das mesmas.

[015] Em outro aspecto, a invenção fornece uma estrutura porosa formada de folhas pelo menos parcialmente interconectadas, sendo que as folhas definem uma pluralidade de poros abertos substancialmente alongados, os poros sendo unidirecionalmente orientados, de forma substancial, as folhas compreendendo um material à base de celulose selecionado de celulose nanocristalina (NCC), celulose microfibrilar (MFC) e misturas das mesmas.

[016] Em outro aspecto, é fornecida uma estrutura porosa formada de folhas pelo menos parcialmente interconectadas unidirecionalmente orientadas, sendo que as folhas definem uma pluralidade de poros abertos que é posicionada dentro das ditas folhas, em que as folhas compreendem um material à base de celulose selecionado de

celulose nanocristalina (NCC), celulose microfibrilar (MFC) e misturas das mesmas.

[017] O material de espuma à base de celulose da invenção compreende uma pluralidade de cavidades, cada uma da dita pluralidade de cavidades tem uma superfície de parede que compreende (ou consiste) um material de celulose, com pelo menos uma região da espuma sendo unidirecionalmente orientada, conforme definido. Em algumas realizações, as cavidades dentro da espuma tendo unidirecionalidade apresentam uma estrutura misturada em que algumas das células têm orientação unidirecional enquanto que as outras cavidades apresentam uma estrutura isotrópica, conforme exposto em detalhes aqui.

[018] Em algumas realizações, a espuma tem uma estrutura isotrópica, conforme exposto em detalhes aqui.

[019] Celulose nanocristalina "**NCC**", também conhecida como *Whiskers* de Celulose (CW) ou nanocelulose cristalina (CNC), é usada para definir um material na forma de fibras produzidas a partir de celulose, tipicamente sendo cristais únicos de celulose de alta pureza. Celulose microfibrilar, "**MFC**", também referida às vezes como celulose nanofibrilada (NFC), é comumente produzida com ou sem tratamento químico ou enzimático de polpa principalmente alvejada, seguido pelo cisalhamento e homogeneização da polpa principalmente alvejada, resultando em fibras de comprimento micrômetro com um diâmetro nanométrico.

[020] Como conhecido na técnica, as NCCs são nanopartículas cristalinas alongadas semelhantes a bastões (estrutura em "grãos de arroz") e as MFCs são fios alongados (estrutura semelhante a "espaguete") consistindo em segmentos

alternados cristalinos e amorfos. Como aqui usado, MFC também abrange celulose nanofibrilada (NFC). As fibrilas de celulose, sendo em geral de cristalinidade e pureza mais altas que as obtidas de fontes vegetais, são inerentemente nanodimensionadas.

[021] Em algumas realizações, o material à base de celulose é caracterizado por ter pelo menos 50% de cristalinidade. Em realizações adicionais, o material à base de celulose é monocristalino.

[022] Em algumas realizações, os nanocristais ou fibrilas do material à base de celulose têm um comprimento de pelo menos cerca de 50 nm. Em outras realizações, eles são pelo menos cerca de 100 nm em comprimento ou são, no máximo, 1.000 μm em comprimento. Em outras realizações, os nanocristais ou fibrilas são entre cerca de 100 nm e 1.000 μm em comprimento, entre cerca de 100 nm e 900 μm em comprimento, entre cerca de 100 nm e 600 μm em comprimento ou entre cerca de 100 nm e 500 μm em comprimento.

[023] Em algumas realizações, os nanocristais ou fibrilas do material à base de celulose são entre cerca de 10 nm e 100 nm em comprimento, entre 100 nm e 1.000 nm em comprimento, entre cerca de 100 nm e 900 nm em comprimento, entre cerca de 100 nm e 800 nm em comprimento, entre cerca de 100 nm e 600 nm em comprimento, entre cerca de 100 nm e 500 nm em comprimento, entre cerca de 100 nm e 400 nm em comprimento, entre cerca de 100 nm e 300 nm em comprimento ou entre cerca de 100 nm e 200 nm em comprimento.

[024] Os nanocristais ou fibrilas do material à base de celulose podem ter uma relação de aspectos (razão de comprimento-para-diâmetro) de 10 ou mais. Em algumas

realizações, a relação de aspectos está entre 10 e 100, ou entre 20 e 100, ou entre 30 e 100, ou entre 40 e 100, ou entre 50 e 100, ou entre 60 e 100, ou entre 70 e 100, ou entre 80 e 100, ou entre 90 e 100, ou entre 61 e 100, ou entre 62 e 100, ou entre 63 e 100, ou entre 64 e 100, ou entre 65 e 100, ou entre 66 e 100, ou entre 67 e 100, ou entre 68 e 100, ou entre 69 e 100.

[025] Em algumas realizações, a relação de aspectos está entre 67 e 100.

[026] As fibras de NCC ou MFC constituem as folhas que são pelo menos parcialmente interconectadas, assim formando as estruturas porosas da invenção. Portanto, os poros são definidos pelas paredes das folhas e formados entre as mesmas. Em algumas realizações, os poros são substancialmente alongados. Em outras realizações, os poros são substancialmente arredondados (como bolha). Em outras realizações, os poros são uma mistura de poros alongados e redondos.

[027] O termo ***“parcialmente interconectadas”*** refere-se à observação que as folhas de nanocelulose são conectadas entre si em um ou mais nós ou pontos ou regiões de suas superfícies; elas não estão associadas entre si ao longo de suas respectivas superfícies inteiras. A saber, dentro do contexto da revelação presente, o termo destina-se a abranger folhas adjacentes ou vizinhas que têm pelo menos um nó ou ponto ou região de conexão entre suas superfícies, e pelo menos uma outra porção que não está conectada a uma(s) folha(s) adjacente(s). Sem se ater à teoria, as folhas estão tipicamente interconectadas por meio de ligações de hidrogênio (outras interações de ligação podem também estar

presentes dependendo da natureza e composição específicas do material de espuma). Isto permite a formação de uma rede de folhas definida pelos nós ou pontos ou regiões de conexão entre as folhas adjacentes, enquanto as porções não conectadas definem as paredes dos poros.

[028] As folhas são dispostas na estrutura porosa em uma orientação **substancialmente unidirecional**, isto é, a maior parte das folhas é disposta na mesma direção e substancialmente paralela umas às outras, a direção sendo normal para o plano de crescimento das folhas (cristais de gelo). Ao se referir aos poros, o termo "**de modo substancial unidirecionalmente orientada**", ou qualquer variação do mesmo, destina-se a referir a uma estrutura porosa na qual a maior parte dos poros presentes alongados ou outros é disposta de modo que seus eixos longitudinais sejam direcionados substancialmente na mesma direção.

[029] Em algumas realizações, o material de espuma é caracterizado por uma estrutura que tem as folhas dispostas unidirecionalmente. Em outras realizações, algumas regiões do material de espuma são completamente direcionais, com outras sendo anisotrópicas.

[030] Como o material à base de celulose é de uma natureza fibrosa, em algumas realizações, as folhas podem ser compostas de nanocristais de celulose alinhados ou fibrilas de celulose alinhadas. O termo "alinhado(a)s", ou qualquer variação do mesmo, denota um arranjo em que pelo menos uma porção, em algumas realizações, a maior parte dos nanocristais ou das fibrilas são substancialmente posicionados em paralelo um ao outro, formando a(s) folha(s) ordenada(s).

[031] Em algumas realizações, as folhas têm uma espessura de entre cerca de 5 e 50 nm. Em algumas realizações, as folhas têm uma espessura de entre cerca de 10 e 50 nm. Em algumas realizações, as folhas têm uma espessura de entre cerca de 15 e 50 nm. Em algumas realizações, as folhas têm uma espessura de entre cerca de 20 e 50 nm. Em algumas realizações, as folhas têm uma espessura de entre cerca de 25 e 50 nm. Em algumas realizações, as folhas têm uma espessura de entre cerca de 30 e 50 nm. Em algumas realizações, as folhas têm uma espessura de entre cerca de 35 e 50 nm. Em algumas realizações, as folhas têm uma espessura de entre cerca de 40 e 50 nm. Em algumas realizações, as folhas têm uma espessura de entre cerca de 45 e 50 nm. Em algumas realizações, as folhas têm uma espessura de entre cerca de 5 e 40 nm. Em algumas realizações, as folhas têm uma espessura de entre cerca de 5 e 30 nm. Em algumas realizações, as folhas têm uma espessura de entre cerca de 5 e 20 nm. Em algumas realizações, as folhas têm uma espessura de entre cerca de 5 e 10 nm. Em algumas realizações, as folhas têm uma espessura de entre cerca de 10 e 20 nm. Em algumas realizações, as folhas têm uma espessura de entre cerca de 10 e 30 nm. Em algumas realizações, as folhas têm uma espessura de entre cerca de 10 e 40 nm.

[032] Em outras realizações, as folhas definem superfícies planares ou curvadas. Em outras realizações, cada folha pode ser plana, curva ou pode ter algumas regiões planas enquanto outras regiões são curvas.

[033] As estruturas porosas da invenção são caracterizadas por propriedades mecânicas melhoradas, conforme exposto em detalhes acima. Tais propriedades, como

aquelas mencionadas acima, podem ser moduladas e ajustadas para adequarem-se a um uso final particular. Em algumas realizações, as estruturas porosas têm resistências à compressão de pelo menos cerca de 0,1 MPa. Em algumas realizações, a resistência à compressão é, no máximo, 15 MPa. Em algumas realizações, a resistência à compressão é entre 0,1 MPa a 15 MPa.

[034] Em outras realizações, as estruturas porosas têm uma densidade de entre cerca de 10 kg/m³ e 250 kg/m³, assim permitindo manter vários pesos (ou autopesos baixos) sem impedir as propriedades mecânicas das estruturas ou dos artigos feitos das mesmas.

[035] Em algumas realizações, as estruturas da invenção são compreendidas de NCC.

[036] Quando os detergentes forem usados em um processo para produzir as estruturas porosas da invenção, as estruturas apresentam uma pluralidade de estruturas esféricas de célula aberta (cavidades esféricas ou poros de qualquer forma, estrutura e tamanho) que são conectadas uma à outra, formando uma rede interconectada.

[037] As estruturas da invenção podem ser usadas como materiais compósitos. As estruturas da invenção podem servir como andaimes sobre os quais e/ou dentro dos quais pelo menos um componente adicional pode ser introduzido para dar características adicionais a este. Em algumas realizações, a estrutura da invenção pode ser infundida com uma resina polimérica selecionada dentre resinas naturais ou sintéticas de polímero de termocura e resinas de polímeros termoplásticos.

[038] Desse modo, a invenção adicionalmente fornece uma estrutura de acordo com a invenção que compreende, ainda, pelo menos um polímero ou um material de reforço. O material de polímero pode ser selecionado entre polímeros de termocura e/ou polímeros termoplásticos que sofrem cura por aquecimento, uma reação química e/ou irradiação.

[039] Em algumas realizações, o polímero é pelo menos uma resina de polímero de termocura, sendo sintética, semissintética ou biobaseadas obtidas a partir de uma fonte natural (ou como um material de resina modificado ou não modificado). Exemplos não limitativos de tais resinas de termocura incluem: polímeros de silicone de termocura, como elastômeros de silicone curados, géis de silicone e resinas de silicone; e polímeros orgânicos de termocura, como resinas furano, resina epóxi, amino resinas, poliuretanos (polióis e isotiocianatos), poli-imidas, resinas fenólicas, resinas de éster de cianato, resinas de bismaleimida, poliésteres, resinas acrílicas e similares.

[040] Em algumas realizações, o pelo menos um polímero é biobaseado. Exemplos não limitativos de tais resinas biobaseadas incluem: acrilato de óleo de soja epoxidado curável por UV (UCB, Ebecryl 860), triglicerídeos de linhaça e anidridos de ácido policarboxílicos (Biocomposites e mais, PTP), acrilato de triglicerídeo (Cogins, Tribest S531), óleo pínico residual epoxidado (Amroy, EPOBIOX™), DSM Palapreg^R ECO P55-01, Ashland Envirez^R Resinas de Poliéster Insaturadas de Recursos renováveis e reciclados, poliéster insaturado de óleo de soja (Reichhold, POLYLITE

31325-00), resinas epóxi líquidas com base em glicerina (Huntsman) e similares.

