



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

(11) BR 112014018836-0 B1



(22) Data do Depósito: 29/01/2013

(45) Data de Concessão: 23/03/2021

(54) Título: MÉTODO PARA O PROCESSAMENTO DE CELULOSE FIBRILAR, E, PRODUTO DE CELULOSE FIBRILAR

(51) Int.Cl.: D21H 11/20; C08L 1/02; F26B 19/00.

(30) Prioridade Unionista: 13/02/2012 FI 20125158.

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

(72) Inventor(es): ANTTI LAUKKANEN; MARKUS NUOPPONEN.

(86) Pedido PCT: PCT FI2013050095 de 29/01/2013

(87) Publicação PCT: WO 2013/121086 de 22/08/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 30/07/2014

(57) Resumo: MÉTODO E APARELHO PARA O PROCESSAMENTO DE CELULOSE FIBRILAR, E, PRODUTO DE CELULOSE FIBRILAR. Método para o processamento de celulose fibrilar que está na forma de gel aquoso de celulose fibrilar compreende - reduzir o pH do gel aquoso de celulose fibrilar para fornecer gel aquoso de celulose fibrilar de capacidade de retenção de água reduzida, e - desidratar o gel aquoso de celulose fibrilar de capacidade de retenção de água reduzida para fornecer celulose fibrilar desidratada. A desidratação é realizada por filtração sob pressão.

MÉTODO PARA O PROCESSAMENTO DE CELULOSE FIBRILAR, E, PRODUTO DE CELULOSE FIBRILAR

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção se refere a um método para o processamento de celulose fibrilar. A invenção também se refere a um aparelho para o processamento de celulose fibrilar e um produto de celulose fibrilar.

Antecedentes da Invenção

[0002] Celulose fibrilar se refere à microfibrilas de celulose isoladas ou feixes de microfibrilas derivados de matéria-prima da celulose. Celulose fibrilar, a qual também é conhecida como celulose nanofibrilar (NFC) e por outros nomes relacionados, se baseia em um polímero natural que é abundante na natureza. Celulose fibrilar tem muitas utilizações potenciais, por exemplo, baseadas na sua capacidade de formação de gel viscoso em água (hidrogel).

[0003] Técnicas de produção de celulose fibrilar são baseadas na moagem (ou homogeneização) da dispersão aquosa de fibras de polpa. A concentração de celulose fibrilar em dispersões é tipicamente muito baixa, geralmente cerca de 1 a 5 %. Após o processo de moagem, o material de celulose fibrilar obtido é um hidrogel viscoelástico diluído. O material em si é utilizável como tal em muitas aplicações, mas os custos logísticos são muito altos para transportar o material do local de produção. Em algumas aplicações, o elevado teor de água não é aceitável, isto é, as formulações não toleram grandes quantidades de água.

[0004] Assim, existe uma necessidade evidente para aumentar a concentração do produto final de modo que os custos de transporte seriam reduzidos e NFC poderia ser utilizada no destino final, em uma concentração adequada desejada pelo usuário final, por simples redispersão em água da celulose fibrilar.

[0005] Retenção de água forte é típica para celulose fibrilar, uma vez

que a água está ligada às fibrilas através de numerosas ligações de hidrogênio. Técnicas de separação convencionais para reduzir o teor de água, tais como filtração ou evaporação não são viáveis com hidrogéis de celulose fibrilar.

[0006] O problema fundamental na remoção mecânica de água é a capacidade de hidrogel de celulose fibrilar de formar uma membrana em nanoscalas muito densa e impermeável em torno de si mesmo, por exemplo, durante a filtração. O envoltório formado impede a difusão de água a partir da estrutura de gel, o que conduz a taxas de concentração muito lentas. O mesmo se aplica para a evaporação a vácuo, onde a formação de película bloqueia a evaporação de água.

[0007] Outro problema na secagem de celulose fibrilar é a não-redispersibilidade do material seco. Durante a desidratação, as ligações de fibrila-água são substituídas com interações de fibrila-fibrila e as fibrilas são permanentemente agregadas. Isto pode ser evitado com o uso de certos aditivos durante a fase de secagem, tal como CMC, ou por modificação química da superfície da microfibrila, por exemplo, oxidação ou a carboximetilação. Com esses métodos, a celulose fibrilar pode ser reativada após a secagem completa.

[0008] Na literatura, foi descrita o uso de solventes orgânicos na separação de celulose fibrilar a partir de água. Os processos propostos têm sido baseados na precipitação da dispersão de celulose fibrilar diluída em um não solvente, tal como isopropanol. A precipitação é tipicamente realizada a partir de soluções diluídas com mistura a alta velocidade.

[0009] Os métodos para a desidratação de celulose fibrilar são conhecidos, por exemplo, a partir da publicação de patente internacional WO-0166600 e da patente Europeia EP-0859011.

Sumário da invenção

[00010] É um objetivo de a invenção proporcionar um novo método para o processamento de celulose fibrilar.

[00011] O método compreende:

- reduzir o pH do gel aquoso de celulose fibrilar para fornecer gel aquoso de celulose fibrilar de capacidade de retenção de água reduzida, e
- desidratar o gel aquoso de celulose fibrilar de capacidade de retenção de água reduzida para fornecer celulose fibrilar desidratada ou concentrada.

[00012] A redução do pH de um meio aquoso contendo celulose fibrilar altera as interações de fibrila-água de modo que a capacidade de retenção de água do gel aquoso de celulose fibrilar é reduzida, permitindo assim que a água seja removida da mesma mecanicamente e/ou por evaporação. Se a celulose fibrilar contém grupos anionicamente carregados que atuam como bases (porções ácidas na forma dissociada), a redução do pH vai converter estes grupos para a forma não dissociada e a repulsão eletrostática entre as fibrilas não é mais eficaz e a interação fibrila-água é mudada. Isto tornará o gel ainda mais forte.

[00013] Quando a celulose fibrilar que foi acidificada na forma acima é concentrada mecanicamente à substância seca de não mais do que 40 %, de preferência não mais do que 30 %, por exemplo, de 10 a 30 % em peso e, mais especificamente, de 10 a 25 %, é ainda inesperadamente bem redispersável em água, não obstante o fato de que o tratamento com ácido em que o pH é reduzido torna o gel mais forte. Concentração mecânica significa pressionar a água para fora da celulose fibrilar, e isto pode, na prática, ser realizado por filtração sob pressão. Nenhum método de secagem adicional é necessário para remover ainda mais água se o objetivo é obter esse tipo de produto redispersável parcialmente seco.

[00014] O produto de celulose fibrilar que consiste em celulose acidificada pode, assim, ser deixado em um teor de substância seca, onde ainda contém água residual por secagem por meios mecânicos, para se obter uma boa redispersabilidade do produto. A secagem pode ser continuada a 100

% ou quase 100 % (por exemplo, pelo menos 90 % ou 95 % de DS (substância seca) por meio de outros métodos de secagem, onde a água residual foi removida por evaporação.

[00015] Celulose fibrilar contendo grupos anionicamente carregados pode ser, por exemplo, celulose quimicamente modificada que contém grupos carboxila, como resultado da modificação. A celulose obtida por meio de oxidação catalítica mediada por N-oxila (por exemplo, através de N-óxido de 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina) ou celulose carboximetilada são exemplos de celulose fibrilar anionicamente carregada, onde a carga aniónica é devido a uma porção de ácido carboxílico dissociado. Outros tipos de celulose fibrilar tendo grupos funcionais dissociáveis que podem ser convertidos para a forma ácida para reforçar o gel de celulose fibrilar também podem ser usados. O pH do gel é levado abaixo do valor de pKa das fibrilas anionicamente carregadas. No caso de fibrilas que contêm grupos carboxila, tipicamente a um pH abaixo de 3-4, o ácido carboxílico não é dissociado e a repulsão eletrostática entre as fibrilas não é eficaz.

