



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0707255-4 A2**

(22) Data de Depósito: 31/01/2007
(43) Data da Publicação: 26/04/2011
(RPI 2103)



(51) *Int.Cl.:*
D21C 9/00
D21H 11/20

(54) Título: **MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE CELULOSE MICROFIBRILADA**

(30) Prioridade Unionista: 08/02/2006 SE 0600272-9

(73) Titular(es): STFI-Packforsk AB

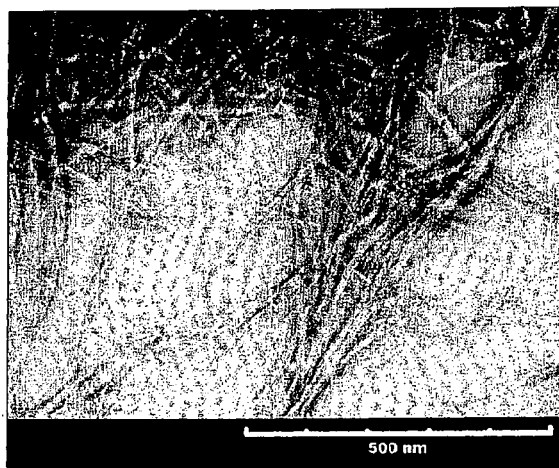
(72) Inventor(es): Gunnar Henriksson, Mikael Ankerfors, Tom Lindström

(74) Procurador(es): Magnus Aspeby e Claudio Szabas

(86) Pedido Internacional: PCT SE2007000082 de 31/01/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/091942 de 16/08/2007

(57) **Resumo:** METODO PARA FABRICAÇÃO DE CELULOSE MICROFIBRILADA A presente invenção proporciona um método para o tratamento de polpa química para a fabricação de celulose microfibrilada, cujo método compreende as seguintes etapas: a) provisão de uma polpa contendo hemicelulose; b) refino da dita polpa em pelo menos uma etapa e tratamento da dita polpa com uma ou mais enzimas de decomposição de madeira em uma dosagem de enzima relativamente baixa; e c) homogeneização da dita polpa, proporcionando, assim, a dita celulose microfibrilada. De acordo com um segundo aspecto da invenção, uma celulose microfibrilada pode ser obtida pelo método de acordo com o primeiro aspecto provido. De acordo com um terceiro aspecto da invenção, é proporcionado o uso da dita celulose microfibrilada, de acordo com o segundo aspecto, em produtos alimentares, produtos de papel, materiais compósitos, revestimentos ou em modificadores de reologia (por exemplo, lamas de perfuração)



**"MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE CELULOSE MICROFIBRILADA"**Campo Técnico da Invenção

A presente invenção concerne o campo técnico de
5 tratamento de polpa para a fabricação de celulose
microfibrilada. É também divulgada uma celulose
microfibrilada fabricada em conformidade com o dito método,
além dos usos da dita celulose.

Antecedentes da Invenção

10 O documento de patente U.S. No. 4.341.807 divulga
um método para fabricação de uma celulose microfibrilada
mediante uso de homogeneização. O método é facilitado
devido à adição de um polímero hidrofílico.

Um problema que ocorre quando da fabricação de
15 celulose microfibrilada a partir de polpa é a obstrução que
acontece com a polpa quando a mesma é bombeada através de
fluidizadores/homogeneizadores de alta pressão. Assim,
existe uma necessidade de um processo em que o problema da
obstrução pode ser aliviado e/ou evitado. Um adicional
20 problema quando da fabricação de celulose microfibrilada a
partir de polpa é o alto consumo de energia e, dessa forma,
existe a necessidade de um processo em que seja evitado o
alto consumo de energia.