[041] Em outras realizações, o polímero é pelo menos uma resina termoplástica. Exemplos não limitativos de tais resinas termoplásticas incluem: poliolefinas, termoplásticos polares, poliestireno, cloreto de polivinila (PVC), acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), copolímeros de estireno, poliacrilonitrila, poliacrilatos, poliacrilamidas, polímeros de acetato de vinila, polímeros de álcool vinílico, plásticos de celulose, elastômeros termoplásticos, poliuretanos termoplásticos, elastômeros termoplásticos à base de poliéster, poliésteres termoplásticos, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, misturas termoplásticas compatibilizadas, poliacetal, poliéteres, poliarilatos, policarbonatos, poliamidas, poli-imidas, polibenzimidazóis, poli-hidrazidas aromáticas e polioxadiazóis, polifenil-quinoxalinas, sulfeto de polifenileno, polifenilenovinileno, termoplásticos condutores, compósitos termoplásticos condutores, poli(ariléter-sulfona)s, poli(ariléter-cetona)s, poli(ariléter-cetonas-co-sulfonas), poli(ariléter-cetona amida)s, politetrafluoroetileno e misturas dos mesmos.

[042] Em outras realizações, a pelo menos uma resina é selecionada de um poliéster padrão, um epóxi e borracha natural.

[043] Para dotar as estruturas da invenção de estabilidade mecânica aumentada, dependendo da aplicação intencionada final, a estrutura porosa de acordo com a invenção pode, em algumas realizações, ser associado a pelo menos uma camada de um material de laminação, de modo que as

folhas da estrutura fiquem orientadas normais à dita camada. Isso forma um artigo laminado. Um tal arranjo dota o artigo de resistência melhorada às cargas de compressão exercidas na direção da orientação das folhas dentro do artigo.

[044] Desse modo, a invenção também fornece artigos que compreendem uma ou mais camadas de um material de espuma de acordo com a invenção, em que cada uma dentre uma ou mais camadas pode ser separada da outra por uma folha de laminação ou um filme polimérico. Em algumas realizações, o artigo compreende uma ou mais camadas de um material de espuma de acordo com a invenção, em que as camadas são empilhadas uma sobre a outra sem qualquer filme ou folha intermediária ou separadora.

[045] Por exemplo, onde o artigo é substancialmente plano, pode ser laminado em uma ou ambas de suas faces com uma ou mais camadas de laminação. Onde o artigo é construído como um cubo tridimensional, ele pode ser laminado em todas de suas faces. O filme de laminação pode ser de qualquer material apropriado para o uso intencionado. Em algumas realizações, no topo de uma folha de laminação, outra estrutura de um material de espuma da invenção pode ser posicionada.

[046] Em algumas realizações, o material de laminação é selecionado de um material natural e um material sintético. Materiais naturais exemplares, não limitativos podem ser selecionados de tecidos naturais, incluindo linho, sisal, cânhamo de fibras de madeira, algodão e similares. Materiais de laminação sintéticos podem ser selecionados de fibra de lã mineral, lã de vidro, fibras de vidro, fibras sintéticas, como aramid, materiais de papel, materiais de

plástico, fibras de carbono, folhas metálicas, folhas poliméricas, filmes poliméricos etc.

[047] Em geral, os artigos da invenção podem ser construídos mediante ligação de pelo menos uma folha de um material de laminação sobre uma superfície externa (face) de uma estrutura porosa (um material de espuma). Tipicamente, ao formar um artigo plano, a estrutura porosa é intercalada entre as duas camadas de materiais de laminação, cada uma das quais pode ser feita de materiais similares ou diferentes. A laminação pode ser realizável aplicando pressão e/ou calor. Desse modo, por exemplo, um artigo da invenção pode ser laminado em uma de suas faces com um material de papel e em outras de suas faces com um tecido natural, como linho.

[048] Os os artigos da invenção podem ser manipulados para qualquer forma e tamanho desejados.

[049] Em algumas realizações, a estrutura ou artigo da invenção tem uma estrutura do tipo colmeia. A estrutura do tipo colmeia é composta de uma pluralidade de poros abertos substancialmente alongados, os poros sendo de modo substancial unidirecionalmente orientados, o material à base de celulose sendo selecionado de celulose nanocristalina (NCC), celulose microfibrilar (MFC) e misturas das mesmas.

[050] Em algumas realizações, a estrutura do tipo colmeia é composta de uma pluralidade de poros abertos, os poros sendo rodeados por paredes de um material à base de celulose selecionado de celulose nanocristalina (NCC), celulose microfibrilar (MFC) e misturas das mesmas.

[051] Em algumas realizações, quaisquer dentre os artigos, espumas, compósitos ou outros produtos de acordo com a invenção compreendem ou consistem em fibras de NCC que

têm comprimento médio de 250 ± 100 nm. Tais fibras, como ainda debatidas abaixo, são únicas como seu comprimento é bem maior (mais longo) que as fibras de NCC previamente preparadas e relatadas.

[052] Em outro aspecto, a invenção ainda fornece uma estrutura ou um artigo ou um compósito ou um produto, como definidos aqui, compreendendo fibras de NCC que têm comprimento médio de 250 ± 100 nm.

[053] Em outro aspecto, a invenção fornece artigos, estruturas ou produtos que compreendem a estrutura porosa da invenção como aqui descrita.

[054] Em outro de seus aspectos, a invenção fornece um processo para produzir uma estrutura porosa composta parcialmente de folhas à base de celulose interconectadas, sendo que as folhas são de modo substancial unidirecionalmente orientadas, o processo compreendendo:

(a) unidirecionalmente congelar uma pasta aquosa do material à base de celulose em um vaso que tem uma extremidade, por exemplo, uma base que permite transferência de calor eficiente para executar o resfriamento direcional, assim obtendo uma estrutura porosa molhada em água;

(b) tratar a dita estrutura porosa molhada em água com um primeiro solvente, assim obtendo uma estrutura porosa molhada em solvente compreendida de folhas interconectadas à base de celulose de modo substancial unidirecionalmente orientadas; e

(c) opcionalmente evaporar o solvente, para obter uma estrutura porosa seco compreendida de folhas interconectadas à base de celulose de modo substancial unidirecionalmente orientadas.

[055] Em algumas realizações, o processo compreende:

(a) fornecer uma pasta fluida de material à base de celulose em um meio aquoso;

(b) unidirecionalmente congelar a dita pasta fluida em um vaso que tem uma extremidade, por exemplo, uma base, que permite esfriamento direcional, assim obtendo uma estrutura porosa molhada em água;

(c) tratar a dita estrutura porosa molhada em água com um primeiro solvente, para obter uma estrutura porosa molhada em solvente; e

(d) evaporar o solvente, para obter a estrutura porosa compreendida de folhas interconectadas à base de celulose de modo substancial unidirecionalmente orientadas.

[056] Em algumas realizações, o material à base de celulose é selecionado de celulose nanocristalina (NCC), celulose microfibrilar (MFC) e misturas das mesmas.

[057] Em algumas realizações, o vaso ou o meio aquoso é tratado com sementes de nucleação de gelo, conforme pode ser necessário. Alternativamente, a nucleação de gelo pode ser induzida por métodos físicos, como ondas acústicas, pulso elétrico ou introdução de um substrato contendo gelo.

[058] Sem se ater à teoria, as estruturas porosas da invenção são produzidas mediante controle direcional da cristalização de gelo em domínios de poro dentro do material à base de celulose e subsequentemente remoção do gelo/água fazendo uso de um processo de troca de solvente. Métodos de crio-concentração/modelagem em gelo/moldagem por congelamento utilizam a solidificação de um solvente (por exemplo, água) para produzir estruturas

porosas. Os cristais em crescimento rejeitam e apertam as partículas suspensas entre elas. De uma forma, as partículas assumem a forma de réplica invertida dos cristais. As nanopartículas de celulose confinadas se auto-organizam e são mantidas unidas por ligações de hidrogênio e de Van der Waals. A microestrutura final do material pode ser determinada através de vários fatores, *inter alia*, estado bruto de suspensão (por exemplo, líquido, emulsão, espuma), concentração de partículas, geometria de esfriamento (gradiente térmico), taxa de esfriamento, aditivos de estruturação de gelo e similares.

[059] A pasta fluida (ou suspensão) usada no processo da invenção compreende o material à base de celulose e um meio aquoso (isto é, água ou uma solução à base de água). Em algumas realizações, a pasta fluida compreende ainda pelo menos um aditivo selecionado de pelo menos um detergente, pelo menos um tensoativo e pelo menos um estabilizante. Em algumas realizações, a pasta fluida compreende qualquer combinação dos aditivos acima.

[060] Em algumas realizações, a concentração do dito material à base de celulose na dita pasta fluida é abaixo de cerca de 50% (p/v). Em algumas realizações, a concentração é abaixo de cerca de 25%.

[061] Em algumas realizações, a concentração é pelo menos cerca de 10% (p/v). Em outras realizações, a concentração é, no máximo, cerca de 10%. Em ainda outras realizações, a concentração é entre cerca de 1 e 5% (p/v).

[062] Em outras realizações, a concentração é abaixo de cerca de 10%. Ainda, em realizações adicionais, a concentração é abaixo de cerca de 5%.

[063] Em algumas realizações, a concentração do dito material à base de celulose na dita pasta fluida é entre cerca de 1% e 50% (p/v), ou entre cerca de 1% e 40% (p/v), ou entre cerca de 1% e 30% (p/v), ou entre cerca de 1% e 20% (p/v), ou entre cerca de 1% e 10% (p/v), ou entre cerca de 10% e 50% (p/v), ou entre cerca de 20% e 50% (p/v), ou entre cerca de 30% e 50% (p/v), ou entre cerca de 40% e 50% (p/v).

[064] A pasta fluida é lançada em um vaso que permite esfriamento direcional, isto é, esfriamento da pasta fluida apenas em uma direção das paredes do vaso, ou qualquer esfriando direcional, como esfriamento radial, tipicamente, mas não limitado a, esfriamento da base ou topo do vaso. Isto permite congelamento direcional do meio aquoso na pasta fluida, gradualmente orientando o material à base de celulose para resultar em uma estrutura porosa molhada em água.

[065] O vaso pode ser de qualquer forma desejada, contanto que a unidade de refrigeração, por exemplo, a base ou topo, seja feita de um material tendo condutividade térmica alta, como cobre, liga de cobre, folha de alumínio, fibras de carbono ou qualquer outro material conhecido ter condutividade térmica alta. As outras paredes do vaso podem ser feitas de um material de uma baixa condutividade térmica, tipicamente de um material polimérico ou isolante de calor, ou tendo uma estrutura que reduz sua condutividade térmica (tal como estrutura de parede dupla isolante).

[066] Em algumas realizações, o esfriamento direcional é realizado a uma taxa de esfriamento constante ou mantendo uma extremidade do vaso, por exemplo, a base, a uma temperatura constante. Em tais realizações, a base é esfriada

a uma taxa de esfriamento constante de entre cerca de -1° C/min (redução de 1° C por minuto) e -40° C/min (redução de 40° C por minuto). Em outras realizações, a dita taxa é entre cerca de -1° C/min e cerca de -10° C/min. Em outras realizações, dita taxa é entre cerca de -1° C/min e cerca de -5° C/min.

[067] Em outras realizações, a extremidade do vaso, por exemplo, a base, é mantida a uma temperatura constante que pode ser entre cerca de -40 e -80° C. Em algumas outras realizações, a temperatura da base é mantida entre cerca de -50 e -80° C, entre cerca de -60 e -80° C, entre cerca de -50 e -70° C ou entre cerca de -50 e -60° C.

[068] Em algumas realizações, a extremidade do vaso, por exemplo, a base, é mantida a uma temperatura constante, sendo entre cerca de -80° C e zero grau. Em algumas outras realizações, a temperatura é mantida entre cerca de -50 e 0° C, entre cerca de -60 e 0° C, entre cerca de -50 e 0° C, entre cerca de -40 e 0° C, entre cerca de -30 e 0° C, entre cerca de -20 e 0° C, entre cerca de -10 e 0° C, ou a 0° C.

[069] Em algumas realizações, a extremidade do vaso, por exemplo, a base, é mantida a uma temperatura constante, sendo entre cerca de -10 e 0° C, ou entre cerca de -5 e 0° C, ou entre cerca de -5 e $+4^{\circ}$ C.

[070] Para permitir melhor controle da formação e progressão da frente de gelo através da pasta fluida durante o congelamento, a superfície interna da extremidade do vaso, por exemplo, fundo do vaso, base, pode ser pré-revestido com sementes de nucleação ou uma composição que compreende as mesmas. Isso permite uma redução do

supercongelamento e uma elevação da temperatura de nucleação típica do meio aquoso para apenas poucos graus abaixo de 0° C, evitando assim supercongelamento mais alto do meio, uma vez que, sob condições de supercongelamento, pode ser obtido pequeno controle da formação e progressão da frente de gelo.

[071] As sementes de nucleação podem ser selecionadas entre tais materiais conhecidos na técnica. Em geral, as sementes podem ser selecionadas entre materiais orgânicos, inorgânicos e materiais obtidos de fontes biológicas.