[00016] O método compreende colocar o gel aquoso de celulose fibrilar e meio ácido, de preferência um meio ácido aquoso, para contactar um com o outro, e mantendo o contato durante um tempo suficiente para efetuar as alterações na estrutura do gel necessárias para a capacidade de retenção de água reduzida. De acordo com uma forma de realização, o gel de celulose fibrilar e o ácido são simplesmente misturados a um gel homogêneo, que tem a capacidade de retenção de água reduzida. Esta etapa poderia ser já integrada na fabricação de celulose fibrilar, realizando a etapa de mistura com o mesmo dispositivo que é utilizado no último estágio de fibrilação. De acordo com uma outra forma de realização, o gel de celulose fibrilar é cuidadosamente introduzido no meio ácido, de modo que ele permanece como entidades físicas. Isto pode ser feito por extrusão ou pulverização do gel para o meio ácido, por exemplo, para fazer objetos tipo “verme” ou “esfera” do gel, ou

fornecer o gel em grandes “blocos” para o meio e quebrar os mesmos em partículas menores no meio. Estes blocos podem ser mecanicamente desintegrados em entidades menores no volume de meio ácido, por exemplo, por agitação. A forma das entidades depende da forma de fornecimento de celulose fibrilar em meio ácido.

[00017] Na segunda etapa do processo, de acordo com a primeira forma de realização, a água é removida a partir do volume homogêneo ácido de gel por meios mecânicos, tais como a filtração sob pressão. De acordo com a segunda forma de realização, as entidades estão fisicamente separadas do meio ácido, e a água residual é removida a partir deles por desidratação. A desidratação das entidades pode ocorrer mecanicamente, por pressão, por exemplo, utilizando filtração sob pressão.

[00018] De acordo com ambas as formas de realização, a desidratação pode ser continuada por evaporação, dependendo do grau desejado de desidratação (teor de matéria seca final) do produto. A evaporação pode ser realizada em vácuo e/ou a temperatura elevada.

[00019] Na segunda forma de realização, o hidrogel de celulose fibrilar é introduzido no meio ácido com cuidado de modo que continua a ser coerente e não se torna disperso, isto é, um limite de fase de gel contra o volume de meio ácido existe todo o tempo após o contato do hidrogel com o meio, embora o limite de fase possa mudar devido à desintegração de entidades maiores, tais como gel ou blocos, em menores no meio ácido.

[00020] Quando o hidrogel de celulose fibrilar está em contato com o meio ácido, sob a forma de entidades físicas, elas mantêm as suas dimensões originais e as formas onde o gel foi inicialmente fornecido para o meio ácido, ou as dimensões e formas de alterar as dimensões e formas finais das entidades, devido à desintegração das entidades de gel originais.

[00021] O meio ácido que é utilizado para a desidratação do hidrogel é qualquer meio aquoso que tem pH suficientemente baixo. Em princípio,

qualquer ácido orgânico ou inorgânico, capaz de reduzir o pH da água pode ser usado. O meio ácido pode ser em forma de banho de ácido em um tanque ou vaso em que o gel aquoso de celulose fibrilar é introduzido em qualquer das formas acima, ou para fazer uma mistura homogênea, ou mantendo o gel de celulose fibrilar original como entidades separadas. O meio ácido também pode ser adicionado ao gel aquoso de celulose fibrilar, que é previamente colocado em um tanque ou vaso, ou como um fluxo lateral para uma emissão de produto de celulose fibrilar a partir do último estágio de fibrilação.

[00022] A celulose fibrilar que esteve em contato com o meio ácido, pode ser neutralizada com uma base em um estágio de secagem posterior, por exemplo, após a desidratação por pressão, tal como depois da etapa de filtração sob pressão. Isto pode ser seguido por lavagem para remover o sal. Se o ácido orgânico de volatilidade suficiente, tal como ácido acético ou ácido fórmico, é utilizado no meio ácido, o ácido residual pode ser removido por evaporação.

[00023] A desidratação que ocorre durante o processo leva a uma execução das ligações de hidrogênio entre as fibrilas de celulose fibrilar e a uma estabilização mecânica das entidades físicas formadas.

[00024] Quando a água é utilizada para líquido carreador do meio ácido, o processo pode ser efetuado sem solventes orgânicos.

[00025] Durante a introdução do hidrogel de celulose fibrilar para o meio ácido, a mistura ou agitação pode ser de grande intensidade, e o resultado é um gel homogêneo. De acordo com outra forma de realização, em que os limites da fase original de gel e o meio ácido são para serem conservados, a mistura ou a agitação se for utilizada, deve ter cuidado a fim de evitar a dispersão do hidrogel de celulose fibrilar em meio ácido de modo que o hidrogel é mantido como entidades físicas discretas.

[00026] Uma possibilidade de acordo com a segunda forma de realização é o de fornecer o hidrogel através de uma porta que compreende

vários orifícios ou bocais, e a forma das entidades no volume do solvente é assim determinada pela forma dos orifícios ou bocais e pela taxa de fornecimento do hidrogel no solvente. A porta é, de preferência, imersa no meio ácido, de modo que o hidrogel é imediatamente em contato com o meio ácido, após a emissão dos orifícios ou bocais. A taxa de fornecimento pode ser uniforme e contínua, caso em que as entidades físicas contínuas são formadas em meio ácido, ou intermitente, que cria entidades descontínuas, por exemplo, grânulos.

[00027] De acordo com a segunda forma de realização, uma outra possibilidade é a de desintegrar o hidrogel enquanto no meio ácido. Neste caso, o hidrogel é fornecido em blocos maiores para o volume de solvente, após o que se desintegra para as entidades físicas tão mecanicamente que os limites de fase permanecem entre o meio ácido, e a celulose fibrilar. Isto pode ser feito, por exemplo, pelas lâminas do agitador. O hidrogel de NFC pode, por exemplo, ser desintegrado em um menor volume de meio ácido, após o que este volume em conjunto com as entidades físicas formadas é combinado com um volume maior, final do meio ácido.

[00028] De acordo com a segunda forma de realização, depois de completar a desidratação, as entidades físicas obtidas são trituradas até um tamanho menor, por exemplo, matéria em partículas ou em pó, que é uma forma facilmente transportável de celulose fibrilar seca, que tenha conservado as suas propriedades reológicas. Esta forma triturada da celulose fibrilar pode ser usada como um produto seco redispersável, que o usuário final pode fazer com um gel de concentração desejada por simples adição de água, de preferência, no local do uso do gel.

[00029] De acordo com a primeira forma de realização, o gel ácido homogêneo pode ser desidratado mecanicamente para conteúdo de DS (substância seca) de 10 a 30 %, após o que pode ser eventualmente, neutralizado. Este produto, na forma ácida ou neutralizada, pode ser utilizado

como produto redispersável. A torta de filtração obtida após a pressão do gel ácido pode ser triturada para um tamanho apropriado para fazer um produto facilmente transportável e redispersável.

[00030] De acordo com a segunda forma de realização, o gel ácido que é formado como entidades físicas distintas, pode ser desidratado mecanicamente para DS de 10 a 30 % após o que pode ser, eventualmente, neutralizado. Este produto sob forma ácida ou neutralizada, eventualmente após trituração, pode ser utilizado como produto redispersável.

Breve descrição dos desenhos

[00031] As Figs. 1 e 2 mostram os princípios das duas formas de realização alternativas, onde gel de celulose fibrilar é colocado em contato com um meio ácido, (Fig. 1: a segunda forma de realização e a Fig. 2 a primeira forma de realização); e

[00032] As Figs. 3 a 5 mostram os resultados das experiências realizadas com os produtos obtidos.

[00033] A Fig. 3 mostra o aumento do teor de sólidos da torta de filtração em função do tempo durante a filtração sob pressão (de cima) e o aumento da pressão durante a filtração sob pressão, em função do tempo (em baixo),

[00034] A Fig. 4 mostra a viscosidade de 0,5 % de dispersões de celulose fibrilar, após o ciclo de concentração em função da tensão de cisalhamento aplicada, em comparação com uma amostra não concentrada de 0,5 %, a partir da esquerda para a direita (na porção vertical do gráfico de 10 Pa.s): A2, concentrada até 11,1 %, pH 3,4; A2, 11,1 %, pH 7,0; A1, 14,3 %, pH 3,5; material de partida não concentrado, pH 7,1; A1, 14,3 %, pH 7,6.,

[00035] A Fig. 5 mostra a viscosidade de 0,5 % de dispersões de celulose fibrilar, após o ciclo de concentração, em função da tensão de cisalhamento aplicada, em comparação com uma amostra não concentrada de 0,5 %, com o lado esquerdo: amostra B1, e no lado direito: amostra B2.