Resumo da Invenção

25 A presente invenção soluciona os problemas acima
mencionados mediante provisão, de acordo com um primeiro
aspecto da invenção, de um método para tratamento de polpa
química para a fabricação de celulose microfibrilada,

compreendendo as seguintes etapas:

- a) provisão de uma polpa contendo hemicelulose;
- b) refino da dita polpa em pelo menos uma etapa e tratamento da dita polpa com uma ou mais enzimas de decomposição de madeira em uma dosagem de enzima relativamente baixa; e
- c) homogeneização da dita polpa, proporcionando, assim, a dita celulose microfibrilada.

De acordo com um segundo aspecto da invenção, uma celulose microfibrilada pode ser obtida pelo método de acordo com o primeiro aspecto provido. De acordo com um terceiro aspecto da invenção, é provido o uso da dita celulose microfibrilada de acordo com o segundo aspecto em produtos alimentícios, produtos de papel, materiais compósitos, revestimentos ou modificadores de reologia (por exemplo, lamas de perfuração).

Descrição Detalhada da Invenção

Através da presente descrição é pretendido que a expressão "refinador" inclua quaisquer aparelhos capazes de refinar (bater) uma polpa química. Exemplos de aparelhos desse tipo são as batedeiras e refinadores opcionalmente equipados com discos de refino (refinadores a disco) ou um plugue de refino em uma carcaça cônica (refinador cônico), moinhos de esferas, moinhos de barras, trituradores de polpa, operadores de arestas ou bordas e operador de gotas. Um aparelho tipo batedeira pode operar contínua ou descontinuamente.

A homogeneização da dita polpa da etapa (c) pode

ser realizada usando quaisquer aparelhos conhecidos para um especialista versado na técnica, adequados para homogeneização de uma polpa. Por exemplo, um fluidizador/homogeneizador de alta pressão pode ser usado para a homogeneização da dita polpa da etapa (c).

As polpas químicas que podem ser usadas na presente invenção incluem todos os tipos de polpas químicas à base de madeira, tais como, polpas alvejadas, polpas meio-alvejadas, polpas de sulfito não-alvejadas, polpas de sulfato e polpas de soda, polpas Kraft junto com polpas químicas não-alvejadas, meio-alvejadas ou alvejadas e misturas destas. Preferivelmente, a dita polpa contém de cerca de 5 a 20% de hemicelulose. A consistência da polpa durante a fabricação da celulose microfibrilada pode ser qualquer consistência, variando de uma consistência baixa, consistência media e consistência alta. A consistência, preferivelmente, é de 0,4 a 10%, mais preferido, de 1 a 4%.

De acordo com uma modalidade preferida do primeiro aspecto da presente invenção, é proporcionado um método em que a dita polpa é uma polpa de sulfito. A polpa pode consistir de polpa de madeira dura, madeira macia ou de ambos os tipos. Preferivelmente, a dita polpa contém polpa de madeira macia. A polpa pode também conter madeira macia apenas de um tipo ou uma mistura de diferentes tipos de madeira macia. A polpa pode, por exemplo, conter uma mistura de pinho e abeto vermelho.

De acordo com uma modalidade preferida do primeiro aspecto da presente invenção, é proporcionado um

método em que a dita enzima é usada numa concentração de 0,1 a 500 ECU/g de fibras, preferivelmente, de 0,5 a 150 ECU/g de fibras, mais preferivelmente, de 0,6 a 100 ECU/g de fibras e especialmente preferido de 0,75 a 10 ECU/g de
5 fibras.

De acordo com uma modalidade preferida do primeiro aspecto da presente invenção, é proporcionado um método em que a dita enzima é uma hemicelulase ou uma celulase ou uma mistura das mesmas, preferivelmente, uma
10 mistura de cultura do tipo filtrado.

De acordo com uma modalidade preferida do primeiro aspecto da presente invenção, é proporcionado um método em que a dita enzima é uma celulase, preferivelmente, uma celulase do tipo endoglucanase, sendo
15 mais preferida uma endoglucanase de um componente.

De acordo com uma modalidade preferida do primeiro aspecto da presente invenção, é proporcionado um método em que a etapa (b) compreende refinar a dita polpa antes e depois do dito tratamento com enzima.