[072] A seleção de sementes de nucleação ou agentes de nucleação que podem ser usados de acordo com a presente invenção é mencionada ou revelada em qualquer um ou mais dos expostos a seguir:

1. Edwards, G. R., L. F. Evans, 1968: Ice Nucleation por Silver Iodide: III. The Nature of the Nucleating Site. *J. Atmos. Sci.*, 25, 249-256.

2. Vali G. Quantitative evaluation of experimental results on the heterogeneous freezing nucleation of supercooled liquids. *J. Atmos Sci.* 1971; 28 402-409

3. Ice Nucleation Induced by *Pseudomonas syringae*, *Environ. Microbiol.* 1974, vol. 28 no. 3456-459.

4. Identification and purification of a bacterial ice-nucleation protein, *PNAS* 1986, vol. 83 no. 19, 7256-7260.

5. The Nucleation of Ice Formation by Silver Iodide, B. Vonnegut *J. Appl. Phys.* 18, 593 (1947).

6. Nucleation Catalysis, David Turnbull e Bernard Vonnegut, *Industrial and Engineering Chemistry Vol. 44, No. 6.*

7. Inactivation of Ice Nucleating Activity of Silver Iodide por Antifreeze Proteins and Synthetic Polymers, J. Phys. Chem. B, 2012, 116 (18), págs. 5364-5371.

8. Nucleation of ice and its management in ecosystems, Philosophical Transactions of The Royal Society of London, Series A-Mathematical Physical and Engineering Sciences, Vol 361, Edição 1804 Páginas: 557-574, 2003.

9. Improving Ice Nucleation Activity of Zein Film through Layer-by-Layer Deposition of Extracellular Ice Nucleators, Shi, K; Yu, HL; Lee, TC; Huang, QR, ACS Applied Materials& Interfaces, Vol 5, Edição 21, 10456-10464, 2013.

10. Li, J. e Lee, Tung-Ching (1995) "Bacterial Ice Nucleation and its Application in the Food Industry" Trends in Food Science and Technology 6: 259-265.

[073] Em algumas realizações, as sementes de nucleação são selecionadas entre materiais inorgânicos. Tais materiais podem ser qualquer um ou mais dentre iodeto de prata, brometo de prata, tri-iodeto de bismuto e misturas dos mesmos.

[074] Em algumas realizações, as sementes de nucleação são selecionadas entre fatores de nucleação de gelo bacterianos, como *Pseudomonas syringae*, *Erwinia herbicola* e *Xanthomonas*.

[075] Em outras realizações, as sementes de nucleação são selecionadas entre proteínas bacterianas, proteínas de inseto e agentes de nucleação sintéticos, conforme conhecidos na técnica.

[076] Alternativamente, a nucleação de gelo pode ser induzida por métodos físicos, como ondas acústicas, pulso elétrico ou introdução de um substrato contendo gelo.

[077] Em seguida, a estrutura molhada em água é tratada com um primeiro solvente para remover substancialmente toda a água contida dentro dos poros, assim obtendo uma estrutura porosa molhada em solvente. Isto pode ser alcançado pelo tratamento da estrutura molhada em água com um primeiro solvente, tipicamente solúvel em água, sob condições que permitem a troca de água contida dentro da estrutura pelo primeiro solvente. Isto pode ser realizado, por exemplo, intumescendo a estrutura molhada em água em um banho contendo o primeiro solvente.

[078] Em algumas realizações, o primeiro solvente é selecionado de solventes solúveis em água, como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, acetona, acetonitrila, terc-butanol, DMF, DMSO, dioxano, THF, etileno glicol e glicerol.

[079] Após substituição da água ter-se concluído, a estrutura molhada em solvente pode ser secada do solvente, por exemplo, por evaporação do solvente; tal secagem pode acontecer em temperatura ambiente ou pode requerer pressão reduzida.

[080] Seguindo a evaporação, um solvente e estrutura porosa livre de água é obtido, que pode ser ainda usado como descrito aqui.

[081] Em algumas realizações, a estrutura molhada em solvente (por exemplo, obtida na etapa (c) acima), pode ser ainda tratada (isto é, etapa (c')) antes da evaporação com um segundo solvente menos miscível com água que tem baixa tensão de superfície, como hexano ou t-butanol. Em algumas realizações, o segundo solvente pode ser

selecionado de metanol, etanol, propanol, iso-propanol, acetona, hexano, t-butanol ou misturas dos mesmos.

[082] Em algumas realizações, o primeiro e o segundo solventes são iguais. Em outras realizações, o primeiro e o segundo solventes são diferentes um do outro.

[083] O processo pode compreender etapas adicionais, as ditas etapas compreendendo:

- imergir a estrutura porosa em uma mistura de monômeros ou de pré-polímeros, e
- afetar a reticulação da dita mistura de monômeros ou de pré-polímeros.

[084] Em algumas realizações, a mistura de pré-polímeros ou de monômeros é selecionada de anidrido maleico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, anidrido succínico, ácido 2,5-furano-dicarboxílico (FDCA), ácido adípico, glicerol, etileno glicol, neopentil glicol, trimetilolpropano, pentaeritritol e óleos vegetais, por exemplo, óleo de rícino.

[085] Em outras realizações, a mistura de pré-polímeros compreende um solvente selecionado de metanol, etanol, propanol, iso-propanol, acetona, acetonitrila, terc-butanol, DMF, DMSO, dioxano, THF, etileno glicol ou glicerol.

[086] De acordo com outras realizações, a reticulação é realizada em uma temperatura dentre cerca de 80 °C e 200 °C.

[087] A taxa de reticulação pode ser aumentada pela adição de catalisadores, como ácidos orgânicos ou inorgânicos, por exemplo, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido p-toluenossulfônico (PTSA ou pTsOH) ou ácido sulfúrico. A reticulação pode ser também otimizada pela adição de

iniciadores de radical, como azo-bis-isobutironitrila (AIBN) ou peróxidos, por exemplo, como peróxido de benzoíla.

[088] As espumas/estruturas à base de celulose da invenção podem ser similarmente formadas através da mistura do material à base de celulose, por exemplo, suspensões de NCC com um detergente/tensoativo. A espuma de NCC seca formada tem, em pelo menos uma região da mesma, a unidirecionalidade característica de célula aberta descrita aqui, e em algumas realizações, pode exibir características isotrópicas.

[089] Desse modo, em algumas realizações, a pasta fluida de um material à base de celulose em um meio aquoso pode ser formada através da mistura de, pelo menos, um detergente ou pelo menos um tensoativo. Nessas realizações, a pasta fluida pode ser misturada para induzir a formação de bolhas de detergente/tensoativo, isto é, esferas contendo ar, dentro da pasta fluida.

[090] Quando os detergentes são usados em um método da invenção, a pluralidade de células forma estruturas esféricas de célula aberta, mantendo ainda a unidirecionalidade característica, com os poros contendo estruturas celulares abertas adicionais (cavidades esféricas ou poros de qualquer formato, estrutura e tamanho) que podem ser conectadas entre si, formando uma rede interconectada.

[091] Alternativamente ao uso de um detergente ou um tensoativo, a pluralidade de poros ou cavidades dentro da estrutura da espuma, conforme definido para ter unidirecionalidade, pode ser formada ao empregar pelo menos um material capaz de formar regiões preenchidas com gás ou regiões preenchidas com líquido ou, de outra forma,

particulados sólidos em um meio compreendendo a NCC, pelo que a remoção do dito material gasoso, líquido ou sólido das ditas regiões preenchidas com gás ou regiões preenchidas com líquido ou, de outra forma, particulados sólidos, respectivamente, em condições especificadas aqui, permite a formação da pluralidade de cavidades, de modo que a espuma porosa da invenção tem propriedades físicas que são iguais ou substancialmente iguais, ou uniformes ou substancialmente uniformes em todas as direções (sendo isotrópico).

[092] Em algumas realizações, as cavidades dentro do material de espuma são alcançáveis através da mistura de pelo menos um material detergente/tensoativo e NCC para formar uma pluralidade de esferas detergentes contendo gás, por exemplo, ar, em que as paredes de revestimento de NCC das esferas detergentes (bolhas). Em tais realizações, a NCC é deixada para se automontar em torno das paredes das ditas esferas, subsequentemente a isso o pelo menos um detergente é removido, deixando uma pluralidade de cavidades tendo, cada, uma superfície de parede compreendendo NCC.

[093] Em algumas realizações, as cavidades podem ser formadas através da mistura, no meio de pasta fluida, de um gás ou um material de formação de gás para afetar o tamanho e a distribuição das bolhas durante o processo de fabricação.

[094] Em algumas realizações, o meio de pasta fluida contendo a NCC e o material que afeta as bolhas no dito meio, pode compreender, ainda, pelo menos um agente estabilizante para modular a estabilidade das bolhas.

[095] Em outras realizações, o material é alcançado através da mistura de pelo menos um óleo ao meio

aquoso contendo NCC, para formar uma pluralidade de gotículas de óleo no dito meio, em que a NCC reveste as paredes das gotículas de óleo. Em tais realizações, a NCC é deixada se automontar em torno das paredes das ditas gotículas, subsequentemente a isso, o pelo menos um óleo é removido, deixando uma pluralidade de cavidades tendo, cada, uma superfície de parede compreendendo NCC.

[096] Em algumas realizações, onde as cavidades são formadas pela inclusão de pelo menos um detergente ou tensoativo, o pelo menos um detergente, empregado de acordo com a invenção, pode ser selecionado a partir de agentes espumantes à base de água ou de base orgânica para toda finalidade. Em algumas realizações, o pelo menos um detergente é solúvel em água ou insolúvel em água. Em algumas realizações, o dito pelo menos um detergente sendo selecionado dos agentes de lavagem, agentes de lavagem para serviço pesado e/ou agentes de limpeza, os quais podem estar na forma tipo líquida, gel ou pasta. Em algumas realizações, o pelo menos um detergente pode ser selecionado dos detergentes líquidos de tecido fino, agentes para lavagem de louça, agentes de lavagem de louça de serviço leve ou de serviço pesado, agentes para máquina de lavar louças, agentes líquidos de limpeza tais como dos tipos antibacterianos para lavagem das mãos, barras de limpeza, enxaguantes bucais, limpadores de dentadura, xampus para carro ou tapete, limpadores de banheiro, xampus capilares, géis de banho, banhos de espuma e outros.

[097] Em algumas realizações, um material tensoativo pode ser usado. Tais materiais tensoativos podem ser geralmente selecionados dentre os tensoativos aniônicos

(tais como, ésteres de sulfato (SDS), carboxilatos ou ésteres de fosfato, SDS); tensoativos catiônicos (tais como, CTAB); tensoativos não iônicos; e qualquer outro tensoativo conhecido ou qualquer combinação de dois ou mais desse tensoativo.

[098] Em outras realizações, o material de espuma pode ser alcançado através da mistura de um meio aquoso contendo NCC, em condições de temperatura reduzida, conforme definido em um processo da invenção revelado aqui, na presença ou ausência de um ou mais agentes adicionais, por exemplo, material detergente, tensoativo, plastificantes, tais como glicerol ou óleo e agentes de nucleação para permitir o congelamento do meio e formação lenta de uma estrutura contendo lacunas na forma de lacunas não esféricas, canais tortuosos, ou lacunas ou cavidades de substancialmente qualquer tamanho, formato ou estrutura, em que as lacunas ou cavidades são formadas pela fase de gás misturada no meio, por exemplo, a fase de gás sendo ar ou qualquer outro gás. A estrutura pode ser mordida ou picada ou mais vigorosamente misturada para proporcionar cavidades preenchidas com gelo de uma variedade de tamanhos, formatos e estruturas. A fim de modular ou controlar o tamanho das cavidades de gelo, o meio pode ser tratado com agentes que aumentam ou deprimem o crescimento do gelo.

[099] Em algumas realizações, o congelamento é alcançável em um congelador de sorvete ou unidade de produção e sorvete (grande ou pequena escala).

[0100] Em outro aspecto, a invenção fornece um material de espuma compreendendo uma pluralidade de cavidades, cada da dita pluralidade de cavidades tendo uma

superfície de parede compreendendo celulose nanocristalina (NCC), e em que a NCC é aleatoriamente orientada no dito material de espuma.

[0101] A pasta fluida parcialmente solidificada ou de viscosidade alta, de acordo com a invenção ou produzida de acordo com processos da invenção, pode ser moldada em uma estrutura ou formato desejado antes do congelamento final e troca de solvente.

[0102] Desse modo, a invenção fornece, ainda, um processo para preparar uma espuma/estrutura da invenção, o processo compreendendo:

- misturar pelo menos um material à base de celulose, por exemplo, NCC, com pelo menos um material em um meio aquoso, conforme revelado aqui;
- moldar a mistura assim formada em condições que permitem um compósito semissólido, conforme revelado aqui;
- afetar a troca de solvente com pelo menos um solvente orgânico, conforme revelado aqui;
- secar o dito compósito do dito solvente orgânico para obter uma espuma da invenção; e
- opcionalmente tratar a dita espuma seca com um material polimérico ou um pré-polímero e curar o dito polímero ou pré-polímero.

