



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

(21) BR 112021014209-6 A2



(22) Data do Depósito: 22/03/2020

(43) Data da Publicação Nacional: 21/09/2021

(54) **Título:** SISTEMA DE DESIDRATAÇÃO DE PASTA DE NANOCELULOSE, E MÉTODO PARA DESIDRATAR UMA PASTA DE NANOCELULOSE

(51) **Int. Cl.:** B01F 7/08; C08B 15/00; C08L 1/02; B82Y 40/00.

(30) **Prioridade Unionista:** 22/01/2019 US 62/795,277.

(71) **Depositante(es):** GRANBIO INTELLECTUAL PROPERTY HOLDINGS, LLC.

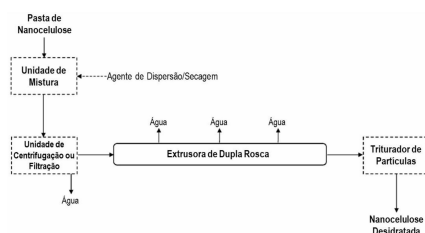
(72) **Inventor(es):** KIMBERLY NELSON.

(86) **Pedido PCT:** PCT US2020024093 de 22/03/2020

(87) **Publicação PCT:** WO 2020/160565 de 06/08/2020

(85) **Data da Fase Nacional:** 20/07/2021

(57) **Resumo:** SISTEMA DE DESIDRATAÇÃO DE PASTA DE NANOCELULOSE, E MÉTODO PARA DESIDRATAR UMA PASTA DE NANOCELULOSE. A presente invenção permite a produção de nanocelulose na forma seca, permitindo a incorporação em uma ampla variedade de aplicações finais. Algumas variações fornecem um sistema de desidratação de pasta de nanocelulose compreendendo: um subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose; uma unidade de pré-concentração (por exemplo, uma centrífuga) para remover pelo menos uma porção da água da pasta de nanocelulose; uma entrada para um agente de dispersão/secagem; uma extrusora de dupla rosca em comunicação de fluxo com o subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose, em que a extrusora de dupla rosca mistura intimamente a pasta de nanocelulose e o agente de dispersão/secagem, em que a extrusora de dupla rosca cisalha a pasta de nanocelulose e em que a extrusora de dupla rosca é configurada com uma ou mais aberturas de extrusora para remover a água da pasta de nanocelulose; e uma saída da extrusora para recuperar um concentrado de dispersão de nanocelulose. Um dispositivo de moagem pode ser empregue para gerar um pó fino do concentrado de dispersão de nanocelulose. Métodos de fabricação e uso da nanocelulose desidratada ou seca (...).



SISTEMA DE DESIDRATAÇÃO DE PASTA DE NANOCELULOSE, E
MÉTODO PARA DESIDRATAR UMA PASTA DE NANOCELULOSE

DADOS PRIORITÁRIOS

[0001] Este pedido de patente internacional reivindica a prioridade do Pedido de Patente Provisório U.S. nº 62/795,277, depositado em 22 de janeiro de 2019, que está incorporado ao presente documento a título de referência.

CAMPO

[0002] A presente invenção se refere em geral a composições e métodos para dispersar nanocelulose em polímeros e outros sistemas.

ANTECEDENTES

[0003] A nanocelulose ganhou destaque como um material nanoestruturado. A nanocelulose apresenta biodegradabilidade e sustentabilidade ambiental, pois é derivada de um recurso natural, a celulose—que é o polímero mais abundante do planeta. Além disso, a nanocelulose oferece um enorme potencial técnico para melhorar a resistência mecânica e outras propriedades dos compósitos, independentemente da sustentabilidade social e ambiental da nanocelulose. A nanocelulose é composta por moléculas de polissacarídeos lineares paralelas. A nanocelulose tem propriedades físico-químicas atraentes, como rigidez e resistência extraordinariamente altas, além da sua abundância e sustentabilidade.

[0004] A nanocelulose está sendo desenvolvida para uso em uma ampla variedade de aplicações, como reforço de polímero, filmes antimicrobianos, embalagens de alimentos biodegradáveis, papéis de impressão, pigmentos e tintas, embalagens de papel e cartão, filmes de barreira, adesivos,

biocompósitos, cicatrização de feridas, produtos farmacêuticos e entrega de fármacos, têxteis, polímeros solúveis em água, materiais de construção, componentes internos e estruturais recicláveis para a indústria de transporte, modificadores de reologia, aditivos alimentares de baixas calorias, espessantes cosméticos, aglutinantes de comprimidos farmacêuticos, papel bioativo, estabilizadores de emulsão de Pickering e espumas estabilizadas de partículas, formulações de tintas, filmes para comutação óptica e detergentes.

[0005] No entanto, ainda existe um sério desafio técnico associado ao uso generalizado de nanocelulose. Em particular, a remoção da água de suspensões de nanocelulose para manter as dimensões em nanoescala é muito difícil. Na maioria dos casos, as partículas de nanocelulose são processadas como suspensões aquosas devido à sua natureza hidrofílica e propensão a aglomerar durante a secagem. Há uma necessidade industrial de desenvolver processos robustos de dispersão e secagem que manterão as dimensões em nanoescala para aplicações materiais onde uma forma seca é necessária. As formas mais secas de nanocelulose também reduzem os altos custos de transporte de suspensões aquosas diluídas e expandem o número de aplicações de uso final que têm limitações na quantidade de água que pode ser adicionada ao produto.

[0006] No caso de nanocristais de celulose, bem como de nanofibrilas de celulose (ou microfibrilas), a dispersibilidade da nanocelulose em polímeros de base não aquosa e outros sistemas permaneceu problemática, pois eles normalmente requerem formas secas de nanocelulose para incorporação. A nanocelulose tende a se ligar irreversivelmente a si mesma durante a secagem, resultando em

grandes aglomerados de nanocelulose. Os grandes aglomerados muitas vezes impedem ou mesmo destroem o benefício de propriedade pretendido para o compósito de polímero ou outro sistema no qual as partículas de nanocelulose estão sendo introduzidas. Por exemplo, partículas de nanocelulose bem dispersas em polímeros podem resultar em aumento significativo da resistência mecânica. Quando a nanocelulose se torna aglomerada, entretanto, pode não haver nenhum aumento de resistência mecânica - ou ainda pior, grandes aglomerados podem resultar em concentradores de tensão que podem causar falha prematura de uma parte do polímero.

[0007] Em termos de melhoria da dispersão de nanocelulose em produtos de base não aquosa, várias abordagens de secagem foram tentadas. Essas abordagens geralmente requerem medidas extremas que seriam difíceis de expandir para quantidades comerciais e, portanto, não são econômicas. Geralmente, esses métodos são baseados na liofilização (criodessecação) da nanocelulose, que é o método laboratorial estabelecido para prevenir a ligação irreversível entre as partículas da nanocelulose. A liofilização não é econômica nem escalonável para a produção comercial de nanocelulose.

[0008] Para praticamente todas as aplicações não aquosas nas quais a nanocelulose é usada, melhorar a sua dispersão e, portanto, a utilidade e o benefício dessas aplicações tem sido um grande obstáculo para a implementação da nanocelulose. Assim, tornou-se importante melhorar a dispersão da nanocelulose usando métodos econômicos que tornam a nanocelulose altamente dispersível em polímeros e outros sistemas. Os métodos econômicos geralmente envolvem uma composição seca contendo nanocelulose. Uma forma seca de

nanocelulose é especialmente importante no campo de processamento de termoplásticos, como extrusão e moldagem por injeção, em que processos de fusão térmica são encontrados. Durante os processos de fusão térmica com termoplásticos apolares, a água é um prejuízo para um processamento satisfatório.

[0009] A desidratação ou concentração de pastas de nanocelulose para transporte mais eficiente ou uso em aplicações com limitação de água é inerentemente difícil devido à elevada capacidade de retenção de água e elevada viscosidade desses materiais em baixas concentrações. Para aplicações de base aquosa, os usuários finais requerem "concentrados" de nanocelulose com o maior teor de sólidos possível, enquanto são rapidamente redispersíveis com equipamento de mistura padrão de baixa energia. Dependendo da aplicação, a nanocelulose pode exigir redispersão em água de modo que as propriedades nanoescala exclusivas e propositadamente projetadas sejam mantidas.

[0010] Em vista das necessidades acima mencionadas na técnica, sistemas e métodos melhorados para desidratação e secagem de nanocelulose são extremamente necessários, para compósitos poliméricos e outros sistemas além dos polímeros.

SUMÁRIO

[0011] Algumas variações da invenção fornecem um sistema de desidratação de pasta de nanocelulose compreendendo:

um subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose, em que a pasta de nanocelulose compreende nanocelulose e água;

uma entrada para um agente de dispersão/secagem;

uma extrusora de dupla rosca em comunicação de fluxo com o subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose, em que a extrusora de dupla rosca é configurada para misturar intimamente a pasta de nanocelulose e o agente de dispersão/secagem, e em que a extrusora de dupla rosca é configurada com uma ou mais aberturas de extrusora para remover pelo menos uma porção (tal como toda) de água da pasta de nanocelulose;

uma saída de extrusora para recuperar um concentrado de dispersão de nanocelulose compreendendo (i) a nanocelulose, (ii) o agente de dispersão/secagem e (iii) água residual, se houver; e

um dispositivo de moagem opcional configurado para gerar um pó contendo o concentrado de dispersão de nanocelulose.

[0012] Em algumas modalidades, como no processamento de pastas diluídas, o subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose é configurado com um agitador rotativo interno e/ou lâmina de limpeza para misturar a pasta de nanocelulose.

[0013] Em algumas modalidades, o sistema de desidratação de pasta de nanocelulose compreende uma unidade de pré-concentração de pasta de nanocelulose configurada para remover pelo menos uma porção de água da pasta de nanocelulose antes da remoção de água na extrusora. Por exemplo, a unidade de pré-concentração de pasta de nanocelulose pode ser uma centrífuga ou um dispositivo de filtração.

[0014] Em algumas modalidades, o sistema de desidratação de pasta de nanocelulose compreende uma unidade

de mistura configurada para misturar a pasta de nanocelulose com o agente de dispersão/secagem.

[0015] Em algumas modalidades, a entrada para o agente de dispersão/secagem é uma entrada para o subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose. Em outras modalidades, a entrada para o agente de dispersão/secagem é uma entrada diretamente para a extrusora de dupla rosca. Também pode haver entradas para o agente de dispersão/secagem tanto para o subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose quanto para a extrusora de dupla rosca. O agente de dispersão/secagem pode ser combinado com a pasta de nanocelulose antes da adição à unidade de pré-concentração ou após a pasta de nanocelulose ter sido pré-concentrada em uma unidade de pré-concentração, se houver. De preferência, a pasta de nanocelulose e o agente de dispersão/secagem são misturados em conjunto, tal como com um tanque de mistura agitado ou misturador em linha, antes de adicionar a mistura ao subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose.

[0016] A extrusora de dupla rosca pode ser uma extrusora de dupla rosca co-rotante, uma extrusora de dupla rosca contra-rotante ou outro tipo de extrusora de dupla rosca.

[0017] Quando o dispositivo de moagem opcional está presente, o dispositivo de moagem pode ser selecionado de um moinho de martelo, um moinho de bolas, um moinho de jato, um triturador de impacto, um pulverizador, um moinho de gaiola, um triturador ou uma extrusora, por exemplo.

[0018] Algumas variações não empregam necessariamente um agente de dispersão/secagem. Em algumas destas variações, um sistema de desidratação de pasta de nanocelulose compreende:

um subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose, em que a pasta de nanocelulose compreende nanocelulose e água;

uma extrusora de dupla rosca em comunicação de fluxo com o subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose, em que a extrusora de dupla rosca é configurada para cisalhar a pasta de nanocelulose e em que a extrusora de dupla rosca é configurada com uma ou mais aberturas de extrusora para remover pelo menos uma porção de água da pasta de nanocelulose;

um dispositivo de moagem opcional configurado para gerar um pó contendo a pasta de nanocelulose; e

uma saída de extrusora para recuperar nanocelulose desidratada.

[0019] Algumas variações fornecem um sistema de desidratação de pasta de nanocelulose compreendendo:

um subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose, em que a pasta de nanocelulose compreende nanocelulose e água;

uma entrada para um agente de dispersão/secagem;

um misturador de rotor duplo em comunicação com o subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose, em que o misturador de rotor duplo é configurado para misturar intimamente a pasta de nanocelulose e o agente de dispersão/secagem, e em que o misturador de rotor duplo é configurado com uma ou mais aberturas no misturador para remover pelo menos uma porção de água de pasta de nanocelulose; e

um dispositivo de moagem opcional configurado para gerar um pó contendo o concentrado de dispersão de nanocelulose.

[0020] Em algumas modalidades, o sistema de desidratação de pasta de nanocelulose compreende uma unidade de mistura configurada para misturar a pasta de nanocelulose com o agente de dispersão/secagem.

[0021] Em algumas modalidades, a entrada para o agente de dispersão/secagem é uma entrada para o subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose. Em algumas modalidades, a entrada para o agente de dispersão/secagem é uma entrada para o misturador de rotor duplo.

[0022] Em algumas modalidades, o sistema de desidratação de pasta de nanocelulose compreende uma unidade de pré-concentração de pasta de nanocelulose configurada para remover pelo menos uma porção de água da pasta de nanocelulose antes da remoção de água no misturador de rotor duplo. A unidade de pré-concentração de pasta de nanocelulose pode ser uma centrífuga ou dispositivo de filtração, por exemplo.

[0023] Em algumas modalidades, a entrada para o agente de dispersão/secagem é uma entrada para a unidade de pré-concentração de pasta de nanocelulose.

[0024] O misturador de rotor duplo pode ser um misturador de rotor duplo co-rotante ou um misturador de rotor duplo contra-rotante.

[0025] A presente invenção também fornece um método para desidratar e opcionalmente secar uma pasta de nanocelulose, o método compreendendo:

(a) proporcionar uma pasta de nanocelulose compreendendo nanocelulose e água;

(b) fornecer um agente de dispersão/secagem que é selecionado para compatibilidade com a nanocelulose;

(c) em um sistema de rosca dupla (por exemplo, uma extrusora de dupla rosca ou um misturador de rotor duplo), misturar intimamente a pasta de nanocelulose e o agente de dispersão/secagem;

(d) no sistema de rosca dupla, remover pelo menos uma porção de água da pasta de nanocelulose através de uma ou mais aberturas de sistema, para gerar um concentrado de dispersão de nanocelulose;

(e) opcionalmente moer o concentrado de dispersão de nanocelulose para gerar um pó, que pode ou não ter umidade residual; e

(f) recuperar o concentrado de dispersão de nanocelulose na forma sólida ou na forma líquida.

[0026] Em algumas modalidades, a pasta de nanocelulose é pré-concentrada em uma etapa de pré-concentração de pasta de nanocelulose para remover pelo menos uma porção de água da pasta de nanocelulose, antes da etapa (c). A etapa de pré-concentração de pasta de nanocelulose pode ser centrifugação e/ou filtração, por exemplo. O agente de dispersão/secagem pode ser combinado com a pasta de nanocelulose antes ou após a pré-concentração, se uma etapa de pré-concentração for realizada.

[0027] O agente de dispersão/secagem pode ser selecionado do grupo que consiste em ceras, poliolefinas, copolímeros de olefina-anidrido maleico, copolímeros de olefina-ácido acrílico, polióis, ácidos graxos, álcoois graxos, ésteres de poliol-glicerídeo, polidimetilsiloxanos, polidimetilsiloxano-ésteres de alquila, poliacrilamidas, amidos, derivados de celulose, materiais particulados e combinações ou produtos de reação dos mesmos, por exemplo.

[0028] Em algumas modalidades, o agente de dispersão/secagem é adicionado à pasta de nanocelulose antes da etapa (c). O agente de dispersão/secagem pode ser adicionado diretamente ao sistema de rosca dupla, tal como por meio de uma porta de entrada de aditivo. De preferência, a pasta de nanocelulose e o agente de dispersão/secagem são misturados em conjunto, tal como com um tanque de mistura agitado ou misturador em linha, antes de adicionar a mistura ao sistema de rosca dupla. Em determinadas modalidades, o subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose é configurado para agitar a pasta de nanocelulose e o agente de dispersão/secagem.

[0029] O sistema de rosca dupla pode ser uma extrusora de dupla rosca co-rotante, uma extrusora de dupla rosca contra-rotante ou outro tipo de extrusora de dupla rosca que normalmente é operada continuamente. O sistema de rosca dupla pode ser um misturador de rotor duplo operado em modo de carga ou semicarga.

[0030] O sistema de rosca dupla pode ser operado com uma temperatura média do sistema de cerca de 120 °C a cerca de 300 °C, por exemplo. O sistema de rosca dupla é preferencialmente operado com uma temperatura máxima do sistema que é menor do que a temperatura de início de decomposição térmica da nanocelulose, e que também é preferencialmente menor do que a temperatura de início de decomposição térmica do agente de dispersão/secagem.

[0031] Em algumas modalidades, o sistema de rosca dupla é uma extrusora de dupla rosca que contém uma pluralidade de zonas de extrusão, em que as temperaturas de zona para cada uma das zonas de extrusão são controladas de forma independente. Em determinadas modalidades, as temperaturas de

zona aumentam ao longo do comprimento da extrusora de dupla rosca.

[0032] O sistema de rosca dupla pode ser aquecido com um meio de transferência de calor selecionado do grupo que consiste em vapor, óleo quente, elementos de aquecimento elétrico e combinações dos mesmos. O sistema de rosca dupla pode ser resfriado com um meio de transferência de calor selecionado do grupo que consiste em água, ar, óleo de resfriamento e combinações dos mesmos. As configurações de aquecimento e resfriamento podem ser projetadas com base no perfil de temperatura desejado ao longo do comprimento do sistema de rosca dupla, o rendimento, os materiais presentes, taxas de cisalhamento, desenho de rosca ou rotor e outros parâmetros.

[0033] O sistema de rosca dupla pode ser operado com um tempo médio de residência de nanocelulose de cerca de 30 segundos a cerca de 30 minutos, por exemplo. Em um misturador de duplo rotor de carga, o tempo de residência é o tempo de carga.

[0034] Em algumas modalidades, pelo menos uma das aberturas do sistema é operada sob vácuo. Quando a etapa (d) utiliza várias aberturas do sistema, cada uma das aberturas do sistema pode ser operada sob vácuo, ou menos do que todas as aberturas do sistema podem ser operadas sob vácuo.

[0035] No concentrado de dispersão de nanocelulose gerado na etapa (d), a nanocelulose pode estar presente em uma concentração de cerca de 10% em peso a cerca de 90% em peso, por exemplo. O agente de dispersão/secagem pode estar presente em uma concentração de cerca de 5% em peso a cerca de 65% em peso, por exemplo, no concentrado de

dispersão de nanocelulose. Em algumas modalidades, a razão em peso de nanocelulose para o agente de dispersão/secagem é selecionada de cerca de 0,5 a cerca de 2 no concentrado de dispersão de nanocelulose.

[0036] A nanocelulose pode incluir nanocristais de celulose, nanofibrilas de celulose, celulose microfibrilada ou uma combinação dos mesmos. Em algumas modalidades, a nanocelulose inclui nanocelulose contendo lignina. Em determinadas modalidades, a nanocelulose inclui nanocelulose revestida com lignina.

[0037] Alguns métodos não empregam necessariamente um agente de dispersão/secagem. Em alguns desses métodos, um método para desidratar e opcionalmente secar uma pasta de nanocelulose compreende:

(a) proporcionar uma pasta de nanocelulose compreendendo nanocelulose e água;

(b) opcionalmente pré-concentrar a pasta de nanocelulose, tal como por meio de centrifugação ou filtração;

(c) em um sistema de rosca dupla, cisalhamento da pasta de nanocelulose e remoção de pelo menos uma porção de água da pasta de nanocelulose por meio de uma ou mais aberturas de sistema, para gerar nanocelulose desidratada;

(d) opcionalmente moer o concentrado de dispersão de nanocelulose para gerar um pó; e

(e) recuperar a nanocelulose desidratada na forma sólida ou na forma líquida.

[0038] Na nanocelulose desidratada recuperada na etapa (d), a nanocelulose pode estar presente em uma concentração de cerca de 10% em peso a cerca de 25% em peso, por exemplo.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0039] FIG. 1 é um diagrama de fluxo de blocos exemplificativo que descreve alguns sistemas e métodos da invenção, em algumas modalidades, para desidratar e opcionalmente secar pastas de nanocelulose.

[0040] FIG. 2 é um fluxograma exemplificativo que descreve o processo e os princípios da invenção, em algumas modalidades.

[0041] FIG. 3 é uma micrografia óptica (ampliação de 100×) do compósito de polímero-nanocelulose do Exemplo 1 usando um agente de dispersão/secagem, indicando nanocelulose a 2% em peso uniformemente dispersa (nanofibrilas revestidas com lignina) em polipropileno.

[0042] FIG. 4 é uma micrografia óptica (ampliação de 100×) do compósito de polímero-nanocelulose do Exemplo 2 usando um agente de dispersão/secagem, indicando nanocelulose a 2% em peso uniformemente dispersa (nanofibrilas revestidas com lignina) em polipropileno.

[0043] FIG. 5 é uma micrografia óptica (ampliação de 100×) do compósito de polímero-nanocelulose do Exemplo 3 usando um agente de dispersão/secagem, indicando nanocelulose a 2% em peso uniformemente dispersa (nanofibrilas revestidas com lignina) em polipropileno.

[0044] FIG. 6 é uma micrografia óptica (ampliação de 100×) do compósito de polímero-nanocelulose do Exemplo 4 usando um agente de dispersão/secagem, indicando nanocelulose a 2% em peso uniformemente dispersa (nanofibrilas revestidas com lignina) em polipropileno.

[0045] FIG. 7 é uma micrografia óptica (ampliação de 100×) do compósito de polímero-nanocelulose do Exemplo 5 usando um agente de dispersão/secagem, indicando nanocelulose a 2% em peso uniformemente dispersa (nanofibrilas revestidas com lignina) em polipropileno.

[0046] FIG. 8 é uma micrografia óptica (ampliação de 100×) do compósito de polímero-nanocelulose do Exemplo 6 usando um agente de dispersão/secagem, indicando nanocelulose a 0,5% em peso uniformemente dispersa (nanocristais revestidas com lignina) em polilactida.

[0047] FIG. 9 é uma micrografia óptica (ampliação de 100×) do compósito de polímero-nanocelulose do Exemplo 7 usando um agente de dispersão/secagem, indicando nanocelulose a 0,5% em peso uniformemente dispersa (nanocristais revestidas com lignina) em polilactida.

[0048] FIG. 10 é uma micrografia óptica (ampliação de 400×) do compósito contendo nanocelulose do Exemplo 8 usando um agente de dispersão/secagem, indicando nanocelulose a 1,3% em peso uniformemente dispersa (nanofibrilas revestidas com lignina) em diisononil ftalato.

[0049] FIG. 11 é uma micrografia óptica (ampliação de 400×) do compósito contendo nanocelulose do Exemplo Comparativo A usando um agente de dispersão/secagem, mas com secagem em forno em vez de um sistema de rosca dupla, indicando nanocelulose mal dispersa em diisononil ftalato.

[0050] FIG. 12 é uma micrografia óptica exemplificativa (ampliação de 100×) mostrando fraca dispersão de nanocelulose (aglomeração de partículas significativa) de 2% em peso de nanocelulose (nanofibrilas revestidas com

lignina) em diisononil ftalato em que a nanocelulose foi seca sem um agente de dispersão/secagem e com secagem em forno em vez de um sistema de rosca dupla.

[0051] FIG. 13 é uma micrografia óptica (ampliação de 100x) de nanofibrilas revestidas com lignina a 2% em peso conforme produzidas, nunca secas, nunca concentradas dispersas em água.

[0052] FIG. 14 é uma micrografia óptica (ampliação de 100x) de nanocristais revestidos com lignina a 2% em peso como produzidos, nunca secos, nunca concentrados dispersos em água.

DESCRIÇÃO DETALHADA DE ALGUMAS MODALIDADES

[0053] Esta descrição permite que um especialista na técnica faça e use a invenção e descreve várias modalidades, adaptações, variações, alternativas e usos da invenção. Estas e outras modalidades, características e vantagens da presente invenção se tornarão mais evidentes para aqueles especialistas na técnica quando tomadas com referência à seguinte descrição detalhada da invenção em conjunto com quaisquer desenhos anexos.

[0054] Tal como usado neste relatório descritivo e reivindicações em anexo, as formas singulares "um", "uma", e "o/a" incluem referências plurais, salvo se o contexto claramente ditar o contrário. A menos que seja definido de outra forma, todos os termos técnicos e científicos usados no presente documento têm o mesmo significado conforme normalmente entendido por uma pessoa de habilidade comum na técnica à qual esta invenção pertence. Todos os números e intervalos de composição com base em percentagens são percentagens em peso, a menos que indicado de outra forma.

Todas os intervalos de números ou condições devem abranger qualquer valor específico contido no intervalo, arredondado para qualquer ponto decimal adequado.

[0055] Salvo indicação em contrário, todos os números que expressam parâmetros, condições de reação, concentrações de componentes, e assim por diante, usados no relatório descritivo e nas reivindicações devem ser entendidos como sendo modificados em todos os casos pelo termo "cerca de". Em conformidade, a menos que indicado em contrário, os parâmetros numéricos estabelecidos no seguinte relatório descritivo e reivindicações anexas são aproximações que podem variar dependendo, pelo menos, de uma técnica analítica específica.

[0056] O termo "compreendendo", que é sinônimo de "incluindo", "contendo" ou "caracterizado por", é inclusivo ou aberto e não exclui elementos adicionais, não solicitados ou etapas do método. "Compreendendo" é um termo da técnica usado na linguagem da reivindicação, que significa que os elementos da reivindicação nomeados são essenciais, mas outros elementos da reivindicação podem ser adicionados e ainda formar uma construção dentro do escopo da reivindicação.

[0057] Como aqui usado, a frase "consistindo em" exclui qualquer elemento, etapa ou ingrediente não especificado na reivindicação. Quando a frase "consiste em" (ou variações da mesma) aparece em uma cláusula do corpo de uma reivindicação, ao invés de vir imediatamente após o preâmbulo, limita apenas o elemento estabelecido nessa cláusula; outros elementos não estão excluídos da reivindicação como um todo. Conforme usado no presente documento, a frase "consistindo essencialmente em" limita o

escopo de uma reivindicação aos elementos ou etapas do método especificados, além daqueles que não afetam materialmente a(s) característica(s) básica(s) e nova(s) da matéria reivindicada.

[0058] No que respeita aos termos "compreendendo", "consistindo em" e "consistindo essencialmente em", onde um destes três termos é usado no presente documento, a matéria presentemente divulgada e reivindicada pode incluir o uso de qualquer um dos outros dois termos. Assim, em algumas modalidades não explicitamente recitadas de outra forma, qualquer ocorrência de "compreendendo" pode ser substituída por "consistindo em" ou, alternativamente, por "consistindo essencialmente em".

[0059] A presente invenção, em algumas variações, é baseada na desidratação e secagem de pastas aquosas de nanocelulose usando um sistema de rosca dupla (por exemplo, uma extrusora de dupla rosca) configurado para permitir a liberação de vapor de água. A presente invenção, em algumas variações, também é baseada na seleção e incorporação de um agente de dispersão/secagem para nanocelulose, em que o agente de dispersão/secagem é adicionado à pasta de nanocelulose que é desidratada em um sistema de rosca dupla. Foi descoberto que um sistema de rosca dupla com uma ou mais aberturas de sistema, em conjunto com um agente de dispersão/secagem, funciona surpreendentemente bem para desidratar uma pasta de nanocelulose. Conforme a água é removida da(s) ventilação(ões) do sistema, o agente de dispersão/secagem evita que a nanocelulose se aglomere e se ligue irreversivelmente a si mesma.

[0060] Como explicado nos Antecedentes, é frequentemente desejável que produtos compósitos incorporem

partículas de nanocelulose distintas e evitem que essas partículas se liguem (aglomerando) durante a produção ou uso. A nanocelulose está normalmente disponível como uma dispersão aquosa, produzida a partir de biomassa celulósica ou por meio de síntese bacteriana. Em dispersões aquosas diluídas, as partículas de nanocelulose permanecem não aglomeradas ou reversivelmente aglomeradas. Para a maioria dos sistemas poliméricos, por exemplo, a própria dispersão aquosa não pode ser introduzida em uma matriz polimérica—a água precisa primeiro ser removida. Mesmo para sistemas aquosos, produtos aditivos contendo tão pouca água quanto possível são preferidos para minimizar os custos de entrega do produto e a quantidade de água introduzida no sistema de produto de uso final com o aditivo. É geralmente inaceitável introduzir excesso de água em um sistema de produto junto com o aditivo, de modo que o produto deve então ser desidratado ou seco além dos níveis normais.

[0061] A presente invenção é uma descoberta que permite a produção de nanocelulose na forma seca ou desidratada (concentrada), permitindo a incorporação em uma ampla gama de plásticos, elastômeros e adesivos, bem como matrizes não poliméricas, incluindo tintas eletrônicas, selantes e outras aplicações não baseadas em água. A presente invenção também fornece métodos para concentrar nanocelulose para objetivos de transporte e armazenamento para dispersão em sistemas aquosos.

[0062] Um "agente de dispersão/secagem" conforme pretendido no presente documento é um produto químico, ou combinação de produtos químicos, que funciona para prevenir a aglomeração irreversível de nanocelulose enquanto está sendo seca ou desidratada. O agente de dispersão/secagem aqui

divulgado é selecionado para reter partículas de nanocelulose distintas, evitando a ligação entre as partículas de nanocelulose enquanto a dispersão aquosa está sendo seca ou desidratada (remoção de água). Sem um agente de dispersão/secagem eficaz, a ligação irreversível entre as partículas de nanocelulose foi observada por meio da secagem com calor a tão baixo quanto cerca de 20% em peso de pastas de sólidos. O agente de dispersão/secagem também retém partículas distintas de nanocelulose enquanto a nanocelulose está sendo incorporada a um produto compósito e libera de forma eficaz e fácil as partículas de nanocelulose individuais durante a formulação do produto compósito de modo que a eficácia da nanocelulose seja maximizada. Para reduzir ou evitar que a nanocelulose se ligue a si mesma durante a secagem ou desidratação, um agente de dispersão/secagem pode ser selecionado para interagir suficientemente com a superfície da nanocelulose e/ou distribuir uniformemente entre as partículas de nanocelulose, reduzindo ou prevenindo assim a aglomeração da nanocelulose.

[0063] Neste pedido de patente, "desidratação" significa remoção de água líquida de uma pasta de nanocelulose. "Secagem" normalmente se refere a uma extensão relativamente alta de desidratação, até e incluindo a remoção de toda a água da nanocelulose, usando energia térmica.

[0064] No relatório descritivo, um "concentrado de dispersão de nanocelulose" se refere a uma composição contendo pelo menos nanocelulose e um agente de dispersão/secagem. "Nanocelulose desidratada", "nanocelulose seca", "pastas de nanocelulose desidratada" e similares se

referem a composições contendo nanocelulose e, *opcionalmente*, contendo um agente de dispersão/secagem.