Descrição detalhada da invenção

[00036] Neste contexto, o termo “celulose fibrilar”, às vezes também chamado de “celulose nanofibrilada” ou celulose nanofibrilar (NFC para abreviar), ou simplesmente “nanocelulose” é usado, ficando entendido que também “celulose microfibrilar” ou “celulose microfibrilada” (MFC) são termos comumente utilizados para a substância a ser descrita em mais detalhe abaixo.

[00037] A celulose fibrilar consiste de fibrilas de celulose, cujo diâmetro está na faixa sub micrônica. Ela forma uma rede de hidrogel de auto-montagem, mesmo em baixas concentrações. Estes géis de celulose fibrilar são altamente diluentes de cisalhamento e tixotrópicos em natureza.

[00038] A celulose fibrilar é preparada normalmente a partir de matéria-prima de celulose de origem vegetal. A matéria-prima pode ser baseada em qualquer material de planta que contém celulose. A matéria-prima pode também ser derivada a partir de certos processos de fermentação bacteriana. O material vegetal pode ser madeira. A madeira pode ser de árvore de madeira macia, como pinho, abeto, larício, abeto-de-douglas ou cicuta, ou a partir de árvore de madeira dura como a bétula, choupo, álamo, amieiro, eucalipto ou acácia, ou a partir de uma mistura de resinosas e folhosas. Os materiais de não madeira pode ser a partir de resíduos agrícolas, gramíneas ou outras substâncias de plantas, tais como palha, folhas, cascas, sementes, vagens, flores, legumes ou frutos de algodão, milho, trigo, aveia, centeio, cevada, arroz, linho, cânhamo, cânhamo de Manila, sisal, juta, rami, kenaf, bagaço de cana, bambu ou juncos. A matéria-prima de celulose pode ser também derivada de microrganismos produtores de celulose. Os microrganismos podem ser do gênero *Acetobacter*, *Agrobacterium*, *Rhizobium*, *Pseudomonas* ou *Alcaligenes*, de preferência do gênero *Acetobacter* e mais de preferência da espécie *Acetobacter xyliem* um ou *Acetobacter pasteurianus*.

[00039] O termo “celulose fibrilar” se refere a uma coleção de microcelulose fibrilar isolada ou feixes de microfibrilas derivados de matéria-prima da celulose. Microfibrilas têm tipicamente alta razão de aspecto: o comprimento pode ser superior a um micrômetro de diâmetro, enquanto o número médio é tipicamente abaixo de 200 nm. O diâmetro dos feixes de microfibrilas também pode ser maior, mas em geral, menor do que 1 μm . As menores microfibrilas são semelhantes às chamadas fibrilas primárias, que são tipicamente de 2 a 12 nm de diâmetro. As dimensões das fibras ou feixes de fibrilas são dependentes da matéria-prima e do método de desintegração. A celulose fibrilar, também pode conter algumas hemi-celuloses; a quantidade depende da origem da planta. A desintegração mecânica de celulose fibrilar a partir de matéria-prima de celulose, polpa de celulose, ou polpa refinada é realizada com um equipamento adequado, tal como um refinador, moinho, homogeneizador, dispositivo de formação de coloide, moinho de atrito, sonicador de ultrassom, fluidificante tais como homogeneizador de tipo fluidificante, microfluidificante ou macrofluidificante. Neste caso, a celulose fibrilar é obtida através de desintegração do material de celulose de planta e pode ser chamado de “celulose fibrilada”.

[00040] “Celulose fibrilar” pode também ser isolada diretamente a partir de certos processos de fermentação. O micro-organismo produtor de celulose da presente invenção pode ser do gênero *Acetobacter*, *Agrobacterium*, *Rhizobium*, *Pseudomonas* ou *Alcaligenes*, de preferência do gênero *Acetobacter* e mais de preferência da espécie *Acetobacter xyliem* um ou *Acetobacter pasteurianus*.

[00041] “Celulose fibrilar” também pode ser qualquer derivado quimicamente ou fisicamente modificado de nanocelulose fibrilar ou feixes de nanofibrila. A modificação química pode ser baseada, por exemplo, na reação de carboximetilação, oxidação, esterificação, ou eterificação de moléculas de celulose. Modificação também pode ser realizada por adsorção física de

tensoativos aniônicos, catiônicos, ou substâncias não iônicas ou qualquer combinação dos mesmos na superfície da celulose. A modificação descrita pode ser realizada antes, depois ou durante a produção de celulose microfibrilar, ou qualquer combinação desses processos.

[00042] A celulose fibrilar pode ser feita de celulose, que é quimicamente pré-modificada para torná-la mais lábil. O material de partida deste tipo de celulose fibrilar é polpa de celulose lábil ou matéria-prima de celulose, o que resulta de certas modificações da matéria-prima de celulose ou polpa de celulose. Por exemplo, oxidação mediada por N-oxila (por exemplo, N-óxido de 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina) leva ao material de celulose muito lábil, o qual é fácil de se desintegrar para celulose fibrilar. Por exemplo, pedidos de patente WO 09/084566 e JP 20070340371 divulgam tais modificações.

[00043] A celulose fibrilar é de preferência feita de material vegetal. Uma alternativa consiste em obter as nanofibrilas a partir de um material vegetal não parenquimatoso onde as fibrilas são obtidas a partir de paredes de células secundárias. Uma fonte abundante de fibras de celulose são as fibras de madeira. A celulose fibrilar é fabricada por homogeneização de matéria-prima fibrosa derivada de madeira, que pode ser polpa química. Quando NFC, onde a celulose é celulose modificada, é fabricada a partir de fibras de madeira, a celulose pode ser labilizada por oxidação antes da desintegração de fibrilas. A desintegração em alguns dos equipamentos anteriormente mencionados produz fibras, que têm o diâmetro de apenas alguns nanômetros, que é de 50 nm, no máximo, e dá uma dispersão límpida em água. As fibrilas podem ser reduzidas ao tamanho do que o diâmetro da maior parte das fibrilas é da ordem de apenas 2 a 20 nm apenas. As fibrilas originárias de paredes celulares secundárias são essencialmente cristalinas com um grau de cristalinidade de pelo menos 55 %.

[00044] Material de celulose particularmente preferido para ser usado

na presente invenção é derivado de celulose, em que as moléculas de celulose nas fibrilas contem alguns grupos funcionais adicionais, em comparação com a estrutura química da celulose nativa para fazer a celulose e carregadas anionicamente. Tais grupos podem ser a título de exemplo apenas, carboximetil celulose e/ou carboxila. Este tipo de amostras de celulose fibrilar é obtido, por exemplo, por fibrilação de polpa de celulose carboximetilado ou, oxidada (mediada por N-oxila), respectivamente. A modificação pode ser realizada também durante, ou após fibrilação, ou qualquer combinação destes. Quando um gel consistindo em qualquer um destes tipos de celulose fibrilar modificada é posto em contato com um ácido, o gel irá se manter mais facilmente coerente do que com um gel a base de celulose nativa. Todos os tipos de celulose fibrilar, onde a celulose contém grupos funcionais que fazem a celulose se comportar como um ácido fraco cuja dissociação é dependente do pH podem ser utilizados.

[00045] A Fig. 1 mostra o princípio básico de um processo que pode ser aplicada em escala industrial. Gel aquoso de celulose fibrilar é introduzido em um volume de meio ácido aquoso. Assim, o volume de meio ácido pode ser chamado um “banho de ácido” para o gel de celulose fibrilar. O pH do meio ácido é menor do que 4, de preferência menor do que 3.

[00046] Em escala industrial, o gel de celulose fibrilar é introduzido no banho de ácido por meio de uma porta apropriada que permite a formação de entidades físicas discretas cuja forma é determinada pela porta e pela taxa de introdução do gel. A porta pode compreender vários orifícios através dos quais o hidrogel é extrusado. O hidrogel pode ser introduzido, por exemplo, através de uma extrusora com uma placa portadora adequada que gera inúmeras entidades alongadas, fitas ou “vermes” de hidrogel, objetos que podem ser geralmente chamados de “cordões”, no banho de ácido. Alternativamente, bocais de pulverização podem ser utilizados se o objetivo for a obtenção de pequenas esferas ou grânulos, caso em que o hidrogel é

introduzido em curtos intervalos, “gota a gota”, em vez de como mecha contínua. Uma porta de introdução do hidrogel desta forma pode compreender vários bocais de pulverização, em paralelo a partir do qual o hidrogel emite como gotas. Os orifícios ou bocais são de preferência imersos no banho de ácido.