[0103] Em algumas realizações, o dito pelo menos um material sendo selecionado de pelo menos um detergente/tensoativo, pelo menos um material gasoso, pelo menos um material capaz de gerar gás, pelo menos um óleo, ou qualquer agente capaz de formar uma emulsão.

[0104] Em algumas realizações, o pelo menos um material é um detergente/tensoativo.

[0105] Em algumas realizações, a mistura de NCC e do dito detergente é alcançada em condições de cisalhamento elevado. Em algumas realizações, a mistura de cisalhamento elevado proporciona uma suspensão tipo creme compreendendo uma pluralidade de bolhas de detergente, cada um sendo revestida com um filme, revestimento ou camada de NCC.

[0106] A invenção fornece, ainda, um processo para preparar uma espuma da invenção, o processo compreendendo:

- misturar NCC em um meio aquoso em condições de temperatura reduzida para afetar o congelamento do dito meio aquoso, conforme revelado aqui;
- moldar o meio congelado em condições que permitem um compósito;
- afetar a troca de solvente com pelo menos um solvente orgânico;
- secar o dito compósito do dito solvente orgânico para obter uma espuma; e
- opcionalmente tratar a dita espuma seca com um material polimérico ou um pré-polímero e curar o dito polímero ou pré-polímero.

[0107] Conforme revelado aqui, a moldagem pode ser realizada em moldagem por congelamento em um molde de um formato predeterminado. O molde, dentro do qual a suspensão de NCC é moldada, pode ser formado em qualquer arquitetura desejada. Isso permite a produção de partes estruturais e materiais de núcleo dos formatos predeterminados. Diferentes formatos e texturas de molde são possíveis, de acordo com a presente invenção, permitindo a produção de partes com várias texturas de pele, tais como pele macia e pele com

nanopadronização para materiais de autolimpeza. Alguns exemplos não limitantes de materiais de molde são moldes compósitos de alumínio, silício, poliestireno e fibra de carbono/epóxi.

[0108] Em algumas realizações, a mistura de espuma é derramada em um molde e congelada em qualquer criotemperatura. Em algumas realizações, a temperatura na qual ocorre o congelamento está abaixo de 0 °C. Em outras realizações, a temperatura está entre cerca de -50°C e cerca de -90°C. Em realizações adicionais, a temperatura está entre cerca de -60°C e cerca de -80°C e em realizações adicionais, a temperatura de congelamento está entre cerca de -70°C e cerca de -80°C. Em algumas realizações, a temperatura está entre cerca de -80°C e zero graus. Em algumas outras realizações, a temperatura está entre cerca de -50°C e 0°C, -60°C e 0°C, -50°C e 0°C, -40°C e 0°C, -30°C e 0°C, -20°C e 0°C, -10°C e 0°C, ou é 0°C.

[0109] Em algumas realizações, a temperatura está entre cerca de -10°C e 0°C, ou -5°C e 0°C, ou -5°C e +4°C.

[0110] Em algumas realizações, a troca de solvente é alcançada por tratar, em primeiro lugar, a espuma com um solvente solúvel em água, por exemplo, etanol, metanol, acetona, *iso*-propanol, etc., ou com uma solução salina aquosa (NaCl, NaBr, KCl, KBr, e outros), em condições que permitem a troca de água contida dentro das cavidades da espuma com solvente solúvel em água ou com o sal. Isso pode ser alcançável, por exemplo, embebendo o material de espuma em um banho contendo o solvente solúvel em água ou a solução salina. A fim de minimizar o dano estrutural da espuma, o

solvente é tipicamente resfriado a uma temperatura abaixo de 0 °C.

[0111] Em algumas realizações, o etanol é adicionado e a espuma é deixada descongelar.

[0112] Ainda em outro aspecto, a invenção fornece o uso de uma estrutura porosa, conforme descrito aqui, na preparação de um artigo compósito.

[0113] Em algumas realizações, o dito artigo compósito é selecionado de um painel, uma folha flexível, uma telha, uma parte da asa, um elemento estrutural, um painel de parede, um painel de piso, elementos de parede em barcos e navios e outros.

[0114] Em algumas realizações, o compósito é selecionado de uma estrutura substancialmente bidimensional. Em outras realizações, o artigo é uma estrutura tridimensional.

[0115] A invenção fornece também uma estrutura tipo colmeia de um material selecionado de celulose nanocristalina (NCC), celulose microfibrillar (MFC) ou misturas dos mesmos, a estrutura compreendendo uma pluralidade de canais de célula formada pelas paredes do canal. Em algumas realizações, a estrutura tipo colmeia é formada por um processo de acordo com a invenção.

[0116] Em um artigo tipo colmeia da invenção, cada uma das paredes do canal sendo unidirecionalmente orientada, de forma substancial; a saber, a colmeia compreende uma pluralidade de poros abertos substancialmente alongados, os poros sendo unidirecionalmente orientados, de forma substancial, com as paredes do canal compreendendo um material à base de celulose selecionado da celulose

nanocristalina (NCC), celulose microfibrillar (MFC) e misturas dos mesmos.

[0117] Uma colmeia pode ser preparada por qualquer processo conhecido na técnica, incluindo expansão, corrugação e moldagem, cada conforme conhecido do técnico.

[0118] Em algumas realizações, a colmeia é preparada de acordo com um método da invenção. Como pode ser entendido, os métodos revelados aqui permitem a produção de espumas em massa e também de espumas com arquitetura interna complexa tal como uma estrutura tipo colmeia. Nas realizações não limitantes, a espuma tipo colmeia é formada pela imersão na pasta fluida de NCC, antes do congelamento, um molde tendo uma pluralidade de pinos alongados, tipicamente cada pino tendo qualquer formato em seção transversal, por exemplo, formato arredondado ou hexagonal, para fornecer uma estrutura de NCC tendo formato tipo colmeia (o molde, tornando a espuma com um formato tipo colmeia). Devido ao congelamento direcional, a resistência de compressão da espuma é aumentada, comparado às espumas não direcionais.

[0119] A NCC empregada em um processo ou produto de acordo com a invenção pode ser qualquer NCC conhecida na técnica, ou NCC conforme definido aqui. Em determinados casos, surge a necessidade de fornecer um material de NCC requintado que pode ser preparado por um processo bem ajustado compreendendo tratar um material contendo celulose com uma solução aquosa compreendendo entre 59 e 63% de ácido. O processo pode ser realizado em uma variedade de materiais contendo celulose, de qualquer pureza e consistência, tal como resíduos de fábrica de papel, incluindo resíduos na forma de lodo de celulose das fábricas de produção de papel.

[0120] Como será demonstrado a seguir, a NCC produzida por esse processo que utiliza uma concentração de ácido especificamente selecionada para estar entre 59 e 63% é altamente única e melhora adequada para uma grande variedade de usos, conforme comparado à NCC preparada por processos conhecidos na técnica.

[0121] Assim, a invenção fornece em outros de seus aspectos, um processo para produção de NCC, o processo compreende:

- a) tratar um material contendo celulose com uma formulação compreendendo entre 59 e 63% de ácido, o dito tratamento não altera a morfologia de celulose;
- b) causar uma degradação preferencial de domínios amorfos de celulose enquanto mantém intactos os domínios de celulose cristalina; e
- c) isolar os domínios cristalinos.

[0122] Em algumas realizações, o processo compreende, ainda, a etapa de tratamento do material contendo celulose para separar do mesmo a celulose na forma pura e substancialmente pura.

[0123] Em realizações adicionais, o processo compreende dispersar o produto obtido na etapa c) para obter NCC.

[0124] Em algumas realizações, a acidificação é alcançada através de um ácido selecionado de H_2SO_4 , HCl , HBr e HNO_3 . Em algumas realizações, o ácido é H_2SO_4 .

[0125] Em algumas realizações, a concentração de ácido é 59, 60, 61, 62 ou 63%.

[0126] Em algumas realizações, a concentração de ácido é 61, 62 ou 63%.

[0127] Em algumas realizações, o ácido é H_2SO_4 , e a concentração é 59, 60, 61, 62 ou 63%.

[0128] Em algumas realizações, o ácido usado é H_2SO_4 , em uma concentração de 62 ou 63%.

[0129] Em algumas realizações, a razão entre o peso do material contendo celulose, por exemplo, polpa e o volume do ácido, por exemplo, ácido sulfúrico, está entre 1 e 40.

[0130] Em algumas realizações, a NCC produzida é caracterizada por nanocristais tendo um comprimento médio de 250 ± 100 nm.

[0131] Em algumas realizações, a NCC produzida pelo processo é caracterizada por um carga na faixa de ~0,3 a 0,9 mmol/g.

[0132] Em algumas realizações, a acidificação é realizada em qualquer temperatura. Em algumas realizações, a temperatura está entre 40 e 60 °C.

[0133] O processo da invenção pode ser realizado em uma variedade de materiais contendo celulose. Tais materiais podem ser, por exemplo, qualquer "fonte de celulose de lodo", isto é, um lodo ou material residual do qual a separação da celulose é exigida ou pretendida. A fonte de celulose de lodo pode conter entre 5 por cento e cerca de 60 por cento de celulose (com base na quantidade total da matéria sólida). Em algumas realizações, a fonte de celulose de lodo é lodo da indústria de papel. Dentro do contexto da presente invenção, "fonte de celulose de lodo de papel", também conhecido como "resíduo da fábrica de papel" ou "lodo da fábrica de papel", refere-se aos descarregamentos das

fábricas de papel contendo restos de celulose que permanecem após o papel e a polpa serem preparados.

[0134] Em algumas realizações, a fonte de celulose de lodo é uma fonte selecionada da polpa de papel, água de resíduo de papel (obtida após a polpa de celulose ser filtrada através de uma rede de filtro de malha alta) e a qualquer fonte de celulose reciclada a partir dos subprodutos agrícolas ou industriais, por exemplo, lodo municipal (feito de, por exemplo, pedaços de papel higiênico, fibras vegetais, etc), esgoto municipal (tal como lodo de fazenda de laticínios e tudo da palha do trigo a caules de girassol, e outros resíduos celulósicos agrícolas, restos da indústria do vestuário, ou trapos e devoluções de celulose reciclados de outras fontes).

[0135] Em comparação aos processos, assim bem conhecidos para a produção de NCC a partir de celulose de uma variedade de fontes, a NCC obtida pelo processo da invenção foi determinada para ser única e superior. Um estudo comparativo é resumido na **Tabela 1** abaixo:

Parâmetros de NCC	Processo da presente invenção	NCC produzida de acordo com a técnica existente
Condições de hidrólise utilizada no processo	59 a 63% de H_2SO_4 , 50 graus, 1 a 4h, razão: 1:10/15 grama de polpa/ Volume de H_2SO_4	64% de H_2SO_4 , 40 graus, 45 min, razão: 1:17,5 grama de polpa/ Volume de H_2SO_4
Separação de NCC	Separada diretamente após a reação	Diluída em água antes da separação
Comprimento de NCC (TEM)	250 ± 100 nm	100 ± 40 nm

Carga	~0,3 a 0,9 mmol/g	0,1 a 0,3 mmol/g
NCC redispersível em água	Sim	Sim, mais facilmente dispersa
Cor do filme feito de NCC	Transparente	Colorido
Propriedades de filme de NCC (XHR-SEM)	Fibras são alinhadas	Fibras são torcidas, mostrando nenhum alinhamento
Propriedades espumantes	Demonstrando formação de espuma elevada	Não forma espumas

Tabela 1: Um estudo comparativo comparando um processo de acordo com a invenção com processos disponíveis para fazer a NCC.

[0136] Conforme notado acima, em algumas realizações selecionadas, em um processo de acordo com a invenção, as condições a seguir são usadas: 59 a 63% de H_2SO_4 , 50 °C, 1 a 4h, em uma razão de 1:10/15 grama de polpa/volume de H_2SO_4 . Em algumas realizações, a razão pode ser 1:40 por 15 gramas de polpa por volume de ácido.

[0137] Como a **Tabela 1** demonstra ainda, em 64% de concentração de ácido, NCC não poderia se isolada. Em contradição às tecnologias existentes, o processo da invenção permite a formação e separação dos materiais de NCC caracterizados pelas fibras tendo um comprimento médio entre 150 e 350 nm. As fibras da técnica mostraram ser mais curtas.

[0138] Assim, em outro aspecto, a invenção contempla um pós consistindo em fibras de NCC, as fibras tendo um comprimento médio de 250 ± 100 nm.

