

Derivados de Celulose

Sumário da aula

Breve revisão sobre celulose e tipos de matérias primas para a produção de derivados de celulose

Processos de preparação de derivados com aplicação comercial

- celulosato de sódio
- ésteres de celulose
- éteres de celulose

Referência Básica: Fengel e Wegener, 1989, cap. 17

Mercado mundial e nacional de **polpa de dissolução**

>> *insumo básico para produção de derivados de celulose*

Mercado mundial atingiu 7,6 milhões de ton/ano em 2017

>> setor em expansão com instalações de novas unidades fabris

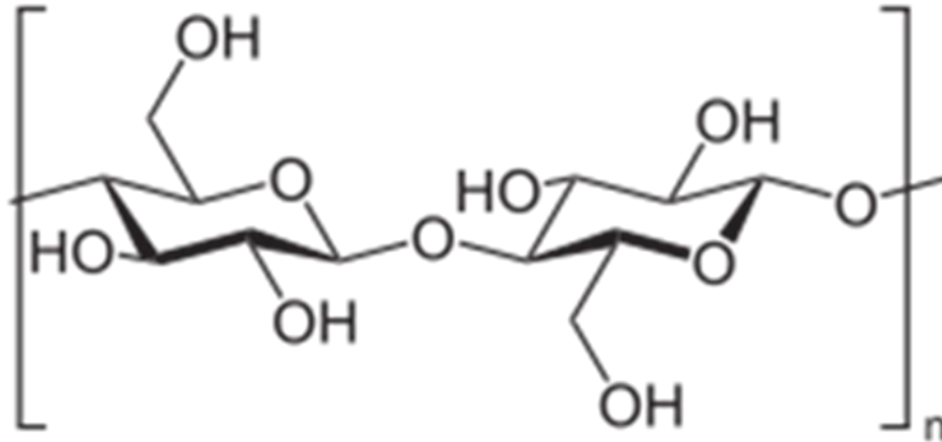
>> sistemas modernos de polpação começaram a oferecer a possibilidade de indústrias “flexíveis” que podem produzir polpa kraft usual ou polpa de dissolução

REFERENCIAL: *mercado mundial de polpa kraft usual é cerca de 185 milhões ton/ano*

Pense: *porque o mercado de polpa de dissolução é menor do que o de polpa kraft usual?*

Bracell, Lençóis Paulista, SP, produzirá 1,5 milhões ton/ano em 2021

Derivados de Celulose



Para efeitos de reatividade frente a produção de derivados, a celulose pode ser considerada como um poli-álcool no estado sólido (insolúvel em água)

Pense: Indique uma via de reação que permita transformar a celulose em um derivado que apresente propriedades diferentes da celulose original

Ocorrência de celulose em diferentes tipos de materiais

Material de origem	Teor de celulose (%, g/100g base seca)
Algodão	95-99
Rami (<i>Boehmeria nivea</i>)	90-90
Bambu (<i>Phyllostachys</i> spp.)	40-50
Bagaço de cana (<i>Saccharum officinarum</i>)	35-45
Madeiras	40-53
Cascas de madeira	20-30
Bactéria (<i>Acetobacter xylinum</i>)	20-30

Grau de polimerização de amostras de celulose preparadas a partir de diferentes materiais

Material	Grau de polimerização
Algodão, antes de abrir	15.300
Algodão, após aberto	8.100
Rami (<i>Boehmeria nivea</i>)	10.800
Pinuns ssp.	7.900
<i>Betula</i> spp	9.400
Bactéria (<i>Acetobacter xylinum</i>)	4.000-6.000
Polpa kraft de <i>Pinus</i> spp.	975
Fibras de Rayon	305

Matéria prima para produção de derivados de celulose

Requer o emprego do polímero na forma mais pura possível

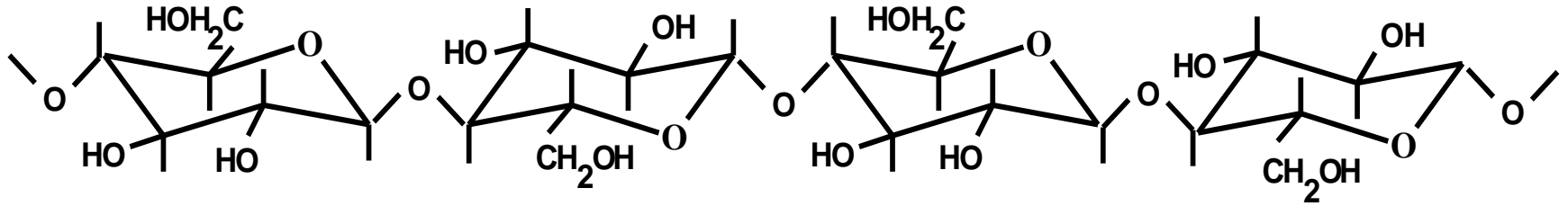
Linter de algodão ou

Polpa de dissolução, originada em processos de polpação como sulfito ácido ou

- Polpas kraft obtidas com pré-hidrólise ácida,
- pós-hidrólise branda de polpa kraft,
- ou extração alcalina de hemicelulose de polpas kraft