[00047] Outro método para a aplicação industrial é o de fornecer o gel aquoso de celulose fibrilar em blocos maiores para o banho de extração e desintegrar mecanicamente as entidades físicas dentro do banho. Neste caso, as entidades formadas são mais aleatórias em forma.

[00048] A concentração da celulose fibrilar no gel é de preferência de 0,5 a 5 %, mais de preferência de 1,5 a 3,5 %, com base no peso total do gel. A celulose fibrilar existe normalmente a estas concentrações, após a fabricação. No entanto, concentrações mais elevadas são possíveis, se o objetivo é de desidratar o gel de forma mais eficiente, ou aumentar a sua força para evitar a sua dispersão durante as fases iniciais do processo de extração no banho de extração.

[00049] Para as entidades físicas do hidrogel feitas de celulose fibrilar para permanecer em forma processável no solvente, as suas dimensões devem ser suficientemente grandes. Sem limitar o escopo da invenção, pode-se estimar que a menor dimensão da entidade (por exemplo, diâmetro no caso de uma entidade semelhante a filamento alongado) no banho de extração deve ser de pelo menos 100 μm , de preferência pelo menos 0,5 mm.

[00050] Após o contato com o meio ácido, as entidades físicas são desidratadas, separando-as do meio ácido e aplicando pressão para elas. Isto é possível em grande escala, por filtração sob pressão. A desidratação pode ser continuada por evaporação de água a partir das entidades físicas já desidratadas mecanicamente, de modo que um teor de matéria seca desejado pode ser alcançado. Antes da desidratação por evaporação, as entidades físicas podem ser feitas menores em tamanho por desintegração mecânica. A

desidratação por evaporação é de preferência realizada por secagem por gás forçado a uma temperatura elevada e/ou vácuo (pressão reduzida).

[00051] É também possível que a forma que as entidades físicas foram adquiridas no meio ácido é mantida, quando, por exemplo, objetos alongados filamentosos tipo fita ou tipo folha são para ser feitos, que são posteriormente utilizados como partes estruturais ou como elementos autossustentáveis. Neste caso, o gel aquoso de celulose fibrilar pode emitir no meio ácido por meio de uma porta, que dá a forma desejada para o produto, e as entidades só são cortadas em comprimentos mais curtos e/ou aparadas, (produto não redispersável). Para o uso como partes estruturais ou elementos autossustentáveis, é possível a introdução de substâncias adicionais no gel de celulose fibrilar antes de ser introduzido no meio ácido, Estas substâncias podem ser totalmente miscíveis com o gel em pH neutro, mas coaguláveis pelo efeito do pH de tal modo que eles coagulam a pH baixo quando a celulose fibrilar entra em contato com o ácido. O banho de ácido também pode conter outras substâncias que podem entrar no gel durante seu contato com o banho de ácido.

[00052] O filtrado ácido a partir da filtração sob pressão pode ser recirculado de volta e ácido de constituição pode ser adicionado para manter o pH no banho de ácido em nível baixo suficiente.

[00053] Depois de a secagem estar completa, as entidades físicas podem ser trituradas por um processo mecânico adequado para um tamanho final. A celulose fibrilar seca será transportada neste tamanho para o usuário final, para a redispersão. No entanto, as entidades físicas podem ser deixadas no seu estado original após a desidratação e transportadas neste estado para o usuário final. As entidades podem também ser deixadas em um estado “semi-seco”, como explicado acima, por exemplo, omitindo um ou mais estágios finais de desidratação, como pode ser feito através da remoção da água mecanicamente de modo que certo teor de substância seca é atingido, por

exemplo, não mais do que 40 % de DS, de preferência, não mais do que 30 %, por exemplo, no intervalo de 10 a 30 %. É também possível que a celulose fibrilar permaneça ácida (não neutralizada), se o uso final da celulose fibrilar redispersada permite a presença de resíduos de ácido dentro da celulose fibrilar, ou se pode ser ainda útil para o uso final.

[00054] A Fig. 2 mostra as mesmas etapas processuais como a Fig. 1, exceto que a celulose fibrilar acidificada não é mantida como entidades separadas, mas misturada de forma homogênea com o meio ácido, de acordo com a primeira forma de realização acima explicada. De acordo com este processo também, o produto pode ser deixado em um estado de semi-seco, omitindo um ou mais estágios finais de desidratação.

[00055] Em ambas as formas de realização, a remoção da água a partir de celulose fibrilar acidificada é feita utilizando filtração sob pressão. A filtração sob pressão prossegue até o ponto final, onde a celulose fibrilar forma uma torta com uma DS desejada final (matéria seca). A DS final da torta de filtro pode ser de 10 a 30 % (concentração de celulose fibrilar, sendo o restante de líquidos e outros possíveis ingredientes). A filtração pode ser realizada de modo que o filtrado é claro sem quaisquer partículas penetradas através do pano de filtro. A temperatura de filtração é de preferência maior do que 30°C. A pressão durante a filtração pode ser de 5 a 100 bar (1 bar = 100 kPa). Dispositivo de filtração sob pressão pode ser uma prensa de filtro de câmara de volume fixo ou prensa de filtro de membrana. Em uma prensa de filtro de câmara de volume fixo, a pressão é causada pelo aumento da pressão de bombeamento, conforme os sólidos se acumulam na câmara durante a filtração do líquido através do pano de filtro. Em uma prensa de filtro de membrana a pressão se acumula, inicialmente, como acima, e na fase final da filtração, a torta formada na câmara é comprimida ou apertada por uma membrana ou diafragma em um lado ou em ambos os lados para remover líquido adicional da torta. A câmara de filtração é limitada por um pano de

filtro de um dos lados ou de ambos os lados, os quais determinam os lados planos da torta a ser formada a partir dos sólidos (celulose fibrilar). A torta é formada durante a filtração, quer por efeito da pressão de bombeamento da celulose fibrilar ou por efeito combinado de pressão de bombeamento e subsequente compressão/espremedura por uma membrana/diafragma ou um par de membranas/diafragmas. A torta formada é uma peça plana em que os lados opostos planos são formados de acordo com os lados opostos da câmara e em que a remoção de líquido ocorre através de um ou por ambos os lados da torta devido ao pano de filtro em um ou em ambos os lados da câmara, respectivamente. A dimensão da torta perpendicularmente aos lados planos (espessura) é consideravelmente menor do que para qualquer dimensão ao longo das faces planas, que são superfícies amplas.

[00056] A remoção de líquido de dois lados é recomendada para a eficiência do processo de filtração sob pressão, porque mais área de filtração (área de pano de filtro) está disponível por unidade de volume da celulose fibrilar.

[00057] A celulose fibrilar, tanto seca quanto semi-seca, pode ser redispersa também para outro solvente que não a água. É também possível que a celulose fibrilar que foi deixada em ácido, após o transporte ou armazenagem a seco ou semi-seco, seja neutralizada após redispersão da mesma em água ou outro solvente.

Exemplos de produção com celulose fibrilar

Materiais de partida

[00058] A matéria-prima de celulose fibrilar era celulose funcionalizada em que a celulose tinha sido oxidada por oxidação mediada por N-oxila antes da desintegração das fibras de celulose fibrilar, ou funcionalizada por carboximetilação antes da desintegração das fibras.

Exemplo Geral

- (1) 10 ml de grau fluidificante de 0,9 % de celulose fibrilar

carboximetilada é colocado em um bequer (diâmetro de 4 cm). 5 ml de ácido acético (10 % de concentração) são vertidos no topo do gel.

- (2) Após 12 horas, o ácido acético é vertido para fora do bequer. O gel é reforçado devido à queda de pH e que é possível levantar a fatia de gel a partir do bequer.
- (3) O gel solidificado é enxaguado com água e colocado entre duas folhas de papel. A água é retirada pressionando o gel manualmente por meio de uma superfície plana durante 30 segundos. Imediatamente depois da prensagem, a água flui livremente a partir do gel e é sugada para as folhas de papel. Após a prensagem, o volume de gel é entre 1/10 e 1/20 do volume original, ou seja, a concentração é aumentada para 10 a 20 %.