[0139] Em outro aspecto, é fornecida uma solução consistindo em fibras de NCC e pelo menos um solvente, as fibras de NCC tendo um comprimento médio de 250 ± 100 nm. Em algumas realizações, a solução consiste em fibras de NCC e

água. Em algumas realizações, a solução consiste em um ácido e fibras de NCC, o ácido pode estar na forma de uma solução aquosa de ácido ou pura. Em algumas realizações, a solução é uma dispersão de fibras de NCC em pelo menos um meio orgânico.

[0140] A invenção contempla, ainda, o uso de NCC produzido pelo processo na produção de artigos, filmes e compósitos do mesmo, conforme revelado aqui. Em algumas realizações, o artigo é um material de espuma ou um compósito.

[0141] A invenção fornece, ainda, materiais de espuma, conforme revelado aqui, os materiais de espuma compreendendo fibras de NCC tendo comprimento médio de 250 ± 100 nm.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0142] A fim de melhor compreender o assunto que se revela aqui, e para exemplificar como pode ser realizado na prática, as realizações serão descritas agora, apenas a título de exemplo não limitante, com referência aos desenhos anexos, em que:

[0143] A **Figura 1** mostra uma representação esquemática exemplar de um sistema de resfriamento controlado usado em um processo da invenção.

[0144] A **Figura 2** mostra a cinética de frente de gelo durante congelamento unidirecional de 3% de pastas fluidas de NCC em vários regimes de resfriamento.

[0145] A **Figura 3** mostra a dependência da velocidade da frente de gelo no fluxo de calor para 3% de pastas fluidas de NCC.

[0146] A **Figura 4A** é uma imagem comparativa das amostras resfriadas a $-3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e em uma temperatura constante de -50°C . As **Figuras 4B e 4C** são imagens SEM das estruturas altamente orientada para amostras de NCC resfriadas a $-3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, respectivamente.

[0147] A **Figura 5** apresenta curvas de compressão de tensão de resistência das amostras resfriadas a $-3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $-4,8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

[0148] A **Figura 6** fornece uma apresentação gráfica de resistências de compressão das placas de espuma de acordo com a invenção.

[0149] As **Figuras 7A a 7D** são imagens que mostram a sequência de preparação de estruturas tipo colmeia de NCC da invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS REALIZAÇÕES

Preparação de NCC

[0150] 10 gramas de $200\ \mu\text{m}$ de celulose microcristalina de tamanho de partícula (MCC, Avicel) foram suspensos em 200 ml de DDW em um frasco de vidro. O frasco foi posicionado em um banho-maria gelado durante agitação. H_2SO_4 foi gradualmente adicionado a uma concentração final de 59% ao manter a temperatura em cerca de 50°C . A suspensão foi transferida para um banho-maria de 60°C e incubada durante agitação por 2 a 4 horas seguida pela centrifugação a 8000 rpm por 10 min. O ácido foi removido e o pélete foi ressuspenso em DDW. Os ciclos de lavagem e ressuspensão foram repetidos por 4 a 5 vezes até o sobrenadante que sai da centrífuga estar turvo. Após a lavagem final, a NCC foi suspensa em torno de 90 ml de DDW (para dar em torno de 5% de

concentração de NCC). Uma amostra do precipitado foi pesada antes de depois da secagem para determinar a concentração de *wiskers*.

[0151] O mesmo procedimento foi repetido, *mutatis mutandis*, com concentração de ácido entre 60 e 63% para produzir NCC de qualidade e pureza idênticas.

[0152] Quando a concentração de ácido foi de 64% e superior ou 58% e inferior, NCC não foi isolada. Os materiais obtidos nessas condições continham os materiais de celulose de constituições diferentes e variáveis. Os dados comparativos são apresentados na Tabela 1.

PREPARAÇÃO DE PASTAS FLUIDAS DE NCC

[0153] As suspensões de NCC foram preparadas seja por hidrólise ácida ou por ruptura mecânica das fibras de celulose. A fonte de celulose que foi usada variou. Em todos os momentos, a produção de NCC seguiu *mutatis mutandis*, o processo descrito abaixo. Deve ser entendido que enquanto o presente exemplo especificamente descreveu a produção de NCC da celulose microcristalina, a NCC foi similarmente obtida de outras fontes, tais como resíduos de indústria de polpa e papel.

Hidrólise:

[0154] A hidrólise foi alcançada em uma solução de 60% de H_2SO_4 , 50°C pré-aquecida. A polpa seca foi adicionada a essa solução ácida na razão de 15 L de ácido/1kg de sólidos secos. A suspensão foi misturada com um agitador mecânico por 2h. A suspensão foi então resfriada a 15°C e transferida para centrifugação a 5.000g por 5 min. O ácido foi removido e o pélete foi ressuspensão em DDW. Os ciclos de lavagem e ressuspensão foram repetidos por 4 a 5 vezes até o

sobrenadante que sai da centrífuga estar turbo e o retentado alcançar o pH 3.

[0155] O mesmo processo foi repetido na concentração de ácido entre 59 e 63%.

[0156] Após a lavagem final, a NCC foi suspensa na quantidade exigida de DDW para dar a concentração final de NCC (1% a 40%). A neutralização da NCC foi feita com NaOH a 1M. Uma amostra do precipitado foi pesada antes de depois da secagem para determinar a concentração de NCC. 0,1 a 10% de suspensões de NCC em água foram preparados, seguido por sonicação através de um sonicador de sonda até a solução se tornar opticamente clara. A viscosidade tipo mel final da suspensão de cristal líquido foi alcançada após ter disso resfriada por algumas horas.

O SISTEMA DE RESFRIAMENTO

[0157] A fim de produzir espumas com poros verticalmente alinhados, uma microestrutura que combina resistência compressiva alta e de cisalhamento, um sistema para controlar a taxa de resfriamento das pastas fluidas de NCC foi construído (**Figura 1**). O sistema incluiu um estágio de resfriamento, construído a partir de uma placa condutiva de calor (**104**), por exemplo, sistema de aço, alumínio, cobre, e com circulação interna que permite o fluxo de refrigerante, por exemplo, nitrogênio líquido/gás (**102**). O refrigerante (líquido ou gás) foi levado através do sistema de resfriamento, controlando, assim, a temperatura da placa. O sistema inclui, ainda, pelo menos uma unidade de medição de temperatura, para permitir o controle da temperatura do estágio de resfriamento.

[0158] O molde usado para produzir as espumas de NCC combinaram um fundo condutor de calor (**106**) feito de um metal condutor altamente térmico, por exemplo, cobre; e paredes isolantes (**108**), tais como aquelas feitas de Delrin®, tendo condutividade térmica baixa (resistência de temperatura elevada).

[0159] Em outros exemplos não limitantes, o congelamento foi realizado em um refrigerador padrão a -80°C. O controle do resfriamento foi alcançado pela montagem de um molde que foi termicamente isolado, com o fundo do molde sendo feito de um material condutor tal como cobre. Seguindo o vazamento da pasta fluida batida de NCC, o molde foi colocado em um refrigerador a -80°C. A espuma congelada foi tratada conforme descrito acima.

PROCESSO DE PREPARAÇÃO DA ESPUMA

[0160] Antes da fundição e congelamento, o molde foi pré-tratado por revestimento com fatores de nucleação de gelo (SNOMAX®), que iniciou o congelamento em torno de -3°C. O pó foi dissolvido e espalhado no fundo de cobre do molde. Subsequentemente, o molde foi secado, resultando no revestimento do fundo com os fatores de nucleação. O uso de fatores de nucleação permitiu reduzir a água de super-resfriamento nas pastas fluidas de NCC, enquanto mantém o congelamento gradual e progressão controlada dos cristais de gelo ao longo do gradiente de temperatura desejado.

[0161] A pasta fluida de NCC foi fundida no molde, e o molde foi transferido para o refrigerador até que a pasta fluida estabilizou a 4 °C. Então, o molde foi colocado no estágio de resfriamento pré-resfriado (0 °C) e a temperatura foi reduzida seja em uma taxa de 1 a 40 °C/min,

ou ao manter o estágio de resfriamento em temperatura constante abaixo de -30°C .

[0162] Após o congelamento ser concluído, o etanol frio (4°C) foi adicionado e a espuma congelada foi deixada descongelar durante a noite. O etanol foi removido e a troca de solvente foi repetida duas vezes com novo etanol.

[0163] Glicerol e anidrido maleico (razão em mol de 1:1,5) foram dissolvidos em etanol. Parta 20 g da mistura de glicerol/anidrido maleico, foram usados 80 mL de etanol. A densidade das espumas reticuladas foi decidida pela quantidade de etanol usada comparado ao peso total da mistura de glicerol e anidrido maleico. O óleo de rícino foi adicionado aos monômeros para introduzir mais hidrofobicidade às espumas reticuladas. Normalmente, 20% de óleo de rícino foram usados em comparação à mistura de monômero, por exemplo, 4 g de óleo de rícino para 20 g da mistura de anidrido maleico e glicerol.

[0164] A solução contendo os monômeros foi usada para embeber as espumas secas de NCC ou espumas de NCC contendo um solvente, por exemplo, etanol. Se a espuma de NCC continha um solvente, a imersão foi realizada durante agitação suave por 8 a 24 horas seguido pela drenagem do restante da solução do monômero. A espuma foi então curada em temperaturas inferiores primeiramente em cerca de 100°C por 6 a 12 horas, seguido pela cura em temperaturas mais elevadas de 130 a 160°C por 1 a 4 horas.

OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE CONGELAMENTO PARA PRODUÇÃO DE ESPUMAS UNIDIRECIONAIS

[0165] Para explorar as condições ideais de congelamento, diferentes taxas de congelamento e temperaturas

foram experimentadas, principalmente congelamento em temperatura constante e em temperatura decrescente.

[0166] O efeito da taxa de congelamento sobre a velocidade frontal de gelo foi avaliado por formação de imagem em vídeo da progressão frontal de gelo durante processo de congelamento. Para visualizar e registrar a progressão frontal de gelo, uma armação de molde transparente foi usada. Congelamento foi realizado em taxas de congelamentos diferentes: entre em $-0,5$ e -40 °C/min. O congelamento foi também realizado em um estágio com uma temperatura constante de entre -50 e -70 ° C ao fundo condutivo de calor (106, Figura 1). Veja resultados comparativos nas Figuras 2 a 3.

[0167] Após o congelamento, as amostras foram secadas por congelamento e analisadas através de microscopia eletrônica (SEM). Pode-se concluir que a estrutura de poro mais alinhada para 3% pasta de NCC foi obtida em taxas de congelamentos dentre 3 e 5° C/min (Figura 4). Em taxas de congelamentos mais altas (por exemplo, 10-40° C/min), surgiram mais interconexões na estrutura de poro.

[0168] Para medir o efeito da morfologia, as amostras foram testadas para resistência à compressão fazendo o uso do aparelho de teste de tensão. Concluiu-se que as taxas de congelamento de 3-5° C/min deram estruturas mais alinhadas na direção de Z e, portanto, resistência à compressão mais alta nesta direção (Figura 5). As espumas foram analisadas através de testes de compressão usando um aparelho de teste de tensão Instron ajustado para o modo compressão em taxa de 1,3 mm/min. As curvas de Força (N) e de deslocamento (mm) foram registradas durante a compressão. As

curvas de tensão/deformação foram geradas dividindo a força pela área de superfície das amostras e dividindo o deslocamento pela altura das amostras (Figura 6). As espumas foram fundidas em moldes de 2cm de diâmetro e medidas para resistência à compressão usando a máquina de Instron Modelo 3345; Célula de carga 5.000N. As medições foram realizadas a uma taxa de 2,5 mm/min.

PRODUÇÃO DE PAINÉIS DE ESPUMA UNIDIRECIONAIS DE 30 X 20 X 2 CM

[0169] 1.500 ml de pasta fluida de NCC a 3% foram vertidos no molde de cobre Delrin® e transferido para o refrigerador até que a temperatura fosse estabilizada em 4°C. O molde pré-esfriado foi depois colocado no estágio de congelamento com fluxo de nitrogênio líquido que reduziu a temperatura à taxa de 3 ° C/min até que alcançasse -150° C. Após congelamento ser concluído, etanol frio foi vertido em cima da pasta congelada e deixada descongelar. Após descongelamento, os fluidos foram removidos e outras duas lavagens de etanol foram realizadas. A resistência à compressão de um painel de espuma de acordo com a invenção é dada na Figura 6. Como pode ser observado, as resistências à compressão podem variar entre cerca 2 e 0,4 MPa devido a alterações na densidade. Espumas de 100 kg/m³ obtêm resistência à compressão em torno de 0,4 MPa enquanto as espumas de 200 kg/m³ obtêm resistência à compressão em torno de 2 MPa.