[0065] Modalidades exemplificativas da invenção serão agora descritas. Estas modalidades não se destinam a limitar o escopo da invenção conforme reivindicado. A ordem das etapas (ou operações de unidade de um sistema) pode ser variada em qualquer ordem lógica, algumas etapas ou unidades podem ser omitidas e/ou outras etapas ou unidades podem ser adicionadas. A referência aqui à primeira etapa, segunda etapa, etc. é para fins de exemplo apenas de algumas modalidades. Além disso, a localização das etapas ou unidades podem variar, em um ou vários locais. Além disso, deve ser entendido que todas as referências a "modalidades" não são limitativas e são consideradas também opções em relação a qualquer outra modalidade divulgada, a menos que o contexto dite claramente o contrário. Nos desenhos, as linhas pontilhadas denotam operações ou fluxos de unidade opcionais.

[0066] Algumas variações da invenção fornecem um sistema de desidratação de pasta de nanocelulose compreendendo:

- um subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose, em que a pasta de nanocelulose compreende nanocelulose e água;

- uma entrada para um agente de dispersão/secagem;

- uma extrusora de dupla rosca em comunicação de fluxo com o subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose, em que a extrusora de dupla rosca é configurada para misturar intimamente a pasta de nanocelulose e o agente de dispersão/secagem, e em que a extrusora de dupla rosca é

configurada com uma ou mais aberturas de extrusora para remover pelo menos uma porção de água da pasta de nanocelulose;

uma saída de extrusora para recuperar um concentrado de dispersão de nanocelulose compreendendo a nanocelulose e o agente de dispersão/secagem; e

um dispositivo de moagem opcional configurado para gerar um pó contendo o concentrado de dispersão de nanocelulose.

[0067] Em algumas modalidades, como no processamento de pastas diluídas (por exemplo, cerca de 8% em peso de sólidos ou menos), o subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose é configurado com um agitador rotativo interno e/ou lâmina de limpeza para misturar a pasta de nanocelulose antes da pasta ser alimentada para a extrusora de dupla rosca. Uma válvula de controle pode ser usada para medir a taxa de adição de pasta de nanocelulose do subsistema de alimentação para a extrusora de dupla rosca.

[0068] Em algumas modalidades, o sistema de desidratação de pasta de nanocelulose compreende uma unidade de pré-concentração de pasta de nanocelulose configurada para remover pelo menos uma porção de água da pasta de nanocelulose antes da remoção de água na extrusora. A pré-concentração da pasta é vantajosa para reduzir o volume total que está sendo alimentado para a extrusora de dupla rosca, o que dá uma capacidade maior em uma base de nanocelulose. A unidade de pré-concentração de pasta de nanocelulose pode empregar separação mecânica de água em vez de separação térmica (vaporização de água), para reduzir os custos gerais de energia. Separação mecânica significa que a separação é alcançada usando forças mecânicas, como forças centrífugas ou

centrípetas, ou forças físicas, como pressão causando a permeação de água através de meios de filtração ou uma membrana.

[0069] Por exemplo, a unidade de pré-concentração de pasta de nanocelulose pode ser uma centrífuga ou um dispositivo de filtração. Uma centrífuga exemplificativa é uma centrífuga decantadora que emprega rotação de alta velocidade com forças centrífugas para separar a nanocelulose, que tem uma densidade mais alta que a da água, da água que é continuamente removida (decantada). Um dispositivo de filtração exemplificativo é um filtro de pressão que emprega ar de alta pressão (ou outro gás inerte) para criar uma camada de nanocelulose e um filtrado rico em água. Os dispositivos de filtração incluem prensas filtrantes, prensas de correia e similares.

[0070] Quando a pasta de nanocelulose é pré-concentrada através da unidade de pré-concentração, para fornecer nanocelulose com mais de cerca de 15% em peso de sólidos, o subsistema de alimentação de nanocelulose pode consistir essencialmente em um sistema de alimentação com tremonha tradicional. As tremonhas são bem conhecidas por fornecer sólidos úmidos às extrusoras. Se os sólidos úmidos não forem um material de fluxo livre, a tremonha pode ser projetada com um agitador giratório e/ou lâmina de limpeza, ou com vibração da tremonha, para evitar a obstrução do material de alimentação.

[0071] Em algumas modalidades, a entrada para o agente de dispersão/secagem é uma entrada para o subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose, que pode ser a mesma entrada que a corrente de alimentação para a pasta de

nanocelulose ou pode ser uma entrada separada, conforme representado na FIG. 1. Em determinadas modalidades, a pasta de nanocelulose e o agente de dispersão/secagem são combinados antes de alimentar o subsistema de alimentação, tal como após a produção da pasta de nanocelulose ou mesmo integrado com a produção de nanocelulose. Em outras modalidades, a entrada para o agente de dispersão/secagem é uma entrada diretamente para a extrusora de dupla rosca, como por meio de uma porta de alimentação (por exemplo, ver FIG. 1) ou uma porta lateral. Também pode haver entradas para o agente de dispersão/secagem tanto para o subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose quanto para a extrusora de dupla rosca.

[0072] Como pretendido no presente documento, um "sistema de rosca dupla" é uma máquina que utiliza pelo menos duas roscas ou rotores sólidos que giram (radialmente) com, de preferência, pequenos intervalos entre as roscas ou rotores, transmitindo forças de cisalhamento significativas em um material sendo processado. No caso presente do material ser uma pasta de nanocelulose, o cisalhamento elevado e, de preferência, pequenos intervalos criam uma camada de material fina com grande área de superfície que é exposta para vaporização de água. As forças de cisalhamento elevadas permitem a mistura íntima da pasta de nanocelulose com o agente de dispersão/secagem. Além disso, em alguns casos, dependendo do agente de dispersão/secagem usado, à medida que a água é liberada, a mistura íntima fornecida pelas roscas ou rotores duplos leva à agitação e trituração das partículas, de modo que a secagem das partículas é relativamente uniforme.

[0073] O sistema de rosca dupla pode ser um sistema contínuo, um sistema semicontínuo, um sistema de

semicarga ou um sistema de carga. Quando o sistema de rosca dupla é uma extrusora de dupla rosca contínua ou semicontínua, o material é continuamente transportado axialmente através do sistema, de um subsistema de alimentação para uma saída da extrusora, durante algum período de tempo. Quando o sistema de rosca dupla é um misturador de rotor duplo de carga ou semicarga, o material é inicialmente adicionado ao sistema e, em seguida, o sistema é normalmente fechado, exceto para ventilação ou remoção de vapor de água, e então sujeito a uma mistura íntima por meio de forças de cisalhamento elevadas causadas por dois rotores girando radialmente com, de preferência, pequenos intervalos entre os rotores. Após um período de tempo (tempo de carga), o sistema é aberto e o material processado é recuperado. Em um sistema de semicarga, o sistema pode ser operado por um período de tempo e, em seguida, o material pode ser periodicamente adicionado ou retirado do sistema (por exemplo, a liberação de água pode ser intermitente, ou a nanocelulose desidratada pode ser periodicamente recuperada através de uma válvula). No caso de carga ou semicarga, o subsistema de alimentação pode ser o próprio recipiente que pode ser inicialmente carregado, e a saída do sistema também pode ser o próprio recipiente, após a operação de carga. Ver os Exemplos 1-8 no presente documento para exemplos de misturadores de rotor duplo de semicarga e os Exemplos 9-11 para exemplos de extrusoras de dupla rosca contínuas.

[0074] No caso do sistema de rosca dupla ser uma extrusora de dupla rosca, as roscas sólidas são normalmente fabricadas em metais ou ligas metálicas, como aço inoxidável, opcionalmente com revestimentos cerâmicos, como carboneto de

cromo. Uma rosca pode ser fabricada como uma única peça ou pode ser segmentada e montada em um eixo. As roscas podem ser dispostas paralelamente entre si, ou em um arranjo cônico em que os eixos das roscas não são paralelos entre si, mas convergem ao longo do comprimento da extrusora.

[0075] Uma extrusora de dupla rosca pode ser uma extrusora de dupla rosca co-rotante, uma extrusora de dupla rosca contra-rotante ou outro tipo de extrusora de dupla rosca (por exemplo, uma extrusora com bomba de engrenagem). Quando duas roscas são projetadas para girar na mesma direção radial (co-rotação), as roscas duplas são roscas co-rotativas. Quando duas roscas são projetadas para girar na direção radial oposta, as roscas duplas são roscas contra-rotantes. As saliências das roscas podem ser projetadas de forma que duas roscas se encaixem entre si (roscas entrelaçadas) ou não se encaixem totalmente entre si (roscas não entrelaçadas). As roscas estão contidas em um ou mais cilindros que formam paredes externas ao redor das roscas, contendo assim o material durante o processamento.

[0076] Para sistemas contínuos, uma extrusora de dupla rosca contra-rotante tem alimentação de material e características de transporte benéficas. O tempo de residência e o controle da temperatura do material em uma extrusora de dupla rosca contra-rotante também são relativamente uniformes. No entanto, aprisionamento de ar, geração de pressão elevada e velocidade máxima da rosca baixa podem ser desvantagens. As vantagens de uma extrusora de dupla rosca co-rotante são que as roscas se limpam entre si (autolimpante) e podem ser obtidas velocidades de rosca elevadas e rendimentos elevados, juntamente com uma boa mistura. Extrusoras de dupla rosca co-

rotantes também podem ser desejáveis para reduzir o desgaste da rosca e do cilindro.

[0077] Para sistemas contínuos, as roscas podem ser projetadas para incorporar diferentes elementos de rosca ao longo do comprimento da rosca. Esses elementos de rosca podem incluir, mas não estão limitados a, elementos com saliências, elementos de mistura e elementos de zona. Os elementos com saliências encaminham o material pelas portas do tambor, através dos misturadores e para fora da extrusora através de um molde. Os elementos de mistura facilitam a mistura dos vários componentes que estão sendo processados. Os elementos de zona isolam duas operações. Alguns elementos podem ser multifuncionais.

[0078] Para sistemas contínuos, a eficiência de mistura de uma extrusora de dupla rosca pode ser aumentada incorporando muitos elementos de mistura ao longo das roscas. Estes e outros elementos podem ser encaixados em um eixo central para construir uma seção de rosca. De preferência, o comprimento, número e forma dos elementos podem ser facilmente alterados. Os elementos podem assumir várias formas, como lâminas de roscas invertidas, discos de amassamento, pinos, rotores, palhetas com fenda, anéis de bolha, etc. Os elementos de mistura podem ser projetados para causar mistura extensional e cisalhamento plano a ser transmitido aos materiais sendo processados, para facilitar mistura dispersiva. Os elementos de mistura podem ser projetados para resultar em divisões e recombinações da corrente, para facilitar a mistura distributiva.

[0079] Para sistemas contínuos, o diâmetro externo da rosca, o diâmetro interno da rosca e a profundidade

do canal são parâmetros importantes da concepção da extrusora de dupla rosca, pois esses parâmetros ditam o volume livre disponível e o torque (e, portanto, as forças de cisalhamento radial). Conforme a profundidade do canal aumenta, o diâmetro interno da rosca diminui e resulta em um torque de eixo menos viável.

[0080] De um modo geral, a concepção da rosca será adaptada para a aplicação específica (por exemplo, tipo de nanocelulose, agente de dispersão/secagem, extensão de desidratação desejada, completamente, etc.). Um especialista em extrusoras de dupla rosca será capaz de personalizar a concepção de rosca usando princípios e cálculos conhecidos.

[0081] Este relatório descritivo incorpora aqui por referência Goff et al., *The Dynisco Extrusion Processors Handbook*, 2ª edição, 2000, por seus ensinamentos dos princípios e parâmetros de concepção de extrusoras de dupla rosca. Este relatório descritivo também incorpora por referência "Twin Screw Extruders as Continuous Mixers for Thermal Processing: a Technical and Historical Perspective", *AAPS PharmSciTech*, Vol. 17, No. 1, fevereiro de 2016, por seus ensinamentos de vários princípios de concepção e operação de extrusoras de dupla rosca.

[0082] Extrusoras que empregam três ou mais roscas estão dentro do escopo das extrusoras de dupla rosca do presente documento. Em uma extrusora de três roscas, todos as três roscas podem ser co-rotantes, ou duas roscas podem ser co-rotantes e uma rosca contra-rotante em relação à direção radial das outras roscas.

[0083] Uma extrusora com bomba de engrenagem é uma extrusora de dupla rosca simples que move um material por

meio da ação de duas engrenagens entrelaçadas, que são essencialmente roscas ou rotores com comprimentos relativamente curtos. As engrenagens são normalmente fabricadas em metais ou ligas metálicas, como aço inoxidável, opcionalmente com revestimentos de cerâmica, como carboneto de cromo. Quando as duas engrenagens são projetadas para girar na mesma direção radial (co-rotação), a extrusora com bomba de engrenagem é uma extrusora com bomba de engrenagem co-rotativa. Quando as duas engrenagens são projetadas para girar na direção radial oposta, a extrusora com bomba de engrenagem é uma extrusora com bomba de engrenagem contra-rotante. As saliências das engrenagens podem ser projetadas de forma que as duas engrenagens se encaixem uma na outra ou não se encaixem totalmente uma na outra.

[0084] Em algumas modalidades, o sistema de rosca dupla é uma extrusora com bomba de engrenagem que é operada em carga, em vez de continuamente. As engrenagens entrelaçadas podem ser projetadas para co-girar ou contra-girar, e as saliências das engrenagens podem ser projetadas de modo que as duas engrenagens se encaixem uma na outra ou não se encaixem totalmente uma na outra. A extrusora com bomba de engrenagem é inicialmente carregada com a pasta de nanocelulose e, opcionalmente, um agente de dispersão-secagem. A bomba de engrenagem de carga é operada por um período de tempo (tempo de carga) para permitir uma mistura íntima e de cisalhamento elevado e liberação de vapor de água de uma abertura.

[0085] Em algumas modalidades, o sistema de rosca dupla é um misturador de rotor duplo de carga ou semicarga. O misturador de rotor duplo é configurado com dois rotores que podem ser entrelaçados ou não entrelaçados. Os dois rotores

giram (radialmente), transmitindo forças de cisalhamento significativas ao material que está sendo processado. As forças de cisalhamento elevadas permitem a mistura íntima da pasta de nanocelulose com o agente de dispersão/secagem. Os rotores são normalmente fabricados em metais ou ligas metálicas, como aço inoxidável, opcionalmente com revestimentos de cerâmica, como carboneto de cromo. Os dois rotores podem ser projetados para girar na mesma direção radial (co-rotação) ou na direção radial oposta (contra-rotação). Os exemplos 1 a 8 deste relatório descritivo utilizam misturadores de rotor duplo em semicarga. Em princípio, esses misturadores de rotor duplo podem ser dimensionados para escala comercial.

[0086] Um misturador de rotor duplo contém uma cavidade (ou câmara de mistura) com rotores com palhetas, onde as palhetas bombeiam e misturam intimamente o material em direções opostas. Os rotores de um misturador de rotor duplo podem ser projetados de modo que o número, a forma e os ângulos das palhetas sejam otimizados para a aplicação específica. Os rotores geralmente têm dois ou quatro saliências, mas outros números de saliências são possíveis. Os rotores de um misturador de rotor duplo podem ser selecionados de rotores tangenciais, rotores de rolo, rotores delta, rotores de came, rotores Sigma, rotores Banbury ou outros rotores disponíveis industrialmente, por exemplo. Em algumas modalidades de misturadores de rotor duplo, dois rotores giram um em direção ao outro em velocidades ligeiramente diferentes. Cada rotor tem uma pá que se estende ao longo do comprimento do rotor aproximadamente na forma de uma espiral. Cada rotor pode ser tubular para permitir o resfriamento ou aquecimento pela passagem de água ou de um agente de aquecimento apropriado. Um

exemplo de rotor de duas asas em escala comercial é o conhecido design de Banbury.

[0087] Para sistemas de carga ou semicarga, a eficiência de mistura de um misturador de rotor duplo pode ser aumentada incorporando muitos elementos de mistura nos rotores. Os elementos do rotor podem assumir várias formas. Os elementos de mistura do rotor podem ser projetados para fazer com que a mistura extensional e cisalhamento planar sejam transmitidos aos materiais sendo processados, para facilitar a mistura dispersiva. Os elementos de mistura do rotor podem ser projetados para resultar em divisões e recombinações da corrente, para facilitar a mistura distributiva. De um modo geral, a concepção do rotor será adaptada para a aplicação específica (por exemplo, tipo de nanocelulose, agente de dispersão/secagem, extensão de desidratação desejada, completamente, etc.). Um especialista em misturadores de rotor duplo será capaz de personalizar a concepção do rotor usando princípios e cálculos conhecidos.

[0088] O sistema de rosca dupla pode ser projetado para operar com uma temperatura média do sistema de cerca de 120 °C a cerca de 300 °C, por exemplo. O sistema de rosca dupla é preferencialmente projetado para operar com uma temperatura máxima do sistema que é menor do que a temperatura de início de decomposição térmica da nanocelulose sendo desidratada ou seca e que é preferencialmente menor do que a temperatura de início de decomposição térmica do agente de dispersão/secagem. Em algumas modalidades, quando o sistema de rosca dupla é uma extrusora de dupla rosca, há uma pluralidade de zonas da extrusora, em que as temperaturas da zona para cada uma das zonas da extrusora podem ser controladas de forma

independente, como por meio de um painel de controle ou interface de computador. Quando o sistema de rosca dupla é um misturador de rotor duplo de carga ou semicarga, o misturador pode ser operado a uma única temperatura ou a uma temperatura variável com o tempo, se desejado.

[0089] O sistema de rosca dupla pode ser aquecido com um meio de transferência de calor selecionado do grupo que consiste em vapor, óleo quente, elementos de aquecimento elétrico e combinações dos mesmos. O sistema de rosca dupla pode ser resfriado com um meio de transferência de calor selecionado do grupo que consiste em água, ar, óleo de resfriamento e combinações dos mesmos. No caso de uma extrusora de dupla rosca, as configurações de aquecimento e resfriamento podem ser projetadas com base no perfil de temperatura desejado ao longo do comprimento da extrusora de dupla rosca, o rendimento, os materiais presentes, taxas de cisalhamento, desenho da rosca e outros parâmetros.

[0090] Em algumas modalidades, o sistema de rosca dupla é aquecido eletricamente usando bobinas de resistência, faixas ou punhos que são amarradas ou aparafusadas em torno de um tambor ou tigela de misturador. Sob necessidade, como iniciada por um termopar, a corrente elétrica é passada através do fio de resistência, dentro da bobina. A resistência produz calor que aumenta a temperatura do tambor ou do misturador e a temperatura interna do sistema por meio de transferência de calor. Para uma extrusora de dupla rosca, as configurações de resistência necessárias para atingir a temperatura desejada dependerão da velocidade de rotação da rosca, da pressão dentro do sistema e do rendimento.

[0091] Em algumas modalidades, uma extrusora de dupla rosca é configurada com aquecimento a vapor para um ou mais tambores. Sob necessidade, tal como iniciado por um termopar, o vapor é introduzido na superfície do tambor para aquecimento indireto (isto é, o vapor não é introduzido diretamente na extrusora), aumentando assim a temperatura do tambor e a temperatura interna da extrusora por meio de transferência de calor. Para uma extrusora de dupla rosca, a pressão do vapor e a taxa de fluxo para atingir a temperatura desejada dependerão da velocidade de rotação da rosca, da pressão dentro do sistema e do rendimento.

[0092] Em algumas modalidades, uma extrusora de dupla rosca é equipada com um sistema de resfriamento a ar para reduzir a temperatura quando ocorre muito aquecimento (por exemplo, o aquecimento elétrico excede o ponto de ajuste ou o aquecimento por cisalhamento tornou-se excessivo). Um sistema de resfriamento a ar exemplificativo consiste em ventiladores que circulam o ar ao redor do cilindro quando necessário.

[0093] Em algumas modalidades, uma extrusora de dupla rosca é equipada com um sistema de resfriamento de líquido, como um permutador de calor de circuito fechado usando água de resfriamento contida dentro de uma bobina selada em torno do cilindro. Quando um ponto de ajuste de temperatura é excedido, o vapor dessa água de resfriamento é resfriado pelo fluxo de água para que o vapor de água de resfriamento se condense para absorver mais calor.

[0094] O sistema de rosca dupla é preferencialmente configurado com uma ou mais aberturas de sistema para remover pelo menos parte da água da pasta de

nanocelulose. Uma "abertura" é uma porta, válvula ajustável, válvula de alívio de pressão, disco de alívio de pressão, membrana permeável à água ou outro dispositivo que permite que o vapor de água seja liberado do sistema. Uma abertura pode ser normalmente aberta ou normalmente fechada, por exemplo a abertura pode ser projetado para abrir somente quando houver pressão de vapor para fora suficiente ou quando solicitado. No caso de uma extrusora de dupla rosca, uma abertura pode ser referida como um respiradouro da extrusora. No caso de um misturador de rotor duplo, uma abertura pode ser referida como uma abertura do misturador.

[0095] Em algumas modalidades de uma extrusora de dupla rosca, uma abertura da extrusora é construída em um cilindro. Nestas ou em outras modalidades, uma abertura de extrusão pode ser configurada em um anel de abertura ou outro elemento de abertura entre tambores axialmente adjacentes. No caso de uma extrusora com bomba de engrenagem, uma abertura da extrusora pode ser construída na caixa de engrenagens, na vedação da caixa ou na porta de sucção, por exemplo.

[0096] Geralmente, uma abertura do sistema permite que os voláteis, como o vapor de água e o ar aprisionado, sejam removidos do sistema. Na presente invenção, desidratação ou secagem da pasta de nanocelulose significa que pelo menos a água é removida. Outros componentes podem ser removidos de uma abertura do sistema, às vezes não intencionalmente (por exemplo, arrastamento menor de sólidos). Em algumas modalidades, a abertura do sistema permite a remoção não apenas de um pouco de água, mas também a remoção de componentes derivados do processo de produção de nanocelulose,

como ácidos, compostos de degradação de açúcar ou compostos derivados de lignina.

[0097] O número de aberturas do sistema pode variar, como 1, 2, 3, 4, 5 ou mais, dependendo do comprimento total de uma extrusora de dupla rosca ou do volume total de um misturador de rotor duplo, por exemplo. A colocação das aberturas da extrusora pode variar ao longo do comprimento da extrusora de dupla rosca. Por exemplo, quando há um perfil de temperatura crescente ao longo do comprimento da extrusora, uma abertura da extrusora pode ser colocada próxima do fim da extrusora onde a vaporização da água é mais rápida ou mais termodinamicamente favorável.

[0098] Um sistema de abertura pode permitir que os vapores escapem para a atmosfera ou pode ser adaptado a uma linha de fluxo de modo que os vapores possam ser capturados e potencialmente reutilizados para outros fins, ou analisados quanto à composição, por exemplo. A linha de fluxo pode estar em comunicação com um sistema de vácuo, de modo que a abertura esteja sob vácuo. Quando múltiplas aberturas são utilizadas, cada uma das aberturas pode ter o mesmo ou diferente tamanhos, ou seja, uma abertura pode ter uma área de abertura maior (para mais liberação de vapor) do que outra.

[0099] Em algumas modalidades, pelo menos uma das aberturas do sistema é operada sob vácuo. Quando múltiplas aberturas do sistema são utilizadas, cada uma das aberturas do sistema pode ser operada sob vácuo, ou menos do que todas as aberturas do sistema podem ser operadas sob vácuo. A pressão de vácuo pode ser de cerca de 0,01 bar a cerca de 0,99 bar (pressão absoluta), tal como cerca de 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 0,95 bar. Quando há vários

sistemas de ventilação, eles podem ser operados na mesma pressão ou em pressões diferentes. Como ilustração, se houver três aberturas de sistema (como implícito na FIG. 1), todas as três aberturas podem ser conectadas a um sistema de vácuo comum que opera a -0,9 bar de pressão manométrica, que é 0,1 bar de pressão absoluta. Ou, por exemplo, duas aberturas do sistema podem estar à pressão de 0,5 bar, enquanto uma delas está à pressão atmosférica (1 bar).

[0100] Uma saída de extrusora de dupla rosca normalmente é configurada com um molde de extrusora. O molde de extrusora é o conjunto, localizado na extremidade da extrusora, que contém um orifício para permitir o escoamento da nanocelulose desidratada. O molde de extrusora é um bloco de metal ou liga metálica, que pode ser do mesmo material das roscas e/ou cilindros. Em determinadas modalidades, uma abertura da extrusora é configurada como parte do molde da extrusora na, ou perto da, saída da extrusora. Observe também que quando a saída da extrusora está aberta para a atmosfera, uma quantidade adicional de liberação de vapor de água pode ocorrer.

[0101] Além do número e tamanho das aberturas da extrusora e dos níveis de vácuo, outros parâmetros podem ditar a eficiência da remoção de água de uma extrusora de dupla rosca. Por exemplo, tempos de residência mais longos especificamente na(s) zona(s) com uma abertura de extrusora ajudarão uma vez que há mais tempo para o transporte de massa de água para a abertura. A concepção da rosca pode ser otimizada de modo que um ou mais elementos da rosca aumentem a remoção rápida da água e a remoção para fora da(s) abertura(s) da extrusora. Uma maior área de superfície da

mistura, de taxas de cisalhamento elevadas, pode ajudar reduzindo as limitações de difusão e/ou convecção de transporte de massa. Obviamente, a temperatura e a pressão dentro da extrusora, ou dentro das zonas da extrusora, irão ditar se a água está presente em estado líquido ou de vapor, em equilíbrio termodinâmico. O verdadeiro equilíbrio pode ou não estar presente.

[0102] Um especialista na técnica de engenharia química pode experimentar o sistema de rosca dupla e variar o número e o tamanho das aberturas, as pressões de vácuo, concepção da rosca ou rotor e as condições do processo dentro do sistema para determinar o número de aberturas necessárias para alcançar uma extensão desejada de desidratação ou secagem. Alternativamente, ou adicionalmente, um especialista na técnica de engenharia química pode simular o sistema de rosca dupla e variar o número de aberturas, as pressões de vácuo e as condições do processo para calcular ou estimar o número de aberturas necessárias para atingir uma extensão desejada de desidratação ou secagem. Por exemplo, pode ser assumido que cada abertura pode ser modelada como um estágio de remoção rápida de equilíbrio com total desmobilização de vapor e sem arrastamento de sólidos. Na realidade, devido à elevada área de superfície (película fina) no sistema de rosca dupla, pode haver mais de uma remoção rápida de equilíbrio ocorrendo em cada abertura.

[0103] Quando o dispositivo de moagem opcional está presente, o dispositivo de moagem pode ser conectado diretamente à saída do sistema, de modo que a saída do sistema (por exemplo, saída da extrusora) seja essencialmente a entrada do dispositivo de moagem. Alternativamente, o concentrado de

dispersão de nanocelulose pode ser coletado da saída e, em seguida, potencialmente em um momento posterior e/ou em um local diferente, introduzido no dispositivo de moagem. O dispositivo de moagem pode ser selecionado de um moinho de martelo, um moinho de bolas, um moinho de jato, um triturador de impacto, um pulverizador, um moinho de gaiola, um triturador ou uma extrusora, por exemplo. O dispositivo de moagem pode ser operado para reduzir o tamanho de partícula do concentrado de dispersão de nanocelulose, tal como para um intervalo de tamanho médio de cerca de 10 micrômetros a cerca de 1 milímetro, por exemplo cerca de 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 ou 950 micrômetros.

[0104] Algumas variações da invenção não empregam necessariamente um agente de dispersão/secagem. Em algumas destas variações, um sistema de desidratação de pasta de nanocelulose compreende:

- um subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose, em que a pasta de nanocelulose compreende nanocelulose e água;

- um sistema de rosca dupla em comunicação com o subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose, em que a extrusora de rosca dupla é configurada para cisalhar a pasta de nanocelulose e em que a extrusora de rosca dupla é configurada com uma ou mais aberturas de sistema para remover pelo menos uma porção de água da pasta de nanocelulose;

- um dispositivo de moagem opcional configurado para gerar um pó contendo a pasta de nanocelulose; e

- uma saída para recuperar nanocelulose desidratada.

[0105] A presente invenção fornece sistemas e métodos, conforme indicado acima. O diagrama exemplificativo

da FIG. 1 ilustra um sistema no qual os elementos do sistema (por exemplo, uma extrusora de dupla rosca) são mostrados, bem como um método no qual as etapas do método (por exemplo, transporte através de uma extrusora de dupla rosca) são mostrados. Na FIG. 1, o agente de dispersão/secagem é opcional, embora preferido. A unidade de mistura para misturar a pasta de nanocelulose com o agente de dispersão/secagem é opcional. Além disso, a unidade de centrifugação ou filtração, para pré-concentrar a pasta de nanocelulose, é opcional. Em algumas modalidades preferidas, o agente de dispersão/secagem é usado e a unidade de centrifugação ou filtração é incluída. O triturador de partículas é opcional.

[0106] FIG. 2 fornece um fluxograma exemplificativo que descreve alguns métodos da invenção. O método para desidratar ou secar uma pasta de nanocelulose pode ser contínuo, semicontínuo ou de carga.

[0107] A presente invenção fornece um método para desidratar e opcionalmente secar uma pasta de nanocelulose, o método compreendendo:

(a) proporcionar uma pasta de nanocelulose compreendendo nanocelulose e água;

(b) fornecer um agente de dispersão/secagem que é selecionado para compatibilidade com a nanocelulose e de preferência selecionado para compatibilidade com a aplicação de uso final;

(c) em um sistema de rosca dupla (por exemplo, uma extrusora de dupla rosca ou um misturador de rotor duplo), misturar intimamente a pasta de nanocelulose e o agente de dispersão/secagem;

(d) no sistema de rosca dupla, remover pelo menos uma porção de água da pasta de nanocelulose por meio de uma ou mais aberturas de sistema, para gerar um concentrado de dispersão de nanocelulose;

(e) opcionalmente moer o concentrado de dispersão de nanocelulose para gerar um pó que pode ou não ter umidade residual; e

(f) recuperar o concentrado de dispersão de nanocelulose na forma sólida ou na forma líquida.

[0108] Em algumas modalidades, a pasta de nanocelulose é pré-concentrada em uma etapa de pré-concentração de pasta de nanocelulose para remover pelo menos uma porção de água da pasta de nanocelulose, antes da etapa (c). A etapa de pré-concentração de pasta de nanocelulose pode ser centrifugação e/ou filtração, por exemplo.

[0109] O agente de dispersão/secagem pode ser selecionado do grupo que consiste em ceras, poliolefinas, copolímeros de olefina-anidrido maleico, copolímeros de olefina-ácido acrílico, polióis, ácidos graxos, álcoois graxos, ésteres de poliol-glicerídeo, polidimetilsiloxanos, polidimetilsiloxano-ésteres de alquila, poliacrilamidas, amidos, derivados de celulose, materiais particulados e combinações ou produtos de reação dos mesmos, por exemplo. Discussão adicional de vários agentes de dispersão/secagem pode ser encontrada posteriormente neste relatório descritivo.