Exemplos de produção com celulose fibrilar

Materiais de partida

[00059] A matéria-prima de celulose fibrilar era celulose funcionalizada em que a celulose tinha sido oxidada por oxidação mediada por N-oxila antes da desintegração das fibras de celulose fibrilar. Foram utilizados dois tipos de ácido, ou ácido acético glacial (99,9 %) ou ácido clorídrico (2,0 M).

Exemplo 1. Tratamentos com ácidos - Processo 1

[00060] Este exemplo descreve a parte de um tratamento com ácido do processo 1, descrito na figura 1 (segunda forma de realização).

Tratamento com ácido fraco:

- (4) 6 litros de água destilada foi colocado em um bequer e o pH foi reduzido com ácido acético até pH 3.
- (5) 2,0 litros de gel de 2,3 % de celulose fibrilar, a pH 7, foi deixado cair no banho de ácido, sob a forma de 20 ml de entidades de gel em um período de tempo de 15 minutos.

- (6) Imediatamente após as entidades de gel terem sido imersas no banho de ácido, os géis foram solidificados e foram preservados separados.
- (7) Depois de 12 horas, o ácido acético em excesso foi vertido para fora a partir do bequer. As partículas de gel foram fortalecidas devido à diminuição do pH e que era possível separar o gel com um filtro de arame grosso. A concentração do gel permaneceu aproximadamente a mesma, ou seja, perto de concentração inicial.
- (8) A amostra obtida por este tratamento é nomeada como Amostra A1.

Tratamento com ácido forte:

- (1) 6 litros de água destilada foi colocado em um bequer e o pH foi reduzido com ácido clorídrico até pH 2.
- (2) 2,0 litros de gel de 2,3 % de celulose fibrilar (Exemplo 1 tipo), a pH 7, foi deixado cair no banho de ácido, sob a forma de 20 ml de entidades de gel em um período de tempo de 15 minutos.
- (3) Imediatamente após as entidades de gel terem sido imersas no banho de ácido, os géis foram solidificados e preservados separados.
- (4) Depois de 12 horas, o excesso de ácido clorídrico foi vertido a partir do bequer. As partículas de gel foram fortalecidas devido à diminuição do pH e que era possível separar o gel com um filtro de arame grosso. A concentração do gel permaneceu aproximadamente a mesma, ou seja, perto de concentração inicial.
- (5) A amostra obtida por este tratamento é nomeada como Amostra B1.

Exemplo 2. Tratamentos com ácido - Processo 2.

[00061] Este exemplo descreve a parte de um tratamento com ácido do processo 2, como descrito na figura 2 (primeira forma de realização).

Tratamento com ácido fraco:

- (1) 2,0 litros de gel de 2,3 % de celulose fibrilar (Exemplo 1 tipo), a pH

7, foi colocado em um bequer. O pH foi reduzido com ácido acético até pH 3.

- (2) Após a mistura inicial, a mistura foi efetivamente homogeneizada com um misturador de alta velocidade (homogeneizador Buch). Após a homogeneização, a concentração permaneceu aproximadamente a mesma, ou seja, perto de concentração inicial.
- (3) A amostra obtida por este tratamento é nomeada como Amostra A2.

Tratamento com ácido forte:

- (1) 2,0 litros de gel de 2,3 % de celulose fibrilar (Exemplo 1 tipo), a pH 7, foi colocado em um bequer. O pH foi reduzido com ácido clorídrico até pH 2.
- (2) Após a mistura inicial, a mistura foi efetivamente homogeneizada com um misturador de alta velocidade (homogeneizador Buch). Após a homogeneização, a concentração permaneceu aproximadamente a mesma, ou seja, perto de concentração inicial.
- (3) A amostra obtida por este tratamento é nomeada como Amostra B2.

[00062] Em escala industrial, a etapa de mistura pode ser realizada com o mesmo aparelho que é utilizado no último estágio de fibrilação ou ela pode ser realizada com um dispositivo de mistura em separado na etapa subsequente. O ácido pode ser um ácido fraco como o ácido fórmico ou o ácido acético, etc, ou um ácido forte como ácido clorídrico, ácido sulfúrico, etc. O pH é ajustado abaixo do valor de pKa de grupos aniónicos sobre a celulose fibrilar, o que normalmente significa pH entre 2 a 3.

Exemplo 3. Filtração sob pressão

[00063] As amostras de A1, A2, B1, e B2 foram concentradas com um aparelho de filtração sob pressão, da seguinte forma.

[00064] Pano de filtro (Tamfelt): S2181-V2L1 K3 (0,4 m³/(m²min) (200 Pa)

- (1) Após o tratamento com ácido ser realizado, os géis foram colocados

em forma ácida em um aparelho de filtração sob pressão.

- (2) A água foi removida por meio de um arame grosso aplicando um excesso de pressão sobre o gel.
- (3) Depois de determinado período de tempo, o gel concentrado, isto é, a torta de filtro pressionada foi removida.

[00065] A taxa de desidratação aumentou significativamente a partir dos géis para um pH baixo, tal como pode ser visto a partir da Figura 3. Em pH neutro, a maior parte da água se manteve na estrutura do gel, mas em condições ácidas, o teor de matéria seca foi facilmente aumentado para 10 ou 20 %. Respectivamente, a capacidade de filtração foi elevada, isto é, tipicamente de 3 a 5 kg/m²/hour.

[00066] Se o resultado é comparado à situação do hidrogel de celulose fibrilar original, a diferença é notável: água a partir de hidrogel aquoso neutro, não pode ser removida com filtração sob pressão de qualquer forma razoável.

[00067] Após a filtração sob pressão, o teor de matéria seca das amostras aumentou como indicado na Tabela 1.

Tabela 1: Concentração das amostras antes e depois a filtração sob pressão

Amostra	Ácido	Concentração inicial	Concentração após a filtração sob pressão
A1	Ácido acético	2,3 %	14,3 %
A2	Ácido acético	2,3 %	11,1 %
B1	Ácido clorídrico	2,3 %	9,8 %
B2	Ácido clorídrico	2,3 %	19,7 %

[00068] As amostras filtradas de pressão podem ser ainda mais concentradas ou totalmente secas por subsequente secagem ao ar. Isto foi demonstrado com o exemplo B2 por evaporação da água residual a uma temperatura elevada em forno, a 50°C durante 10 horas. Esta amostra completamente seca é marcada como amostra B2-seca.

Exemplo 4. Filtração a vácuo

[00069] A redução do pH abaixo do valor de pKa melhora a remoção de água também em filtração no vácuo. Isto foi demonstrado com uma amostra de grau de celulose fibrilar 1 da seguinte forma:

- (1) Dispersão aquosa de celulose fibrilar foi diluída primeiro com 0,1 % de dispersão, a pH 7
- (2) O pH foi reduzido com ácido clorídrico até pH 2. Devido à queda de pH, a dispersão de celulose fibrilar começou a flocular
- (3) A mistura foi colocada na membrana de filtração sob vácuo e o valor de retenção de água foi medido como sendo de cerca de 30 segundos. A quantidade de celulose fibrilar adicionado corresponde a 20 g/m².

[00070] Sem redução do pH, ou seja, conduzindo o mesmo experimento, a pH 7, o valor de retenção de água varia entre 90 a 120 minutos que é cerca de 200 vezes maior em comparação com a mesma experiência, a pH 2.

Exemplo 5. Redispersabilidade

[00071] Redispersabilidade das amostras concentradas A1, A2, B1, e B2 foi demonstrada nas seguintes maneiras.

- (1) Tortas pressionadas foram trituradas primeiro com liquidificador Waring para granulados de 1 a 3 mm.
- (2) Material triturado redispersado com liquidificador Waring para teor de matéria seca de 0,5 %. Normalmente as dispersões foram misturadas pelo misturador por 3 ou 4 intervalos de 10 s subsequentes.
- (3) Viscosidade foi medida como tal (pH ácido) e após a neutralização com NaOH a 18 %. Em alguns casos, o pH foi aumentado a região básica, isto é, próximo de pH 10.

[00072] Dispersões de celulose fibrilar de viscosidade foram medidas ao longo de uma ampla faixa de tensão de cisalhamento (taxa) em um reômetro rotacional (AR-G2, TA Instruments, UK) utilizando uma geometria de pás. As curvas de fluxo obtidas para as amostras concentradas foram comparadas com uma amostra que não foi concentrada, ver figuras 4 e 5.