ESPUMAS DO TIPO COLMEIA

[0170] Os métodos acima permitem a produção de espumas volumosas, mas também de espumas com arquitetura interna complexa como estrutura do tipo colmeia. Isto é

permitido preparando um segundo molde que é imerso na pasta fluida de NCC antes do congelamento (Figura 7). O molde confere uma espuma com uma forma do tipo colmeia e é removido durante a secagem da espuma. Devido ao congelamento direcional, a resistência à compressão da espuma é aumentada em comparação às espumas não direcionais. Observou-se que taxas de congelamento que resultam em progressão frontal de gelo de acima 5 mm/min, as espumas encolhem ao longo do eixo Z; não obstante, descobriu-se que isso permite a formação de paredes semelhantes a filme ao redor das células do tipo colmeia, resultando em resistências compressivas significativamente aumentadas.

EXEMPLOS ESPECÍFICOS

[0171] **Exemplo 1:** Uma suspensão de 1,0 L que compreende 2-5% de NCC foi misturada com uma solução a 2% de xiloglucano. Uma mistura a 1:1 de água e um detergente comercial foi preparada e adicionada à mistura sob agitação. Após a adição de 2 ml de um detergente, a agitação foi mantida até que o volume alcançasse 1,3 L. Uma solução de fatores de nucleação (1 pélete de indutor de neve Snomax dissolveu-se em 50 ml de DDW) foi adicionada no topo de uma placa de cobre de 360x260 mm tendo paredes de plástico (12x12 mm). A solução de fator de nucleação foi esparramada uniformemente e secada na placa. A suspensão de NCC de espuma foi adicionada à superfície da placa de cobre e a superfície de espuma foi feita até mesmo através de amassamento. Um estágio de congelamento foi pré-esfriado para -80 °C e o molde que contém espuma de NCC foi aplicado ao topo.

[0172] Após congelamento, etanol frio foi adicionado à espuma de NCC congelada. Após descongelar, mais

etanol foi adicionado à espuma para remover a água restante durante agitação. A espuma estava agora pronta por reticulação. 100 g de glicerol (1,086 mol), 160 g de anidrido maleico (1,629 mol) e 50 g de óleo de rícino (0,056 mol) foram dissolvidos em 0,5-1 L de etanol que foi adicionado à espuma. A quantidade de etanol determinou a densidade final da espuma. A solução de monômero foi removida e a espuma intumescida foi curada a 110° C durante a noite. Cura adicional a 150 °C por 1-2 horas forneceu espumas amarelas duras.

[0173] Para melhorar as propriedades de resistência mecânica e de retardamento de chama, as espumas foram intumescidas com uma solução de álcool furfurílico, resina furano, ácido bórico e fosfato de trifenila em acetona ou etanol. As espumas intumescidas foram curadas a 130-150° C até que espumas pretas fortes foram obtidas.

[0174] **Exemplo 2:** Uma máquina de sorvete foi usada para os experimentos a seguir com NCC e aditivos diferentes.

[0175] A NCC foi misturada com etanol ou glicerol antes de misturar na máquina de sorvete para obter um sorbet ou lama como textura da NCC. Em um experimento, uma suspensão de NCC a 5% foi misturada com etanol para obter uma concentração de etanol de 5%. Após pré-congelamento, a NCC foi vertida em um molde para o congelamento final a uma temperatura inferior.

[0176] Em outro experimento, glicerol foi também experimentado com a NCC na máquina de sorvete. Um sorbet similar como textura foi obtido ao se usar 10% de glicerol. Em um terceiro experimento, um sorbet pré-produzido de 5% de

etanol foi adicionado à NCC esfriada com gelo. A mistura foi depois completamente congelada em temperaturas inferiores.

[0177] **Exemplo 3:** Outra abordagem foi usar solventes com ponto de congelamento alto, por exemplo, ácido acético glacial e DMSO para criar fluidez na NCC. Ácido acético ou DMSO foram primeiro congelados e depois misturados com quantidades diferentes de NCC esfriada em gelo. A NCC contendo os solventes congelados foi diretamente colocada em etanol para precipitação da NCC e lixiviação dos solventes congelados. Alternativamente, a NCC com cristais de ácido acético ou de DMSO foi completamente congelada antes da troca de solvente e secagem.

[0178] **Exemplo 4:** Emulsão de NCC com óleo de rícino foi também preparada para investigar a possibilidade de criar-se estruturas de células fechadas dentro da NCC devido à formação de micelas. Foram usados detergentes para estabilizar as emulsões. A razão para usar óleo de rícino foi a solubilidade alta do óleo em etanol. As emulsões foram diretamente congeladas ou colocadas em etanol.

[0179] **Exemplo 5:** Durante os experimentos, foi descoberto que quando NCC foi misturada vigorosamente com um detergente, ela foi concentrada nas paredes das bolhas agindo como um tensoativo fibroso e estabiliza a espuma. Como um resultado, a espuma espessa foi formada similar ao creme ou ovos batidos.

[0180] Diferentes detergentes foram testados. Nos experimentos iniciais, as misturas de NCC/detergente foram vigorosamente batidas em um homogeneizador (UIltra Turrax) até as espumas homogêneas serem obtidas. A formação de espuma foi controlada pela quantidade de detergente e a

velocidade da mistura. Após os experimentos iniciais, uma concentração de NCC foi ajustada para 5% de atribuição da mesma densidade da espuma como com as espumas de NCC alinhadas levando em consideração o aumento do volume. A mistura foi ajustada para reduzir a velocidade para garantir a formação de espuma homogênea. Para 1 L de NCC com uma concentração de 5%, 2 mL de uma mistura de detergente-água (1:1) foram usados. Ao alcançar o volume de 1,3 L, as espumas estavam prontas para o congelamento.

[0181] Após a batida ter completado, as amostras foram congeladas no mesmo estágio de congelamento anteriormente usado para espumas alinhadas. Durante os experimentos de congelamento, foi observado que as espumas batidas eram resistentes a temperaturas baixas sem nenhum encolhimento que foi observado nas espumas anteriormente fabricadas. Além disso, foi descoberto que a estrutura da espuma era muito menos susceptível a diferenças nas condições de congelamento, portanto, não foi mais necessário congelar em um gradiente de temperatura e as espumas poderiam ser produzidas em uma temperatura constante, por exemplo, -80 °C. Isso resultou em congelamento relativamente rápido (15 a 20 minutos para conclusão) e também a possibilidade para congelar várias espumas em uma fila. O estágio poderia ser mantido em temperatura constante omitindo a exigência do consumo de tempo para reaquecer o congelamento para 0 °C antes de cada ciclo de congelamento.

[0182] Tentativas também foram feitas para congelar as espumas no congelamento do ar (refrigerador). Comparado ao congelamento de acordo com processos da invenção, o congelamento do ar permitiu a progressão de

várias frentes de gelo de direções diferentes e deve aumentar a taxa de congelamento. Uma vez que o congelamento do fundo foi mantido, as espumas ainda mantêm algum grau de orientação de direção Z combinado com a estrutura isotrópica esférica que rende as espumas homogeneidade significativamente melhorada, resistência à dobra e cisalhamento.

CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS DA ESPUMA E OUTROS PRODUTOS DE ACORDO COM A INVENÇÃO

[0183] As amostras de espuma foram cortadas e analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM). A análise de SEM mostrou uma estrutura limpa das espumas. Quando NCC foi secada e congelada em um congelamento direcional, ela se automontar nas estruturas laminadas, conforme definido aqui. Curiosamente, essa estrutura foi mantida nos produtos de acordo com a invenção.

[0184] Quando as espumas foram feitas utilizando um detergente conforme descrito, as folhas foram formadas em volta das bolhas de sabão resultando em uma estrutura esférica. A estrutura foi formada durante a batida onde a solução líquida de água, NCC, xiloglucano e um detergente se concentraram nas paredes das bolhas. Durante o congelamento, a estrutura da bolha foi mantida e ditou a espuma final da estrutura esférica. As imagens de SEM foram analisadas pelo software de processamento de imagem "ImageJ" [Rasband, W.S., ImageJ, U.S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://rsb.info.nih.gov/ij/>, 1997–2014]. O tamanho médio do poro foi determinado em $100\text{ }\mu\text{m} \pm 32\text{ }\mu\text{m}$. A única espessura da folha foi de single $5\text{ }\mu\text{m}$, similar às espumas direcionais laminadas. Além disso, as esferas exibiram estrutura de células abertas e foram relativamente

homogêneas em toda a espuma. A estrutura esférica das espumas melhorou sua resistência ao encolhimento e dobra.

[0185] A etapa inicial na preparação do teste da densidade da espuma foi a remoção das bordas da espuma. As espumas foram cortadas com uma serra de rolagem em dimensões de 20 X 30 X 1 cm, pesadas e a densidade foi registrada. Usando um giz no quadro negro, a espuma foi dividida e cortada com a serra em 5 X 5 cm. Cada amostra foi pesada para o cálculo da densidade seguido pelo teste de compressão.

[0186] Uma vez que as duas primeiras espumas estão prontas, elas foram cortadas para teste de compressão, conforme descrito acima. A análise estatística de todas as espumas foi realizada pelo procedimento de Análise de Variação (ANOVA) usando o software JMP 11 (JMP 11 Statistical Discovery™).

[0187] Conforme mostrado na **Tabela 2** abaixo, as espumas nº 1 e 2 cumpriram as exigências de densidade, mas sua resistência compressiva foi ligeiramente abaixo de 1 MPa. Esse resultado exigiu melhora adicional no método de produção na etapa final da reticulação. Ajustes da formulação da reticulação final de álcool furfurílico e retardantes de chama permitiram melhoras significativas na resistência das espumas. Conforme mostrado abaixo, as melhoras foram realizadas em várias etapas até a formulação mais satisfatória ser alcançada. Após a primeira melhora, um conjunto de 3 espumas novas foi preparado para teste (espuma nº 3 a 5). Os resultados do teste indicaram que as espumas foram melhoradas e todas as três últimas espumas atenderam aos parâmetros técnicos.

[0188] As espumas adicionais foram preparadas a fim de tentar e alcançar resultados mais elevados de resistência compressiva. A melhora foi realizada principalmente pela modificação da reação de reticulação, otimização das razões entre os componentes e o tempo e temperaturas de reticulação. Um conjunto de duas espumas foi preparado, o qual sentiu a impressão manual significativamente mais forte comparado às espumas anteriores. Os testes indicados que, de fato, eram significativamente mais forte, mas também ligeiramente mais pesado, uma vez que a densidade foi elevada acima de 200 Kg/m³ (espuma n° 7 e 8). Consequentemente, a reticulação foi afinada uma vez mais para gerar um conjunto de quatro novas espumas com resistências melhoradas comparadas às espumas 1 a 5, bem como uma densidade que atende às exigências. Além disso, as espumas foram relativamente homogêneas em sua densidade e resistência compressiva (espuma n° 8 a 11).

Espuma n°	No° de amostra testada 5X5 cm	Densidade (Kg/m ³) ± Erro padrão	Intervalo de confiança 95%		Resistência compressiva (MPa)	Intervalo de confiança 95%	
			Superior (Kg/m ³)	Inferior (Kg/m ³)		Superior (MPa)	Inferior (MPa)
1	21	172,0 ± 2,1	176,1	167,8	0,73 ± 0,04	0,80	0,66
2	22	190,0 ± 2,4	194,9	185,2	0,88 ± 0,03	0,94	0,81
3	21	193,0 ± 2,4	197,6	188,1	1,00 ± 0,03	1,06	0,94
4	18	187,0 ± 2,7	192,4	181,6	1,12 ± 0,04	1,19	1,05
5	22	190,6 ±	195,5	185,8	1,14 ±	1,20	1,08

		2,4			0,03		
6	24	197,7 ± 3,1	203,9	191,5	1,84 ± 0,04	1,93	1,76
7	24	204,8 ± 3,1	210,9	198,6	1,86 ± 0,04	1,95	1,77
8	21	190,0 ± 1,4	193,2	187,8	1,58 ± 0,03	1,64	1,52
9	15	197,2 ± 1,6	200,0	194,0	1,60 ± 0,04	1,68	1,53
10	20	197,3 ± 1,4	200,0	194,5	1,68 ± 0,03	1,74	1,61
11	17	192,8 ± 1,5	195,8	189,7	1,68 ± 0,03	1,74	1,60

Tabela 2: resumo dos estudos de compressão da espuma

[0189] As propriedades retardantes de chama da espuma foram avaliadas em comparação à espuma de PVC rígida expandida comercial. Durante o desenvolvimento das formulações retardantes de chama, avaliação qualitativa das amostras de espuma foi realizada em condição de chama agressiva aplicando a chama do queimador de Bunsen por 60 segundos. Durante o teste, foi observado que a espuma de PVC expandida produziu chama relativamente larga e quantidades relativamente largas de fumaça preta. Exame das amostras após a queima revelou que a espuma deformou e perdeu massa significativa. Além disso, o fogo progrediu e consumiu grande parte da espuma. Por outro lado quando a espuma de NCC foi exposta ao fogo, um chama ponderosa significativamente menor foi observada com uma geração de fumaça significativamente reduzida. Além disso, o dano da chama foi local e deformação estrutural moderada foi observada.