20 De acordo com uma modalidade preferida do primeiro aspecto da presente invenção, é proporcionado um método em que a etapa (b) compreende refinar a dita polpa (somente) antes do dito tratamento com enzima.

De acordo com uma modalidade preferida do
25 primeiro aspecto da presente invenção, é proporcionado um método em que a etapa (b) compreende refinar a dita polpa (somente) depois do dito tratamento com enzima.

De acordo com uma modalidade preferida do

primeiro aspecto da presente invenção, é proporcionado um método em que o primeiro refino proporciona uma polpa com uma resistência à drenagem de cerca de 20 a cerca de 35°SR e o dito segundo refino proporciona uma polpa com uma
5 resistência à drenagem acima de 70°SR.

Conforme mencionado acima, uma adicional vantagem do método de acordo com o primeiro aspecto da presente invenção é que o consumo de energia é reduzido quando da fabricação da celulose microfibrilada a partir da polpa.

10 As características preferidas de cada aspecto da invenção são para cada um dos outros aspectos *mutatis mutandis*. Os documentos do estado da técnica aqui mencionados são incorporados dentro da mais completa extensão permitida por lei. A invenção é ainda descrita nos
15 exemplos seguintes, em conjunto com a figura anexa, que não limitam o escopo da invenção de nenhuma maneira. As modalidades da presente invenção são descritas em maiores detalhes com a ajuda dos exemplos de modalidades e da figura, cuja única finalidade é ilustrar a invenção, de
20 nenhuma maneira idealizadas como limitativas de sua extensão.

Descrição da Figura

A figura 1 mostra uma fotografia tirada quando da realização de medições Crio-TEM, da espessura das
25 microfibrilas.

Exemplos

Exemplo 1

Tratamento de Polpa de Sulfito com Enzima e Respectivo Refino

A deslaminação da parede celular foi realizada mediante tratamento da polpa de sulfito em quatro etapas separadas.

1. Uma suspensão de celulose a 4% peso/peso (ECO Bright, da Domsjö Fabriker AB) foi mecanicamente refinada usando um refinador Escher-Wiss (Angle Refiner R1L, Escher-Wiss) com 33 kWh/ton, em carga de borda específica de 2 Ws/m a 28°Sr. A polpa foi uma polpa de madeira macia de uma mistura de Abeto Norueguês e Pinho Escocês (respectivamente, 60%/40%).
10 A polpa havia sido alvejada com TCF em uma instalação de alveijamento de circuito fechado.

2. Quatro diferentes quantidades de endoglucanase de único componente foram adicionadas (Casos A, B, C e D) (Novozym 476, uma preparação de celulase da Novozymes A/S). No caso
15 A, nenhuma enzima foi adicionada (0 ECU/g de fibras). Nos casos B, C e D, 100 g (calculado como fibras secas) de polpa refinada foram dispersas em 2,5 L de tampão de fosfato (pH 7,0, concentração final da polpa 4% peso/peso) com diferentes quantidades de enzimas (Caso B = 0,65 ECU/g
20 fibras; Caso C = 0,85 ECU/g fibras; Caso D = 150 ECU/g fibras) e incubadas sob a temperatura de 60°C durante 2 horas. As amostras foram misturadas manualmente a cada 30 minutos. Depois, as amostras foram lavadas com água deionizada e as enzimas foram então desnaturadas à
25 temperatura de 80°C durante 30 minutos. No final, a amostra de polpa foi lavada novamente com água deionizada.

3. As polpas previamente tratadas foram refinadas uma vez mais no refinador Escher-Wyss, para valores de °SR

(Shopper-Riegler) entre 90 e 95 (energia média de refino de 90 kWh/ton, carga de borda específica de 1 Ws/m).