Ficou evidente que as amostras B1 e B2 foram bem redispersas após o processo de concentração. O perfil de fluxo de amostra B1 (concentrado a 9,8 %) foi idêntico à amostra de referência. Da mesma forma, a amostra B2 recuperou a maioria das suas propriedades reológicas após o ciclo de concentração a 19,7 %.

[00073] De forma importante, ambas as amostras B1 e B2 mostraram o comportamento reológico característico também a pH baixo, sem neutralização, isto é, a um pH de 3 a 4.

[00074] Uma ou mais substâncias adicionais podem ser incorporadas no produto redispersável por adição da mesma/das mesmas no hidrogel de celulose fibrilar, ou no volume de meio ácido (banho de ácido), em que o hidrogel de celulose fibrilar é depois introduzido ou com o qual é misturada homogeneousmente, ou em ambos hidrogel de celulose fibrilar e volume de meio ácido.

[00075] Mais especificamente, por exemplo, látex ou partículas de polímero anionicamente estabilizadas em forma de dispersão podem ser coaguladas na mesma etapa do processo, reduzindo o pH da mistura. Isto permite processo rápido e economicamente viável para misturar homogeneousmente a celulose fibrilar para diferentes polímeros de matriz e, simultaneamente, remover a água da mistura padrão formada. Quando o objetivo é mistura padrão de celulose fibrilar - polímeros, a redispersabilidade não é necessária, mas a facilidade de remoção de água é importante. Partículas de polímero potencialmente interessantes são, por exemplo, várias partículas de látex, tais como látex de estireno-butadieno, látex de borracha natural, etc.

[00076] A invenção não é, no entanto, limitada ao uso da celulose fibrilar desidratada como produto redispersável, mas a celulose fibrilar feita de acordo com as formas de realização acima pode ser usada como partes estruturais em várias estruturas, tais como em materiais compósitos, ou como

tal, em folhas ou membranas que podem já estar conformadas quando o gel aquoso de celulose fibrilar é posto em contato com o meio ácido. É também possível moldar o gel de celulose fibrilar, enquanto ele está na forma ácida (como um resultado do seu contato com ácido), de preferência em conexão com a sua desidratação por prensagem, de modo que ele irá obter ao mesmo tempo uma forma desejada. Substâncias adicionais podem ser incorporadas em qualquer um dos modos acima mencionados em que a celulose fibrilar é para ser moldada.

[00077] O produto final pode permanecer em certo teor de substância seca, quando a desidratação não é completa, por exemplo, entre 10 a 30 %, sendo o resto principalmente água. Este produto pode estar na forma ácida, que tem origem na acidificação do gel de celulose fibrilar, antes da desidratação, ou pode estar na forma neutra, que é o resultado da neutralização após a desidratação. Os produtos desta faixa de DS são fáceis de manusear e facilmente redispersáveis em um meio líquido. No entanto, é possível fazer o produto que foi desidratado primeiro mecanicamente a DS de 10 a 30 %, completamente seco por secagem ao ar, por exemplo, a uma temperatura elevada.

[00078] O produto redispersável tem de preferência as seguintes propriedades, quando redisperso em água: viscosidade de cisalhamento zero de 1.000 a 50.000 Pa.s e tensão de escoamento de 1 a 30 Pa, de preferência de 3 a 15 Pa, medido a uma concentração de 0,5 % em água por reômetro rotacional (AR-G2, TA Instruments, Reino Unido), utilizando a geometria de pás.

[00079] Quando a filtração por pressão é utilizada para a concentração inicial da celulose fibrilar, tanto para DS final quanto como uma etapa preliminar de secagem, ela pode ser realizada a temperatura elevada, de preferência entre 30 e 70°C.

[00080] O aparelho para o processamento de celulose fibrilar

compreende:

- meios para armazenar um meio ácido
- meios para armazenar um gel aquoso de celulose fibrilar
- meios para colocar a celulose fibrilar aquosa em contato

com o meio ácido, e

meios para a desidratação do gel aquoso de celulose fibrilar depois de colocar o gel aquoso de celulose fibrilar em contato com o meio ácido.

[00081] Os meios para a desidratação do gel aquoso de celulose fibrilar são de preferência um aparelho de filtração sob pressão, tal como descrito acima.

[00082] O aparelho também contém meios para transportar o gel aquoso de celulose fibrilar a partir dos meios de contato da celulose fibrilar com o ácido (como a partir de um tanque de mistura) para o aparelho de filtração sob pressão. Os meios de transporte é uma bomba adequada para o bombeamento de produtos altamente viscosos, como uma bomba do tipo parafuso.

[00083] Em uma aplicação particular, o local de uso para o qual o produto é transportado semi-seco ou seco é um campo petrolífero. Quando redispersado no campo petrolífero, a alta viscosidade em taxas de cisalhamento baixas, boa capacidade de bombeamento em altas taxas de cisalhamento, imiscibilidade com óleo e boa capacidade de suspensão de sólidos torna ideal a celulose fibrilar redispersada para a preparação de diferentes fluidos de trabalho para operações de recuperação de petróleo ou de assistência. Estes fluidos incluem:

- Fluidos de fraturamento hidráulico,
- Fluidos carreadores para recheio de cascalho,
- Fluido espaçador,
- Fluidos de deslocamento, “fluidos de inundação” em

recuperação avançada de petróleo,

- Fluidos de perfuração e

- Fluido de completação de poço e de trabalho (tal como descrito na patente US 3.882.029, por exemplo).

[00084] A capacidade de bloqueio dos poros da celulose fibrilar é também propriedade útil quando um fluido contendo a NFC como agente de viscosidade é utilizado em formações subterrâneas.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para o processamento de celulose fibrilar carregada anionicamente, que é derivada de celulose nanofibrilar contendo grupos funcionais adicionais produzindo a celulose carregada anionicamente, fabricada a partir de fibra de madeira e em que as fibrilas possuem um diâmetro máximo de 50 nm, e o derivativo está na forma de hidrogel de celulose fibrilar aquoso viscoelástico, o método caracterizado pelo fato de que comprehende:

- reduzir o pH do hidrogel aquoso de celulose fibrilar abaixo do valor de pKa da celulose fibrilar carregada anionicamente para pH entre 2 e 3 para fornecer hidrogel aquoso de celulose fibrilar de capacidade de retenção de água reduzida, e

- desidratar o hidrogel aquoso de celulose fibrilar de capacidade de retenção de água reduzida em uma etapa de filtração sob pressão onde a pressão positiva é aplicada ao hidrogel aquoso de celulose fibrilar para fornecer celulose fibrilar desidratada.

2. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a celulose fibrilar anionicamente carregada é celulose quimicamente modificada contendo porções de ácido dissociado.

3. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que as porções de ácido dissociado são grupos carboxila.

4. Método de acordo com a reivindicação 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que o pH é reduzido de tal modo que as porções de ácido dissociado são convertidas para a forma ácida.

5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o método inclui

- contactar o gel aquoso de celulose fibrilar com um meio ácido de modo que o gel aquoso de celulose fibrilar e o meio ácido são misturados homogeneamente.

6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o método inclui

- contactar o gel aquoso de celulose fibrilar com um volume de meio ácido de uma maneira controlada de modo que o gel aquoso de celulose fibrilar é mantido como fase separada e forma uma ou mais entidades físicas discretas contendo a celulose fibrilar na fase

- separar a uma ou mais entidades físicas a partir do volume de meio ácido, e

- desidratar a uma ou mais entidades físicas para fornecer a celulose fibrilar desidratada.

7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o gel aquoso de celulose fibrilar é mecanicamente desintegrado em entidades físicas discretas antes ou após contato com um volume de meio ácido.

8. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o gel aquoso de celulose fibrilar é contactado com o volume de meio ácido introduzindo o gel aquoso de celulose fibrilar através de uma porta que compreende um ou mais orifícios ou bocais através dos quais o gel emite.

9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a desidratação é realizada a uma temperatura de 30°C ou superior.

10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a desidratação é realizada a uma temperatura de 30 a 70°C.

11. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o gel aquoso de celulose fibrilar de capacidade de retenção de água reduzida é desidratado em uma etapa de filtração sob pressão para secar o conteúdo de substância de 10 a 30 % em peso de celulose fibrilar.

12. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 11, caracterizado pelo fato de que a desidratação do gel aquoso de celulose fibrilar de capacidade de retenção de água reduzida compreende a remoção de água por evaporação a partir do gel aquoso de celulose fibrilar após a etapa de filtração sob pressão.

13. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que a celulose fibrilar desidratada é neutralizada com uma base.

14. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que a celulose fibrilar desidratada é deixada na forma ácida.

15. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que o meio ácido é meio ácido aquoso.

16. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que a concentração do gel aquoso de celulose fibrilar é de 0,5 a 5 % em peso.

17. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato de que o método compreende:

- dispersar a celulose fibrilar desidratada em um meio líquido.

18. Método de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o método compreende:

- transportar a celulose fibrilar desidratada para um local de uso e dispersar a celulose fibrilar desidratada em um meio líquido no local de uso.

19. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 18, caracterizado pelo fato de que o método compreende:

- adicionar aditivo coagulável por ácido coagulávelpelo efeito de diminuição do pH para o gel aquoso de celulose fibrilar antes de diminuir o pH do gel aquoso de celulose fibrilar, e

- coagular o aditivo no gel através de uma redução do pH.

20. Produto de celulose fibrilar, caracterizado pelo fato de que a celulose fibrilar é celulose nanofibrilar carregada anionicamente, tendo um teor de substância seca de 10 a 30 % em peso de celulose fibrilar, onde a celulose é celulose quimicamente modificada, contendo porções de ácido na forma ácida, fabricada a partir de fibra de madeira e em que as fibrilas possuem um diâmetro máximo de 50 nm.

21. Produto de celulose fibrilar, caracterizado pelo fato de que a celulose fibrilar é celulose nanofibrilar carregada anionicamente tendo um conteúdo de substância seca de 10 a 30% em peso de celulose fibrilar, em que a celulose está na forma neutralizada no produto, fabricada a partir de fibra de madeira e em que as fibrilas possuem um diâmetro máximo de 50 nm.

22. Produto de celulose fibrilar de acordo com qualquer uma das reivindicações 20 ou 21, caracterizado pelo fato de que é redispersável em água como gel.

23. Produto de celulose fibrilar de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que é redispersável em água de tal forma que na concentração de 0.5% apresenta uma viscosidade máxima de pelo menos 100 Pa.s na faixa de tensão de cisalhamento entre 0,01 Pa e o valor de tensão de escoamento, medida a 0,5 % de concentração em água.

24. Produto de celulose fibrilar de acordo com a reivindicação 22 ou 23, caracterizado pelo fato de que a celulose fibrilar tem a viscosidade de cisalhamento zero de 1.000 a 50.000 Pa.s e tensão de escoamento de 1 a 30 Pa, de preferência de 3 a 15 Pa, como medido a uma 0,5 % de concentração em água.

25. Produto de celulose fibrilar de acordo com qualquer uma das reivindicações 20 a 24, caracterizado pelo fato de que o produto contém substância coagulada por ácido coagulado pelo efeito de diminuição do pH dentro da celulose fibrilar.

26. Produto de celulose fibrilar de acordo com a reivindicação

25, caracterizado pelo fato de que o produto é uma mistura padrão de celulose fibrilar - polímero.

27. Produto de celulose fibrilar de acordo com qualquer uma das reivindicações 20 a 26, caracterizado pelo fato de que é obtido através do método como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 19.