[0190] O teste quantitativo foi realizado de acordo com EN ISO 11925-2:2010 padrão "teste de

inflamabilidade dos produtos de construção submetidos ao impacto direto da chama". As espumas foram cortadas em tiras de 8 X 30 X 1 cm que foram testadas de acordo com o padrão. O teste incluiu aplicar uma pequena chama na amostra por 30 segundos. Todas as amostras que foram testadas não queimaram de maneira nenhuma. Não foram observadas gotículas e observação na câmara térmica indicou que as espumas foram resfriadas muito rapidamente e poderiam ser tocadas após 1 minuto da remoção da chama. O teste foi estendido para 120 segundos com resultados similares.

[0191] Além do teste de fogo anterior, as amostras de espuma foram queimadas, caracterização térmica não destrutiva foi realizada. A resistência térmica média das espumas foi de 0,044 W/mK similar aos materiais de isolamento tais como lã mineral na densidade de 180 kg/m³ (0,043 W/mK).

[0192] A **Tabela 3** fornece um resumo dos resultados do teste de chama ISO 11925-2:2010.

[0193] Mais testes foram realizados comparando a espuma de NCC para espuma de PCV expandida comercial. Durante o teste, parâmetros diferentes foram medidos a fim de determinar as propriedades das amostras. Aplicação da chama na espuma de PVC expandida resultou na formação imediata de chama laranja extensa e fumaça preta extensa. A espuma de PVC expandida falhou nos critérios do "tempo de início do teste da ponta da chama para alcançar 150 mm" que ocorreram em alguns segundos.

Materia l de espuma	Espéc ie n°	Combust ão Sim/Não	Tempo de partida do teste de ponta	Extensã o da dispers ão da	Destroç os em chamas	Em bras a	Extensão da área danificada (mm)
---------------------------	----------------	--------------------------	---	-------------------------------------	----------------------------	-----------------	---

			de chama para alcançar 150 mm (segundo s)	chama (mm)			Altura	Largura
PVC expandida	1	Não	Imediato	Extensa	Nenhum	Nenhum	191,5	34,9
	2	Não	Imediato	Extensa	Nenhum	Nenhum	192	37,9
	3	Não	Imediato	Extensa	Nenhum	Nenhum	175,5	51,1
	4	Não	Imediato	Extensa	Nenhum	Nenhum	176,9	45
	5	Não	Imediato	Extensa	Nenhum	Nenhum	171,8	45,9
	6	Não	Imediato	Extensa	Nenhum	Nenhum	160,1	28
Média							178	40,5
Espuma de NCC	1	Não	Não alcançou	Menor	Nenhum	Nenhum	93,2	30,8
	2	Não	Não alcançou	Menor	Nenhum	Nenhum	81,7	20,6
	3	Não	Não alcançou	Menor	Nenhum	Nenhum	88,5	24,6
	4	Não	Não alcançou	Menor	Nenhum	Nenhum	111,4	31,7
	5	Não	Não alcançou	Menor	Nenhum	Nenhum	110	26
Média							97	26,7

Tabela 3: Sumário dos resultados de teste de chama ISO 11925-2:2010

[0194] O desempenho da espuma de NCC foi significativamente superior. A chama foi limitada, pouca

fumaça foi produzida e a ponta da chama foi mantida significativamente abaixo de 150 mm durante todo o teste.

[0195] Após a remoção da chama, a espuma foi inspecionada e a área da superfície do dano foi medida. A área de superfície do dano da espuma de PVC expandida foi significativamente maior comparado à espuma de NCC. De fato, a área danificada da espuma de NCC foi limitada para a superfície enquanto a espuma mantida em sua integridade estrutural comparada à espuma de PVC expandida teve dano estrutural significativo e deformação foi observada.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE UMA ESTRUTURA POROSA COMPOSTA DE FOLHAS À BASE DE CELULOSE PARCIALMENTE INTERCONECTADAS, as folhas sendo unidirecionalmente orientadas, de forma substancial, sendo o processo caracterizado por compreender:

(a) congelamento, de forma unidirecional, de uma pasta fluida aquosa de material à base de celulose e pelo menos um detergente ou pelo menos um tensoativo ou pelo menos um material capaz de formar regiões preenchidas com gás ou preenchidas com líquido ou com partículas sólidas, em um vaso tendo uma extremidade que permite resfriamento direcional, obtendo assim uma estrutura porosa umedecida em água;

(b) tratamento da dita estrutura porosa umedecida em água com um primeiro solvente, obtendo assim uma estrutura porosa umedecida em solvente compreendida de folhas interconectadas à base de celulose, unidirecionalmente orientadas, de forma substancial; e

(c) opcionalmente, evaporação do solvente, para assim obter uma estrutura porosa seca compreendida de folhas interconectadas à base de celulose, unidirecionalmente orientadas, de forma substancial.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender:

(a) fornecimento de uma pasta fluida do material à base de celulose em um meio aquoso;

(b) congelamento, de forma unidirecional, da dita pasta fluida em um vaso tendo uma extremidade que permite resfriamento direcional, obtendo assim uma estrutura porosa umedecida em água;

(c) tratamento da dita estrutura porosa umedecida em água com um primeiro solvente, obtendo assim uma estrutura porosa umedecida em solvente; e

(d) evaporação do solvente, para assim obter a estrutura porosa compreendida de folhas interconectadas à base de celulose, unidirecionalmente orientadas, de forma substancial.

3. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo material à base de celulose ser selecionado da celulose nanocristalina (NCC), celulose microfibrillar (MFC) e misturas dos mesmos.

4. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pela concentração do matéria à base de celulose na pasta fluida ser abaixo de 50% (p/v).

5. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender, ainda, pelo menos um agente estabilizante.

6. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por pelo menos um detergente ser selecionado dos agentes espumantes à base de água e de base orgânica para toda finalidade.

7. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por pelo menos um detergente ser solúvel em água ou insolúvel em água.

8. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por pelo menos um detergente ser selecionado de agentes de lavagem, agentes de lavagem de serviço pesado e/ou detergentes de limpeza.

9. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por pelo menos um detergente ser selecionado

dos detergentes líquidos para tecido fino, agentes de lavagem de louça, agentes de lavagem de louça de serviço leve e serviço pesado, agentes para máquina de lavar louça, agentes líquidos de limpeza tais como do tipo antibacteriano para lavagem das mãos, barras de limpeza, enxaguantes bucais, limpadores de dentadura, xampus para carro ou tapete, limpadores de banheiro, xampus capilares, géis para banho e banhos de espuma.

10. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por pelo menos um tensoativo ser selecionado dentre tensoativos aniônicos, tensoativos catiônicos e tensoativos não iônicos.

11. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo resfriamento unidirecional ser realizado em uma taxa de resfriamento constante ou pela manutenção da extremidade do vaso em uma temperatura constante.

12. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pela extremidade do vaso ser resfriada em uma taxa de resfriamento constante entre -1 e -10 °C/min.

13. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pela extremidade do vaso ser mantida em uma temperatura constante, estando entre -40 e -80 °C.

14. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pela temperatura ser mantida entre -10 e 0 °C, ou -5 e 0 °C, ou -5 e $+4$ °C.

15. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo vaso ou o meio

aquoso serem tratados com sementes de nucleação de gelo para auxiliar no congelamento da pasta fluida.

16. PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE NCC A PARTIR DE UM MATERIAL CONTENDO CELULOSE, o processo caracterizado por compreender:

a) tratamento do material contendo celulose com uma formulação compreendendo entre 60 e 63% de ácido sulfúrico, o dito tratamento não altera a morfologia da celulose presente no material contendo celulose;

b) manutenção do material contendo celulose tratado a 50°C, por um período entre 1 e 4h, causando assim a ocorrência de degradação preferencial de domínios amorfos de celulose enquanto mantém os domínios de celulose cristalina intactos; e

c) isolamento dos domínios cristalinos de NCC.

17. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pela concentração de ácido ser 60, 61 ou 62%.

18. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo processo ser executado em uma concentração de ácido entre 60 e 63% de H₂SO₄, a 50°C, por um período entre 1 e 4h, e em uma razão de 1:10/15 grama de polpa/volume de H₂SO₄.

19. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 16, em que a NCC produzida é caracterizada por nanocristais tendo um comprimento médio de 250 ± 100 nm.

20. PÓ CONSISTINDO EM FIBRAS DE NCC, caracterizado pelas fibras terem um comprimento médio de 250 ± 100 nm.

21. SOLUÇÃO CONSISTINDO EM FIBRAS DE NCC E PELO MENOS UM SOLVENTE, caracterizado pelas fibras de NCC terem um comprimento médio de 250 ± 100 nm.

22. SOLUÇÃO, de acordo com a reivindicação 21, caracterizada por consistir em fibras de NCC e água.

23. SOLUÇÃO, de acordo com a reivindicação 21, caracterizada por consistir em um ácido e fibras de NCC.

24. SOLUÇÃO, de acordo com a reivindicação 21, caracterizada por ser uma dispersão de fibras de NCC em pelo menos um meio orgânico.