[0110] Em algumas modalidades, o agente de dispersão/secagem é adicionado à pasta de nanocelulose antes da etapa (c). Nessas ou em outras modalidades, o agente de dispersão/secagem pode ser adicionado diretamente ao sistema de rosca dupla, tal como por meio de uma porta de entrada de

aditivo. De preferência, a pasta de nanocelulose e o agente de dispersão/secagem são misturados em conjunto numa unidade de mistura (ver FIG. 1), tal como com um tanque de mistura agitado ou misturador em linha, antes de adicionar a mistura ao sistema de rosca dupla. Em determinadas modalidades, o subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose é configurado para agitar a pasta de nanocelulose e o agente de dispersão/secagem.

[0111] O sistema de rosca dupla pode ser uma extrusora de dupla rosca, tal como uma extrusora de dupla rosca co-rotante, uma extrusora de dupla rosca contra-rotante ou outro tipo de extrusora de dupla rosca (por exemplo, uma extrusora com bomba de engrenagem). Alguns princípios de concepção e operação de extrusoras de dupla rosca foram discutidos acima.

[0112] A temperatura do sistema de rosca dupla é preferencialmente monitorizada e controlada. A temperatura do sistema se refere à temperatura do material internamente no sistema, não à temperatura do cilindro externo ou do copo do misturador, embora a temperatura do cilindro ou do copo do misturador possa ser medida e correlacionada com a temperatura do sistema. Quando uma extrusora de dupla rosca contém uma pluralidade de zonas de extrusora, é preferível que as temperaturas da zona para cada uma das zonas de extrusora sejam monitorizadas e controladas de forma independente. O controle de temperatura pode utilizar lógica de controle programável executada por um computador usando técnicas bem conhecidas.

[0113] O sistema de rosca dupla pode ser operado com uma temperatura média do sistema de cerca de 120 °C a cerca de 250 °C, por exemplo. A temperatura média do sistema pode ser calculada como a média de todas as temperaturas medidas ou

pode ser estimada com base em medições de temperatura e outros parâmetros (por exemplo, quantidade de água liberada, concentração de sólidos na saída, etc.). Em uma extrusora dupla-extrusora contínua, as temperaturas de zona podem ser medidas, isto é, as temperaturas em diferentes pontos espaciais. Em um misturador de rotor duplo de carga ou semicarga, as temperaturas em diferentes pontos no tempo podem ser medidas e o sistema pode estar a uma temperatura constante ou a uma temperatura variável no tempo. No caso de uma extrusora de dupla rosca, mesmo em uma determinada zona da extrusora, uma temperatura medida representa uma média dentro dessa zona, pois o perfil de temperatura local ao redor e entre as roscas é geralmente complexo. Em várias modalidades, a temperatura média de extrusora é de cerca de, pelo menos cerca ou no máximo cerca de 120 °C, 125 °C, 130 °C, 135 °C, 140 °C, 145 °C, 150 °C, 160 °C , 170 °C, 180 °C, 190 °C, 200 °C, 210 °C, 220 °C, 230 °C, 240 °C ou 250 °C.

[0114] O sistema de rosca dupla pode ser operado com uma temperatura máxima de extrusora de cerca de 150 °C a cerca de 300 °C, por exemplo. Em várias modalidades, a temperatura máxima do sistema é de cerca de, ou no máximo cerca de 150 °C, 160 °C, 170 °C, 180 °C, 190 °C, 200 °C, 210 °C, 220 °C, 230 °C , 240 °C, 250 °C, 260 °C, 270 °C, 280 °C, 290 °C ou 300 °C. O sistema de rosca dupla é preferencialmente operado com uma temperatura máxima de sistema que é menor do que a temperatura de início de decomposição térmica da nanocelulose (definida abaixo).

[0115] Em determinadas modalidades contínuas, as temperaturas de zona aumentam ao longo do comprimento da extrusora de dupla rosca. Em outras determinadas modalidades,

temperaturas de zona diminuem ao longo do comprimento da extrusora de dupla rosca. Também é possível ter perfis de temperatura não monotônicos ao longo da extrusora.

[0116] O sistema de rosca dupla pode ser aquecido com um meio de transferência de calor selecionado do grupo que consiste em vapor, óleo quente, elementos de aquecimento elétrico e combinações dos mesmos. O sistema de rosca dupla pode ser resfriado com um meio de transferência de calor selecionado do grupo que consiste em água, ar, óleo de resfriamento e combinações dos mesmos. As configurações de aquecimento e resfriamento podem ser projetadas com base no perfil de temperatura desejado, o rendimento, os materiais presentes, taxas de cisalhamento, desenho de rosca ou rotor e outros parâmetros.

[0117] Uma extrusora de dupla rosca contínua pode ser operada com um amplo intervalo de taxas de cisalhamento, incluindo taxas de cisalhamento axial e taxas de cisalhamento radial. Sem limitar o escopo da presente invenção de qualquer forma, a extrusora de dupla rosca pode ser operada com uma taxa de cisalhamento axial média de cerca de 10 s^{-1} a cerca de 200 s^{-1} , por exemplo, tal como cerca de, ou pelo menos cerca de, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180 ou 190 s^{-1} . Sem limitar o escopo da presente invenção de qualquer forma, a extrusora de dupla rosca pode ser operada com uma taxa de cisalhamento radial média de cerca de 100 s^{-1} a cerca de 10000 s^{-1} ($10^3/\text{s}$), por exemplo, tal como cerca de, ou pelo menos cerca de, 110, 125, 150, 200, 300, 400, 500, 1000, 2000, 3000, 4000 ou 5000 s^{-1} . Normalmente, as taxas de cisalhamento radial são significativamente maiores do que as taxas de cisalhamento axial. Observe que as taxas de

cisalhamento locais podem ser substancialmente maiores do que as taxas de cisalhamento médias, especialmente para cisalhamento radial.

[0118] Um misturador de rotor duplo de carga ou semicarga pode ser operado com um amplo intervalo de taxas de cisalhamento. Sem limitar o escopo da presente invenção de qualquer forma, o misturador de rotor duplo pode ser operado com uma taxa de cisalhamento radial média de cerca de 10 s^{-1} a cerca de 10000 s^{-1} , por exemplo, tal como cerca de, ou pelo menos cerca de , 25, 50, 100, 125, 150, 200, 300, 400, 500, 1000, 2000, 3000, 4000 ou 5000 s^{-1} .

[0119] O sistema de rosca dupla pode ser operado com um tempo médio de residência de nanocelulose de cerca de 30 segundos a cerca de 120 minutos, por exemplo. Em várias modalidades, o tempo médio de residência da nanocelulose é de cerca de, pelo menos cerca, ou no máximo cerca de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 ou 100 minutos. Quando o sistema de rosca dupla é um sistema de carga, o tempo de residência é o tempo de carga (por exemplo, no Exemplo 1, o tempo de residência é de 90 minutos).

[0120] O tempo de residência da água geralmente será diferente, porque um sistema multifásico tem distribuições de tempo de residência distintas para diferentes fases e porque pelo menos parte da água sai da extrusora de dupla rosca. Em várias modalidades, o tempo médio de residência na água é de cerca de, pelo menos cerca de, ou no máximo cerca de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10 minutos.

[0121] As distribuições de tempo de residência de materiais em uma extrusora de dupla rosca dependerão se a extrusora está totalmente cheia ou faminta. Uma extrusora totalmente cheia significa que durante a operação, há material em todo o volume interno, exceto para o ar aprisionado. Em uma extrusora faminta, durante a operação existem regiões internas da extrusora que não contêm material (nanocelulose ou água). Quanto mais preenchidos os intervalos da rosca, mais estreita será a distribuição do tempo de residência da nanocelulose; inversamente, quanto mais fixas as roscas, mais ampla é a distribuição do tempo de residência da nanocelulose. Roscas fixas podem fornecer um padrão de fluxo que é mais bem misturado na direção axial em comparação com o fluxo de tampão totalmente preenchido. A mistura axial pode ser desejável para a remoção de água porque o tempo de residência local e o transporte de massa de água em zonas axialmente misturadas com aberturas de extrusão podem ser maiores.

[0122] Em algumas modalidades, pelo menos uma das aberturas do sistema é operada sob vácuo. Quando a etapa (d) utiliza várias aberturas do sistema, cada uma das aberturas do sistema pode ser operada sob vácuo, ou menos do que todas as aberturas do sistema podem ser operadas sob vácuo.

[0123] No concentrado de dispersão de nanocelulose gerado na etapa (d), a nanocelulose pode estar presente em uma concentração de cerca de 10% em peso a cerca de 90% em peso, por exemplo.

[0124] A pasta de nanocelulose inicial pode ela própria ter um intervalo de concentrações de nanocelulose, tal como cerca de 1% em peso a cerca de 10% em peso, por exemplo cerca de, ou pelo menos cerca de, ou no máximo cerca de 2, 3,

4, 5, 6, 7, 8 ou 9% em peso de nanocelulose. Quando uma etapa de pré-concentração (por exemplo, centrifugação) é empregue, a pasta de nanocelulose alimentada ao sistema de rosca dupla pode ter um intervalo amplo de concentração de nanocelulose, tal como cerca de 10% em peso a cerca de 40% em peso, por exemplo, cerca de, ou pelo menos cerca de, ou no máximo cerca de 5, 10, 15, 20 ou 25% em peso de nanocelulose.

[0125] Em várias modalidades da invenção, o concentrado de dispersão de nanocelulose pode ter uma concentração de nanocelulose com base no peso seco de cerca de, ou pelo menos cerca de, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49 ou 50% em peso, incluindo todos os intervalos intermédios. Em determinadas modalidades que desidratam extensivamente ou secam a pasta de nanocelulose, o concentrado de dispersão de nanocelulose pode ter uma concentração de nanocelulose em uma base de peso seco de cerca de, ou pelo menos cerca de, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 99, 99,5, 99,9 ou 100% em peso, incluindo todos os intervalos intermédios. O restante do concentrado de dispersão de nanocelulose que não é nanocelulose pode ser água, agente de dispersão/secagem e potencialmente outros aditivos.

[0126] Em várias modalidades, a extensão da remoção de água da pasta de nanocelulose, fora do sistema de rosca dupla, pode variar de cerca de 10% a 100%, calculado como água removida da pasta de nanocelulose dividida pela água total presente no material alimentado à extrusora. A extensão da remoção de água pode ser cerca de, ou pelo menos cerca de 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%,

75%, 80%, 85%, 90%, 95% ou 99%, incluindo todos os intervalos intermédios.

[0127] Em várias modalidades que empregam uma etapa de pré-concentração, a extensão da remoção de água da pasta de nanocelulose, a partir do sistema geral (separação mecânica na unidade de pré-concentração mais separação térmica em sistema de rosca dupla), pode variar de cerca de 25% a 100 %, calculada como a água removida da pasta de nanocelulose dividida pela água total presente no material alimentado ao sistema de rosca dupla. A extensão da remoção de água pode ser cerca de, ou pelo menos cerca de 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95%, 99% ou 100%, incluindo todos os intervalos intermédios. Nessas modalidades, a água removida da etapa de pré-concentração pode ser de cerca de 10% a cerca de 90% da água total removida do sistema, por exemplo.

[0128] O agente de dispersão/secagem pode estar presente em uma concentração de cerca de 5% em peso a cerca de 65% em peso, por exemplo, no concentrado de dispersão de nanocelulose. Em algumas modalidades, a razão em peso de nanocelulose para o agente de dispersão/secagem é selecionada de cerca de 0,5 a cerca de 2 no concentrado de dispersão de nanocelulose.

[0129] A nanocelulose pode incluir nanocristais de celulose, nanofibrilas de celulose, celulose microfibrilada ou uma combinação dos mesmos. Em algumas modalidades, a nanocelulose inclui nanocelulose contendo lignina. Em determinadas modalidades, a nanocelulose inclui nanocelulose revestida com lignina.

[0130] Alguns métodos não empregam necessariamente um agente de dispersão/secagem. Em alguns

desses métodos, um método para desidratar a pasta de nanocelulose compreende:

(a) proporcionar uma pasta de nanocelulose compreendendo nanocelulose e água;

(b) opcionalmente pré-concentrar a pasta de nanocelulose, tal como por meio de centrifugação ou filtração;

(c) em um sistema de rosca dupla, cisalhamento da pasta de nanocelulose e remoção de pelo menos uma porção de água da pasta de nanocelulose por meio de uma ou mais aberturas de sistema, para gerar nanocelulose desidratada;

(d) opcionalmente moer o concentrado de dispersão de nanocelulose para gerar um pó; e

(e) recuperar a nanocelulose desidratada na forma sólida ou na forma líquida.

[0131] Quando um agente de dispersão/secagem não é usado, pode ser adequado não desidratar tão extensivamente, para evitar aglomeração irreversível de nanocelulose. Na nanocelulose desidratada recuperada na etapa (d) acima, a nanocelulose pode estar presente em uma concentração de cerca de 10% em peso a cerca de 25% em peso, por exemplo. Em várias modalidades de desidratação de nanocelulose sem usar um agente de dispersão/secagem, a nanocelulose desidratada pode ter uma concentração de nanocelulose em uma base de peso seco de cerca de, ou pelo menos cerca de, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49 ou 50% em peso, incluindo todos os intervalos intermédios.

[0132] Como regra geral, mas sem limitação, pastas de nanocelulose podem ser desidratadas para

aproximadamente 10-25% em peso de nanocelulose antes que a aglomeração irreversível comece a se tornar significativa, dependendo do perfil de temperatura de secagem. Apesar dessa regra prática, o uso de uma extrusora de dupla rosca—mesmo sem quaisquer agentes de dispersão/secagem—oferece benefícios decorrentes da mistura especialmente íntima que ocorre em uma extrusora de dupla rosca. Por exemplo, a extensão da aglomeração de nanocelulose ou reversibilidade da aglomeração pode ser melhorada quando um sistema de rosca dupla é usado para desidratação ou secagem, em comparação com outros dispositivos, independentemente do agente de dispersão/secagem (se houver). É preferível, no entanto, empregar um agente de dispersão/secagem nesta invenção, especialmente quando extensivamente desidratando (por exemplo, secagem completa) a pasta de nanocelulose.

[0133] Em várias modalidades de desidratação ou secagem de nanocelulose sem o uso de um agente de dispersão/secagem, a extensão da remoção de água da pasta de nanocelulose, da extrusora de dupla rosca, pode variar de cerca de 10% a 100%. A extensão da remoção de água pode ser cerca de, ou pelo menos cerca de 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95% ou 99%, incluindo todos os intervalos intermédios.

[0134] Em várias modalidades que empregam uma etapa de pré-concentração, mas nenhum agente de dispersão/secagem, a extensão da remoção de água da pasta de nanocelulose, a partir do sistema geral (separação mecânica na unidade de pré-concentração mais separação térmica em sistema de rosca dupla), pode variar de cerca de 25% a 100%, calculada como a água removida da pasta de nanocelulose dividida pela

água total presente no material alimentado à extrusora. A extensão da remoção de água pode ser cerca de, ou pelo menos cerca de 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95% ou 99%, incluindo todos os intervalos intermédios. Nessas modalidades, a água removida da etapa de pré-concentração pode ser de cerca de 10% a cerca de 90% da água total removida do sistema, por exemplo.

[0135] Algumas variações podem ser usadas para produzir um concentrado de dispersão de nanocelulose compreendendo:

(a) de cerca de 5% em peso a cerca de 90% em peso de nanocelulose; e

(b) de cerca de 5% em peso a cerca de 95% em peso de agente de dispersão/secagem selecionado para compatibilidade com a nanocelulose,

em que o agente de dispersão/secagem é selecionado do grupo que consiste em ceras, poliolefinas, copolímeros de olefina-anidrido maleico, copolímeros de olefina-ácido acrílico, polióis, ácidos graxos, álcoois graxos, ésteres de polioliol-glicerídeo, polidimetilsiloxanos, polidimetilsiloxano-ésteres de alquila, poliacrilamidas, amidos, derivados de celulose, materiais particulados e combinações ou produtos de reação dos mesmos,

e em que o concentrado de dispersão de nanocelulose está na forma sólida ou na forma líquida.

[0136] Em algumas modalidades, a nanocelulose está presente em uma concentração de cerca de 10% em peso a cerca de 90% em peso e o agente de dispersão/secagem está presente em uma concentração de cerca de 5% em peso a cerca de 65% em peso. Em várias modalidades, a nanocelulose está

presente em uma concentração de cerca de, pelo menos cerca de, ou no máximo cerca de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85 ou 90% em peso, incluindo todos os intervalos intermédios. Nestas ou em outras modalidades, o agente de dispersão/secagem está presente em uma concentração de cerca de, pelo menos cerca de, ou no máximo cerca de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 ou 95% em peso, incluindo todos os intervalos intermédios.

[0137] Em algumas modalidades, a soma de nanocelulose e agente de dispersão/secagem é cerca de, pelo menos cerca de, ou no máximo cerca de 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 99 ou 100% em peso. O concentrado de dispersão de nanocelulose pode consistir essencialmente na nanocelulose e no agente de dispersão/secagem, isto é, sem quaisquer outros componentes funcionais presentes.

[0138] Em algumas modalidades, a razão em peso de nanocelulose para agente de dispersão/secagem é selecionada de cerca de 0,5 a cerca de 2. Em várias modalidades, a razão em peso de nanocelulose para agente de dispersão/secagem é de cerca de, pelo menos cerca de, ou no máximo cerca de 0,1, 0,2, 0,5, 0,75, 0,9, 1, 1,1, 1,25, 1,5, 1,8, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, incluindo todos os intervalos intermédios.

[0139] O concentrado de dispersão de nanocelulose pode estar completamente seco ou pode conter água em uma concentração de cerca de 0,1% em peso a cerca de 90% em peso. Em várias modalidades, o concentrado de dispersão de nanocelulose contém cerca de, ou no máximo cerca de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45,

50, 60 ou 70% em peso de água, incluindo todos os intervalos intermédios.

[0140] O concentrado de dispersão de nanocelulose pode compreender adicionalmente um solvente líquido, tal como um solvente líquido polar selecionado do grupo que consiste em água, álcoois C_1-C_8 , polióis C_2-C_8 e combinações dos mesmos. Adicionalmente, ou alternativamente, solventes líquidos não polares podem estar presentes, tais como hidrocarbonetos aromáticos, por exemplo tolueno, xilenos ou derivados de lignina.

[0141] Em algumas modalidades, o concentrado de dispersão de nanocelulose compreende ainda um elastômero, como uma borracha natural ou borracha sintética. A concentração de elastômero no concentrado de dispersão de nanocelulose pode ser de cerca de 0,1% em peso a cerca de 80% em peso, tal como cerca de 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 ou 75% em peso.

[0142] O concentrado de dispersão de nanocelulose pode conter aditivos ou outros componentes além de nanocelulose, água, o agente de dispersão/secagem e solventes. Por exemplo, os aditivos podem incluir compatibilizantes, plastificantes, antioxidantes, corantes, retardadores de chama, agentes de nucleação, modificadores de viscosidade, modificadores de densidade, pesticidas, herbicidas, desinfetantes bacterianos, agentes de inativação de vírus e assim por diante. Tais aditivos podem ser adicionados ao concentrado de dispersão de nanocelulose após ele ser produzido, ou podem ser introduzidos no processo a montante da extrusora de dupla rosca, tal como no subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose, por exemplo.

[0143] O concentrado de dispersão de nanocelulose é uma composição contendo nanocelulose que é de preferência redispersável em uma matriz de interesse (por exemplo, um polímero). A redispersibilidade do concentrado de dispersão de nanocelulose pode ser testada ou mostrada em outros sistemas, como água, propanol ou outros líquidos ou sólidos que não são necessariamente polímeros.

[0144] Em determinadas modalidades, o concentrado de dispersão de nanocelulose ou nanocelulose desidratada é redisperso em uma solução aquosa. Em um exemplo típico de tais modalidades, a água é removida da pasta de nanocelulose inicial para fins de transporte da nanocelulose (para evitar o peso da água de transporte), e água diferente é adicionada de volta no local da utilização. De preferência, a nanocelulose é facilmente dispersível em água, para formar uma pasta de nanocelulose sem a necessidade de homogeneização ou outro refinamento mecânico (diferente da mistura industrial padrão). Por exemplo, um pó de concentrado de dispersão de nanocelulose pode se separar muito facilmente em água em nanopartículas individuais com agitação de tanque, por exemplo, durante 30 minutos.

[0145] O concentrado de dispersão de nanocelulose ou nanocelulose desidratada pode ser recuperado da extrusora de dupla rosca e opcionalmente embalado. As embalagens podem ser pequenos recipientes, tubos, frascos, potes, sacos, super-sacos ou baldes, por exemplo. Em determinadas modalidades, o concentrado de dispersão de nanocelulose é armazenado na forma de pó, como um pó seco. Em algumas modalidades, o concentrado de dispersão de nanocelulose é parte de um kit que inclui concentrado de dispersão de nanocelulose embalado juntamente

com instruções de uso que são adaptadas para um sistema compósito específico.

[0146] O agente de dispersão/secagem, quando empregue em modalidades preferidas, é selecionado com base na compatibilidade com a nanocelulose selecionada e, de preferência, compatibilidade com o produto de uso final. Em algumas modalidades, um agente de dispersão/secagem contém componente(s) químico(s) e/ou grupo(s) funcional(ais) que são capazes de se ligar a grupos polares presentes na nanocelulose. Grupos polares de nanocelulose incluem pelo menos -OH e, até certo ponto, incluem -O-; outros grupos polares podem estar presentes se nanocelulose funcionalizada for usada. Em outras modalidades, um agente de dispersão/secagem não é necessariamente capaz de fazer ligações de hidrogênio com grupos polares presentes na nanocelulose. Nessas ou em outras modalidades, o agente de dispersão/secagem contém componentes que atuam como espaçadores de partículas. Os espaçadores de partículas não apenas particionam fisicamente as partículas de nanocelulose, mas também não repelem a fase de nanocelulose. Isso é importante porque repelir a nanocelulose faz com que a nanocelulose se associe e se aglomere, o que leva a uma ligação irreversível durante a secagem. Em vez disso, os espaçadores de partículas no agente de dispersão/secagem evitam que a nanocelulose se associe desta forma, reduzindo ou prevenindo assim a aglomeração irreversível.

[0147] O agente de dispersão/secagem também pode ser selecionado com base na economia (custo ou disponibilidade), capacidade de o fabricar como um coproduto no local ou pela sua sustentabilidade ambiental. Em algumas

modalidades, o agente de dispersão/secagem é de base biológica, biodegradável e/ou compostável.

[0148] Em algumas modalidades, o agente de dispersão/secagem é uma cera de polialquileno funcionalizada que é funcionalizada para compatibilidade com a nanocelulose e, opcionalmente, com o produto compósito de polímero-nanocelulose. Tal como aqui usado, um composto contendo hidrogênio "funcionalizado" é aquele em que pelo menos um átomo de hidrogênio é substituído por um grupo funcional. Sem limitação, -H pode ser substituído por -OH, -COOH, = O ou outros grupos funcionais contendo oxigênio. Em determinadas modalidades, -H pode ser substituído por grupos funcionais não contendo oxigênio, como metais, halogênios, nitrogênio, enxofre ou grupos contendo esses componentes, por exemplo.

[0149] A cera de polialquileno funcionalizada pode ser uma cera de polietileno funcionalizada, uma cera de polipropileno funcionalizada, uma cera de polibutileno funcionalizada ou uma combinação das mesmas. Em determinadas modalidades, o agente de dispersão/secagem é um oligômero de baixo peso molecular ou polímero de etileno ou etileno funcionalizado. Quando etileno funcionalizado é utilizado, cada unidade de repetição pode ter uma média de cerca de 0,1 a cerca de 4,0 átomos de hidrogênio substituídos por outros grupos funcionais. O grau médio em número de polimerização do etileno ou etileno funcionalizado pode ser de 2 a 1000, tal como de 5 a 500. Em várias modalidades, o grau médio de polimerização do etileno ou etileno funcionalizado é, é pelo menos ou é no máximo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 ou 1000, incluindo todos os intervalos intermédios.

[0150] Em algumas modalidades, o agente de dispersão/secagem é um copolímero de (a) uma ou mais olefinas C₂-C₄ e (b) anidrido maleico. A olefina C₂ é etileno, a olefina C₃ é propileno e a olefina C₄ é 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, butadieno ou uma combinação dos mesmos. As olefinas C₂-C₄ podem ser olefinas funcionalizadas, como o etileno funcionalizado. O anidrido maleico é um composto orgânico com a fórmula C₂H₂(CO)₂O e é o anidrido ácido do ácido maleico. Para os objetivos do presente documento, um polímero de ácido maleico, ou um sal do mesmo, é considerado também um polímero de anidrido maleico. O anidrido maleico pode ser produzido a partir de 5-hidroximetilfurfural, que pode ser derivado de biomassa (desidratação de glicose), por exemplo. As olefinas C₂-C₄ também podem ser produzidas a partir de biomassa, como por meio da desidratação de álcoois produzidos pela fermentação de açúcar.

[0151] O copolímero de uma olefina C₂-C₄ e anidrido maleico pode ser um copolímero em bloco, um copolímero alternativo, um copolímero aleatório ou uma combinação dos mesmos. No caso da olefina ser etileno, por exemplo, o copolímero pode ser poli(etileno-alt-anidrido maleico) e/ou poli(etileno-enxerto-anidrido maleico). Um copolímero de enxerto é um tipo de copolímero em que um ou mais blocos de homopolímero são enxertados como ramos em uma cadeia principal, o que significa que é um copolímero ramificado com uma ou mais cadeias laterais de um homopolímero ligado à estrutura principal da cadeia principal. Como tal, o poli(etileno-enxerto-anidrido maleico) também pode ser considerado um polímero de etileno funcionalizado em que o etileno é funcionalizado com ácido maleico ou anidrido maleico. Este

tipo de copolímero também pode ser referido como polietileno maleado.

[0152] Em algumas modalidades, o agente de dispersão/secagem é um copolímero de (a) uma ou mais olefinas C₂-C₄ e (b) ácido acrílico. A olefina C₂ é etileno, a olefina C₃ é propileno e a olefina C₄ é 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, butadieno ou uma combinação dos mesmos. As olefinas C₂-C₄ podem ser olefinas funcionalizadas, como o etileno funcionalizado. O ácido acrílico é um composto orgânico com a fórmula CH₂=CHCOOH. Para os objetivos do presente documento, um polímero de ácido acrílico, ou um sal do mesmo, é considerado também um polímero de anidrido acrílico.

[0153] O copolímero de uma olefina C₂-C₄ e ácido acrílico pode ser um copolímero em bloco, um copolímero alternativo, um copolímero aleatório ou uma combinação dos mesmos. Normalmente, o ácido acrílico polimeriza através da sua ligação dupla, semelhante à polimerização de etileno (por exemplo, na copolimerização de radical livre), resultando em um copolímero que pode ser considerado um copolímero de enxerto ou um polímero de etileno funcionalizado no qual o etileno é funcionalizado com ácido acrílico.

[0154] Em algumas modalidades, o agente de dispersão/secagem inclui um poliol selecionado de etilenoglicol, polietilenoglicol, propilenoglicol, polipropilenoglicol, glicerol, butilenoglicol, polibutilenoglicol, butanodiol ou uma combinação dos mesmos. Em algumas modalidades, o poliol é esterificado com um ácido graxo, como o ácido esteárico.

[0155] Em determinadas modalidades, o agente de dispersão/secagem é ou inclui glicerol, ou é dissolvido em

glicerol como solvente. O glicerol tem uma alta temperatura de ebulição (cerca de 290 °C) e três grupos hidroxila (um grupo OH por átomo de C). Conforme a nanocelulose é seca, o glicerol pode se inserir entre as partículas de nanocelulose, formando ligações de hidrogênio, que bloqueiam a formação da ligação H e a aglomeração resultante, que de outra forma ocorreria entre as partículas de nanocelulose. A alta temperatura de ebulição do glicerol é benéfica para uso em pós secos. Os pós podem ser dispersos em uma matriz polimérica hidrofóbica, como polilactídeo (PLA). O glicerol entre as partículas de nanocelulose pode funcionar como um plastificante quando o PLA é processado por extrusão, ou o glicerol pode ser removido por vácuo durante o processamento, ou uma combinação dos mesmos.

[0156] O agente de dispersão/secagem pode ser uma molécula polar que tem uma pressão de vapor menor que 1,0 bar a 100 °C e, opcionalmente, uma pressão de vapor maior que 0,001 bar, maior que 0,01 bar ou maior que 0,1 bar a 180 °C. Pressões de vapor relativamente altas a temperaturas elevadas podem ser benéficas quando se deseja remover o agente de dispersão/secagem durante a composição final do polímero, por exemplo. O aditivo polar pode ser um poliol, como etilenoglicol, glicerol, butanodiol, etc. Em algumas modalidades, o aditivo polar contém pelo menos 0,5 grupos OH por átomo de carbono, como pelo menos 1,0 grupos OH por átomo de carbono. Os grupos OH evitam a ligação irreversível entre as nanopartículas durante a secagem. O aditivo polar pode ser orgânico ou inorgânico.

[0157] Em algumas modalidades, o agente de dispersão/secagem inclui um ácido graxo. Um ácido graxo é um ácido carboxílico com uma longa cadeia alifática, saturada ou

insaturada. A maioria dos ácidos graxos de ocorrência natural tem uma cadeia não ramificada de um número par de átomos de carbono, de 4 a 28. O ácido graxo no presente documento pode ser selecionado de ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido beênico, ácido lignocérico, ácido cerótico ou uma combinação dos mesmos, por exemplo. Podem ser empregues ácidos graxos que são insaturados e/ou ramificados.

[0158] Em algumas modalidades, o agente de dispersão/secagem inclui um álcool graxo. Um álcool graxo é um álcool de cadeia longa que é um álcool primário de cadeia linear, variando de 4 a 26 átomos de carbono. Álcoois graxos exemplificativos incluem álcool láurico (dodecanol), álcool estearílico e álcool oleílico. Os álcoois graxos podem ser líquidos oleosos (para números menores de carbono) ou sólidos cerosos. Os álcoois graxos normalmente têm um número par de átomos de carbono e um único grupo álcool ligado ao carbono terminal. Alguns são insaturados e alguns são ramificados. Podem ser empregues álcoois graxos que são insaturados e/ou ramificados. Podem ser empregues álcoois graxos com um número ímpar de átomos de carbono. O etileno pode ser oligomerizado e o oligômero submetido a hidroformilação, gerando um aldeído ímpar, que pode ser subsequentemente hidrogenado. Por exemplo, a partir de 1-deceno, a hidroformilação dá o álcool C₁₁.

[0159] Em algumas modalidades, o agente de dispersão/secagem inclui um aditivo à base de siloxano. O aditivo à base de siloxano pode incluir um material de siloxano ou polissiloxano tendo um ou mais grupos funcionais selecionados do grupo que consiste em metila, alquila C₂-C₂₄, epóxido, hidróxi, amino, carboxil, acrilato e combinações dos

mesmos. Um aditivo à base de siloxano exemplar é o polidimetilsiloxano.