4. Em seguida, o material foi passado através de um fluidizador/homogeneizador de alta pressão (Microfluidizer M-110EH, da Microfluidics Corp.). A lama de fibra de polpa de concentração de 2% peso/peso foi passada através de dois pares de câmaras de diferentes tamanhos (cada par conectado em série). Primeiro, a lama passou três vezes através de um par de câmaras com um diâmetro de 400 μm e 200 μm (primeira câmara e segunda câmara, respectivamente) e, depois, 5 vezes através de um par de câmaras com um diâmetro de 200 μm e 100 μm . As pressões operacionais foram de 105 MPa e 170 MPa, respectivamente.

O material foi também produzido usando diferentes câmaras e diferentes números de passagens através das câmaras, mostrando que se o pretratamento foi feito de modo satisfatório, esses parâmetros (tipo de câmara e número de passagens) em nada importou. Dois casos foram tentados (Casos E e F). Em ambos desses casos o método de produção foi feito conforme o Caso C, com exceção da escolha das câmaras e do número de passagens.

No Caso E, o material foi passado uma vez através de um par de câmaras com um diâmetro de 200 μm e 100 μm . A pressão operacional foi de 170 MPa.

No Caso F, o material foi passado uma vez através de um par de câmaras com um diâmetro de 400 μm e 200 μm . A pressão operacional foi de 105 MPa.

Tabela 1

Casos	Dosagem da Enzima (ECU/g fibras)	Resultados
A	0	Obstrução intensa. Pequenas quantidades de material produzido.
B	0,65	Obstrução intensa. Pequenas quantidades de material produzido.
C	0,85	Nenhum problema com a obstrução ou produção de material.
D	150	Obstrução. Pequenas quantidades de material produzido. Baixa eficiência de homogeneização, ou seja, menos superfícies liberadas.
E	0,85	Nenhum problema com a obstrução ou produção de material.
F	0,85	Nenhum problema com a obstrução ou produção de material.

Outras medições foram realizadas, indicando claramente que a celulose microfibrilada de acordo com o segundo aspecto da presente invenção difere daquela descrita na Patente U.S. No. 4.341.807 citada acima. A

5 celulose microfibrilada de acordo com o segundo aspecto da presente invenção apresenta uma superfície específica muito maior, em comparação com aquela descrita na Patente U.S. No. 4.341.807, a qual é também descrita no Journal of

10 Applied Polymer Science (JAPS) abaixo (referências 1 e 2), sendo, portanto, mais reativa e mais interessante para a maioria das aplicações práticas da mesma.

Na publicação JAPS, o tamanho (espessura das

microfibrilas) é indicado como sendo entre 25-100 nm (referências 1 e 2). A celulose microfibrilada de acordo com o segundo aspecto da presente invenção, apresenta, de acordo com as medições de NMR, uma espessura média de 17,3 ± 0,7 nm, com CP/MAS 13C-NMR. O método para determinação da espessura das microfibrilas é descrito nas publicações 3 e 4 mencionadas abaixo. As medições de espessura feitas através de Crio-TEM (ver a figura 1) da celulose microfibrilada de acordo com o segundo aspecto da presente invenção proporcionam uma variação dessa espessura entre 3,5 nm e 18 nm, em comparação com 25-100 nm para a celulose microfibrilada produzida em conformidade com a Patente U.S. No. 4.341.807. Os métodos microscópicos eletrônicos são diretamente comparáveis, enquanto que o método de NMR se destaca, principalmente, para detectar os grandes agregados.

Diversas modalidades da presente invenção foram descritas acima, porém, um especialista versado na técnica pode imaginar outras pequenas alterações que se enquadrem dentro do escopo da presente invenção. A amplitude e escopo da presente invenção não devem ser limitados por quaisquer das modalidades exemplificativas acima descritas, porém, devem ser definidas somente em conformidade com as reivindicações seguintes e suas equivalências. Por exemplo, quaisquer dos métodos acima mencionados podem ser combinados com outros métodos conhecidos. Outros aspectos, vantagens e modificações dentro do escopo da invenção se tornarão evidentes para os especialistas versados na

técnica, para a qual a invenção é concernente.