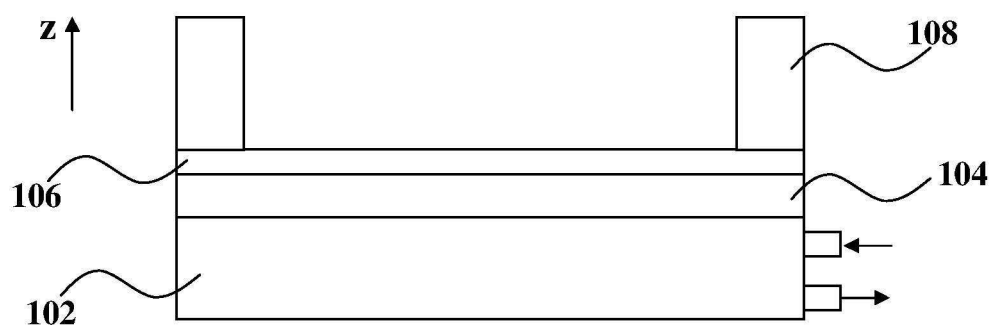


Fig. 1

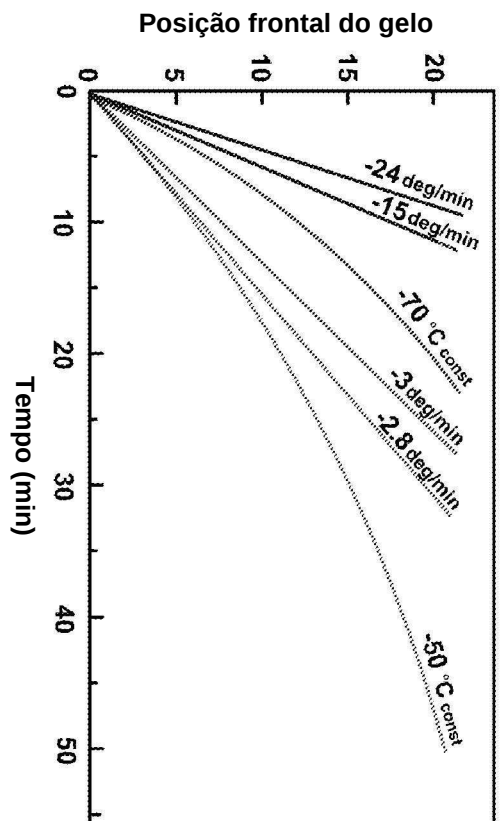
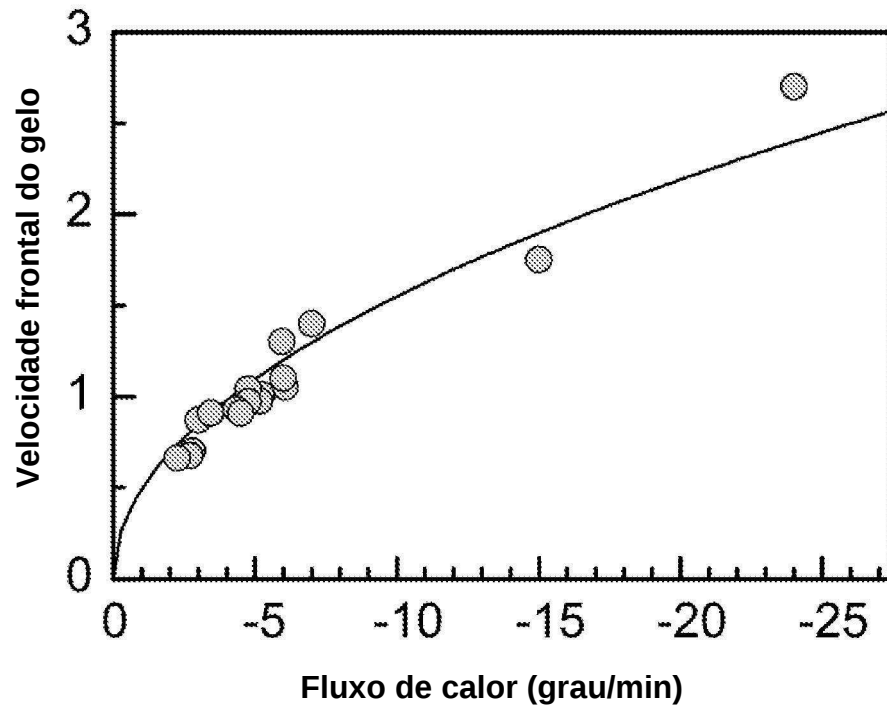
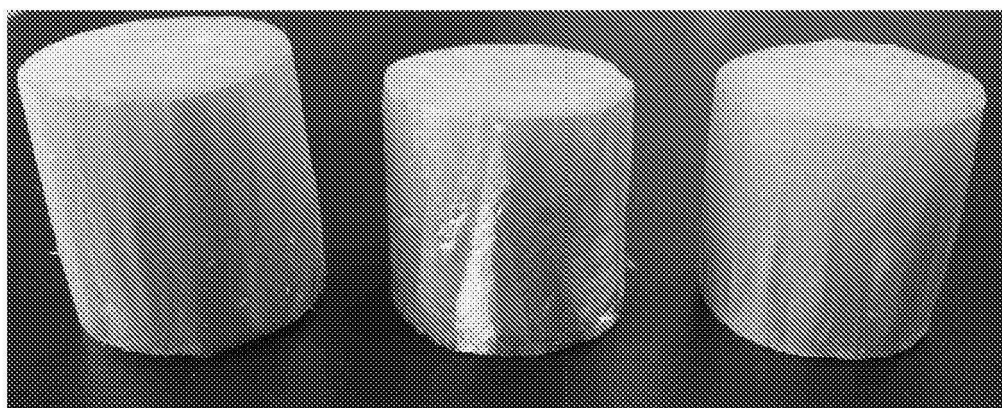


Fig. 2

**Fig. 3**

4/7



-5 °C/min

-3 °C/min

-50 °C const.

Fig. 4A

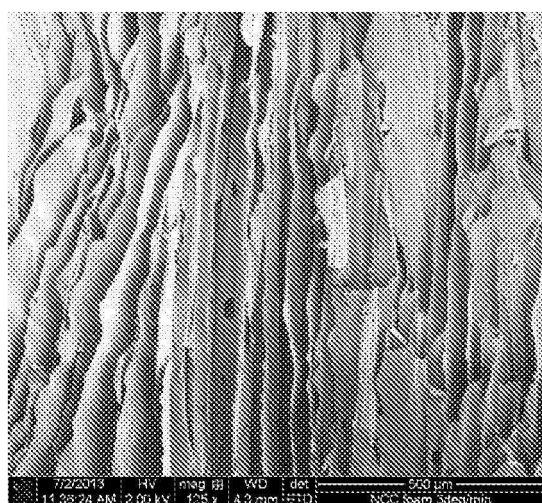


Fig. 4B

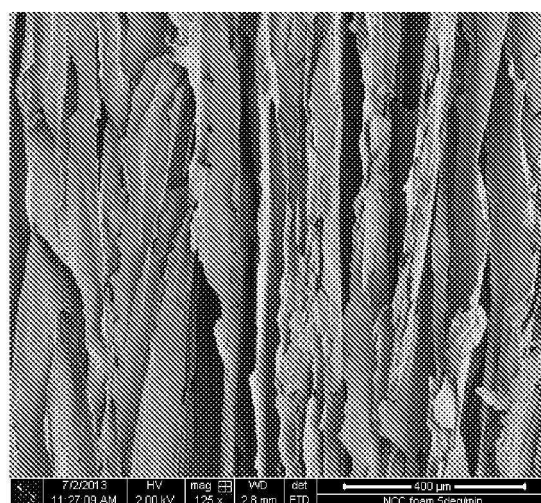


Fig. 4C

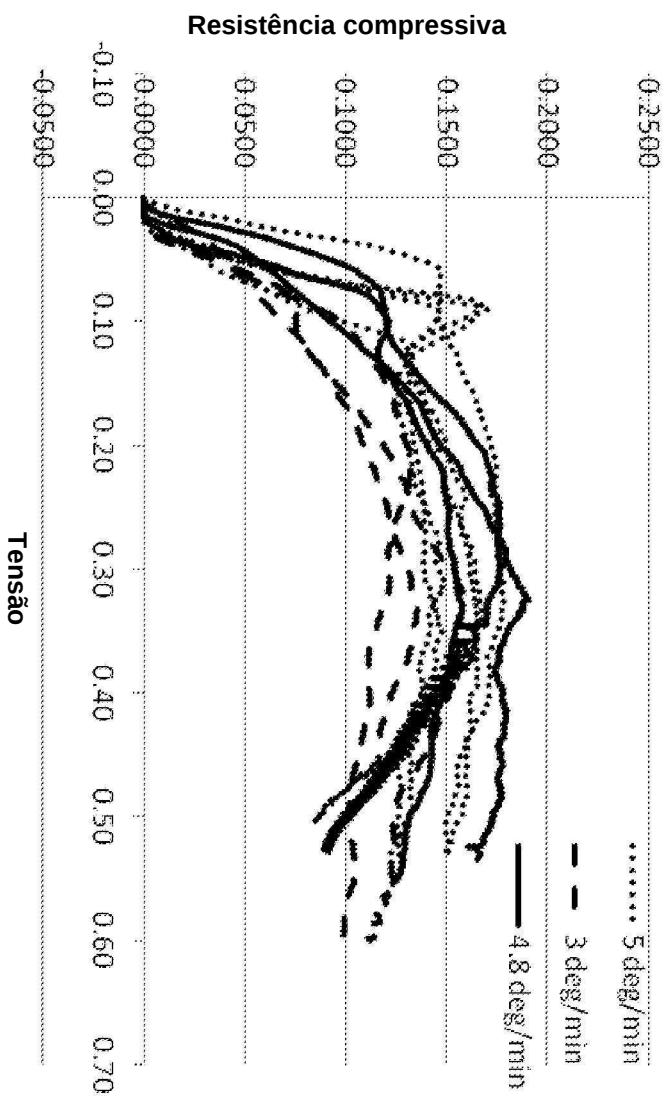
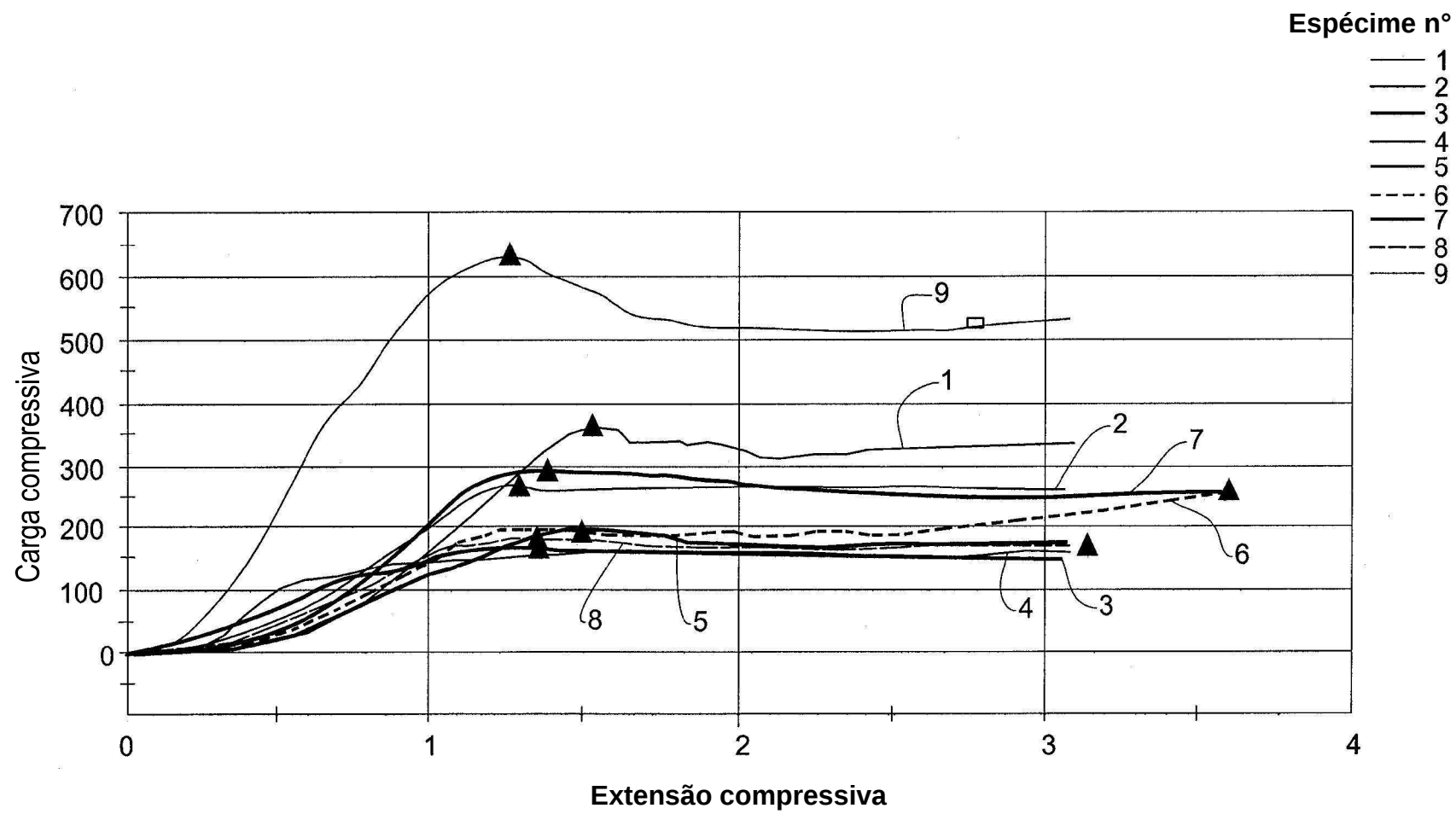


Fig. 5



6/7

Fig. 6

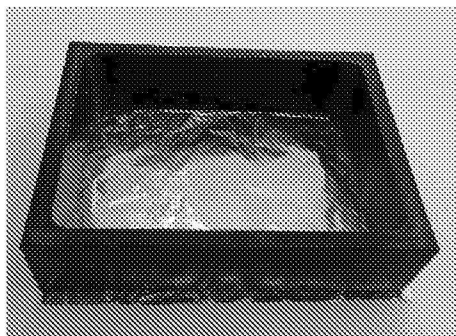


Fig. 7A

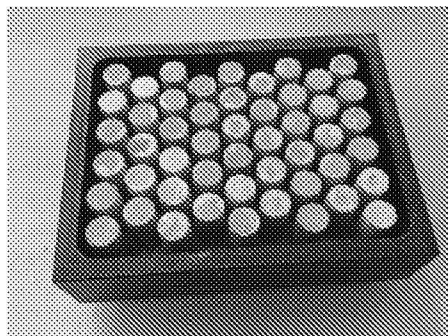


Fig. 7B

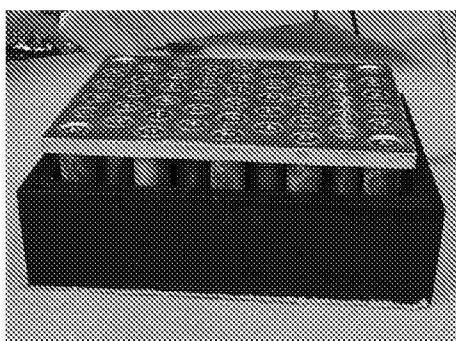


Fig. 7C

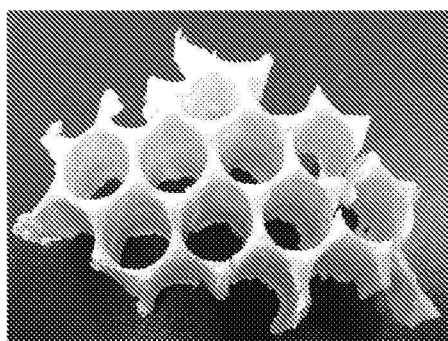


Fig. 7D

Figs. 7A-7D