[0160] Um aditivo à base de siloxano fornece preferencialmente uma porção hidrofóbica e uma porção hidrofílica. Normalmente, as porções hidrofóbica e hidrofílica estão em extremidades opostas de uma molécula ou cadeia de polímero. O aditivo à base de siloxano está preferencialmente presente como uma emulsão em água. Em determinadas modalidades, o agente de dispersão/secagem inclui uma emulsão de polidimetilsiloxano de éster de alquila. Durante a secagem da nanocelulose com uma emulsão, a nanocelulose envolve as gotas da fase oleosa durante a secagem e, em seguida, quando a água é removida, a nanocelulose é arrastada para a fase oleosa. Em determinadas modalidades, o aditivo à base de siloxano funciona como um auxiliar de bloqueio de ligação de hidrogênio durante a secagem.

[0161] Em algumas modalidades, o agente de dispersão/secagem inclui amido, tal como amido catiônico, amido anfotérico, amido termoplástico ou uma combinação dos mesmos.

[0162] O amido catiônico tem carga positiva, o que pode ser desejável quando as partículas de nanocelulose têm cargas superficiais ligeiramente negativas. Amidos catiônicos exemplificativos incluem amido catiônico de amônio quaternário e amido catiônico de amino terciário.

[0163] O amido anfotérico é um amido modificado que contém grupos substituintes carregados positivamente e negativamente. Um amido anfotérico exemplificativo contém grupos catiônicos de amônio quaternário e fosfatos como grupos aniônicos.

[0164] O amido termoplástico é o amido que foi plastificado por níveis relativamente baixos (por exemplo, 15-30% em peso) de moléculas que são capazes de se ligar por hidrogênio aos grupos hidroxila do amido. Os plastificantes de amido podem ser água, polióis (por exemplo, glicerol), pentaeritritol, álcoois de açúcar (por exemplo, sorbitol), poli(oxietileno)s, poli(oxipropileno)s, tensoativos não iônicos, tensoativos aniônicos ou uma combinação dos mesmos.

[0165] Em algumas modalidades, o agente de dispersão/secagem inclui um particulado. O particulado pode ser selecionado de, mas não está limitado a, argila, nano-argila, talco, volastonita, carbonato de cálcio (por exemplo, carbonato de cálcio precipitado), sílica, mica, caulim, níquel, fibras de vidro, bentonita, biotita, ilita, caulim, vermiculita, zeólita, fibras de carbono, nanotubos de carbono, grafeno ou uma combinação dos mesmos. Em algumas modalidades, o particulado tem uma carga superficial, que é preferencialmente uma carga positiva. Tratamentos de superfície conhecidos podem ser usados para fornecer uma carga de superfície no particulado, como um tratamento de solução ácida a pH baixo. Outros tratamentos de superfície para partículas podem ser feitos, como sililação para melhorar a adesão interfacial.

[0166] Em determinadas modalidades, o agente de dispersão/secagem inclui pelo menos um ácido graxo e pelo menos um material particulado. O ácido graxo e as partículas podem estar presentes na forma não reagida ou podem reagir entre si no agente de dispersão/secagem. Nestas modalidades, o agente de dispersão/secagem pode incluir (a) um ácido graxo selecionado de ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico,

ácido esteárico, ácido araquídico, ácido beênico, ácido lignocérico, ácido cerótico ou uma combinação dos mesmos, e (b) argila, nano-argila, talco, volastonita, carbonato de cálcio, sílica, mica, caulim, limonita, fibras de vidro, bentonita, biotita, ilita, caulim, vermiculita, zeólita ou uma combinação dos mesmos, por exemplo. Um agente de dispersão/secagem exemplificativo com um ácido graxo e um particulado inclui talco e ácido esteárico. Outro agente de dispersão/secagem exemplificativo com um ácido graxo e um particulado inclui carbonato de cálcio e ácido esteárico.

[0167] Em várias modalidades, o agente de dispersão/secagem inclui um ionômero em associação com um cátion metálico, como cálcio ou zinco, formando um sal neutro. Em várias modalidades, o agente de dispersão/secagem inclui um componente com uma carga positiva (como um particulado com carga superficial ou amido catiônico) em associação com um ânion, formando um sal neutro.

[0168] O agente de dispersão/secagem, quando presente, deve ser selecionado com base na natureza da nanocelulose a ser dispersa e seca. Em particular, a hidrofiliabilidade da nanocelulose ditará, pelo menos em parte, os agentes de dispersão/secagem adequados. A composição, tamanho de partícula, ponto de fusão e outros fatores também podem ser considerados na seleção de agentes de dispersão/secagem adequados.

[0169] Uma molécula hidrofílica ou porção de uma molécula é aquela cujas interações com água e outras substâncias polares são mais termodinamicamente favoráveis do que suas interações com óleo ou outros solventes hidrofóbicos. As moléculas hidrofílicas são tipicamente polarizadas por

carga e capazes de ligações de hidrogênio. As moléculas hidrofóbicas, por outro lado, não são atraídas pela água ou outras moléculas polares. A nanocelulose é tipicamente altamente hidrofílica, mas nem sempre. Em algumas modalidades, por exemplo, nanocelulose contendo lignina é relativamente hidrofóbica. Mesmo em nanocelulose contendo lignina, geralmente ainda haverá algum caráter hidrofílico, uma vez que a própria lignina não é puramente hidrofóbica.

[0170] Em modalidades preferidas, a hidrofilicidade do agente de dispersão/secagem (ou uma porção do agente) é selecionada para corresponder, ou ser semelhante a, à hidrofilicidade da nanocelulose, de modo que eles se associem à fase e o agente de dispersão/secagem separe regiões de nanocelulose.

[0171] Em algumas modalidades, a hidrofilicidade do agente de dispersão/secagem também é selecionada com base, pelo menos em parte, na hidrofilicidade do polímero ou outro material de matriz no compósito final, ou seja, aplicação de uso final. O agente de dispersão/secagem pode ser projetado para ter componentes hidrofílicos e hidrofóbicos, tal como nas duas extremidades das moléculas. Em tais modalidades, por exemplo, a extremidade hidrofílica se liga à superfície da nanocelulose enquanto a extremidade hidrofóbica agarra em um polímero hidrofóbico durante a composição.

[0172] Em algumas modalidades, o agente de dispersão/secagem é selecionado com base no seu ponto de fusão. Nestas modalidades, o agente de dispersão/secagem funde, pelo menos parcialmente, durante a secagem do concentrado de dispersão de nanocelulose. Conforme o concentrado de dispersão de nanocelulose seco é resfriado, o agente de dispersão/secagem

retorna a uma fase sólida na qual a nanocelulose é uniformemente dispersa. Como um exemplo, ceras de polietileno (incluindo variantes funcionalizadas) têm pontos de fusão aproximadamente no intervalo de 100-150 °C. Pelo menos uma porção do sistema de rosca dupla deve ser operado no ou acima do ponto de fusão do agente de dispersão/secagem selecionado.

[0173] O agente de dispersão/secagem pode ter outras funções além de aumentar a dispersão da nanocelulose. Por exemplo, em algumas modalidades, o agente de dispersão/secagem pode funcionar como um compatibilizador (entre o material da matriz e a nanocelulose), um plastificante, um modificador de densidade, um modificador de viscosidade ou um modificador de resistência. O agente de dispersão/secagem também pode fornecer atributos auxiliares, como cor ou textura, para o material final.

[0174] Em algumas variações, um esquema técnico é fornecido com as seguintes etapas (ver também o fluxograma da FIG. 2). Em primeiro lugar, uma pasta de nanocelulose é fornecida. Em segundo lugar, um agente de dispersão/secagem é selecionado com base no material de nanocelulose selecionado, de modo que o agente de dispersão/secagem seja compatível com a nanocelulose e, de preferência, com o material compósito final. Em terceiro lugar, opcionalmente, a pasta de nanocelulose é pré-concentrada usando uma centrífuga ou dispositivo de filtração. Em quarto lugar, um concentrado de dispersão de nanocelulose é produzido combinando o agente de dispersão/secagem e a nanocelulose e, opcionalmente, outros componentes e transportando o material através de um sistema de rosca dupla com liberação de água de uma ou mais aberturas do sistema. Em quinto lugar, opcionalmente, o concentrado de

dispersão de nanocelulose pode ser moído para produzir um pó seco (por exemplo, menos de 10% em peso de água). Em sexto lugar, opcionalmente, o concentrado de dispersão de nanocelulose pode ser empregue em uma aplicação de uso final, como para fabricar um produto compósito contendo a nanocelulose e um material de matriz, como um polímero. A nanocelulose pode melhorar algumas propriedades do material de matriz (por exemplo, resistência mecânica, viscosidade, etc.) ou pode fornecer conteúdo renovável ao material.

[0175] Algumas variações fornecem um processo para produzir um concentrado de dispersão de nanocelulose, o processo compreendendo:

proporcionar uma pasta de nanocelulose compreendendo nanocelulose e água;

selecionar um agente de dispersão/secagem para compatibilidade com a nanocelulose, em que o agente de dispersão/secagem é selecionado do grupo que consiste em ceras, poliolefinas, copolímeros de olefina-anidrido maleico, copolímeros de olefina-ácido acrílico, polióis, ácidos graxos, álcoois graxos, ésteres de poliol-glicerídeo, polidimetilsiloxanos, polidimetilsiloxano-ésteres de alquila, poliacrilamidas, amidos, derivados de celulose, materiais particulados e combinações ou produtos de reação dos mesmos;

opcionalmente, pré-concentrar a pasta de nanocelulose, para remover uma primeira porção de água;

usar um sistema de rosca dupla, misturando a pasta de nanocelulose e o agente de dispersão/secagem e removendo pelo menos uma segunda porção de água (ou uma primeira porção se a etapa de pré-concentração for omitida), para gerar um concentrado de dispersão de nanocelulose;

opcionalmente moer o concentrado de dispersão de nanocelulose para gerar um pó; e

recuperar o concentrado de dispersão de nanocelulose na forma sólida ou na forma líquida.

[0176] A água na pasta de nanocelulose pode ser substituída por outro solvente polar, pelo menos em parte. Normalmente, a nanocelulose é feita em solução aquosa, mas isso não é estritamente necessário. O procedimento de fracionamento de biomassa para fazer nanocelulose pode, em princípio, usar um solvente polar, como glicerol ou etanol, no lugar da água ou para além da água. Assim, embora a maior parte desta divulgação se refira à água como o solvente primário ou único solvente polar na pasta de nanocelulose inicial, será entendido que um ou mais solventes polares diferentes da água podem ser utilizados.

[0177] Em algumas variações, um processo para produzir um concentrado de dispersão de nanocelulose compreende:

proporcionar uma pasta de nanocelulose compreendendo nanocelulose e água;

selecionar um agente de dispersão/secagem para compatibilidade com a nanocelulose, em que o agente de dispersão/secagem é selecionado do grupo que consiste em ceras, poliolefinas, copolímeros de olefina-anidrido maleico, copolímeros de olefina-ácido acrílico, polióis, ácidos graxos, álcoois graxos, ésteres de poliol-glicerídeo, polidimetilsiloxanos, polidimetilsiloxano-ésteres de alquila, poliacrilamidas, amidos, derivados de celulose, materiais particulados e combinações ou produtos de reação dos mesmos;

misturar a pasta de nanocelulose e o agente de dispersão/secagem, para gerar uma mistura;

usar separação mecânica, pré-concentração da mistura e/ou pré-concentração da pasta de nanocelulose antes de misturá-la com o agente de dispersão/secagem;

usar um sistema de rosca dupla, removendo pelo menos uma porção de água, para gerar um concentrado de dispersão de nanocelulose;

opcionalmente moer o concentrado de dispersão de nanocelulose para gerar um pó; e

recuperar o concentrado de dispersão de nanocelulose na forma sólida ou na forma líquida.

[0178] Todos os processos aqui divulgados podem ser feitos em lote, continuamente ou semi-continuamente. A alimentação pode variar amplamente, incluindo escala de laboratório, escala piloto, escala de semi-trabalho e escala comercial.

[0179] Em várias modalidades, o concentrado de dispersão de nanocelulose pode conter água a uma concentração de umidade de cerca de, ou no máximo cerca de 70% em peso, 60% em peso, 50% em peso, 45% em peso, 40% em peso, 35% em peso, 30% em peso, 25% em peso, 20% em peso, 15% em peso, 10% em peso, 9% em peso, 8% em peso, 7% em peso, 6% em peso, 5% em peso, 4% em peso, 3% em peso, 2,5% em peso, 2% em peso, 1,5% em peso, 1% em peso, 0,9% em peso, 0,8% em peso, 0,7% em peso, 0,6% em peso, 0,5% em peso, 0,4% em peso, 0,3% em peso, 0,2% em peso, 0,1% em peso, 0,05% em peso, 0,01% em peso ou 0% em peso, incluindo quaisquer intervalos intermédios (por exemplo, cerca de 0,5-1,5% em peso de água ou cerca de 0,1-7% em peso de água).

[0180] A nanocelulose pode ser caracterizada pela umidade não ligada e ligada. Esta razão é geralmente diferente para nanocelulose contendo lignina, em comparação com nanocelulose não contendo lignina, todos os outros fatores sendo os mesmos. Em conformidade, a configuração do equipamento e os parâmetros operacionais podem ser adaptados à razão de umidade não ligada para ligada na alimentação do sistema. Em algumas modalidades, uma etapa de pré-concentração (por exemplo, por meio de filtração ou centrifugação) tem como objetivo a remoção de água não ligada, enquanto o sistema de rosca dupla é capaz de remover a água ligada devido a forças de cisalhamento fortes em conjunto com energia térmica.

[0181] A presente invenção acomoda uma ampla variedade de materiais de nanocelulose. A nanocelulose pode ser produzida quebrando a biomassa em nanofibrilas ou nanocristais de celulose submicrômetro usando meios químicos, meios mecânicos ou uma combinação de meios químicos e mecânicos. Outros métodos para fornecer nanocelulose, como nanocelulose bacteriana e nanocelulose derivada de tunicato, também estão disponíveis.

[0182] Normalmente, a produção de nanocelulose ocorre em dois estágios primários. O primeiro estágio é a purificação da biomassa para remover a maioria dos componentes não celulósicos da biomassa, como lignina, hemiceluloses, extrativos e contaminantes inorgânicos. Esta etapa é normalmente realizada por polpação e branqueamento convencionais. Para a produção de nanofibrilas de celulose, o segundo estágio normalmente envolve o refinamento mecânico das fibras de biomassa purificadas, com ou sem tratamento químico ou enzimático para reduzir a quantidade de energia mecânica

necessária. Para os nanocristais de celulose, o segundo estágio normalmente envolve a hidrólise ácida das fibras purificadas, seguida por tratamento mecânico de alto cisalhamento.

[0183] A nanocelulose pode ser obtida do fracionamento da biomassa lignocelulósica na presença de um catalisador ácido, um solvente para lignina e água, para gerar sólidos ricos em celulose, seguido de tratamento mecânico dos sólidos ricos em celulose para gerar a nanocelulose ou um precursor desses. Em algumas modalidades, o solvente para lignina é um álcool alifático (por exemplo, etanol) e o catalisador ácido é um composto contendo enxofre selecionado do grupo que consiste em dióxido de enxofre, ácido sulfuroso, trióxido de enxofre, ácido sulfúrico, enxofre elementar, ácidos sulfônicos, ácidos lignosulfônicos e combinações dos mesmos.

[0184] A nanocelulose pode ser obtida de um processo de fracionamento de biomassa lignocelulósica AVAP®. Verificou-se que uma cristalinidade muito elevada pode ser produzida e mantida durante a formação de nanofibras ou nanocristais, sem a necessidade de uma etapa de tratamento enzimático ou ácido separado para hidrolisar a celulose amorfa. A alta cristalinidade pode se traduzir em fibras mecanicamente fortes ou boas propriedades físicas de reforço, que são vantajosas para compósitos, polímeros reforçados e fibras fiadas de alta resistência e têxteis, por exemplo.

[0185] Em algumas modalidades, a nanocelulose inclui nanocelulose hidrofóbica. Nessas ou em outras modalidades, a nanocelulose inclui nanocelulose hidrofílica. Em determinadas modalidades, a nanocelulose inclui nanocristais de celulose contendo lignina (por exemplo,

nanocristais de celulose revestidos com lignina) e/ou nanofibrilas de celulose contendo lignina (por exemplo, nanofibrilas de celulose revestidas com lignina).

[0186] Em algumas modalidades, o material de nanocelulose é pelo menos parcialmente hidrofóbico por meio da deposição de pelo menos parte da lignina em uma superfície dos sólidos ricos em celulose (precursor de nanocelulose). Nessas ou em outras modalidades, o material de nanocelulose é pelo menos parcialmente hidrofóbico por meio da deposição de pelo menos parte da lignina em uma superfície do material de nanocelulose após o refinamento mecânico.

[0187] Em algumas modalidades, o ácido é SO_2 a uma concentração de cerca de 5% em peso a cerca de 30% em peso. Em algumas modalidades, a temperatura de fracionamento é de cerca de 130 °C a cerca de 180 °C. Em algumas modalidades, o tempo de fracionamento é de cerca de 15 minutos a cerca de 4 horas. O processo pode ser controlado de modo que uma porção da lignina solubilizada seja intencionalmente depositada de volta nas superfícies dos sólidos ricos em celulose, tornando assim os sólidos ricos em celulose pelo menos parcialmente hidrofóbicos.

[0188] Podem ser empregues condições de processo que tendem a promover a deposição de lignina nas fibras, tais como tempo e/ou temperatura prolongados, ou concentração reduzida de solvente para lignina. Alternativamente, ou adicionalmente, uma ou mais etapas de lavagem podem ser adaptadas para depositar pelo menos parte da lignina que foi solubilizada durante o fracionamento inicial. Uma abordagem é lavar com água em vez de uma solução de água e solvente. Como a lignina geralmente não é solúvel em água, ela começará a

precipitar. Opcionalmente, outras condições podem ser variadas, como pH e temperatura, durante o fracionamento, lavagem ou outras etapas, para otimizar a quantidade de lignina depositada nas superfícies. Opcionalmente, um processo para a produção de um material de nanocelulose hidrofóbica pode incluir ainda a modificação química da lignina para aumentar a hidrofobicidade do material de nanocelulose.

[0189] Alternativamente, ou adicionalmente, a nanocelulose pode ser obtida do fracionamento da biomassa lignocelulósica na presença de vapor ou água quente, opcionalmente com um catalisador de fracionamento (por exemplo, ácido acético), para obter sólidos ricos em celulose, seguido de refinamento mecânico dos sólidos ricos em celulose para gerar nanocelulose. Essas etapas podem ser referidas coletivamente como tratamento hidrotérmico-mecânico. A solução de reação para fracionamento pode consistir essencialmente em vapor ou água quente. Observe que "vapor ou água quente" se refere à água que estará em uma ou mais fases ditadas pela termodinâmica em uma determinada temperatura e pressão. A temperatura para o fracionamento pode ser de cerca de 120 °C a cerca de 220 °C, tal como cerca de 150-200 °C. A água pode estar na forma de vapor, vapor superaquecido, vapor supersaturado ou água líquida pressurizada. Em algumas modalidades, a etapa de fracionamento é realizada com um tempo de residência de cerca de 1 minuto a cerca de 60 minutos, tal como cerca de 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 ou 55 minutos.

[0190] Em modalidades que empregam tratamento hidrotérmico-mecânico, os sólidos ricos em celulose geralmente contêm uma concentração significativa de lignina. Portanto,

essas modalidades podem ser benéficas quando a nanocelulose hidrofóbica é desejada. O tratamento hidrotérmico-mecânico pode gerar uma nanocelulose que pode ser referida como nanolignocelulose devido ao alto conteúdo de lignina. A nanolignocelulose pode conter, em uma base de osso seco, livre de cinzas e livre de acetil, de cerca de 35% em peso a cerca de 80% em peso de nanofibrilas de celulose, microfibrilas de celulose ou uma combinação dos mesmos, de cerca de 15% em peso a cerca de 45 % em peso de lignina e de cerca de 5% em peso a cerca de 20% em peso de hemiceluloses. Da lignina presente, algumas podem revestir partículas de nanocelulose, enquanto o restante da lignina é interno às partículas de nanocelulose.

[0191] A nanocelulose é preferencialmente obtida a partir de biomassa lignocelulósica. Tal como aqui usado, "biomassa lignocelulósica" significa qualquer material contendo celulose e lignina. A biomassa lignocelulósica também pode conter hemicelulose. Podem ser usadas misturas de um ou mais tipos de biomassa. Em algumas modalidades, a matéria-prima de biomassa compreende um componente lignocelulósico (tal como descrito acima), além de um componente contendo sacarose (por exemplo, cana-de-açúcar ou cana-energia) e/ou um componente de amido (por exemplo, milho, trigo, arroz, etc.). Vários níveis de umidade podem ser associados à biomassa inicial. A matéria-prima de biomassa não precisa ser, mas pode ser, relativamente seca. Em geral, a biomassa está na forma de um particulado ou pastilha, mas o tamanho de partícula de biomassa inicial não é crítico.

[0192] A matéria-prima de biomassa para fabricar nanocelulose pode ser selecionada de madeiras duras, madeiras macias, resíduos florestais, eucalipto, resíduos industriais,

resíduos de papel e celulose, resíduos de consumo ou combinações dos mesmos. Algumas modalidades utilizam resíduos agrícolas, que incluem biomassa lignocelulósica associada a culturas alimentares, gramíneas anuais, culturas energéticas ou outras matérias-primas renováveis anualmente. Resíduos agrícolas exemplificativos incluem, mas não estão limitados a, restolho de milho, fibra de milho, palha de trigo, bagaço de cana-de-açúcar, palha de cana-de-açúcar, palha de arroz, palha de aveia, palha de cevada, miscanthus, palha/resíduo de cana-energia ou combinações dos mesmos.

[0193] Outras fontes de nanocelulose incluem nanocelulose bacteriana, nanocelulose de tunicados, tratamento da polpa com ácido sulfúrico, tratamento da polpa com radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil ou tratamento da polpa com enzimas celulase. Em algumas modalidades, a nanocelulose aqui empregue não é nanocelulose bacteriana, não é derivada de tunicados, não é obtida a partir da hidrólise de ácido sulfúrico, não é obtida a partir de TEMPO e/ou não é obtida por meio de hidrólise enzimática de biomassa lignocelulósica ou celulose.

[0194] Como pretendido no presente documento, "nanocelulose" é amplamente definida para incluir uma gama de materiais celulósicos, incluindo, mas não se limitando a, celulose microfibrilada, celulose nanofibrilada, celulose microcristalina, celulose nanocristalina e polpa particulada ou fibrilada para dissolução. Em determinadas modalidades, a nanocelulose inclui partículas com pelo menos uma dimensão de comprimento (por exemplo, diâmetro) na escala nanométrica. Em algumas modalidades, a nanocelulose tem partículas com todas

as dimensões médias superiores a 1 micrômetro, como para celulosas microfibriladas específicas.

[0195] "Celulose nanofibrilada" ou equivalentemente "nanofibrilas de celulose" significa fibras de celulose ou regiões que contêm partículas ou fibras de tamanho nanométrico, ou partículas ou fibras de tamanho micrométrico e nanométrico. "Celulose nanocristalina" ou equivalentemente "nanocristais de celulose" significa partículas, regiões ou cristais de celulose que contêm domínios de tamanho nanométrico, ou domínios de tamanho micrométrico e nanométrico. "Tamanho de micrômetro" inclui de 1 μm a 100 μm e "tamanho de nanômetro" inclui de 0,01 nm a 1000 nm (1 μm). Domínios maiores (incluindo fibras longas) também podem estar presentes em qualquer um desses materiais.

[0196] O tamanho e a forma particulares da nanocelulose podem variar de escala nanométrica até escala micrométrica, em largura e/ou comprimento. As nanofibras de celulose normalmente têm dimensões de 5-20 nm de largura e 500-5000 nm de comprimento e contêm domínios amorfo e cristalino de celulose. Os nanocristais de celulose normalmente têm uma largura de 3-8 nm e um comprimento de 100-500 nm e são predominantemente cristalinos. Embora estes intervalos e dimensões sejam típicas, esta invenção abrange todos os materiais de nanocelulose, independentemente do formato ou das dimensões das partículas.

[0197] Algumas modalidades empregam uma mistura de cristais de nanocelulose e fibrilas. Uma mistura de cristais de nanocelulose e fibrilas pode conter de 1% a 99% de cristais de nanocelulose e de 99% a 1% de fibrilas de nanocelulose, respectivamente. Em várias modalidades, a mistura de cristais

de nanocelulose e fibrilas contém 2%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95% ou 98% (todas as percentagens em peso) de cristais de nanocelulose, com o resto da nanocelulose sendo fibrilas de nanocelulose.

[0198] Algumas modalidades empregam uma mistura de nanofibrilas e microfibrilas de celulose. Uma mistura de nanofibrilas de celulose e microfibrilas de celulose pode conter de 1% a 99% de nanofibrilas de celulose e de 99% a 1% de microfibrilas de celulose, respectivamente. Em várias modalidades, a mistura de nanofibrilas e microfibrilas de celulose contém 2%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95% ou 98% (todas as percentagens em peso) de nanofibrilas de celulose, com o resto sendo microfibrilas de celulose.

[0199] Uma característica de uma mistura de nanocelulose é a ampla gama de tamanhos de partículas presentes, uma vez que as fibrilas de nanocelulose são muito maiores do que os cristais de nanocelulose. A largura do cristal de nanocelulose pode variar de cerca de 2 nanômetros a cerca de 10 nanômetros, ou de cerca de 3 nanômetros a cerca de 6 nanômetros, por exemplo. O comprimento do cristal de nanocelulose pode variar de cerca de 50 nanômetros a cerca de 500 nanômetros, ou de cerca de 100 nanômetros a cerca de 350 nanômetros, por exemplo. A largura da fibrila de nanocelulose pode variar de cerca de 5 nanômetros a cerca de 100 nanômetros, ou de cerca de 10 nanômetros a cerca de 50 nanômetros, por exemplo. O comprimento da fibrila de nanocelulose pode variar de cerca de 200 nanômetros a cerca de 10 micrômetros, ou de cerca de 400 nanômetros a cerca de 3 micrômetros, por exemplo.

A largura média da partícula de nanocelulose na mistura pode variar de cerca de 3 nanômetros a cerca de 50 nanômetros, tal como de cerca de 5 nanômetros a cerca de 30 nanômetros. O comprimento médio da partícula de nanocelulose na mistura pode variar de cerca de 50 nanômetros a cerca de 5 micrômetros, tal como de cerca de 100 nanômetros a cerca de 2 micrômetros.

[0200] Em algumas variações, a nanocelulose é obtida de um processo que compreende:

(a) fornecer uma matéria-prima de biomassa lignocelulósica;

(b) fracionar a matéria-prima na presença de um ácido, um solvente para lignina e água, para gerar sólidos ricos em celulose e um líquido contendo hemicelulose e lignina;

(c) tratar mecanicamente os sólidos ricos em celulose para formar fibrilas de celulose e/ou cristais de celulose, gerando assim um material de nanocelulose tendo uma cristalinidade (isto é, cristalinidade de celulose) de pelo menos 60%; e

(d) recuperar o material de nanocelulose.

[0201] Em algumas modalidades, o ácido é selecionado do grupo que consiste em dióxido de enxofre, ácido sulfuroso, trióxido de enxofre, ácido sulfúrico, ácido lignosulfônico e combinações dos mesmos. Em modalidades particulares, o ácido é dióxido de enxofre.

[0202] Em algumas modalidades, durante a etapa (c), os sólidos ricos em celulose são tratados com uma energia mecânica total de menos de cerca de 5000 quilowatts-hora por tonelada de sólidos ricos em celulose, tal como menos de cerca de 4000, 3000, 2000, ou 1000 quilowatts-hora por tonelada de sólidos ricos em celulose. O consumo de energia pode ser medido

em qualquer outra unidade adequada. Um amperímetro medindo a corrente consumida por um motor que aciona o dispositivo de tratamento mecânico é uma forma de obter uma estimativa da energia mecânica total.

[0203] O tratamento mecânico na etapa (c) pode empregar uma ou mais técnicas conhecidas, tais como, mas de forma alguma se limitando a, moagem, trituração, batimento, sonicação ou qualquer outro meio para formar ou liberar nanofibrilas e/ou nanocristais na celulose. Essencialmente, qualquer tipo de moinho ou dispositivo que separe fisicamente as fibras pode ser utilizado. Esses moinhos são bem conhecidos na indústria e incluem, sem limitação, batedores Valley, refinadores de disco único, refinadores de disco duplo, refinadores cônicos, incluindo ambos os de ângulos amplo e de ângulo estreito, refinadores cilíndricos, homogeneizadores, microfluidizadores e outros aparelhos de moagem ou trituração semelhantes. Ver, por exemplo, Smook, *Handbook for Pulp & Paper Technologists*, Tappi Press, 1992; e Hubbe et al., "Cellulose Nanocomposites: A Review," *BioResources* 3(3), pages 929-980 (2008).

[0204] A extensão do tratamento mecânico pode ser monitorizada durante o processo por qualquer um de vários meios. Certos instrumentos ópticos podem fornecer dados contínuos relativos às distribuições de comprimento de fibra e % de refinado, qualquer um dos quais pode ser usado para definir pontos finais para a etapa de tratamento mecânico. O tempo, temperatura e pressão podem variar durante o tratamento mecânico. Por exemplo, em algumas modalidades, pode ser utilizada a sonicação durante um período de cerca de 5 minutos a 2 horas, à temperatura e pressão ambiente.

[0205] Em algumas modalidades, uma porção dos sólidos ricos em celulose é convertida em nanofibrilas, enquanto o restante dos sólidos ricos em celulose não é fibrilado. Em várias modalidades, cerca de 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 99% ou substancialmente todos os sólidos ricos em celulose são fibrilados em nanofibrilas.

[0206] Em algumas modalidades, uma porção das nanofibrilas é convertida em nanocristais, enquanto o restante das nanofibrilas não é convertido em nanocristais. Em várias modalidades, cerca de 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 99% ou substancialmente todas as nanofibrilas são convertidas em nanocristais. Durante a secagem, é possível que uma pequena quantidade de nanocristais se junte e forme nanofibrilas.

[0207] Após o tratamento mecânico, o material de nanocelulose pode ser classificado pelo tamanho de partícula. Uma porção do material pode ser submetida a um processo separado, como hidrólise enzimática para produzir glicose. Esse material pode ter boa cristalinidade, por exemplo, mas pode não ter tamanho de partícula ou grau de polimerização desejáveis.

[0208] A etapa (c) pode compreender adicionalmente o tratamento dos sólidos ricos em celulose com uma ou mais enzimas ou com um ou mais ácidos. Quando os ácidos são empregues, eles podem ser selecionados do grupo que consiste em dióxido de enxofre, ácido sulfuroso, ácido lignossulfônico, ácido acético, ácido fórmico e suas combinações. Ácidos associados à hemicelulose, tais como ácido acético ou ácidos urônicos, podem ser empregues, isoladamente ou em conjunto com outros ácidos. Além disso, a etapa (c) pode

incluir o tratamento dos sólidos ricos em celulose com calor. Em algumas modalidades, a etapa (c) não emprega quaisquer enzimas ou ácidos.

[0209] Na etapa (c), quando um ácido é empregue, o ácido pode ser um ácido forte, como ácido sulfúrico, ácido nítrico ou ácido fosfórico, por exemplo. Ácidos mais fracos podem ser empregues, sob temperatura e/ou tempo mais extremos. As enzimas que hidrolisam a celulose (isto é, celulasas) e possivelmente a hemicelulose (isto é, com atividade de hemicelulase) podem ser empregues na etapa (c), em vez de ácidos, ou potencialmente em uma configuração sequencial antes ou após a hidrólise ácida.