Relação dos Documentos Citados na Descrição

- 1) Herrick F.W., R.R. Casebler e outros (1983);
"Microfibrilated Cellulose: Morphology and Accessibility";
5 Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer
Symposium (37): 797-813;
- ... as fibrilas aparecem como feixes tipo corda de
microfibrilas parcialmente embutidas, tendo diâmetros de 25
a 100 nm... (página 803);
- 10 2) Turbak A.F., F.W. Snyder e outros (1983);
"Microfibrilated Cellulose: A New Cellulose Product:
Properties, Uses, and Commercial Potential"; Journal of
Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium (37):
815-827;
- 15 - ... em uma ampliação de 10.000 vezes, a predominante
estrutura tipo rede do produto, após o ponto de secagem
crítico de dióxido de carbono, contém microfibrilas tendo
diâmetros de 25-100 nm... (página 820);
- referência às Patentes US No. 4.341.807, US No. 4.374.702
20 e US No. 4.378.381;
- 3) Larsson P.; Wickholm K.; Iversen T.; Carbohydr. Res.,
1997, 302, 19-25;
- 4) Wickholm K.; Larsson P.; Iversen T.; Carbohydr. Res.,
1998, 312, 123-129; e
- 25 5) Patente US No. 4.341.807.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para tratamento de uma polpa química, para a fabricação de celulose microfibrilada, **caracterizado** pelo fato de compreender as seguintes etapas:

- 5 a) provisão de uma polpa contendo hemicelulose;
- b) refino da dita polpa em pelo menos uma etapa e tratamento da dita polpa com uma ou mais enzimas de decomposição de madeira em uma dosagem de enzima relativamente baixa; onde a dita enzima é usada numa
- 10 concentração de 0,75 a 10 ECU/g de fibrase, e
- c) homogeneização da dita polpa, dessa forma, proporcionando a dita celulose microfibrilada.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a dita polpa é uma polpa de

15 sulfito, preferivelmente, contendo polpa de madeira macia.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a dita enzima é uma hemicelulase ou uma celulase ou mistura das mesmas, preferivelmente, uma mistura de cultura tipo filtrado.

20 4. Método, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pelo fato de que a dita enzima é uma celulase, preferivelmente, uma celulase do tipo endoglucanase, mais preferido, uma endoglucanase de componente único.

25 5. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a etapa (b) compreende refinar a dita polpa antes e depois do dito tratamento com enzima.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a etapa (b) compreende refinar a dita polpa antes do dito tratamento com enzima.

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a etapa (b) compreende refinar a dita polpa depois do dito tratamento com enzima.

8. Método, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato de que o primeiro procedimento de refino proporciona uma polpa com uma resistência à drenagem de 20 a 35°SR e o dito segundo procedimento de refino proporciona uma polpa com uma resistência à drenagem superior a 70°SR.