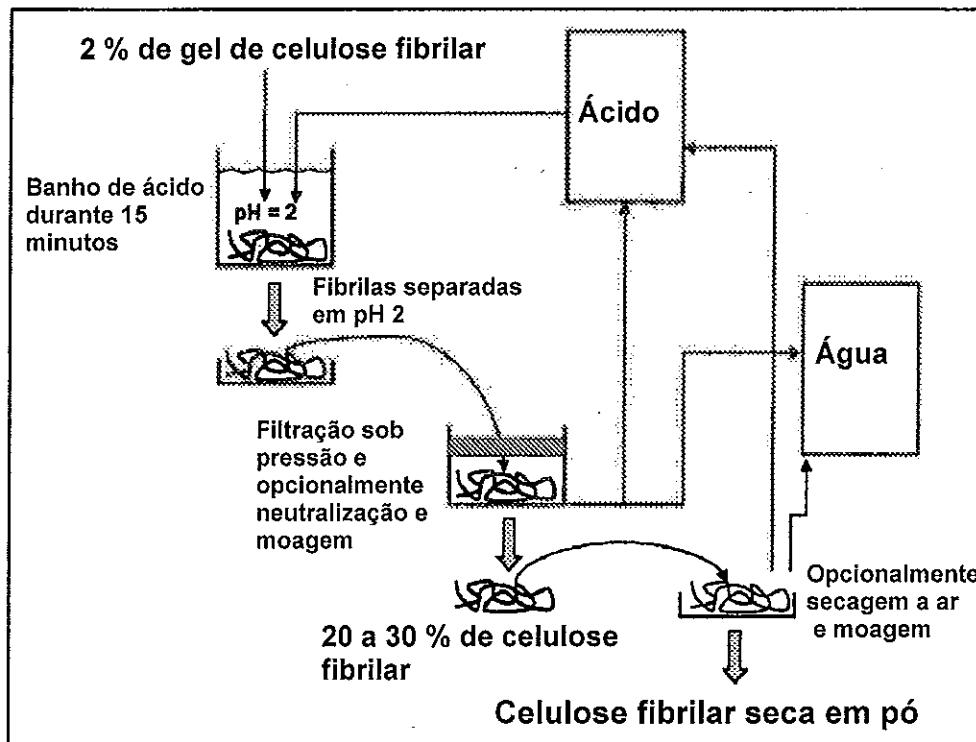


FIG. 1

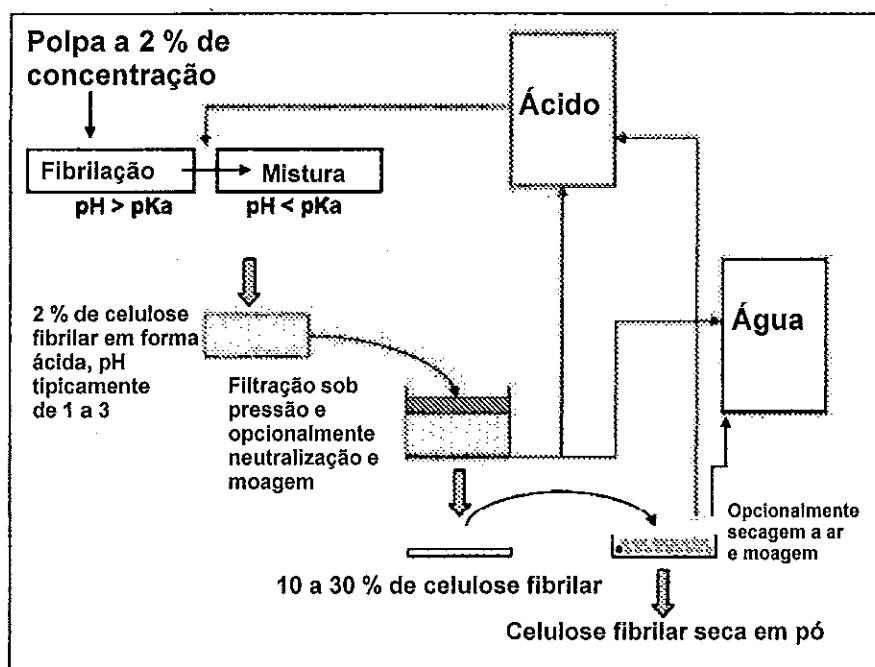


FIG. 2

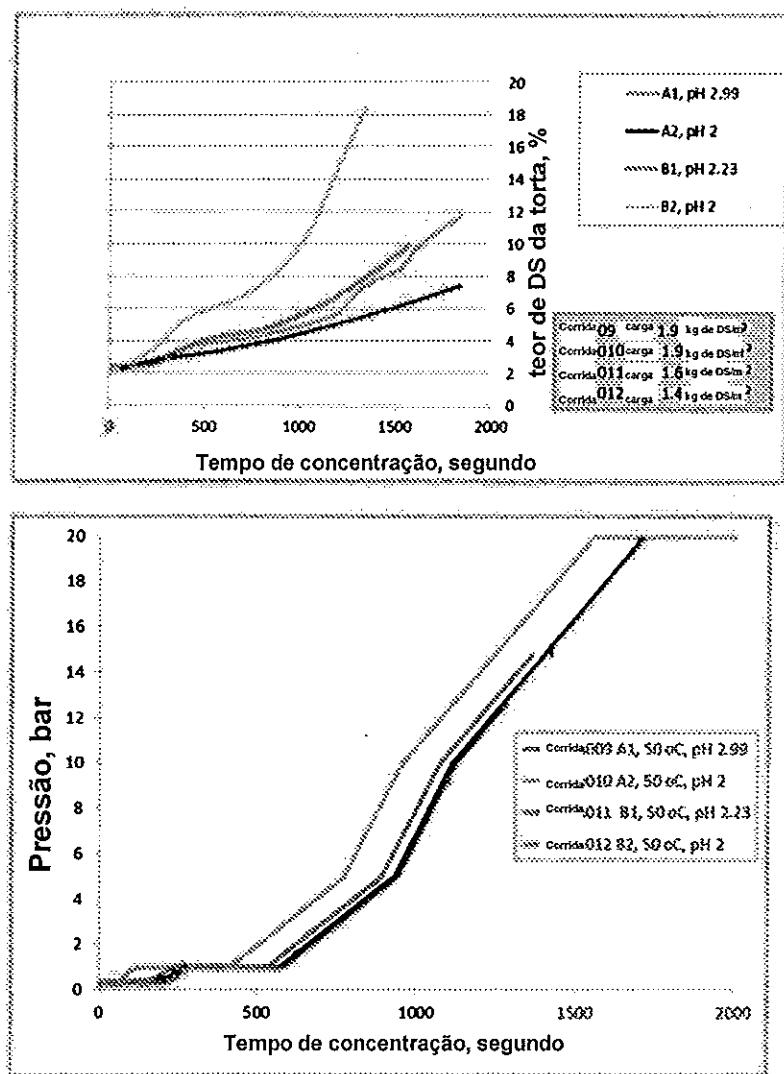
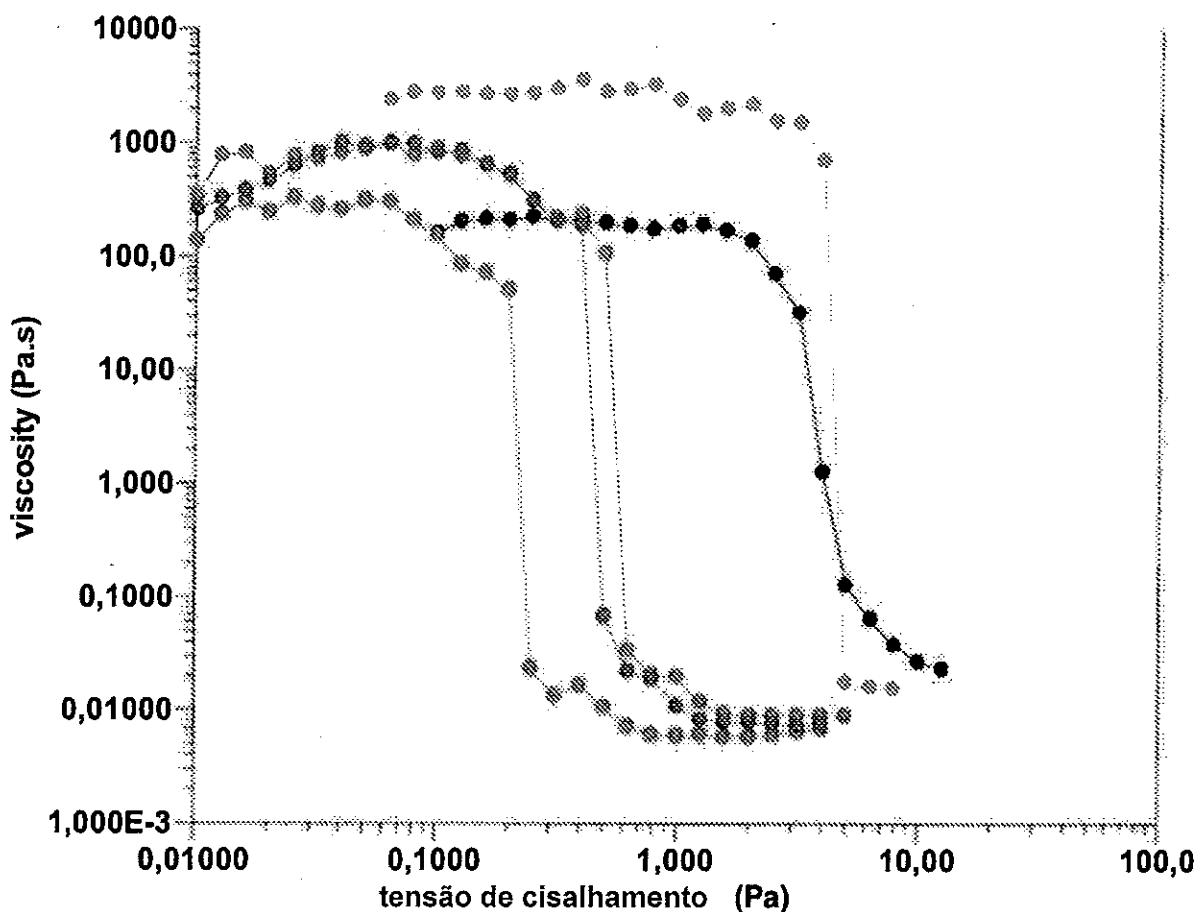


FIG. 3

A1 vs. A2**Viscosidade versus tensão de cisalhamento****Viscosidade versus tensão de cisalhamento 0,5%**

Material de partida, não concentrado pH 7.1,
Waring 3 x 10 s

Concentrado para 14,3% (A1), pH 3,4,
Waring 4 x 10 s

Concentrado para 14,3% (A1), pH
7,6, Waring 4 x 10 s

Concentrado para 11,1% (A2), pH 3,4,
Waring 4 x 10 s

Concentrado para 11,1% (A2), pH 7,0,
Waring 4 x 10 s

FIG. 4

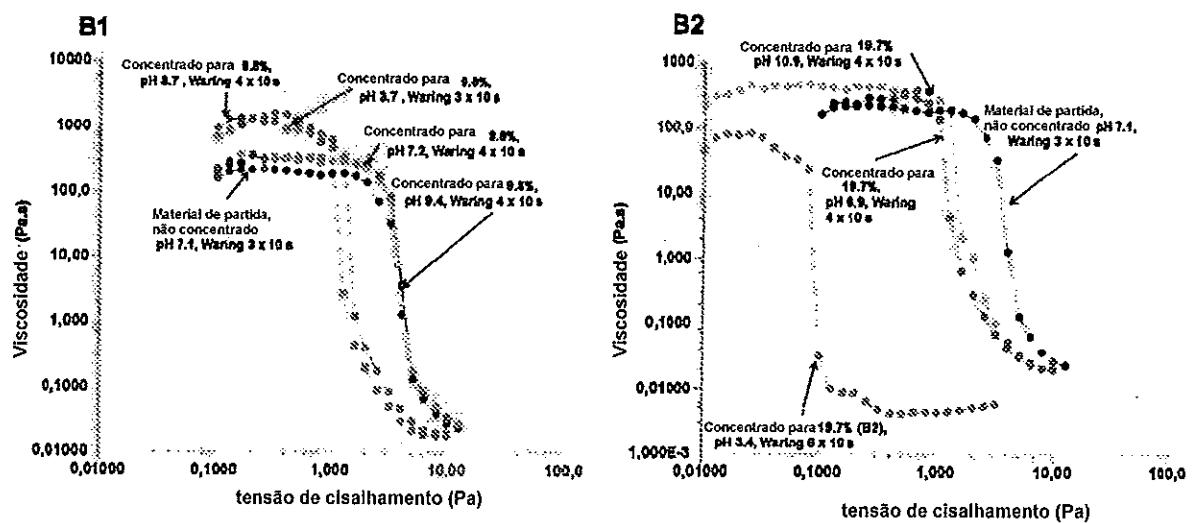


FIG. 5