[0210] Em algumas modalidades, o processo compreende tratar enzimaticamente os sólidos ricos em celulose para hidrolisar a celulose amorfa. Em outras modalidades, ou sequencialmente antes ou após o tratamento enzimático, o processo pode compreender o tratamento com ácido dos sólidos ricos em celulose para hidrolisar a celulose amorfa.

[0211] Em algumas modalidades, o processo compreende adicionalmente o tratamento enzimático da celulose nanocristalina. Em outras modalidades, ou sequencialmente antes ou após o tratamento enzimático, o processo compreende adicionalmente o tratamento com ácido da celulose nanocristalina.

[0212] Se desejado, um tratamento enzimático pode ser empregue antes, ou possivelmente simultaneamente com, o tratamento mecânico. No entanto, em modalidades preferidas, nenhum tratamento enzimático é necessário para hidrolisar a celulose amorfa ou enfraquecer a estrutura das paredes da fibra antes do isolamento das nanofibras.

[0213] Após o tratamento mecânico, a nanocelulose pode ser recuperada. A separação de nanofibrilas e/ou nanocristais de celulose pode ser realizada usando aparelhos capazes de desintegrar a ultraestrutura da parede celular, preservando a integridade das nanofibrilas. Por exemplo, um homogeneizador pode ser empregue. Em algumas modalidades, fibrilas agregadas de celulose são recuperadas, tendo fibrilas componentes em uma faixa de 1-100 nm de largura, em que as fibrilas não foram completamente separadas umas das outras.

[0214] O processo pode adicionalmente compreender o branqueamento dos sólidos ricos em celulose antes da etapa (c) e/ou como parte da etapa (c). Alternativamente, ou adicionalmente, o processo pode adicionalmente compreender o branqueamento do material de nanocelulose durante a etapa (c) e/ou após a etapa (c). Qualquer tecnologia ou sequência de branqueamento conhecida pode ser empregue, incluindo o branqueamento enzimático.

[0215] Opcionalmente, o processo compreende adicionalmente a hidrólise da celulose amorfa em glicose na etapa (b) e/ou etapa (c), recuperando a glicose e fermentando a glicose em um produto de fermentação. Opcionalmente, o processo compreende adicionalmente a recuperação, fermentação ou tratamento adicional de açúcares hemicelulósicos derivados da hemicelulose. Opcionalmente, o processo compreende adicionalmente a recuperação, combustão ou tratamento adicional da lignina.

[0216] O material de nanocelulose pode incluir, ou consistir essencialmente em, celulose nanofibrilada. O material de nanocelulose pode incluir, ou consistir essencialmente em, celulose nanocristalina. Em algumas

modalidades, o material de nanocelulose pode incluir, ou consistir essencialmente em, celulose nanofibrilada e celulose nanocristalina.

[0217] Em algumas modalidades, a cristalinidade dos sólidos ricos em celulose (isto é, o material precursor da nanocelulose) é de pelo menos 60%, 61%, 62%, 63%, 64%, 65%, 66%, 67%, 68%, 69%, 70%, 71%, 72%, 73%, 74%, 75%, 76%, 77%, 78%, 79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86% ou superior. Nessas ou em outras modalidades, a cristalinidade do material de nanocelulose é de pelo menos 60%, 61%, 62%, 63%, 64%, 65%, 66%, 67%, 68%, 69%, 70%, 71%, 72%, 73%, 74%, 75%, 76%, 77%, 78%, 79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86% ou superior. A cristalinidade pode ser medida usando quaisquer técnicas conhecidas. Por exemplo, podem ser utilizadas difração de raios-X e ressonância magnética nuclear de ^{13}C de estado sólido.

[0218] Em algumas modalidades, o material de nanocelulose é caracterizado por um grau médio de polimerização de cerca de 100 a cerca de 3000, tal como cerca de 125, 150, 175, 200, 225, 250, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 2000, 2500 ou 2600. Por exemplo, o material de nanocelulose pode ser caracterizado por um grau médio de polimerização de cerca de 300 a cerca de 700, ou de cerca de 150 a cerca de 250. O material de nanocelulose, quando na forma de nanocristais, pode ter um grau de polimerização inferior a 100, tal como cerca de 75, 50, 25 ou 10. Porções do material podem ter um grau de polimerização superior a 3,000, 4,000 ou 5,000.

[0219] Em algumas modalidades, o material de nanocelulose é caracterizado por um grau de distribuição de

polimerização tendo um único pico. Em outras modalidades, o material de nanocelulose é caracterizado por um grau de distribuição de polimerização tendo dois picos, como um centrado no intervalo de 150-250 e outro pico centrado no intervalo de 300-700.

[0220] Em algumas modalidades, o material de nanocelulose é caracterizado por uma razão de aspecto comprimento-largura média de partículas de cerca de 10 a cerca de 1000, tal como cerca de 15, 20, 25, 35, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 400 ou 500. As nanofibrilas são geralmente associadas a razões de aspecto mais elevadas do que os nanocristais. Os nanocristais, por exemplo, podem ter uma faixa de comprimento de cerca de 100 nm a 500 nm e um diâmetro de cerca de 4 nm, traduzindo-se em uma razão de aspecto de 25 a 125. As nanofibrilas podem ter um comprimento de cerca de 2,000 nm e um intervalo de diâmetro de 5 a 50 nm, traduzindo-se em uma razão de aspecto de 40 a 400. Em algumas modalidades, a razão de aspecto é menor que 50, menor que 45, menor que 40, menor que 35, menor que 30, menor que 25, menor que 20, menor que 15 ou menor que 10.

[0221] Em algumas modalidades, a nanocelulose contém menos de 0,05% em peso de enxofre, tal como cerca de 0,02% em peso de enxofre ou menos, incluindo nenhum enxofre detectável. Em algumas modalidades, a nanocelulose não contém grupos metade-éster de sulfato ligados à superfície das partículas de nanocelulose, pois esses grupos podem reduzir a estabilidade térmica da nanocelulose.

[0222] A "temperatura inicial de decomposição térmica" de um material é definida por uma análise gravimétrica térmica do material. A análise gravimétrica térmica, também

conhecida como análise termogravimétrica (TGA), é uma técnica em que a massa de uma substância é monitorizada em função da temperatura ou do tempo conforme a amostra é submetida a um programa de temperatura controlada em uma atmosfera controlada. A análise gravimétrica térmica pode utilizar um Analisador Térmico Simultâneo PerkinElmer STA6000 (Londres, Reino Unido). A abscissa (eixo x) é a temperatura e as ordenadas (eixo y) é a porcentagem em peso (%). Uma curva térmica da TGA descendente indica que ocorreu uma perda de peso. A partir da curva térmica da TGA, a temperatura de início extrapolada pode ser calculada, denotando a temperatura na qual a perda de peso começa. A temperatura inicial extrapolada é um cálculo de temperatura reproduzível e é especificada para ser usada por ASTM e ISO para TGA. O início extrapolado é o ponto de intersecção da tangente desenhada no ponto de maior declive na extremidade dianteira do pico com a linha de base extrapolada. Esta técnica pode ser aplicada à nanocelulose ou ao agente de dispersão/secagem.

[0223] Para os objetivos deste relatório descritivo, para determinar a temperatura de início de decomposição térmica da nanocelulose, as amostras são aquecidas de 50 °C a 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio com uma taxa de fluxo de 40 mL/min, usando um Analisador Térmico Simultâneo PerkinElmer STA6000. A massa é medida em função da temperatura. A perda de massa, outra que não a perda de água, indica decomposição térmica do material. A temperatura de início extrapolada do gráfico TGA é a temperatura de início de decomposição térmica estimada da nanocelulose ou do agente de dispersão/secagem.

[0224] Em algumas modalidades preferidas, a nanocelulose é caracterizada por uma temperatura de início de decomposição térmica de cerca de, ou pelo menos cerca de 300 °C, 310 °C, 320 °C ou 330 °C, como no caso de nanocristais ou nanofibrilas da celulose BioPlus® gerados do fracionamento com um catalisador ácido, um solvente para lignina e água. Em outras modalidades, a nanocelulose é caracterizada por uma temperatura de início de decomposição térmica de cerca de 220 °C a cerca de 300 °C, tal como cerca de 225 °C no caso de nanofibrilas de celulose geradas a partir de TEMPO ou cerca de 285 °C no caso de nanocristais de celulose gerados a partir de ácido sulfúrico.

[0225] Opcionalmente, a própria nanocelulose é funcionalizada com um ou mais grupos funcionais de superfície, para gerar derivados de nanocelulose. Tal funcionalização pode ser feita para melhorar a compatibilidade com o polímero da matriz, por exemplo, ou para conferir propriedades especiais à nanocelulose. Como a nanocelulose tem área de superfície elevada e concentração de grupos hidroxila de superfície elevada, a modificação de superfície direcionada pode apresentar virtualmente qualquer funcionalidade de superfície desejada.

[0226] Por exemplo, derivados de nanocelulose podem ser selecionados do grupo que consiste em ésteres de nanocelulose, éteres de nanocelulose, ésteres de éter de nanocelulose, compostos de nanocelulose alquilados, compostos de nanocelulose reticulados, compostos de nanocelulose funcionalizados com ácido, compostos de nanocelulose funcionalizados com base e combinações dos mesmos. Vários tipos de funcionalização ou derivatização de nanocelulose podem ser

empregues, tais como funcionalização usando polímeros, modificação de superfície química, funcionalização usando nanopartículas (isto é, outras nanopartículas além da nanocelulose), modificação com inorgânicos ou tensoativos ou modificação bioquímica.

[0227] A nanocelulose desidratada pode ser usada em uma ampla gama de aplicações de uso final. Em muitas modalidades, a nanocelulose é incorporada a um material de matriz para formar um material compósito contendo nanocelulose. A nanocelulose pode ser composta para fazer um material composto usando uma variedade de aparelhos, tais como (mas não se limitando a) extrusoras de rosca única, extrusoras de dupla rosca, linhas de moldagem por injeção, linhas de moldagem por compressão, amassadores, calandras, moinhos de dispersão rotor-estator, misturadores de cisalhamento elevado, tanques agitados ou misturadores em linha.

[0228] O material da matriz pode ser um polímero de matriz. Por exemplo, o polímero de matriz pode ser selecionado do grupo que consiste em poliolefinas, polióis, poliésteres, poliamidas, polilactida, poliestireno, policarbonatos, poliacrilatos, poliestirenos, borrachas estirênicas, borrachas naturais, borrachas sintéticas, poliuretanos, poliureias, poli(amida-enamina)s, polianidridos, poli-hidroxialcanoatos, poli(alqueno dicarboxilato)s, silicones, elastômeros termoplásticos, poliuretanos termoplásticos (TPU), borracha sintética, borracha natural, polímeros carbonosos e combinações ou copolímeros dos mesmos.

[0229] Alternativamente, ou adicionalmente, o material de matriz pode ser um material diferente de um

polímero, como um material selecionado do grupo que consiste em papel, papelão, fibra e compósitos de madeira (por exemplo, painéis de partículas e produtos de polpa moldada), emulsões, hidrogéis, carbono, sólidos orgânicos, sólidos inorgânicos, óleos, líquidos orgânicos, líquidos inorgânicos, materiais cimentícios (por exemplo, cimento ou betão), minerais, cerâmicas, metais, ligas metálicas, vidro e combinações dos mesmos. Um material de matriz não polimérica pode ser uma matriz adesiva, uma matriz de eletrodo de bateria, uma matriz de biotinta ou uma matriz de tinta eletrônica, por exemplo.

[0230] Em algumas modalidades, o material de matriz inclui um polímero selecionado de poliésteres, poliolefinas, poliamidas, poliestirenos, borrachas estirênicas, borrachas naturais, borrachas sintéticas, poliuretanos, poliureias, poli(amida-enamina)s, polianidridos, poliacrilatos, polihidroxialcanoatos, poli(alceno dicarboxilato)s, silicones, elastômeros termoplásticos, poliuretano termoplástico (TPU), borracha sintética, borracha natural, ou suas combinações ou copolímeros dos mesmos. Algumas misturas de polímeros incluem polilactídeo, polihidroxialcanoatos, copoliésteres alifáticos-aromáticos, ambos polilactídeo e copoliésteres alifáticos-aromáticos, polietileno e/ou polipropileno.

[0231] Em várias modalidades, um polímero é selecionado do grupo que consiste em polietileno, polipropileno, polibuteno, poliisobutileno, polibutadieno, poliisopreno, poli(etileno-co-ácido acrílico), poli(ácido láctico) (ou polilactida), poli(ácido glicólico) (ou poliglicólido), poli(hidroxibutirato), poli(adipato-co-tereftalato de butileno), poli(succinato de butileno),

poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato), poli(tereftalato de etileno), álcool polivinílico, poliestireno, poli(acrilato de butila), poli(terc-acrilato de butil-co-acrilato de etil-co-ácido metacrílico), poli(acrilato de etila), poli(2-acrilato de etilhexila), poli(acrilato de metila), poli(acrilonitrila, poli(acrilonitrila-co-acrilato de metila), poli(estireno-co-anidrido maleico), poli(metacrilato de metila), poli(metacrilato de alquila), polivinilciclohexano, poli(carbonato de Bisfenol A), poli(carbonato de propileno), poli(adipato de 1,4-butileno), poli(succinato de 1,4-butileno), poli(tereftalato de 1,4-butileno), poli(succinato de etileno), poli(acetato de vinila), poli(propileno glicol), poli(tetra-hidrofurano), poli(éter etil vinílico), polidimetilsiloxano, nylons (poliamidas alifáticas) e combinações ou copolímeros dos mesmos. Os polímeros carbonosos também podem ser incorporados nos compósitos. Exemplos de polímeros carbonosos incluem poliacenaftileno, grafite, grafeno, fibras de carbono e lignina.

[0232] Os polímeros que podem ser incluídos no produto compósito podem ser hidrofóbicos, parcialmente hidrofóbicos ou oleofílicos, por exemplo. Os polímeros hidrofílicos podem ser modificados para torná-los pelo menos parcialmente hidrofóbicos, com revestimentos adequados ou combinações de componentes (por exemplo, redes interpenetrantes de polímeros).

[0233] Polímeros ou copolímeros podem ser produzidos por polimerização de um ou mais monômeros selecionados do grupo que consiste em acrílicos, amidas, carbono, carbonatos, dienos, ésteres, éteres, fluorocarbonos, imidas, olefinas, ácidos orgânicos (por exemplo, ácido

lático, ácido glicólico, ácido succínico, ácido hidroxipropiônico, etc.), estirenos, siloxanos, acetais de vinila, cloretos de vinila e vinilideno, ésteres de vinila, éteres de vinila, cetonas de vinila, vinilpiridina, vinilpirrolidona e combinações dos mesmos.

[0234] Um polímero em um compósito de polímero pode compreender um polímero termoplástico, um polímero termoendurecido ou uma combinação destes. Polímeros termofixos incluem, mas não estão limitados a, poliuretanos, poliésteres, poliureias, poliisoprenos (incluindo borracha natural ou borracha sintética), resinas de fenol-formaldeído, poliepóxidos, poliimidas, policianuratos, polifuranos, silicones e combinações ou copolímeros dos mesmos.

[0235] Em algumas modalidades, o polímero de matriz é especificamente um elastômero. Elastômeros exemplificativos incluem borracha natural (por exemplo, borracha de látex natural não vulcanizada) e borracha sintética. A borracha natural é principalmente poli-cis-isopreno. A borracha sintética é feita de vários monômeros à base de petróleo. As borrachas sintéticas mais prevalentes são as borrachas de estireno-butadieno (SBR) derivadas da copolimerização de estireno e 1,3-butadieno. Outras borrachas sintéticas são preparadas de isopreno (2-metil-1,3-butadieno, produzindo poliisopreno), cloropreno (2-cloro-1,3-butadieno) e isobutileno (metilpropeno) com uma pequena percentagem de isopreno para reticulação (fabricação borracha butílica).

[0236] Em algumas modalidades, um polímero de matriz é de base biológica, biodegradável e/ou compostável. Nessas ou em outras modalidades, o polímero transportador é de base biológica, biodegradável e/ou compostável. Em algumas

modalidades, o polímero de matriz ou polímero transportador é ou inclui um polímero biodegradável, tal como qualquer polímero descrito em Vroman and Tighzert, "Biodegradable Polymers," *Materials* 2009, 2, 307-344, que é aqui incorporado por referência. Em algumas modalidades, um produto compósito contendo nanocelulose tem pelo menos 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95% ou 100% de teor de carbono renovável, conforme mensurável por análise ^{13}C , por exemplo.

[0237] Um ou mais aditivos podem ser incluídos em um material compósito, em que os aditivos podem ser selecionados do grupo que consiste em compatibilizantes, plastificantes, antioxidantes, corantes, retardadores de chama, agentes de nucleação, modificadores de viscosidade, modificadores de densidade e combinações dos mesmos. Aditivos exemplificativos incluem, mas não estão limitados a, argila, nano-argila, talco, volastonita, carbonato de cálcio, sílica, mica, caulim, níquel, fibras de vidro, carbono, fibras de celulose, fibras de aramida, fibras de poliimida, fibras de juta, fibras de polietileno, fibras de tereftalato de polietileno, fibras de poliamida e combinações dos mesmos. Em algumas modalidades, são usados aditivos carbonosos, como fibras de carbono, nanotubos de carbono, grafeno, carbono derivado de lignina ou lignina.

[0238] Muitos tipos de produtos compósitos são possíveis, incluindo filmes, revestimentos, embalagens, utensílios, fibras, tecidos, roupas, bens duráveis, não tecidos e assim por diante. O produto compósito pode estar na forma de um grânulo, peça extrudada, peça moldada por injeção, peça moldada por sopro, fibra fiada, folha em camadas, filme, espuma, recipiente, saco, peça projetada, substrato de

impressão 3D, peça impressa 3D, ou uma combinação das mesmas, por exemplo.

[0239] Um compósito contendo nanocelulose pode ser impresso em 3D. A impressão tridimensional (3D), ou manufatura aditiva, é um processo pelo qual um objeto é criado em sua forma tridimensional usando uma impressora especializada. A impressora recebe instruções de um arquivo de projeto criado em um computador com a ajuda de um programa de modelagem 3D. O arquivo ou a planta digital do objeto a ser impresso é então dividido em representações bidimensionais (2D) que são enviadas para a impressora. As camadas de material são construídas de acordo com as informações contidas no arquivo; as camadas continuam sendo adicionadas até que todo o objeto seja impresso. O processo de impressão 3D requer muito mais tempo e envolve investimentos de capital significativos em comparação com a impressão 2D, mas oferece uma ampla gama de vantagens - como a capacidade, em princípio, de imprimir qualquer geometria.

[0240] Em alguns produtos compósitos fornecidos no presente documento, o produto com nanocelulose dispersa tem módulo de tração mais alto em comparação com o polímero isoladamente ou em comparação com um compósito idêntico de outra forma sem o agente de dispersão/secagem e/ou sem o uso do sistema de rosca dupla de desidratação ou secagem.

[0241] Em alguns produtos compósitos fornecidos no presente documento, o produto com nanocelulose dispersa tem módulo de tração mais alto em comparação com o polímero isoladamente ou em comparação com um compósito idêntico de outra forma sem o agente de dispersão/secagem e/ou sem o uso do sistema de rosca dupla de desidratação ou secagem.

[0242] Em alguns produtos compósitos fornecidos no presente documento, o produto com nanocelulose dispersa tem módulo de compressão mais alto em comparação com o polímero isoladamente ou em comparação com um compósito idêntico de outra forma sem o agente de dispersão/secagem e/ou sem o uso do sistema de rosca dupla de desidratação ou secagem..

[0243] Em alguns produtos compósitos fornecidos no presente documento, o produto com nanocelulose dispersa tem maior resistência em comparação com o polímero isoladamente ou em comparação com um compósito idêntico de outra forma sem o agente de dispersão/secagem e/ou sem o uso do sistema de rosca dupla de desidratação ou secagem..

[0244] Em alguns produtos compósitos fornecidos no presente documento, o produto com nanocelulose dispersa tem melhores propriedades de barreira à umidade e/ou barreira de oxigênio em comparação com o polímero isoladamente ou em comparação com um compósito de outra forma idêntico sem o agente de dispersão/secagem e/ou sem o uso do sistema de rosca dupla de desidratação ou secagem.

[0245] O módulo de tração, a resistência do módulo de compressão e outras propriedades do produto compósito são melhorados devido às propriedades inerentes das partículas de nanocelulose e porque essas partículas de nanocelulose estão bem dispersas no compósito, como resultado do sistema de rosca dupla de desidratação ou secagem ou do agente de dispersão/secagem.

[0246] O grau de dispersão da nanocelulose no compósito final pode ser medido ou avaliado qualitativamente. O grau de dispersão é inverso ao grau de aglomeração. Se houver dispersão uniforme e perfeita, não haverá aglomeração de

partículas. Esta invenção não requer dispersão perfeita de modo que cada nanopartícula seja isolada de todas as outras nanopartículas.

[0247] A dispersão da nanocelulose pode ser medida ou avaliada qualitativamente usando técnicas como microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia interferométrica, microscopia confocal de varredura a laser, microscopia óptica, espalhamento de raios X de pequeno ângulo, microscopia de força atômica, espalhamento de luz dinâmico, nanotomografia ou análise termogravimétrica, por exemplo. FIGS. 3 a 10 (ver Exemplos 1 a 8, respectivamente) são micrografias ópticas que revelam uma boa dispersão (sem aglomeração), em contraste com as FIGS. 11 e 12 que são micrografias ópticas mostrando uma dispersão pobre (aglomeração de partículas significativa).

[0248] A dispersão de nanocelulose também pode ser medida ou avaliada qualitativamente usando técnicas de calibração em que polímeros validados com dispersões de nanocelulose conhecidas são testados para uma propriedade relevante. As amostras de teste são então medidas para a mesma propriedade que é correlacionada com o grau de dispersão da nanocelulose usando um gráfico, equação ou tabela de consulta pré-determinado.

[0249] Em um produto compósito, o agente de dispersão/secagem, se presente, pode estar na mesma fase da nanocelulose, na mesma fase do material de matriz e/ou em uma fase distinta. O agente de dispersão/secagem pode ser disposto entre as partículas de nanocelulose e o material de matriz. Em algumas modalidades, o agente de dispersão/secagem envolve as partículas de nanocelulose.

[0250] Em algumas modalidades, o produto compósito contendo nanocelulose é configurado como um catalisador, substrato de catalisador ou cocatalisador. Em algumas modalidades, o produto compósito contendo nanocelulose é configurado eletroquimicamente para transportar ou armazenar uma corrente elétrica ou voltagem.

[0251] Em algumas modalidades, o produto compósito contendo nanocelulose é incorporado em um filtro, membrana ou outro dispositivo de separação.

[0252] Em algumas modalidades, o produto compósito contendo nanocelulose é incorporado como um aditivo em um revestimento, tinta ou adesivo. Em algumas modalidades, o produto compósito contendo nanocelulose é um aditivo de cimento.

[0253] Um produto compósito contendo nanocelulose pode incluir qualquer uma das composições divulgadas. Muitos produtos compósitos são possíveis. Por exemplo, um produto compósito pode ser selecionado do grupo que consiste em um objeto estrutural, uma espuma, um aerogel, um composto de carbono, um filme, um revestimento, um precursor de revestimento, um transportador de corrente ou voltagem, um filtro, uma membrana, um catalisador, um substrato de catalisador, um revestimento ou aditivo de revestimento, uma tinta ou aditivo de tinta, um adesivo ou aditivo adesivo, uma tinta ou aditivo de tinta, um aditivo de cimento, um revestimento de papel ou aditivo de papel, um agente espessante, um modificador reológico, um aditivo para um fluido de perfuração e combinações ou derivados dos mesmos.

[0254] Os produtos compósitos contendo nanocelulose fornecidos no presente documento são adequados

como materiais de revestimento, pois se espera que tenham uma alta barreira ao oxigênio e afinidade com fibras de madeira para aplicação em embalagens de alimentos e papéis de impressão. Alternativamente, ou adicionalmente, os produtos compostos contendo nanocelulose podem ser incorporados em produtos para melhorar as propriedades de barreira ou para melhorar a nucleação, por exemplo.

[0255] Os produtos compósitos contendo nanocelulose fornecidos no presente documento são adequados como aditivos para melhorar a durabilidade da tinta, protegendo tintas e vernizes do atrito causado pela radiação UV.

[0256] Os produtos compósitos contendo nanocelulose fornecidos no presente documento são adequados como agentes espessantes em produtos alimentícios e cosméticos. A nanocelulose pode ser usada como espessante tixotrópico, biodegradável e dimensionalmente estável (estável contra temperatura e adição de sal). Os produtos compósitos de nanocelulose-polímero fornecidos no presente documento são adequados como um estabilizador de Pickering para emulsões e espuma estabilizada por partículas. A grande área de superfície da nanocelulose em combinação com sua biodegradabilidade torna-a materiais atraentes para aerogéis altamente porosos e mecanicamente estáveis.

[0257] Em outras modalidades, um concentrado de dispersão de nanocelulose é incorporado em um objeto estrutural, uma espuma, um aerogel, um composto de carbono, um filme, um revestimento, um precursor de revestimento, um transportador de corrente ou voltagem, um filtro, uma membrana, um catalisador, um substrato de catalisador, um aditivo de revestimento, um aditivo de tinta, um aditivo adesivo, um

aditivo de cimento, um revestimento de papel, um agente espessante, um modificador reológico, um aditivo para um fluido de perfuração e combinações ou derivados dos mesmos.

[0258] Outras aplicações adequadas para a presente invenção incluem fibras fiadas e têxteis de alta resistência, materiais compósitos avançados, películas de barreira, tintas, vernizes, adesivos, dispositivos ópticos comutáveis, produtos farmacêuticos, sistemas de distribuição de fármacos, substituição óssea, reparação dentária, papel, embalagem, produtos de construção, aditivos para alimentos e cosméticos e hidrogéis.

[0259] Compósitos aeroespaciais e de transporte podem beneficiar dos concentrados de dispersão de nanocelulose divulgados. As aplicações automotivas incluem compósitos de nanocelulose com polipropileno, poliamida (por exemplo, Nylons) ou poliésteres (por exemplo, PBT).

[0260] Os concentrados de dispersão de nanocelulose fornecidos no presente documento são adequados como aditivos de aumento de resistência para compósitos renováveis e biodegradáveis. O agente de dispersão/secagem pode funcionar como um aglutinante entre duas fases orgânicas para melhorar a tenacidade à fratura e prevenir a formação de fissuras para aplicação em embalagens, materiais de construção, eletrodomésticos e fibras renováveis.

[0261] Os concentrados de dispersão de nanocelulose fornecidos no presente documento são adequados como aditivos de aumento de força estáveis transparentes e dimensionais para aplicação em monitores flexíveis, circuitos flexíveis, eletrônicos imprimíveis e painéis solares flexíveis.

[0262] Os concentrados de dispersão de nanocelulose fornecidos no presente documento são adequados para aditivos de cimento e compósitos permitindo a redução de fissuras e aumento de tenacidade e resistência. Os materiais híbridos de nanocelulose celular e cimento espumoso permitem estruturas leves com maior redução de fissuras e resistência.

[0263] O reforço da resistência com nanocelulose aumenta a área de ligação e a força de ligação para aplicação em papel e cartão de alta resistência, alto volume e alto teor de enchimento, com propriedades melhoradas de barreira à umidade e oxigênio. A indústria de celulose e papel, em particular, pode beneficiar dos concentrados de dispersão de nanocelulose fornecidos no presente documento.

[0264] Em algumas modalidades, o concentrado de dispersão de nanocelulose é incorporado como um agente espessante ou modificador reológico. Por exemplo, o concentrado de dispersão de nanocelulose pode ser um aditivo em um fluido de perfuração ou fraturamento, tal como (mas não limitado a) um fluido de recuperação de óleo e/ou um fluido de recuperação de gás.

[0265] O concentrado de dispersão de nanocelulose pode geralmente ser útil em qualquer sistema que pode beneficiar da incorporação do concentrado de dispersão de nanocelulose. Conforme discutido no presente relatório descritivo, os sistemas incluem, mas não estão limitados a, polímeros, oligômeros, papel, papelão, fibra e compósitos de madeira, emulsões, hidrogéis, carbono, sólidos orgânicos, sólidos inorgânicos, óleos, líquidos orgânicos, líquidos inorgânicos, materiais cimentícios (por exemplo, cimento ou betão), minerais, cerâmicas, metais, ligas metálicas, vidro ou

uma combinação dos mesmos. Um material de matriz não polimérica pode ser uma matriz adesiva, uma matriz de eletrodo de bateria, uma matriz de biotinta ou uma matriz de tinta eletrônica, por exemplo.

EXEMPLO

[0266] Exemplo 1: Preparação de Concentrado de Dispersão de Nanocelulose e Compósito de Nanocelulose-Polipropileno.

[0267] Nanofibrilas revestidas com lignina são obtidas do fracionamento de biomassa lignocelulósica (lascas de madeira macia) na presença de um catalisador ácido (dióxido de enxofre), um solvente para lignina (etanol) e água, para gerar sólidos ricos em celulose, seguido por tratamento mecânico dos sólidos ricos em celulose para gerar as nanofibrilas revestidas com lignina. As nanofibrilas revestidas com lignina estão presentes em uma suspensão aquosa com cerca de 3% em peso de sólidos. A suspensão aquosa pode ser referida como uma pasta de nanocelulose.

[0268] Um agente de dispersão/secagem é selecionado para ser um copolímero de etileno e anidrido maleico, com base nas nanofibrilas revestidas com lignina e no polímero de matriz selecionado (polipropileno). O agente de dispersão/secagem específico é a cera Honeywell A-C® 573A (Honeywell Performance Materials and Technologies, Morris Plains, Nova Jérsei, EUA), que é um copolímero de etileno anidrido maleico, em forma de pó. A cera Honeywell A-C® 573A é um copolímero de baixo peso molecular de anidrido maleico e propileno ou etileno. A funcionalização de um propileno ou etileno não polar com anidrido maleico fornece aos copolímeros características não polares e polares. O anidrido maleico

fornece polaridade sem degradação do polímero, de acordo com a Honeywell.

[0269] Uma pasta de dispersão de nanocelulose inicial é gerada combinando sob agitação mecânica 2,917 gramas da suspensão aquosa de nanofibrilas revestidas com lignina com 88 gramas do agente de dispersão/secagem descrito acima, para gerar uma pasta inicial. A pasta de dispersão de nanocelulose inicial contém inicialmente cerca de 3% em peso de nanocelulose (nanofibrilas revestidas com lignina) e cerca de 94% em peso de água. A pasta inicial é seca com um processo de semicarga sob calor e cisalhamento, usando um sistema de rosca dupla em escala de laboratório que consiste em um reômetro de torque Brabender PL200 Plasti-Corder com misturador Haake Rheomix 3000, misturando na velocidade das lâminas de mistura de 100 rotações por minuto (RPM) e uma temperatura de 120 °C. A pasta é adicionada ao sistema de rosca dupla continuamente conforme o volume no copo do misturador diminui conforme a água é evaporada. O processo continua até que toda a pasta tenha sido introduzida e até que toda a umidade tenha evaporado do material, durante aproximadamente 90 minutos, momento em que o concentrado seco é removido do sistema de rosca dupla. O tempo de processamento e a quantidade de água necessária para ser removida durante a secagem podem ser reduzidos significativamente pela pré-concentração da pasta por meio de centrifugação, por exemplo. Durante a mistura sob calor, a água pode evaporar da pasta de nanocelulose contida na extrusora. Como a água é removida sob a mistura de cisalhamento, a nanocelulose é impedida de se aglomerar e se ligar a si mesma e a fase de cera atua como um espaçador entre as partículas de nanocelulose.