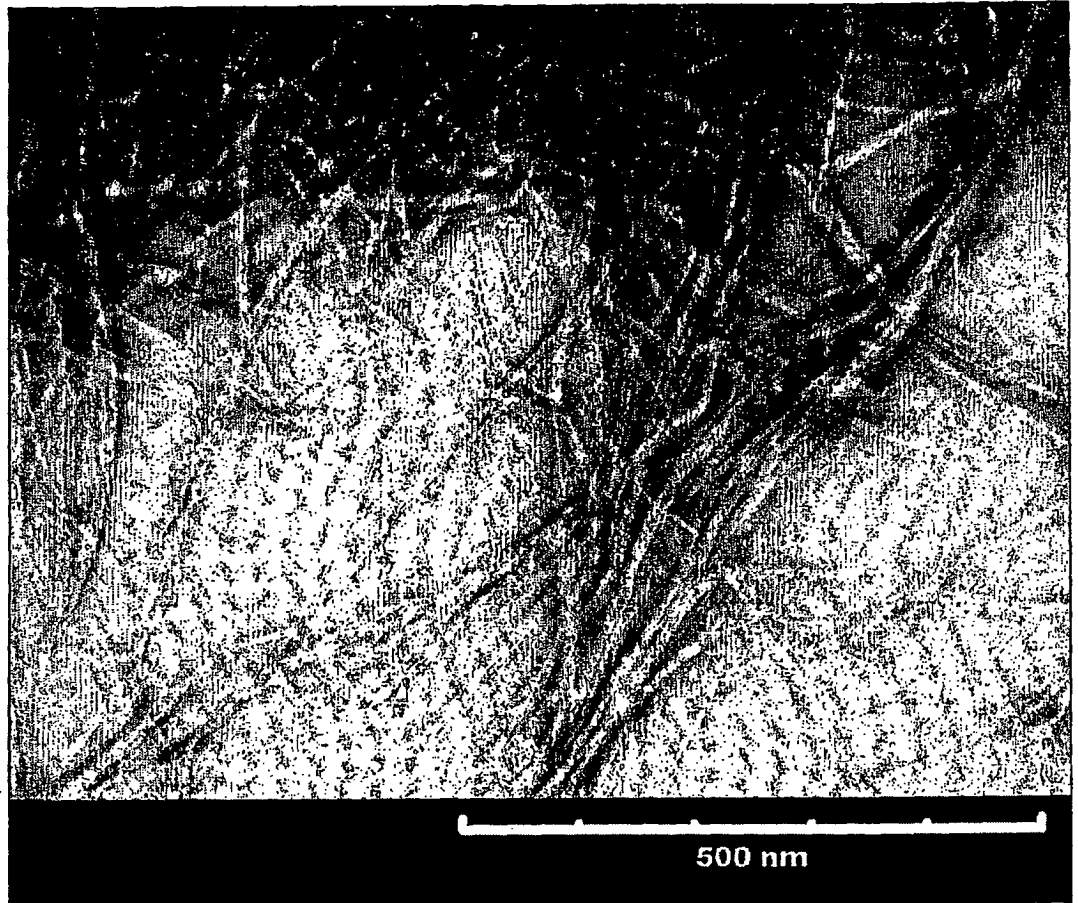
9. Celulose microfibrilada, **caracterizada** pelo fato de que pode ser obtida por um método de acordo com quaisquer das reivindicações 1-8.

10. Uso da dita celulose microfibrilada, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato de que o dito uso se faz em produtos alimentares, produtos de papel, materiais compósitos, revestimentos ou modificadores de reologia.

11. Uso da dita celulose microfibrilada, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato de que o dito uso se faz em produtos cosméticos.

12. Uso da dita celulose microfibrilada, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato de que o dito uso se faz em produtos farmacêuticos.

Figure 1



RESUMO**"MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE CELULOSE MICROFIBRILADA"**

A presente invenção proporciona um método para o
5 tratamento de polpa química para a fabricação de celulose
microfibrilada, cujo método compreende as seguintes etapas:

- a) provisão de uma polpa contendo hemicelulose;
- b) refino da dita polpa em pelo menos uma etapa e
tratamento da dita polpa com uma ou mais enzimas de
10 decomposição de madeira em uma dosagem de enzima
relativamente baixa; e
- c) homogeneização da dita polpa, proporcionando, assim, a
dita celulose microfibrilada.

De acordo com um segundo aspecto da invenção, uma
15 celulose microfibrilada pode ser obtida pelo método de
acordo com o primeiro aspecto provido. De acordo com um
terceiro aspecto da invenção, é proporcionado o uso da dita
celulose microfibrilada, de acordo com o segundo aspecto,
em produtos alimentares, produtos de papel, materiais
20 compósitos, revestimentos ou em modificadores de reologia
(por exemplo, lamas de perfuração).