[0270] Uma vez que essencialmente toda a água é removida da pasta de dispersão de nanocelulose inicial, o resultado é um concentrado de dispersão de nanocelulose contendo cerca de 50% em peso de nanocelulose (nanofibrilas revestidas com lignina) e cerca de 50% em peso de agente de dispersão/secagem. Embora seja preferível remover toda a água, é possível que alguma umidade residual permaneça no concentrado de dispersão de nanocelulose. Será também apreciado que outras concentrações de nanocelulose possam ser empregues para o concentrado de dispersão de nanocelulose.

[0271] O concentrado de dispersão de nanocelulose obtido acima é em seguida moído até um pó em um micro-moinho Bel-Art. O pó resultante é em seguida disperso em polipropileno, como segue. Quatro partes em peso de concentrado de dispersão de nanocelulose (o que significa duas partes de nanocelulose e duas partes de agente de dispersão/secagem) e 96 partes em peso de copolímero aleatório de polipropileno (ExxonMobil, Houston, Texas, EUA) são combinados e misturados em um reômetro de torque Brabender. O reômetro é operado a uma velocidade de 40 RPM e temperatura de 150 °C, durante 11 minutos. O compósito de polímero-nanocelulose resultante é mostrado na micrografia óptica (ampliação de 100×) da FIG. 3, indicando nanocelulose uniformemente dispersa a 2% em peso (nanofibrilas revestidas com lignina) em polipropileno.

[0272] Exemplo 2: Preparação de Concentrado de Dispersão de Nanocelulose e Compósito de Nanocelulose-Polipropileno.

[0273] Nanofibrilas revestidas com lignina são obtidas do fracionamento de biomassa lignocelulósica (lascas de madeira macia) na presença de um catalisador ácido (dióxido

de enxofre), um solvente para lignina (etanol) e água, para gerar sólidos ricos em celulose, seguido por tratamento mecânico dos sólidos ricos em celulose para gerar as nanofibrilas revestidas com lignina. As nanofibrilas revestidas com lignina estão presentes em uma suspensão aquosa (pasta) com cerca de 3% em peso de sólidos.

[0274] Um agente de dispersão/secagem é selecionado para ser um copolímero de etileno e ácido acrílico, com base nas nanofibrilas revestidas com lignina e no polímero de matriz selecionado (polipropileno). O agente de dispersão/secagem específico é a cera Honeywell AClyn® 295A (Honeywell Performance Materials and Technologies, Morris Plains, Nova Jérsei, EUA), que é um ionômero de zinco de um copolímero de ácido acrílico etileno que é 98% neutralizado com zinco (proteção contra corrosão), em forma de pó.

[0275] Uma pasta de dispersão de nanocelulose inicial é gerada combinando sob agitação mecânica 2,917 gramas da suspensão aquosa de nanofibrilas revestidas com lignina com 88 gramas do agente de dispersão/secagem descrito acima. A pasta de dispersão de nanocelulose inicial contém inicialmente cerca de 3% em peso de nanocelulose (nanofibrilas revestidas com lignina) e cerca de 94% em peso de água. A pasta inicial é seca com um processo de semicarga sob calor e cisalhamento, usando um sistema de rosca dupla em escala de laboratório que consiste em um reômetro de torque Brabender PL200 Plasti-Corder com misturador Haake Rheomix 3000, misturando na velocidade das lâminas de mistura de 100 RPM e uma temperatura de 120 °C. A pasta é adicionada ao sistema de rosca dupla continuamente conforme o volume no copo do misturador diminui conforme a água é evaporada. O processo continua até que toda a pasta

tenha sido introduzida e até que toda a umidade tenha evaporado do material, durante aproximadamente 90 minutos, momento em que o concentrado seco é removido do sistema de rosca dupla. O tempo de processamento e a quantidade de água necessária para ser removida durante a secagem podem ser reduzidos significativamente pela pré-concentração da pasta por meio de centrifugação, por exemplo. Durante a mistura sob calor, a água pode evaporar da pasta de nanocelulose contida na extrusora. Como a água é removida sob a mistura de cisalhamento, a nanocelulose é impedida de se aglomerar e se ligar a si mesma e a fase de cera atua como um espaçador entre as partículas de nanocelulose.

[0276] Uma vez que essencialmente toda a água é removida da pasta de dispersão de nanocelulose inicial, o resultado é um concentrado de dispersão de nanocelulose contendo cerca de 50% em peso de nanocelulose (nanofibrilas revestidas com lignina) e cerca de 50% em peso de agente de dispersão/secagem. Embora seja preferível remover toda a água, é possível que alguma umidade residual permaneça no concentrado de dispersão de nanocelulose. Será também apreciado que outras concentrações de nanocelulose possam ser empregues para o concentrado de dispersão de nanocelulose.

[0277] O concentrado de dispersão de nanocelulose obtido acima é em seguida moído até um pó em um micro-moinho Bel-Art. O pó resultante é em seguida disperso em polipropileno, como segue. Quatro partes em peso de concentrado de dispersão de nanocelulose e 96 partes em peso de copolímero aleatório de polipropileno (ExxonMobil, Houston, Texas, EUA) são combinados e misturados no reômetro de torque Brabender. O reômetro é operado a uma velocidade de 40 RPM e temperatura

de 150 °C, durante 11 minutos. O compósito de polímero-nanocelulose resultante é mostrado na micrografia óptica (ampliação de 100×) da FIG. 4, indicando nanocelulose uniformemente dispersa a 2% em peso (nanofibrilas revestidas com lignina) em polipropileno.

[0278] Exemplo 3: Preparação de Concentrado de Dispersão de Nanocelulose e Compósito de Nanocelulose-Polipropileno.

[0279] Nanofibrilas revestidas com lignina são obtidas do fracionamento de biomassa lignocelulósica (lascas de madeira macia) na presença de um catalisador ácido (dióxido de enxofre), um solvente para lignina (etanol) e água, para gerar sólidos ricos em celulose, seguido por tratamento mecânico dos sólidos ricos em celulose para gerar as nanofibrilas revestidas com lignina. As nanofibrilas revestidas com lignina estão presentes em uma suspensão aquosa (pasta) com cerca de 3% em peso de sólidos.

[0280] Um agente de dispersão/secagem é selecionado para ser um copolímero de etileno e ácido acrílico, com base nas nanofibrilas revestidas com lignina e no polímero de matriz selecionado (polipropileno). O agente de dispersão/secagem específico é a cera Honeywell AClyn® 201A (Honeywell Performance Materials and Technologies, Morris Plains, Nova Jérsei, EUA), que é um ionômero de cálcio de um copolímero de ácido acrílico etileno que é 47% neutralizado com cálcio, em forma de pó.

[0281] Uma pasta de dispersão de nanocelulose inicial é gerada combinando sob agitação mecânica 2,917 gramas da suspensão aquosa de nanofibrilas revestidas com lignina com 88 gramas do agente de dispersão/secagem descrito acima. A

pasta de dispersão de nanocelulose inicial contém inicialmente cerca de 3% em peso de nanocelulose (nanofibrilas revestidas com lignina) e cerca de 94% em peso de água. A pasta inicial é seca com um processo de semicarga sob calor e cisalhamento, usando um sistema de rosca dupla em escala de laboratório que consiste em um reômetro de torque Brabender PL200 Plasti-Corder com misturador Haake Rheomix 3000, misturando na velocidade das lâminas de mistura de 100 RPM e uma temperatura de 120 °C. A pasta é adicionada ao sistema de rosca dupla continuamente conforme o volume no copo do misturador diminui conforme a água é evaporada. O processo continua até que toda a pasta tenha sido introduzida e até que toda a umidade tenha evaporado do material, durante aproximadamente 90 minutos, momento em que o concentrado seco é removido do sistema de rosca dupla. O tempo de processamento e a quantidade de água necessária para ser removida durante a secagem podem ser reduzidos significativamente pela pré-concentração da pasta por meio de centrifugação, por exemplo. Durante a mistura sob calor, a água pode evaporar da pasta de nanocelulose. Como a água é removida sob a mistura de cisalhamento, a nanocelulose é impedida de se aglomerar e se ligar a si mesma e a fase de cera atua como um espaçador entre as partículas de nanocelulose.

[0282] Uma vez que essencialmente toda a água é removida da pasta de dispersão de nanocelulose inicial, o resultado é um concentrado de dispersão de nanocelulose contendo cerca de 50% em peso de nanocelulose (nanofibrilas revestidas com lignina) e cerca de 50% em peso de agente de dispersão/secagem. Embora seja preferível remover toda a água, é possível que alguma umidade residual permaneça no concentrado

de dispersão de nanocelulose. Será também apreciado que outras concentrações de nanocelulose possam ser empregues para o concentrado de dispersão de nanocelulose.

[0283] O concentrado de dispersão de nanocelulose obtido acima é em seguida moído até um pó em um micro-moinho Bel-Art. O pó resultante é em seguida disperso em polipropileno, como segue. Quatro partes em peso de concentrado de dispersão de nanocelulose e 96 partes em peso de copolímero aleatório de polipropileno (ExxonMobil, Houston, Texas, EUA) são combinados e misturados no reômetro de torque Brabender. O reômetro é operado a uma velocidade de 40 RPM e temperatura de 150 °C, durante 11 minutos. O compósito de polímero-nanocelulose resultante é mostrado na micrografia óptica (ampliação de 100×) da FIG. 5, indicando nanocelulose uniformemente dispersa a 2% em peso (nanofibrilas revestidas com lignina) em polipropileno.

[0284] Exemplo 4: Preparação de Concentrado de Dispersão de Nanocelulose e Compósito de Nanocelulose-Polipropileno.

[0285] Nanofibrilas revestidas com lignina são obtidas do fracionamento de biomassa lignocelulósica (lascas de madeira macia) na presença de um catalisador ácido (dióxido de enxofre), um solvente para lignina (etanol) e água, para gerar sólidos ricos em celulose, seguido por tratamento mecânico dos sólidos ricos em celulose para gerar as nanofibrilas revestidas com lignina. As nanofibrilas revestidas com lignina estão presentes em uma suspensão aquosa (pasta) com cerca de 3% em peso de sólidos.

[0286] Um agente de dispersão/secagem é selecionado para ser um copolímero de etileno e ácido acrílico,

com base nas nanofibrilas revestidas com lignina e no polímero de matriz selecionado (polipropileno). O agente de dispersão/secagem específico é a cera Honeywell A-C® 540A (Honeywell Performance Materials and Technologies, Morris Plains, Nova Jérsei, EUA), que é um copolímero de ácido acrílico etileno, em forma de pó. A cera Honeywell A-C® 540A contém 5% em peso de ácido acrílico.

[0287] Uma pasta de dispersão de nanocelulose inicial é gerada combinando sob agitação mecânica 2,917 gramas da suspensão aquosa de nanofibrilas revestidas com lignina com 88 gramas do agente de dispersão/secagem descrito acima. A pasta de dispersão de nanocelulose inicial contém inicialmente cerca de 3% em peso de nanocelulose (nanofibrilas revestidas com lignina) e cerca de 94% em peso de água. A pasta inicial é seca com um processo de semicarga sob calor e cisalhamento, usando um sistema de rosca dupla em escala de laboratório que consiste em um reômetro de torque Brabender PL200 Plasti-Corder com misturador Haake Rheomix 3000, misturando na velocidade das lâminas de mistura de 100 RPM e uma temperatura de 120 °C. A pasta é adicionada ao sistema de rosca dupla continuamente conforme o volume no copo do misturador diminui conforme a água é evaporada. O processo continua até que toda a pasta tenha sido introduzida e até que toda a umidade tenha evaporado do material, durante aproximadamente 90 minutos, momento em que o concentrado seco é removido do sistema de rosca dupla. O tempo de processamento e a quantidade de água necessária para ser removida durante a secagem podem ser reduzidos significativamente pela pré-concentração da pasta por meio de centrifugação, por exemplo. Durante a mistura sob calor, a água pode evaporar da pasta de nanocelulose. Como a água é

removida sob a mistura de cisalhamento, a nanocelulose é impedida de se aglomerar e se ligar a si mesma e a fase de cera atua como um espaçador entre as partículas de nanocelulose.

[0288] Uma vez que essencialmente toda a água é removida da pasta de dispersão de nanocelulose inicial, o resultado é um concentrado de dispersão de nanocelulose contendo cerca de 50% em peso de nanocelulose (nanofibrilas revestidas com lignina) e cerca de 50% em peso de agente de dispersão/secagem. Embora seja preferível remover toda a água, é possível que alguma umidade residual permaneça no concentrado de dispersão de nanocelulose. Será também apreciado que outras concentrações de nanocelulose possam ser empregues para o concentrado de dispersão de nanocelulose.

[0289] O concentrado de dispersão de nanocelulose obtido acima é em seguida moído até um pó em um micro-moinho Bel-Art. O pó resultante é em seguida disperso em polipropileno, como segue. Quatro partes em peso de concentrado de dispersão de nanocelulose e 96 partes em peso de copolímero aleatório de polipropileno (ExxonMobil, Houston, Texas, EUA) são combinados e misturados no reômetro de torque Brabender. O reômetro é operado a uma velocidade de 40 RPM e temperatura de 150 °C, durante 11 minutos. O compósito de polímero-nanocelulose resultante é mostrado na micrografia óptica (ampliação de 100×) da FIG. 6, indicando nanocelulose uniformemente dispersa a 2% em peso (nanofibrilas revestidas com lignina) em polipropileno.

[0290] Exemplo 5: Preparação de Concentrado de Dispersão de Nanocelulose e Compósito de Nanocelulose-Polipropileno.

[0291] Nanofibrilas revestidas com lignina são obtidas do fracionamento de biomassa lignocelulósica (lascas de madeira macia) na presença de um catalisador ácido (dióxido de enxofre), um solvente para lignina (etanol) e água, para gerar sólidos ricos em celulose, seguido por tratamento mecânico dos sólidos ricos em celulose para gerar as nanofibrilas revestidas com lignina. As nanofibrilas revestidas com lignina estão presentes em uma suspensão aquosa (pasta) com cerca de 3% em peso de sólidos.

[0292] Um agente de dispersão/secagem é selecionado para ser um copolímero de etileno e ácido acrílico, com base nas nanofibrilas revestidas com lignina e no polímero de matriz selecionado (polipropileno). O agente de dispersão/secagem específico é a cera Honeywell A-C® 580 (Honeywell Performance Materials and Technologies, Morris Plains, Nova Jérsei, EUA), que é um copolímero de ácido acrílico etileno, em forma de pélete. A cera Honeywell A-C® 580 contém 10% em peso de ácido acrílico e tem um número de ácido de 75.

[0293] Uma pasta de dispersão de nanocelulose inicial é gerada combinando sob agitação mecânica 2,917 gramas da suspensão aquosa de nanofibrilas revestidas com lignina com 88 gramas do agente de dispersão/secagem descrito acima. A pasta de dispersão de nanocelulose inicial contém inicialmente cerca de 3% em peso de nanocelulose (nanofibrilas revestidas com lignina) e cerca de 94% em peso de água. A pasta inicial é seca com um processo de semicarga sob calor e cisalhamento, usando um sistema de rosca dupla em escala de laboratório que consiste em um reômetro de torque Brabender PL200 Plasti-Corder com misturador Haake Rheomix 3000, misturando na velocidade

das lâminas de mistura de 100 RPM e uma temperatura de 120 °C. A pasta é adicionada ao sistema de rosca dupla continuamente conforme o volume no copo do misturador diminui conforme a água é evaporada. O processo continua até que toda a pasta tenha sido introduzida e até que toda a umidade tenha evaporado do material, durante aproximadamente 90 minutos, momento em que o concentrado seco é removido do sistema de rosca dupla. O tempo de processamento e a quantidade de água necessária para ser removida durante a secagem podem ser reduzidos significativamente pela pré-concentração da pasta por meio de centrifugação, por exemplo. Durante a mistura sob calor, a água pode evaporar da pasta de nanocelulose. Como a água é removida sob a mistura de cisalhamento, a nanocelulose é impedida de se aglomerar e se ligar a si mesma e a fase de cera atua como um espaçador entre as partículas de nanocelulose.

[0294] Uma vez que essencialmente toda a água é removida da pasta de dispersão de nanocelulose inicial, o resultado é um concentrado de dispersão de nanocelulose contendo cerca de 50% em peso de nanocelulose (nanofibrilas revestidas com lignina) e cerca de 50% em peso de agente de dispersão/secagem. Embora seja preferível remover toda a água, é possível que alguma umidade residual permaneça no concentrado de dispersão de nanocelulose. Será também apreciado que outras concentrações de nanocelulose possam ser empregues para o concentrado de dispersão de nanocelulose.

[0295] O concentrado de dispersão de nanocelulose obtido acima é em seguida moído até um pó em um micro-moinho Bel-Art. O pó resultante é em seguida disperso em polipropileno, como segue. Quatro partes em peso de concentrado

de dispersão de nanocelulose e 96 partes em peso de copolímero aleatório de polipropileno (ExxonMobil, Houston, Texas, EUA) são combinados e misturados no reômetro de torque Brabender. O reômetro é operado a uma velocidade de 40 RPM e temperatura de 150 °C, durante 11 minutos. O compósito de polímero-nanocelulose resultante é mostrado na micrografia óptica (ampliação de 100x) da FIG. 7, indicando nanocelulose uniformemente dispersa a 2% em peso (nanofibrilas revestidas com lignina) em polipropileno.

[0296] Exemplo 6: Preparação de Concentrado de Dispersão de Nanocelulose e Compósito de Nanocelulose-Polilactida.

[0297] Nanocristais revestidos com lignina são obtidos do fracionamento de biomassa lignocelulósica (aparas de madeira) na presença de um catalisador ácido (dióxido de enxofre), um solvente para lignina (etanol) e água, para gerar sólidos ricos em celulose, seguido por tratamento mecânico dos sólidos ricos em celulose para gerar os nanocristais revestidos com lignina. Os nanocristais revestidos com lignina estão presentes em uma suspensão aquosa (pasta) com cerca de 6% em peso de sólidos.

[0298] Um agente de dispersão/secagem é selecionado para ser um copolímero de etileno e ácido acrílico, com base nos nanocristais revestidos com lignina e no polímero de matriz selecionado (polilactida). O agente de dispersão/secagem específico é a cera Honeywell A-C® 540A (Honeywell Performance Materials and Technologies, Morris Plains, Nova Jérsei, EUA), que é um copolímero de ácido acrílico etileno, em forma de pó. A cera Honeywell A-C® 540A contém 5% em peso de ácido acrílico.

[0299] Uma pasta de dispersão de nanocelulose inicial é gerada combinando sob agitação mecânica 1,458 gramas da suspensão aquosa de nanocristais revestidos com lignina com 88 gramas do agente de dispersão/secagem descrito acima. A pasta de dispersão de nanocelulose inicial contém inicialmente cerca de 6% em peso de nanocelulose (nanocristais revestidos com lignina) e cerca de 89% em peso de água. A pasta inicial é seca com um processo de semicarga sob calor e cisalhamento, usando um sistema de rosca dupla em escala de laboratório que consiste em um reômetro de torque Brabender PL200 Plasti-Corder com misturador Haake Rheomix 3000, misturando na velocidade das lâminas de mistura de 100 RPM e uma temperatura de 120 °C. A pasta é adicionada ao sistema de rosca dupla continuamente conforme o volume no copo do misturador diminui conforme a água é evaporada. O processo continua até que toda a pasta tenha sido introduzida e até que toda a umidade tenha evaporado do material, durante aproximadamente 90 minutos, momento em que o concentrado seco é removido do sistema de rosca dupla. O tempo de processamento e a quantidade de água necessária para ser removida durante a secagem podem ser reduzidos significativamente pela pré-concentração da pasta por meio de centrifugação, por exemplo. Durante a mistura sob calor, a água pode evaporar da pasta de nanocelulose. Como a água é removida sob a mistura de cisalhamento, a nanocelulose é impedida de se aglomerar e se ligar a si mesma e a fase de cera atua como um espaçador entre as partículas de nanocelulose.

[0300] Uma vez que essencialmente toda a água é removida da pasta de dispersão de nanocelulose inicial, o resultado é um concentrado de dispersão de nanocelulose

contendo cerca de 50% em peso de nanocelulose (nanocristais revestidos com lignina) e cerca de 50% em peso de agente de dispersão/secagem. Embora seja preferível remover toda a água, é possível que alguma umidade residual permaneça no concentrado de dispersão de nanocelulose. Será também apreciado que outras concentrações de nanocelulose possam ser empregues para o concentrado de dispersão de nanocelulose.

[0301] O concentrado de dispersão de nanocelulose obtido acima é em seguida moído até um pó em um micro-moinho Bel-Art. O pó resultante é em seguida disperso em polilactida, como segue. Uma parte em peso de concentrado de dispersão de nanocelulose e 99 partes em peso de polilactida (INGEO® PLA 4043D, NatureWorks LLC, Minnetonka, Minnesota, EUA) são combinadas e misturadas no reômetro de torque Brabender. O reômetro é operado a uma velocidade de 40 RPM e temperatura de 140 °C, durante 11 minutos. O compósito de polímero-nanocelulose resultante é mostrado na micrografia óptica (ampliação de 100×) da FIG. 8, indicando nanocelulose uniformemente dispersa a 0,5% em peso (nanocristais revestidos com lignina) em polilactida.

[0302] Exemplo 7: Preparação de Concentrado de Dispersão de Nanocelulose e Compósito de Nanocelulose-Polilactida.

[0303] Nanocristais revestidos com lignina são obtidos do fracionamento de biomassa lignocelulósica (aparas de madeira) na presença de um catalisador ácido (dióxido de enxofre), um solvente para lignina (etanol) e água, para gerar sólidos ricos em celulose, seguido por tratamento mecânico dos sólidos ricos em celulose para gerar os nanocristais revestidos com lignina. Os nanocristais revestidos com lignina estão

presentes em uma suspensão aquosa (pasta) com cerca de 6% em peso de sólidos.

[0304] Um agente de dispersão/secagem é selecionado para ser um copolímero de etileno e ácido acrílico, com base nas nanofibrilas revestidas com lignina e no polímero de matriz selecionado (polilactida). O agente de dispersão/secagem específico é a cera Honeywell A-C® 580 (Honeywell Performance Materials and Technologies, Morris Plains, Nova Jérsei, EUA), que é um copolímero de ácido acrílico etileno, em forma de pélete. A cera Honeywell A-C® 580 contém 10% em peso de ácido acrílico e tem um número de ácido de 75.

[0305] Uma pasta de dispersão de nanocelulose inicial é gerada combinando sob agitação mecânica 1,458 gramas da suspensão aquosa de nanocristais revestidos com lignina com 88 gramas do agente de dispersão/secagem descrito acima. A pasta de dispersão de nanocelulose inicial contém inicialmente cerca de 6% em peso de nanocelulose (nanocristais revestidos com lignina) e cerca de 89% em peso de água. A pasta inicial é seca com um processo de semicarga sob calor e cisalhamento, usando um sistema de rosca dupla em escala de laboratório que consiste em um reômetro de torque Brabender PL200 Plasti-Corder com misturador Haake Rheomix 3000, misturando na velocidade das lâminas de mistura de 100 RPM e uma temperatura de 120 °C. A pasta é adicionada ao sistema de rosca dupla continuamente conforme o volume no copo do misturador diminui conforme a água é evaporada. O processo continua até que toda a pasta tenha sido introduzida e até que toda a umidade tenha evaporado do material, durante aproximadamente 90 minutos, momento em que o concentrado seco é removido do sistema de rosca dupla.

O tempo de processamento e a quantidade de água necessária para ser removida durante a secagem podem ser reduzidos significativamente pela pré-concentração da pasta por meio de centrifugação, por exemplo. Durante a mistura sob calor, a água pode evaporar da pasta de nanocelulose. Como a água é removida sob a mistura de cisalhamento, a nanocelulose é impedida de se aglomerar e se ligar a si mesma e a fase de cera atua como um espaçador entre as partículas de nanocelulose.

[0306] Uma vez que essencialmente toda a água é removida da pasta de dispersão de nanocelulose inicial, o resultado é um concentrado de dispersão de nanocelulose contendo cerca de 50% em peso de nanocelulose (nanocristais revestidos com lignina) e cerca de 50% em peso de agente de dispersão/secagem. Embora seja preferível remover toda a água, é possível que alguma umidade residual permaneça no concentrado de dispersão de nanocelulose. Será também apreciado que outras concentrações de nanocelulose possam ser empregues para o concentrado de dispersão de nanocelulose.

[0307] O concentrado de dispersão de nanocelulose obtido acima é em seguida moído até um pó em um micro-moinho Bel-Art. O pó resultante é em seguida disperso em polilactida, como segue. Uma parte em peso de concentrado de dispersão de nanocelulose e 99 partes em peso de polilactida (INGEO® PLA 4043D, NatureWorks LLC, Minnetonka, Minnesota, EUA) são combinadas e misturadas no reômetro de torque Brabender. O reômetro é operado a uma velocidade de 40 RPM e temperatura de 140 °C, durante 11 minutos. O compósito de polímero-nanocelulose resultante é mostrado na micrografia óptica (ampliação de 100x) da FIG. 9, indicando nanocelulose

uniformemente dispersa a 0,5% em peso (nanocristais revestidos com lignina) em polilactida.

[0308] Exemplo 8: Preparação de Concentrado de Dispersão de Nanocelulose para Sistemas Químicos Não Aquosos.

[0309] Fibrilas de nanocelulose revestidas com lignina são obtidas do fracionamento da biomassa lignocelulósica (lascas de madeira macia) na presença de um catalisador ácido (dióxido de enxofre), um solvente para lignina (etanol) e água, para gerar sólidos ricos em celulose, seguido por tratamento mecânico dos sólidos ricos em celulose para gerar os nanocristais revestidos com lignina. Os nanocristais revestidos com lignina estão presentes em uma suspensão aquosa (pasta) com cerca de 3% em peso de sólidos.

[0310] Um agente de dispersão/secagem é selecionado para ser uma emulsão de estearato de amônia, um sal de amônio de ácido esteárico. O ácido esteárico é um ácido graxo com uma cadeia de 18 carbonos com uma fórmula química de $C_{17}H_{35}CO_2H$ e é escolhido pelo caráter bifuncional, com um grupo de cabeça polar que pode reagir com nanocelulose e grupos hidroxila de lignina e uma cadeia apolar que confere solubilidade em orgânicos solventes.

[0311] Uma pasta de dispersão de nanocelulose inicial é gerada pela mistura de 3,889 gramas da suspensão aquosa de nanofibrilas revestidas com lignina com 58 gramas de agente de dispersão/secagem de estearato de amônia, na forma de emulsão aquosa. A pasta de dispersão de nanocelulose inicial contém inicialmente cerca de 3% em peso de nanocelulose (nanofibrilas revestidas com lignina) e cerca de 96% em peso de água. A pasta inicial é seca com um processo de semicarga sob calor e cisalhamento, usando um sistema de rosca dupla em

escala de laboratório que consiste em um reômetro de torque Brabender PL200 Plasti-Corder com misturador Haake Rheomix 3000, misturando na velocidade das lâminas de mistura de 100 RPM e uma temperatura de 120 °C, durante 90 minutos. A pasta é adicionada ao sistema de rosca dupla continuamente conforme o volume no copo do misturador diminui conforme a água evapora. O processo continua até que toda a pasta tenha sido introduzida e até que toda a umidade tenha evaporado do material, durante aproximadamente 90 minutos, momento em que o concentrado seco é removido do sistema de rosca dupla. O tempo de processamento e a quantidade de água necessária para ser removida durante a secagem podem ser reduzidos significativamente pela pré-concentração da pasta por meio de centrifugação, por exemplo. Durante a mistura sob calor, a água pode evaporar da pasta de nanocelulose. Como a água é removida sob a mistura de cisalhamento, a nanocelulose é impedida de se aglomerar e se ligar a si mesma e o ácido esteárico (ou estearato) atua como um espaçador entre as partículas de nanocelulose.

[0312] Uma vez que essencialmente toda a água é removida da pasta de dispersão de nanocelulose inicial, o resultado é um concentrado de dispersão de nanocelulose contendo cerca de 67% em peso de nanocelulose (nanofibrilas revestidas com lignina) e cerca de 33% em peso de agente de dispersão/secagem. Embora seja preferível remover toda a água, é possível que alguma umidade residual permaneça no concentrado de dispersão de nanocelulose. Será também apreciado que outras concentrações de nanocelulose possam ser empregues para o concentrado de dispersão de nanocelulose.

[0313] O concentrado de dispersão de nanocelulose obtido acima é então moído em um moinho de martelo e disperso

em diisononil ftalato (DINP), um plastificante comum, como segue. Aproximadamente duas partes em peso de concentrado de dispersão de nanocelulose e 98 partes em peso de DINP são combinados em condições ambiente em um misturador de vórtice durante 4 minutos. A dispersão não aquosa de nanocelulose tixotrópica estável resultante é mostrada na micrografia óptica (ampliação de 400x) da FIG. 10, indicando nanocelulose uniformemente dispersa a ~ 1,3% em peso (nanofibrilas revestidas com lignina) em DINP.

[0314] Exemplo Comparativo A: Secagem em Forno em vez de Sistema de Rosca Dupla para Desidratação/Secagem de Nanocelulose.

[0315] Fibrilas de nanocelulose revestidas com lignina são obtidas do fracionamento da biomassa lignocelulósica (lascas de madeira macia) na presença de um catalisador ácido (dióxido de enxofre), um solvente para lignina (etanol) e água, para gerar sólidos ricos em celulose, seguido por tratamento mecânico dos sólidos ricos em celulose para gerar os nanocristais revestidos com lignina. Os nanocristais revestidos com lignina estão presentes em uma suspensão aquosa (pasta) com cerca de 3% em peso de sólidos.

[0316] Um agente de dispersão/secagem é selecionado para ser uma emulsão de estearato de amônia, um sal de amônio de ácido esteárico. O ácido esteárico é um ácido graxo com uma cadeia de 18 carbonos com uma fórmula química de $C_{17}H_{35}CO_2H$ e é escolhido pelo caráter bifuncional, com um grupo de cabeça polar que pode reagir com nanocelulose e grupos hidroxila de lignina e uma cadeia apolar que confere solubilidade em orgânicos solventes.

[0317] Uma pasta de dispersão de nanocelulose inicial é gerada pela mistura de 3,889 gramas da suspensão aquosa de nanofibrilas revestidas com lignina com 58 gramas de agente de dispersão/secagem de estearato de amônia, na forma de emulsão aquosa. A pasta de dispersão de nanocelulose inicial contém inicialmente cerca de 3% em peso de nanocelulose (nanofibrilas revestidas com lignina) e cerca de 96% em peso de água.

[0318] A pasta de dispersão de nanocelulose de partida é seca em estufa para vaporizar a água da pasta. Uma vez que essencialmente toda a água é removida, o resultado é um concentrado de dispersão de nanocelulose contendo cerca de 67% em peso de nanocelulose (nanofibrilas revestidas com lignina) e cerca de 33% em peso de agente de dispersão/secagem.

[0319] O concentrado de dispersão de nanocelulose obtido é então moído em um moinho de martelo e disperso em diisononil ftalato (DINP), um plastificante comum, como segue. Aproximadamente duas partes em peso de concentrado de dispersão de nanocelulose e 98 partes em peso de DINP são combinados em condições ambiente em um misturador de vórtice durante 4 minutos. A dispersão não aquosa de nanocelulose resultante é mostrada na micrografia óptica (ampliação de 400x) da FIG. 11, indicando grandes aglomerados que não estão dispersos em DINP. Este mau resultado está em contraste com a boa dispersão observada na FIG. 10 do Exemplo 8, que utiliza um sistema de rosca dupla para secagem, em vez de um forno térmico.

[0320] Exemplo Comparativo B: Mistura de Alta Intensidade em vez de Sistema de Rosca Dupla para Desidratação/Secagem de Nanocelulose.

[0321] Nanofibrilas revestidas com lignina são obtidas do fracionamento de biomassa lignocelulósica (lascas de madeira macia) na presença de um catalisador ácido (dióxido de enxofre), um solvente para lignina (etanol) e água, para gerar sólidos ricos em celulose, seguido por tratamento mecânico dos sólidos ricos em celulose para gerar as nanofibrilas revestidas com lignina. As nanofibrilas revestidas com lignina estão presentes em uma suspensão aquosa (pasta inicial) com cerca de 6% em peso de sólidos.

[0322] Um agente de dispersão/secagem é selecionado para ser um copolímero de etileno e ácido acrílico, com base nos nanocristais revestidos com lignina e no polímero de matriz selecionado (polilactida). O agente de dispersão/secagem específico é a cera Honeywell A-C® 540A (Honeywell Performance Materials and Technologies, Morris Plains, Nova Jérsei, EUA), que é um copolímero de ácido acrílico etileno, em forma de pó. A cera Honeywell A-C® 540A contém 5% em peso de ácido acrílico.

[0323] A pasta inicial é seca com um processo de semi-carga sob calor e cisalhamento, usando um misturador FM10L Henschel®, operado a 3800 RPM com um revestimento aquecido e ventilação para liberação de vapor. O agente de dispersão/secagem derrete e reveste as laterais do recipiente aquecido e não se mistura com a nanocelulose. Existe uma geração vigorosa de vapor. Durante a secagem, é observado que o agente de dispersão/secagem segregou para as laterais devido à incompatibilidade com a água. Este mau resultado está em contraste com o Exemplo 1, que utiliza uma extrusora de dupla rosca para secagem, em vez de um misturador de alta intensidade sem roscas. Em uma extrusora de dupla rosca, a fase de cera e

água são forçadas juntas e não podem escapar uma da outra, exceto por meio do escape da fase de vapor de água através da abertura.

[0324] Exemplo Comparativo C: Secagem em Forno Sem Agente de Dispersão/Secagem para Desidratação/Secagem de Nanocelulose.

[0325] Nanofibrilas revestidas com lignina são obtidas do fracionamento de biomassa lignocelulósica (lascas de madeira macia) na presença de um catalisador ácido (dióxido de enxofre), um solvente para lignina (etanol) e água, para gerar sólidos ricos em celulose, seguido por tratamento mecânico dos sólidos ricos em celulose para gerar as nanofibrilas revestidas com lignina. As nanofibrilas revestidas com lignina estão presentes em uma suspensão aquosa (pasta inicial) com cerca de 6% em peso de sólidos.

[0326] A pasta de dispersão de nanocelulose de partida é seca em estufa para vaporizar a água da pasta. FIG. 12 é uma micrografia óptica exemplificativa (ampliação de 100×) mostrando fraca dispersão de nanocelulose (aglomeração de partículas significativa) de 2% em peso de nanocelulose (nanofibrilas revestidas com lignina) em diisononil ftalato em que a nanocelulose foi seca sem um agente de dispersão/secagem e com secagem em forno em vez de um sistema de rosca dupla.

[0327] Exemplo 9: Desidratação de Nanocelulose usando uma Extrusora de Dupla Rosca em Escala Piloto.

[0328] Nanofibrilas revestidas com lignina são obtidas do fracionamento de biomassa lignocelulósica (lascas de madeira macia) na presença de um catalisador ácido (dióxido de enxofre), um solvente para lignina (etanol) e água, para gerar sólidos ricos em celulose, seguido por tratamento

mecânico dos sólidos ricos em celulose para gerar as nanofibrilas revestidas com lignina. As nanofibrilas revestidas com lignina estão presentes em uma suspensão aquosa (pasta inicial) com cerca de 6,3% em peso de sólidos de nanocelulose.

[0329] Uma extrusora de dupla rosca em escala piloto é projetada com roscas co-rotativas, cada uma com 36 mm de diâmetro externo (D) e 1,44 m de comprimento de rosca ($L = 40D$). Um tanque de alimentação para a extrusora de dupla rosca é configurado com uma lâmina de limpeza interna para alimentação controlada da pasta de nanocelulose para as roscas. A extrusora de dupla rosca possui oito zonas de aquecimento (tambores), com uma abertura da extrusora no sétimo tambor, próximo ao molde de saída da extrusora. A abertura da extrusora é operada a uma pressão de 1 bar, ao invés de sob vácuo, de modo que a liberação de vapor pode ser observada. Cada tambor da zona de aquecimento é configurado com um aquecedor elétrico, bem como uma entrada de revestimento e uma saída de revestimento para um meio de transferência de calor (por exemplo, vapor, óleo ou água de resfriamento). Neste exemplo, os aquecedores elétricos são usados para atingir as temperaturas de ponto definido para cada zona; nenhum vapor ou água de resfriamento são usados.

[0330] A pasta de nanocelulose é alimentada à extrusora de dupla rosca a uma taxa de alimentação de 10 lb/h (cerca de 4,5 kg/h). A velocidade da rosca da extrusora de dupla rosca é 330 RPM. O material passa uma vez pela extrusora de dupla rosca, com tempo de residência estimado inferior a 1 minuto. É observada liberação de vapor.

[0331] Dois perfis de temperatura são testados neste Exemplo 9, perfis marcados 9(a) e 9(b) na Tabela 1 abaixo. Na Tabela 1, T_x é a temperatura medida para a zona x ($x = 1$ a 8) conforme registrado no painel de controle.

Temp. Perfil	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	T ₇	T ₈	Sólidos, % em peso
9(a)	82 °C	76 °C	106 °C	113 °C	145 °C	146 °C	151 °C	126 °C	23
9(b)	80 °C	80 °C	120 °C	118 °C	158 °C	171 °C	174 °C	195 °C	61

Tabela 1: Perfis de temperatura nas zonas de tambor da extrusora de dupla rosca para o Exemplo 9.

[0332] Conforme observado na Tabela 1, o perfil de temperatura 9(a) resulta em um material de nanocelulose desidratado que é 23% em peso de nanocelulose, que é um pó úmido. A temperatura média para o perfil 9(a) é de cerca de 118 °C. O perfil de temperatura 9(b) resulta em um material de nanocelulose desidratada que é de 61% em peso de nanocelulose, que é um pó de fluxo livre. A temperatura média para o perfil 9(b) é de cerca de 137 °C. É esperado que extensões ainda maiores de desidratação possam ser realizadas se a abertura da extrusora for operada sob vácuo.

[0333] Exemplo 10: Desidratação de Nanocelulose usando uma Extrusora de Dupla Rosca em Escala Piloto.

[0334] Nanofibrilas revestidas com lignina são obtidas do fracionamento de biomassa lignocelulósica (lascas de madeira macia) na presença de um catalisador ácido (dióxido de enxofre), um solvente para lignina (etanol) e água, para gerar sólidos ricos em celulose, seguido por tratamento mecânico dos sólidos ricos em celulose para gerar as nanofibrilas revestidas com lignina. As nanofibrilas

revestidas com lignina estão presentes em uma suspensão aquosa (pasta inicial) com cerca de 8,9% em peso de sólidos de nanocelulose.

[0335] Uma extrusora de dupla rosca em escala piloto é projetada com roscas co-rotativas, cada uma com 36 mm de diâmetro externo (D) e 1,44 m de comprimento de rosca ($L = 40D$). Um tanque de alimentação para a extrusora de dupla rosca é configurado com uma lâmina de limpeza interna para alimentação controlada da pasta de nanocelulose para as roscas. A extrusora de dupla rosca possui oito zonas de aquecimento (tambores), com uma abertura da extrusora no sétimo tambor, próximo ao molde de saída da extrusora. A abertura da extrusora é operada a uma pressão de 1 bar, ao invés de sob vácuo, de modo que a liberação de vapor pode ser observada. Cada tambor da zona de aquecimento é configurado com um aquecedor elétrico, bem como uma entrada de revestimento e uma saída de revestimento para um meio de transferência de calor (por exemplo, vapor, óleo ou água de resfriamento). Neste exemplo, os aquecedores elétricos são usados para atingir as temperaturas de ponto definido para cada zona; nenhum vapor ou água de resfriamento são usados.

[0336] A pasta de nanocelulose é alimentada à extrusora de dupla rosca a uma taxa de alimentação de 10 lb/h (cerca de 4,5 kg/h) para um ensaio de 20 minutos. A velocidade da rosca da extrusora de dupla rosca é 300 RPM. O material passa uma vez pela extrusora de dupla rosca, com tempo de residência estimado inferior a 1 minuto. É observada liberação de vapor.

[0337] Dois perfis de temperatura são testados neste Exemplo 10, perfis marcados 10(a) e 10(b) na Tabela 2

abaixo. Na Tabela 2, T_x é a temperatura medida para a zona x ($x = 1$ a 8) conforme registrado no painel de controle.

Temp. Perfil	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6	T_7	T_8	Sólidos, % em peso
10 (a)	80 °C	91 °C	113 °C	108 °C	126 °C	138 °C	141 °C	186 °C	31,4
10 (b)	93 °C	95 °C	120 °C	119 °C	154 °C	160 °C	162 °C	184 °C	36,1

Tabela 2: Perfis de temperatura medidos nas zonas de tambor da extrusora de dupla rosca para o Exemplo 10.

[0338] Conforme observado na Tabela 2, o perfil de temperatura 10(a) resulta em um material de nanocelulose desidratado que é 31,4% em peso de nanocelulose, que é um pó hidratado. A temperatura média para o perfil 10(a) é de cerca de 123 °C. O perfil de temperatura 10(b) resulta em um material de nanocelulose desidratada que é de 36,1% em peso de nanocelulose, que é um pó hidratado. A temperatura média para o perfil 10(b) é de cerca de 136 °C.

[0339] Exemplo 11: Desidratação de Nanocelulose usando uma Extrusora de Dupla Rosca em Escala Comercial.

[0340] Nanofibrilas revestidas com lignina são obtidas do fracionamento de biomassa lignocelulósica (lascas de madeira macia) na presença de um catalisador ácido (dióxido de enxofre), um solvente para lignina (etanol) e água, para gerar sólidos ricos em celulose, seguido por tratamento mecânico dos sólidos ricos em celulose para gerar as nanofibrilas revestidas com lignina. As nanofibrilas revestidas com lignina estão presentes em uma suspensão aquosa (pasta inicial) com cerca de 7,6% em peso de sólidos de nanocelulose.

[0341] Uma extrusora de dupla rosca é projetada com roscas co-rotativas, cada uma com 65 mm de diâmetro externo (D) e 4,5 m de comprimento de rosca ($L = 69D$). A nanocelulose é vertida diretamente na garganta da extrusora de dupla rosca a partir de um balde. A extrusora de dupla rosca possui oito zonas de aquecimento (tambores), com uma abertura da extrusora no sétimo tambor, próximo ao molde de saída da extrusora. A abertura da extrusora é operada a uma pressão de 1 bar, ao invés de sob vácuo, de modo que a liberação de vapor pode ser observada. Cada tambor da zona de aquecimento é configurado com um aquecedor elétrico, bem como uma entrada de revestimento e uma saída de revestimento para um meio de transferência de calor (por exemplo, vapor, óleo ou água de resfriamento). Neste exemplo, os aquecedores elétricos são usados para cada zona; nenhum vapor ou água de resfriamento são usados.

[0342] A pasta de nanocelulose é alimentada à extrusora de dupla rosca operada com uma velocidade de rosca de cerca de 300 RPM. O material é passado pela extrusora de dupla rosca seis vezes, recuperando o material de uma passagem e alimentando esse material novamente através da extrusora de dupla rosca. Observa-se que cada passagem produz um material mais seco que a última passagem. A liberação de vapor é observada durante cada passagem.

[0343] A Tabela 3 abaixo mostra as temperaturas medidas para cada zona durante a última passagem. Na Tabela 3, T_x é a temperatura medida para a zona x ($x = 1$ a 8) conforme registrado no painel de controle. A temperatura média medida é de cerca de 132 °C.

Temp. Perfil	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6	T_7	T_8	Sólidos, % em peso

Medido	100	100	115	138	127	138	140	195	96
--------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	----

Tabela 3: Perfis de temperatura medidos, em comparação com os pontos definidos, nas zonas de tambor da extrusora de dupla rosca para o Exemplo 12.

[0344] Conforme observado na Tabela 3, esta experiência resulta em um material de nanocelulose desidratado que é 96% em peso de nanocelulose, que é um pó seco de fluxo livre.

[0345] Espera-se que esta extensão de desidratação possa ser realizada com menos passagens se a abertura da extrusora for operado sob vácuo e/ou se a extrusora de dupla rosca for operada em temperaturas de zona mais altas. Além disso, a pré-concentração da pasta de partida, como por meio de centrifugação, a cerca de 15-25% em peso de sólidos (por exemplo) irá reduzir a quantidade de água a ser removida da extrusora de dupla rosca e reduzir o número de passagens necessárias para atingir uma extensão desejada de desidratação.

[0346] Estes Exemplos 9 a 11 demonstram que a desidratação da nanocelulose pela extrusora de dupla rosca é inesperadamente eficaz, robusta e facilmente ajustável para um intervalo amplo de teores de umidade na corrente de produto da extrusora. A mistura íntima fornecida pelas roscas duplas leva à fragmentação e trituração das partículas, de modo que a secagem das mesmas é relativamente uniforme. É mostrado nestes testes que uma extrusora de dupla rosca pode ser configurada para produzir um pó de nanocelulose de granulação fina com mais de 95% em peso de sólidos. Um produto em pó de granulação fina é fácil de manusear e transportar, evitando desafios com

o manuseio de materiais nanocelulósicos viscoelásticos com teor significativo de água.

[0347] Nesta descrição detalhada, foi feita referência a múltiplas modalidades da invenção e exemplos não limitativos relacionados a como a invenção pode ser entendida e praticada. Outras modalidades que não fornecem todas as características e vantagens aqui estabelecidas podem ser utilizadas, sem se afastar do espírito e do escopo da presente invenção. Esta invenção incorpora experimentação de rotina e otimização dos métodos e sistemas aqui descritos. Tais modificações e variações são consideradas como estando dentro do escopo da invenção definido pelas reivindicações.

[0348] Todas as publicações, patentes e pedidos de patentes citados neste relatório descritivo são aqui incorporados por referência em sua totalidade, como se cada publicação, patente ou pedido de patente fosse especificamente e individualmente apresentado no presente documento.

[0349] Onde os métodos e etapas descritos acima indicam eventos específicos que ocorrem em ordem específica, aqueles especialistas na técnica reconhecerão que a ordenação de etapas específicas pode ser modificada e que tais modificações estão de acordo com as variações da invenção. Além disso, algumas das etapas podem ser realizadas simultaneamente em um processo paralelo quando possível, bem como realizadas sequencialmente.

[0350] Portanto, na medida em que existem variações da invenção, que estão dentro do espírito da divulgação ou equivalentes às invenções encontradas nas reivindicações anexas, é a intenção que esta patente abranja

também essas variações. A presente invenção será apenas limitada pelo que é reivindicado.

REIVINDICAÇÕES

1. SISTEMA DE DESIDRATAÇÃO DE PASTA DE NANOCELULOSE, caracterizado por compreender:

um subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose, em que a referida pasta de nanocelulose compreende nanocelulose e água;

uma entrada para um agente de dispersão/secagem;

uma extrusora de dupla rosca em comunicação de fluxo com o referido subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose, em que a referida extrusora de dupla rosca é configurada para misturar intimamente a referida pasta de nanocelulose e o referido agente de dispersão/secagem, e em que a referida extrusora de dupla rosca é configurada com uma ou mais aberturas de extrusora para remover pelo menos uma porção da referida água da referida pasta de nanocelulose;

uma saída de extrusora para recuperar um concentrado de dispersão de nanocelulose compreendendo a referida nanocelulose e o referido agente de dispersão/secagem; e

um dispositivo de moagem opcional configurado para gerar um pó contendo o referido concentrado de dispersão de nanocelulose.

2. SISTEMA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo referido subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose ser configurado com um agitador rotativo interno e/ou lâmina de limpeza para misturar a referida pasta de nanocelulose.

3. SISTEMA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo referido sistema de desidratação de pasta de nanocelulose compreender uma unidade de mistura configurada

para misturar a referida pasta de nanocelulose com o referido agente de dispersão/secagem.

4. SISTEMA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo referido sistema de desidratação de pasta de nanocelulose compreender uma unidade de pré-concentração de pasta de nanocelulose configurada para remover pelo menos uma porção da referida água da referida pasta de nanocelulose antes da remoção de água na referida extrusora.

5. SISTEMA, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pela referida unidade de pré-concentração de pasta de nanocelulose ser uma centrífuga.

6. SISTEMA, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pela referida unidade de pré-concentração de pasta de nanocelulose ser um dispositivo de filtração.

7. SISTEMA, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pela referida entrada para o referido agente de dispersão/secagem ser uma entrada para a referida unidade de pré-concentração de pasta de nanocelulose.

8. SISTEMA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela referida extrusora de dupla rosca ser uma extrusora de dupla rosca co-rotante.

9. SISTEMA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela referida extrusora de dupla rosca ser uma extrusora de dupla rosca contra-rotante.

10. SISTEMA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo referido dispositivo de moagem opcional estar presente.

11. SISTEMA DE DESIDRATAÇÃO DE PASTA DE NANOCELULOSE, caracterizado por compreender:

um subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose, em que a referida pasta de nanocelulose compreende nanocelulose e água;

uma entrada para um agente de dispersão/secagem;

um misturador de rotor duplo em comunicação com o referido subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose, em que o referido misturador de rotor duplo é configurado para misturar intimamente a referida pasta de nanocelulose e o referido agente de dispersão/secagem, e em que o referido misturador de rotor duplo é configurado com uma ou mais aberturas no misturador para remover pelo menos uma porção da referida água da referida pasta de nanocelulose; e

um dispositivo de moagem opcional configurado para gerar um pó contendo o referido concentrado de dispersão de nanocelulose.

12. SISTEMA, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pela referida entrada para o referido agente de dispersão/secagem ser uma entrada para o referido subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose.

13. SISTEMA, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo referido sistema de desidratação de pasta de nanocelulose compreender uma unidade de mistura configurada para misturar a referida pasta de nanocelulose com o referido agente de dispersão/secagem.

14. SISTEMA, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo referido sistema de desidratação de pasta de nanocelulose compreender uma unidade de pré-concentração de pasta de nanocelulose configurada para remover pelo menos uma porção da referida água da referida pasta de nanocelulose antes da remoção de água no referido misturador de rotor duplo.

15. SISTEMA, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pela referida unidade de pré-concentração de pasta de nanocelulose ser uma centrífuga.

16. SISTEMA, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pela referida unidade de pré-concentração de pasta de nanocelulose ser um dispositivo de filtração.

17. SISTEMA, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pela referida entrada para o referido agente de dispersão/secagem ser uma entrada para a referida unidade de pré-concentração de pasta de nanocelulose.

18. SISTEMA, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo referido misturador de rotor duplo ser um misturador de rotor duplo co-rotante.

19. SISTEMA, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo referido misturador de rotor duplo ser um misturador de rotor duplo contra-rotante.

20. SISTEMA, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo referido dispositivo de moagem opcional estar presente.

21. MÉTODO PARA DESIDRATAR UMA PASTA DE NANOCELULOSE, o referido método caracterizado por compreender:

(a) proporcionar uma pasta de nanocelulose compreendendo nanocelulose e água;

(b) fornecer um agente de dispersão/secagem que é selecionado para compatibilidade com a referida nanocelulose;

(c) em um sistema de rosca dupla, misturar intimamente a referida pasta de nanocelulose e o referido agente de dispersão/secagem;

(d) no referido sistema de rosca dupla, remover pelo menos uma porção da referida água da referida pasta de

nanocelulose através de uma ou mais aberturas de sistema, para gerar um concentrado de dispersão de nanocelulose;

(e) opcionalmente moer o referido concentrado de dispersão de nanocelulose para gerar um pó; e

(f) recuperar o referido concentrado de dispersão de nanocelulose na forma sólida ou na forma líquida.

22. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pela referida pasta de nanocelulose ser pré-concentrada em uma etapa de pré-concentração de pasta de nanocelulose para remover pelo menos uma porção da referida água da referida pasta de nanocelulose, antes da etapa (c).

23. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pela referida etapa de pré-concentração da pasta de nanocelulose ser centrifugação.

24. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pela referida etapa de pré-concentração da pasta de nanocelulose ser filtração.

25. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo referido agente de dispersão/secagem ser selecionado do grupo que consiste em ceras, poliolefinas, copolímeros de olefina-anidrido maleico, copolímeros de olefina-ácido acrílico, polióis, ácidos graxos, álcoois graxos, ésteres de poliol-glicerídeo, polidimetilsiloxanos, polidimetilsiloxano-ésteres de alquila, poliacrilamidas, amidos, derivados de celulose, materiais particulados e combinações ou produtos de reação dos mesmos.

26. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo referido agente de dispersão/secagem ser adicionado à referida pasta de nanocelulose antes da etapa (c).

27. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo referido sistema de rosca dupla ser operado com uma temperatura média de cerca de 120 °C a cerca de 300 °C.

28. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo referido sistema de rosca dupla ser operado com uma temperatura máxima de sistema que é inferior à temperatura de início de decomposição térmica da referida nanocelulose.

29. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo referido sistema de rosca dupla ser operado com uma temperatura máxima de sistema que é inferior à temperatura de início de decomposição térmica do referido agente de dispersão/secagem.

30. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo referido sistema de rosca dupla ser uma extrusora de rosca dupla contendo uma pluralidade de zonas de extrusão, e em que as temperaturas de zona para cada uma das referidas zonas de extrusão são controladas de forma independente.

31. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 30, caracterizado pelas referidas temperaturas de zona aumentarem ao longo do comprimento da referida extrusora de rosca dupla.

32. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado por pelo menos uma das referidas aberturas do sistema ser operada sob vácuo.

33. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 32, caracterizado pela etapa (d) utilizar múltiplos sistemas de abertura, e em que cada um dos referidos sistemas de abertura é operado sob vácuo.

34. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pela referida nanocelulose estar presente em uma concentração de cerca de 10% em peso a cerca de 90% em peso no referido concentrado de dispersão de nanocelulose.

35. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo referido agente de dispersão/secagem estar presente em uma concentração de cerca de 5% em peso a cerca de 65% em peso no referido concentrado de dispersão de nanocelulose.

36. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pela referida nanocelulose incluir nanocristais de celulose, nanofibrilas de celulose, celulose microfibrilada ou uma combinação dos mesmos.

37. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pela referida nanocelulose incluir nanocelulose contendo lignina.

38. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pela referida nanocelulose incluir nanocelulose revestida com lignina.

39. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo referido método ser contínuo ou semicontínuo.

40. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo referido método ser um processamento em lote.

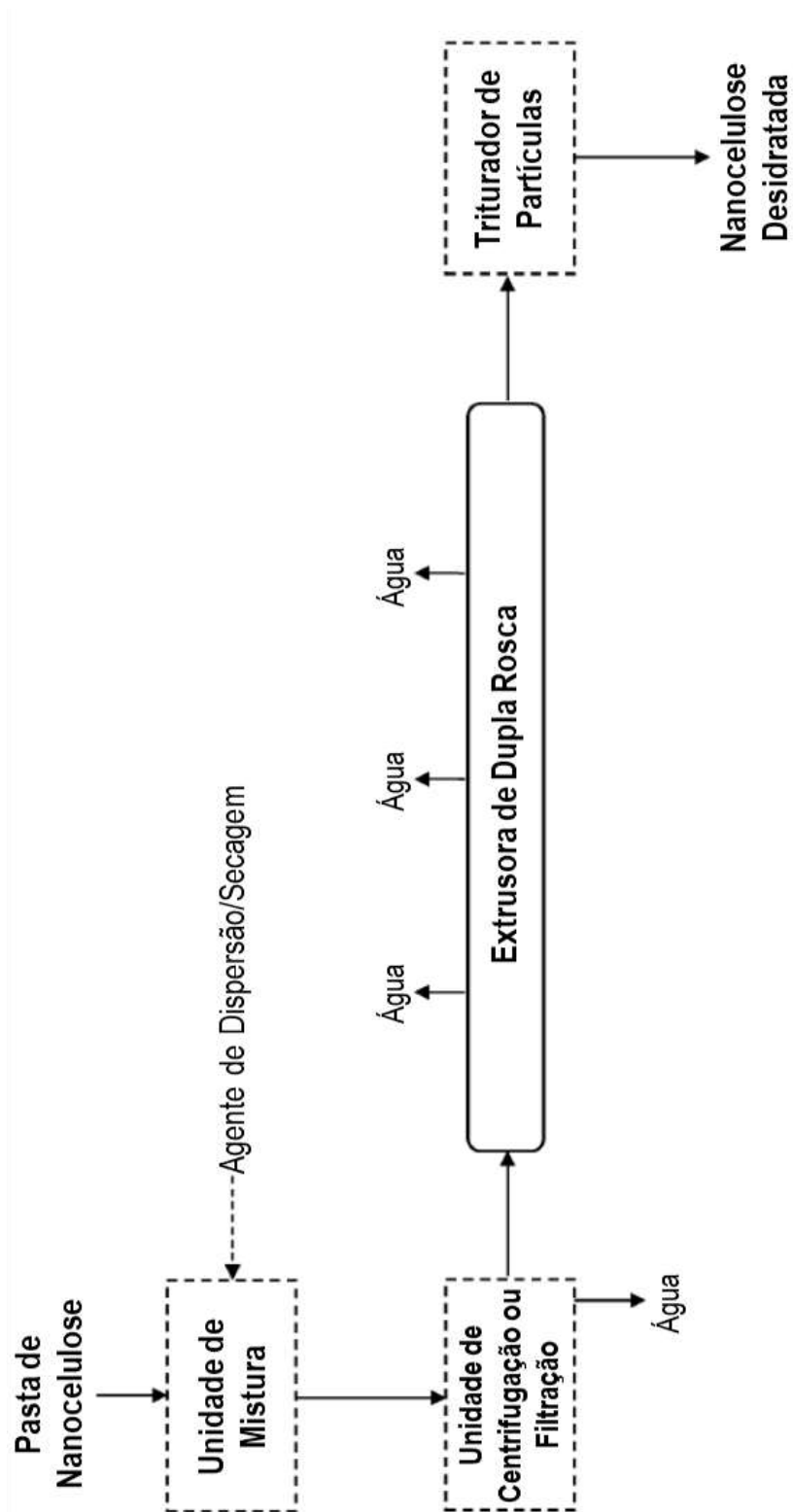


FIG. 1

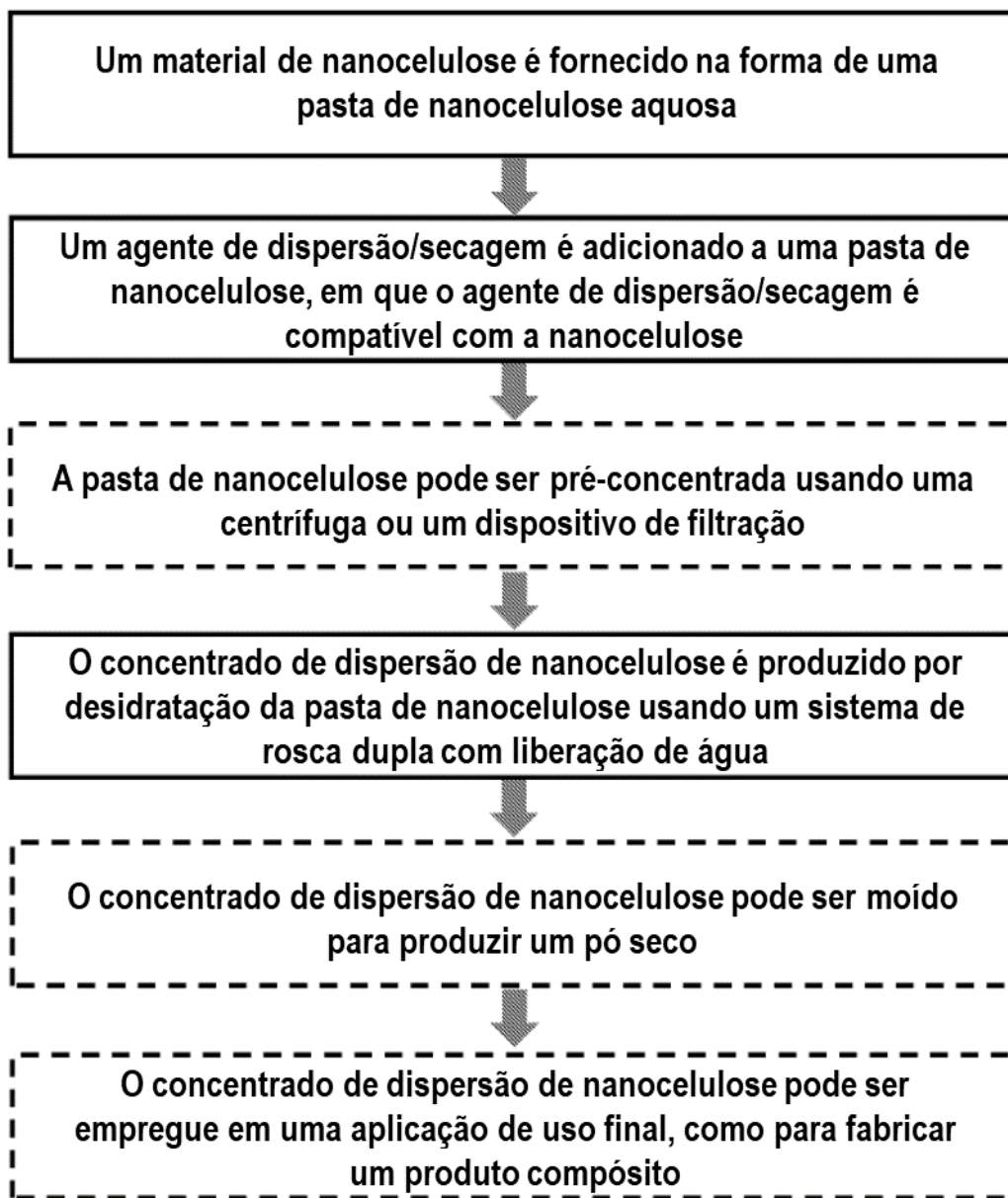


FIG. 2

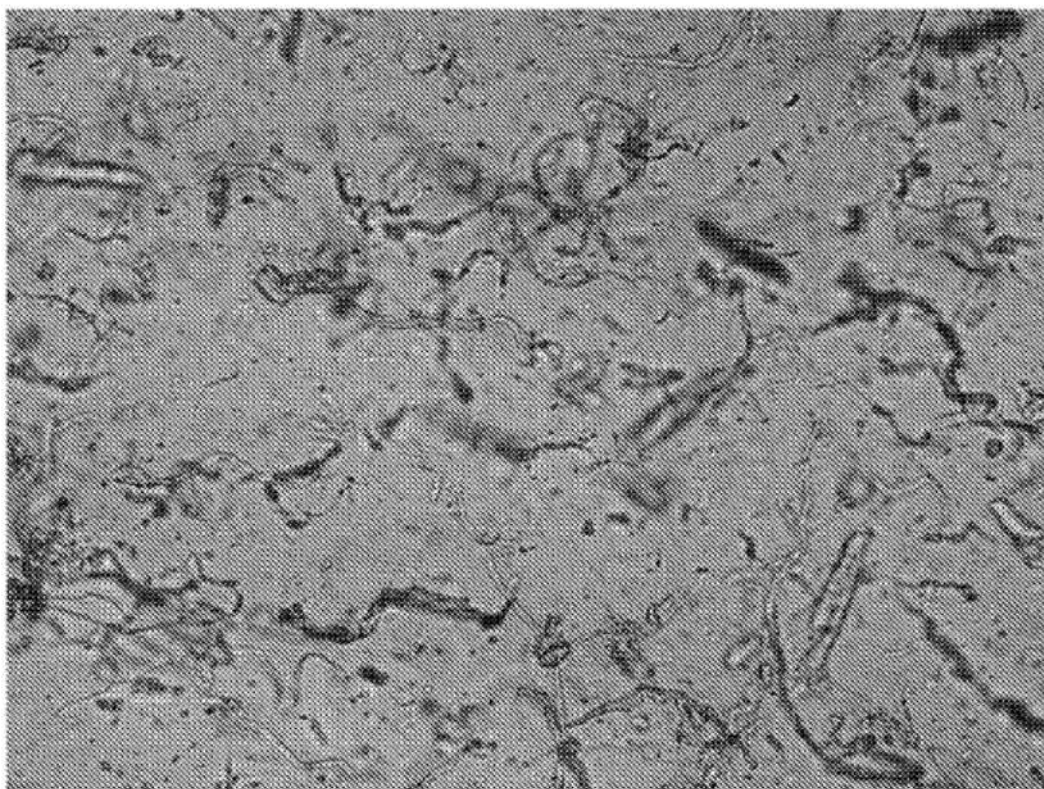


FIG. 3

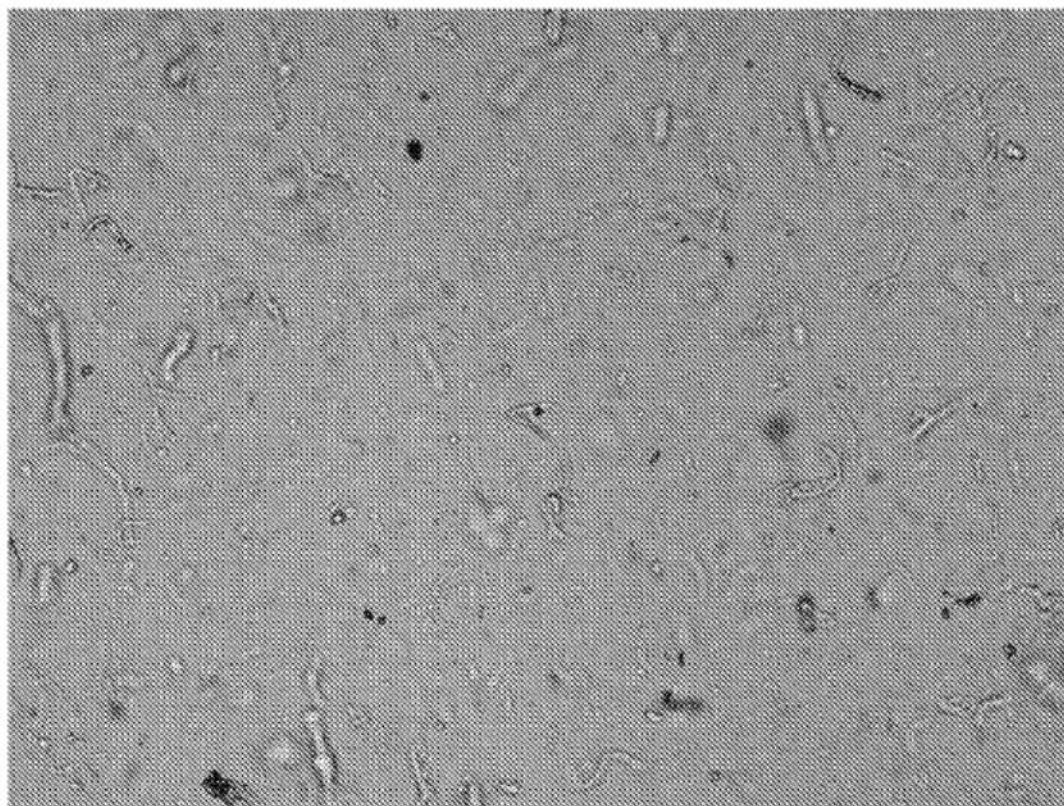


FIG. 4



FIG. 5

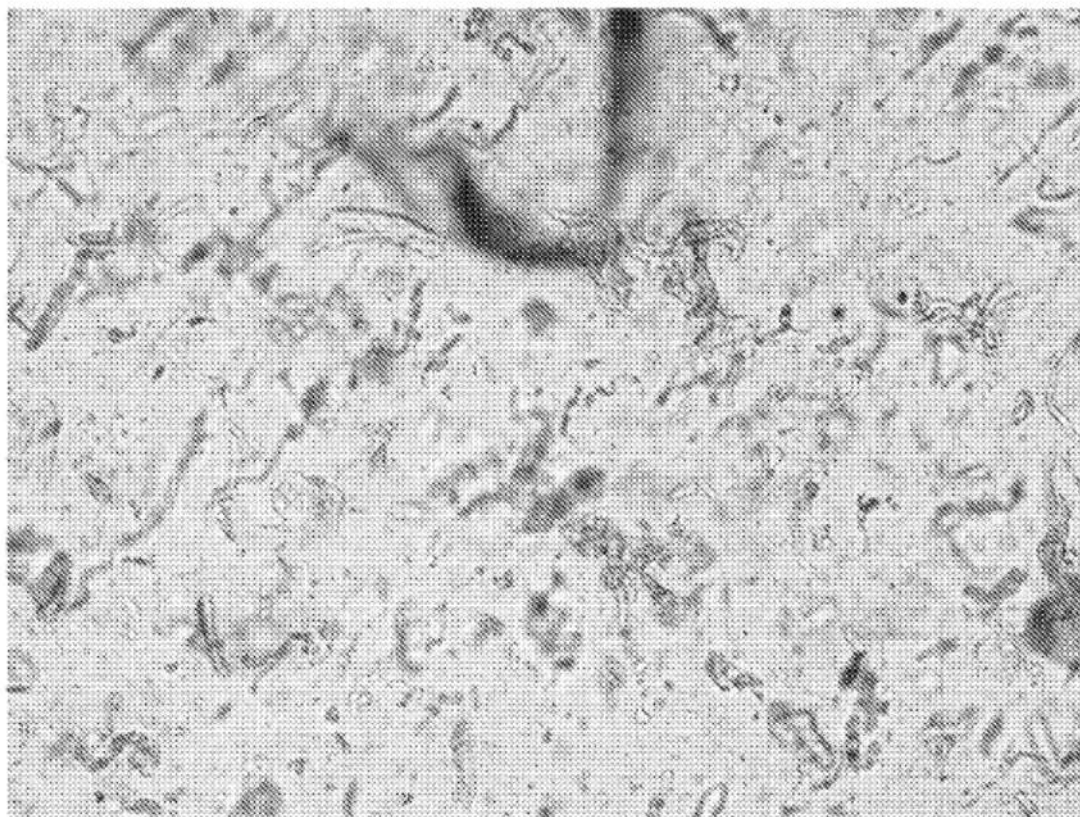


FIG. 6

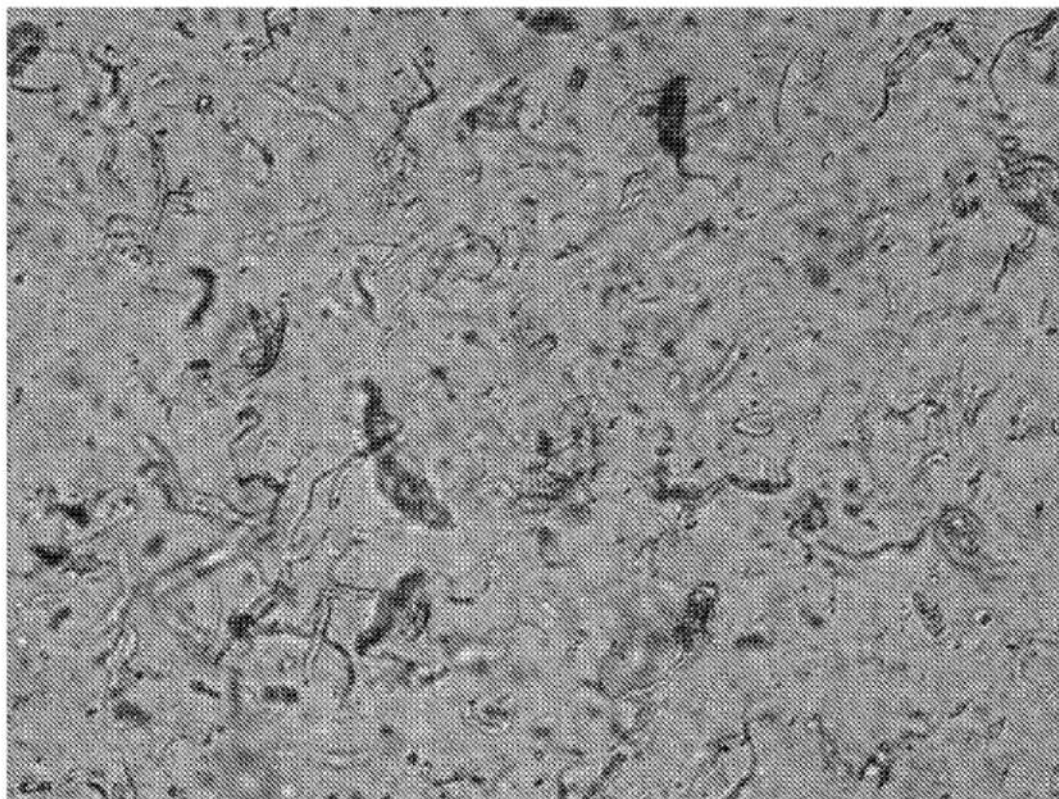


FIG. 7

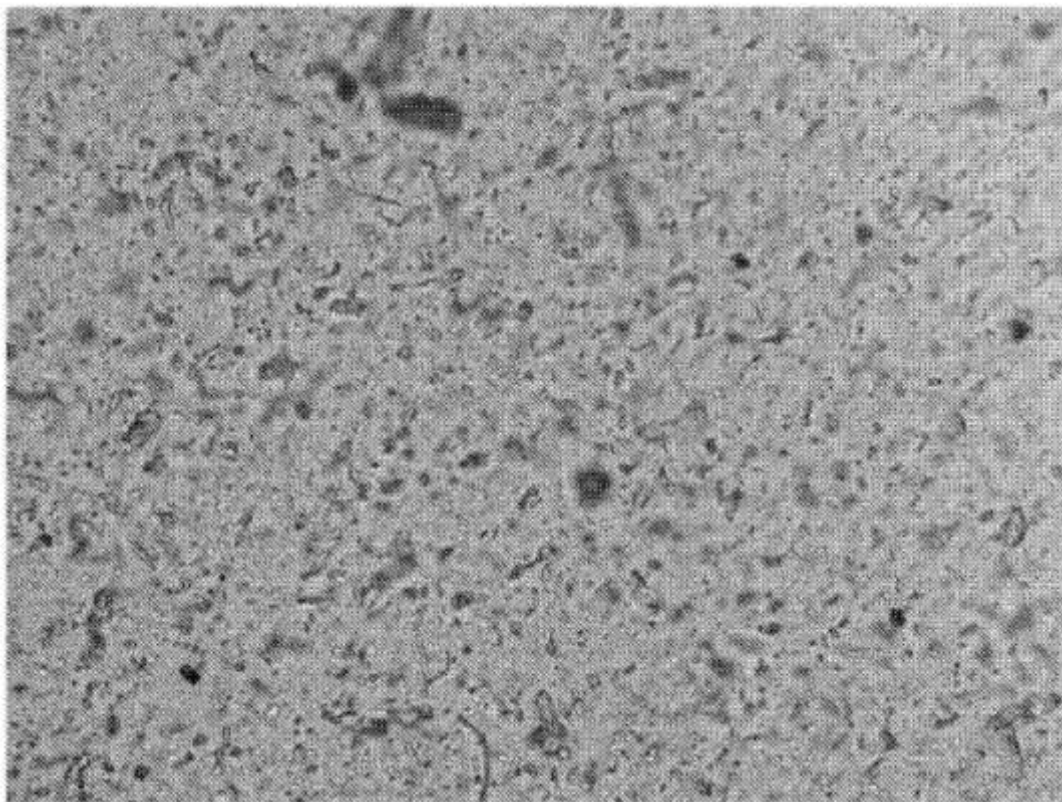


FIG. 8

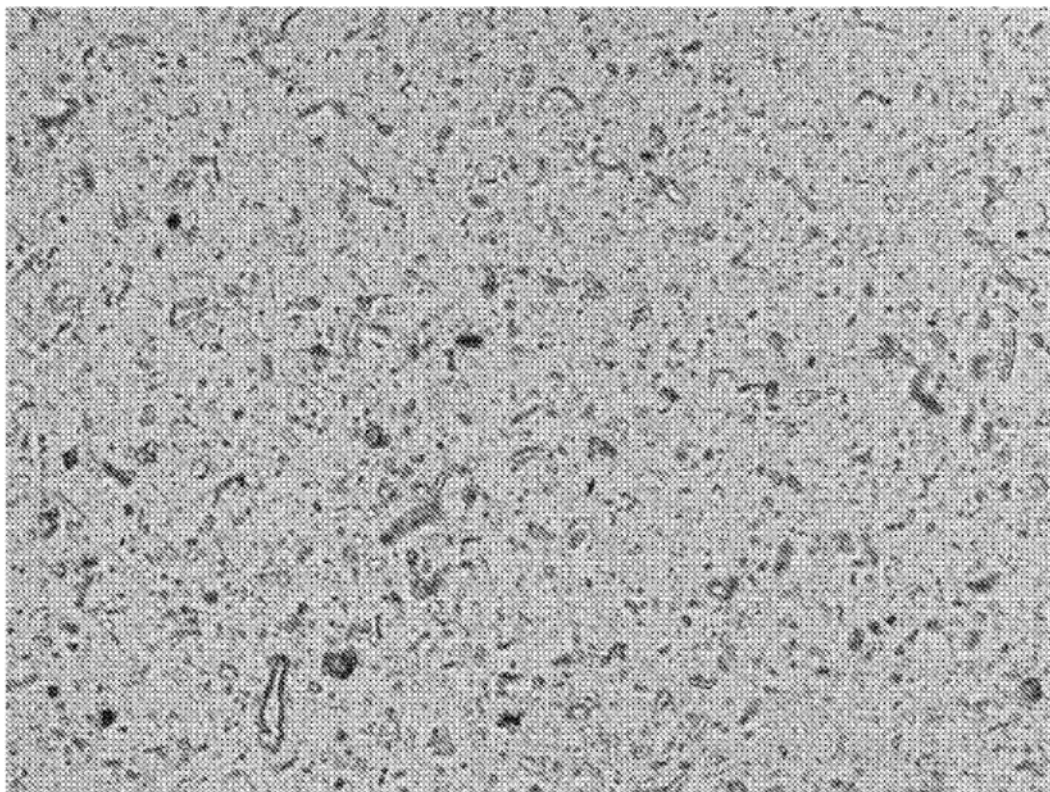


FIG. 9

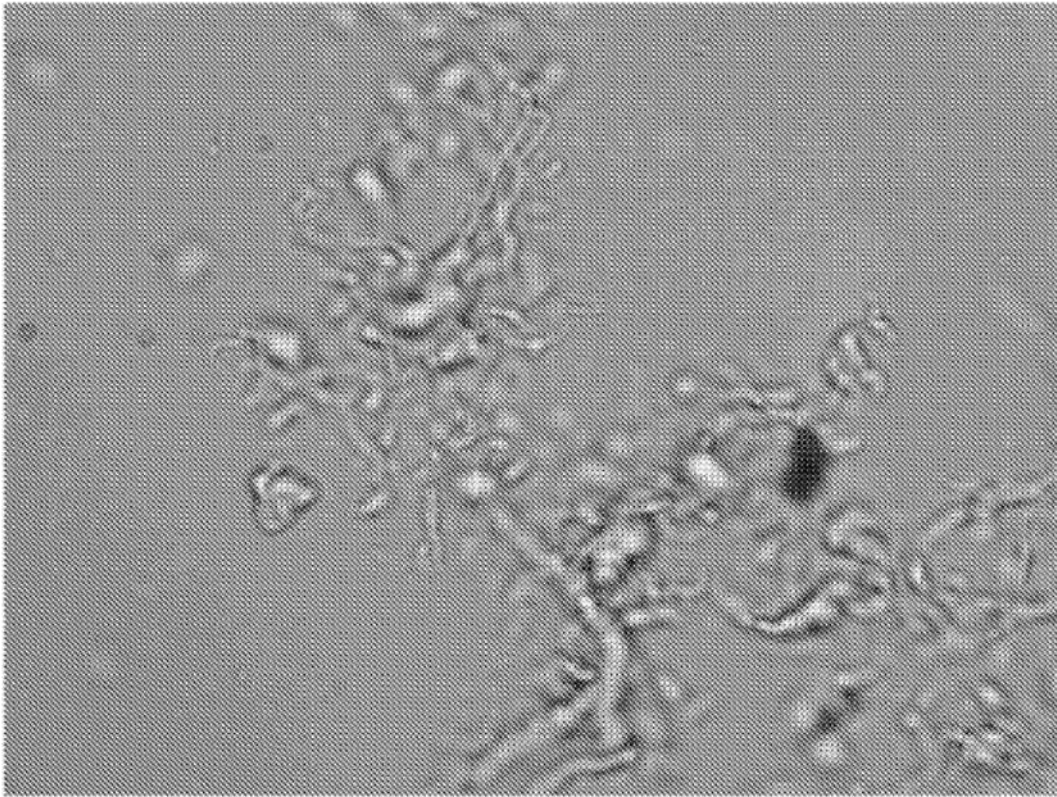


FIG. 10

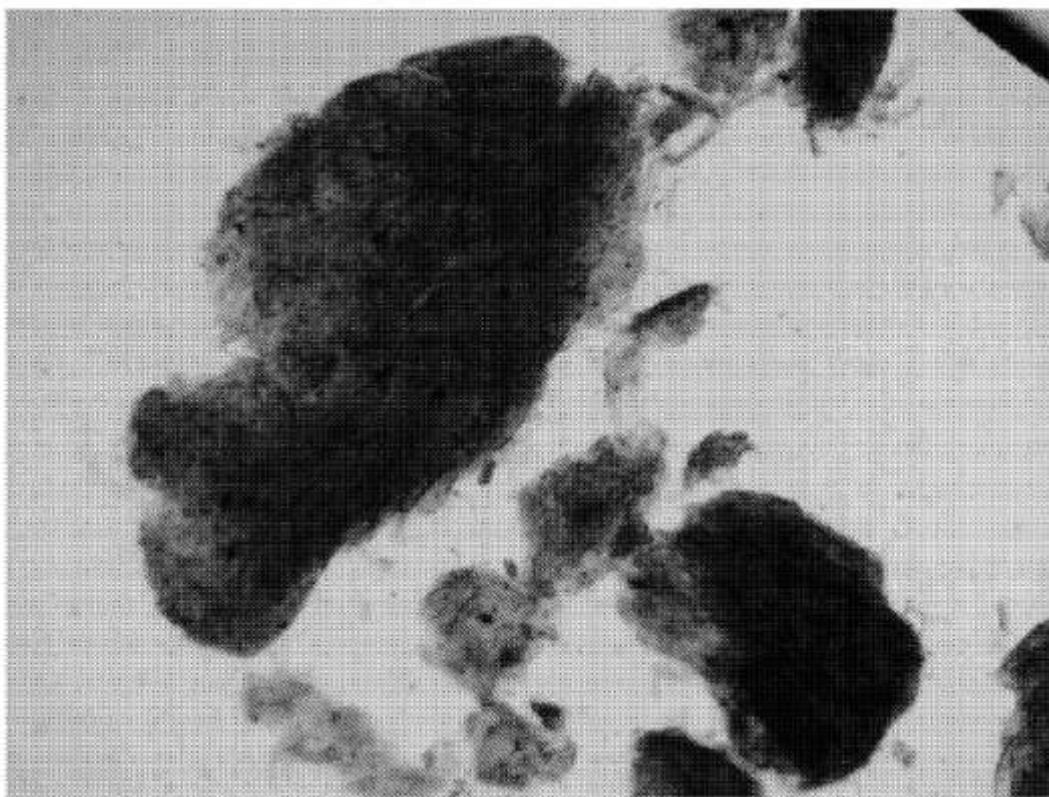


FIG. 11

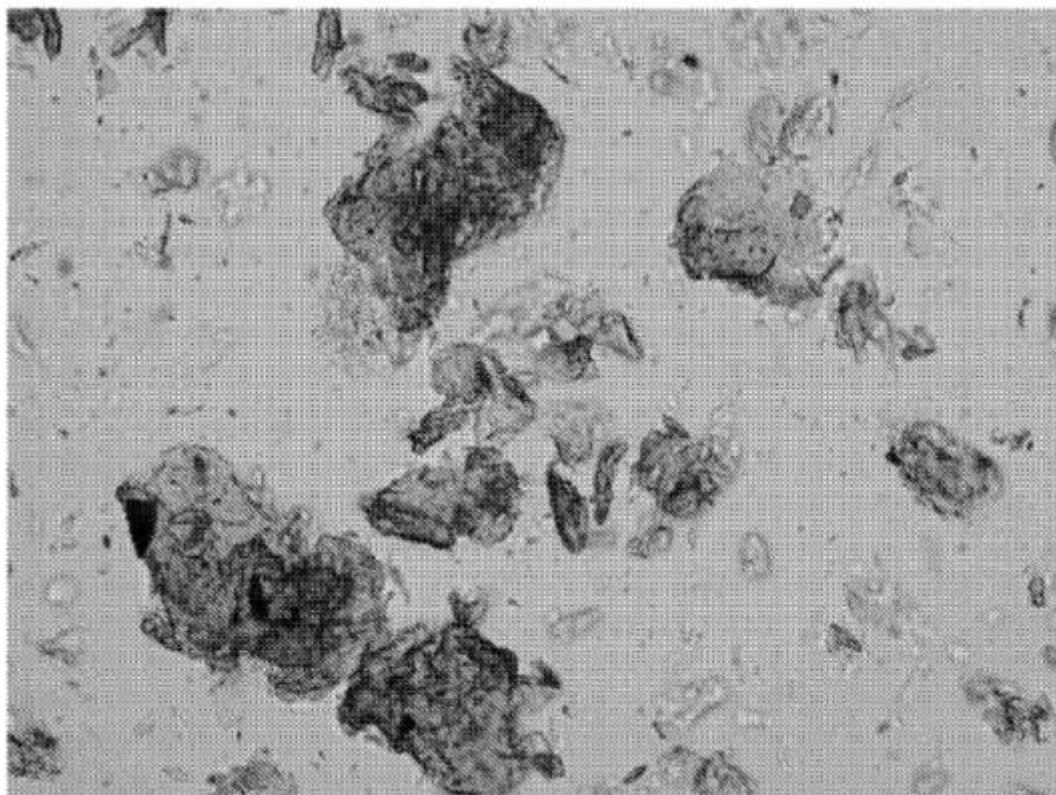


FIG. 12

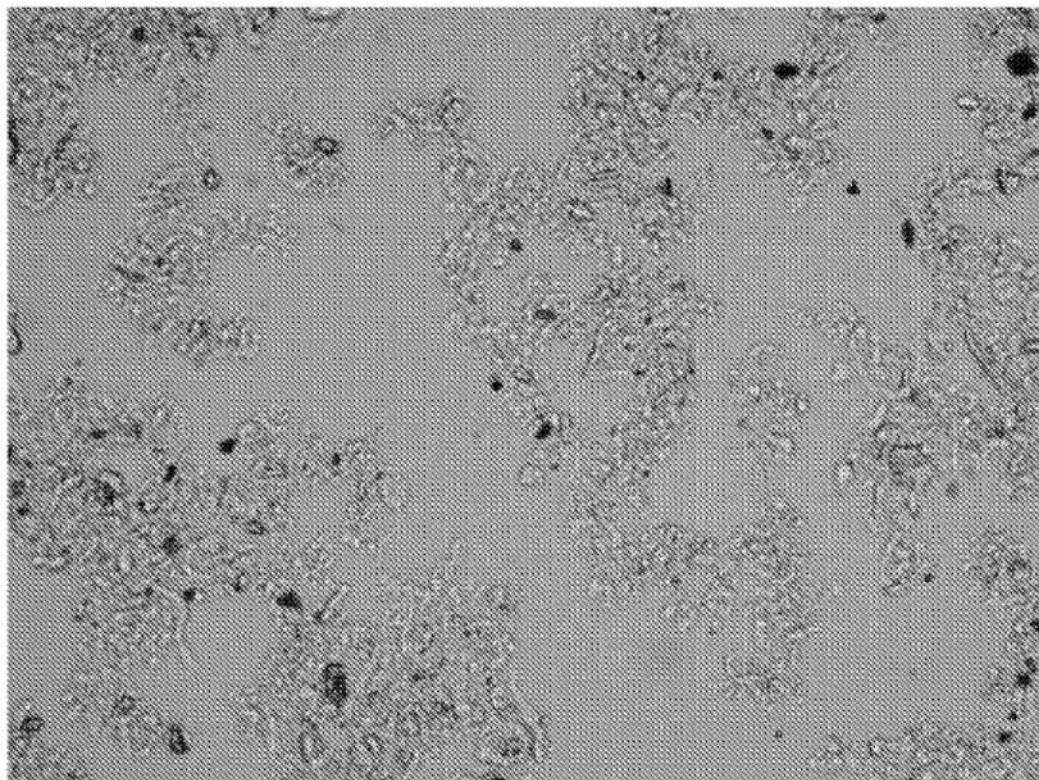


FIG. 13

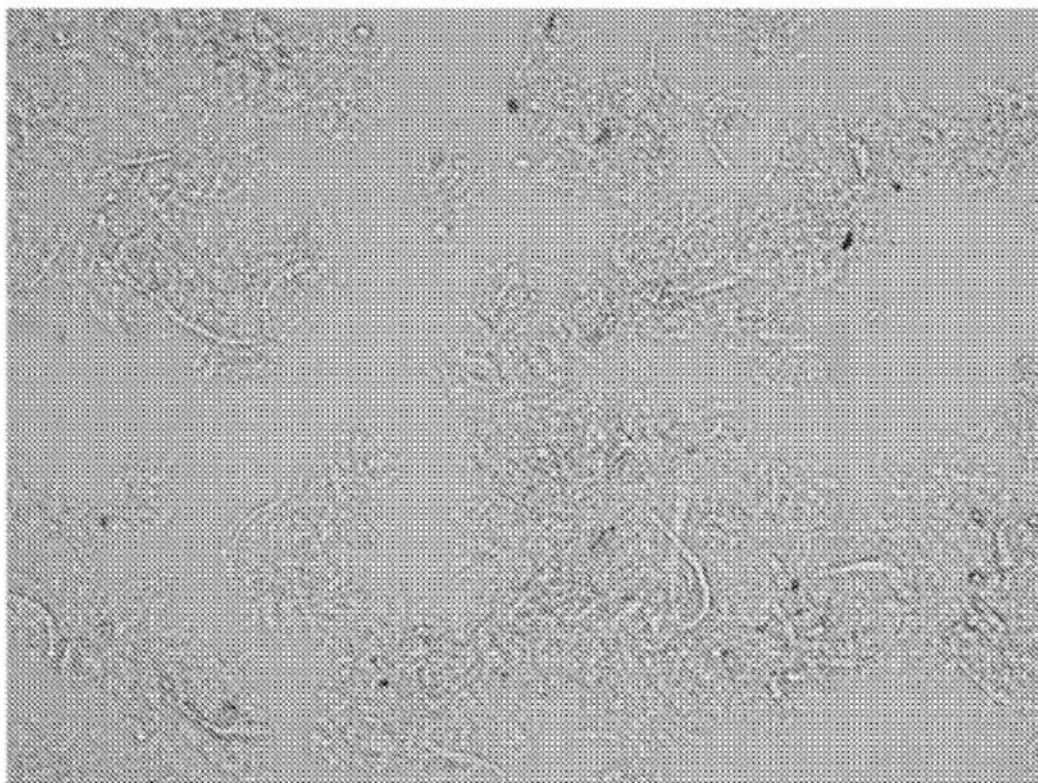


FIG. 14

RESUMOSISTEMA DE DESIDRATAÇÃO DE PASTA DE NANOCELULOSE, E
MÉTODO PARA DESIDRATAR UMA PASTA DE NANOCELULOSE

A presente invenção permite a produção de nanocelulose na forma seca, permitindo a incorporação em uma ampla variedade de aplicações finais. Algumas variações fornecem um sistema de desidratação de pasta de nanocelulose compreendendo: um subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose; uma unidade de pré-concentração (por exemplo, uma centrífuga) para remover pelo menos uma porção da água da pasta de nanocelulose; uma entrada para um agente de dispersão/secagem; uma extrusora de dupla rosca em comunicação de fluxo com o subsistema de alimentação de pasta de nanocelulose, em que a extrusora de dupla rosca mistura intimamente a pasta de nanocelulose e o agente de dispersão/secagem, em que a extrusora de dupla rosca cisalha a pasta de nanocelulose e em que a extrusora de dupla rosca é configurada com uma ou mais aberturas de extrusora para remover a água da pasta de nanocelulose; e uma saída da extrusora para recuperar um concentrado de dispersão de nanocelulose. Um dispositivo de moagem pode ser empregue para gerar um pó fino do concentrado de dispersão de nanocelulose. Métodos de fabricação e uso da nanocelulose desidratada ou seca também são descritos.