O teor de α -celulose deve ser superior a 92%, preferentemente da ordem de 96%

Características fundamentais da molécula



Polifuncionalidade

3 HIDROXILAS LIVRES em cada anidro-monômero

>> **liberdade** para gerar uma enorme diversidade de produtos

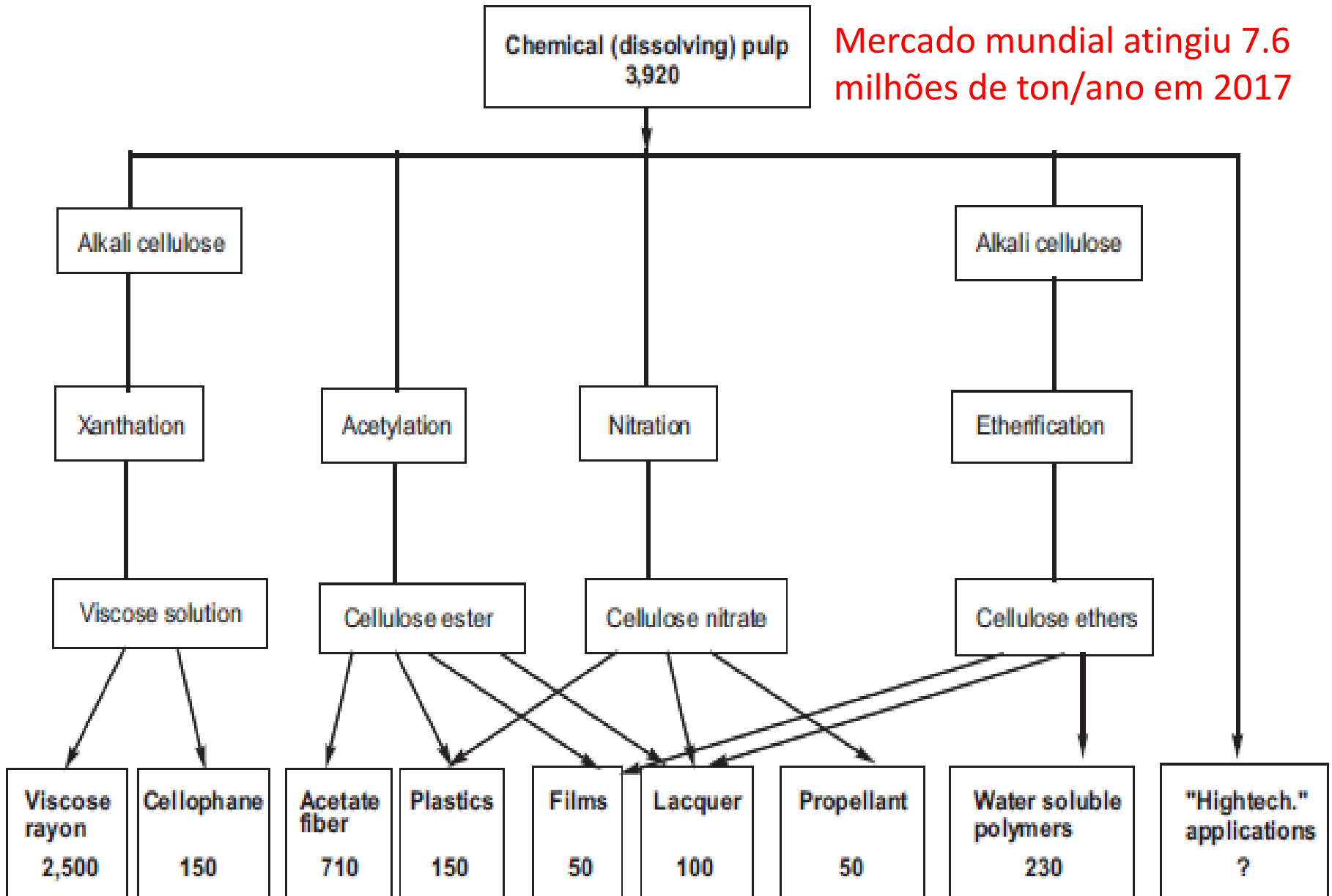
>> **porém**, haverá dificuldades de gerar produtos em que a substituição seja homogênea

!Susceptibilidade da ligação glicosídica ao meio ácido

>> **reações de hidrólise** limitam a margem de procedimentos experimentais ou de processos possíveis de aplicação

Principais derivados de celulose

Mercado mundial atingiu 7.6 milhões de ton/ano em 2017



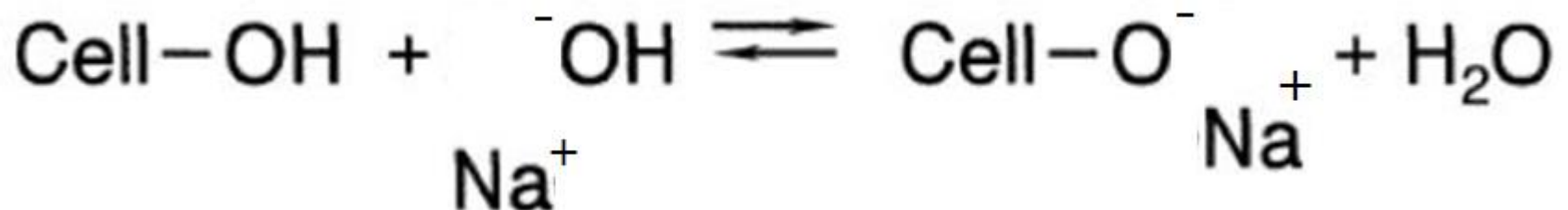
Celulosato de sódio - precursor de inúmeros derivados de celulose

Formados após a reação com soluções alcalinas (usualmente hidróxido de sódio) concentradas (acima de 20%)

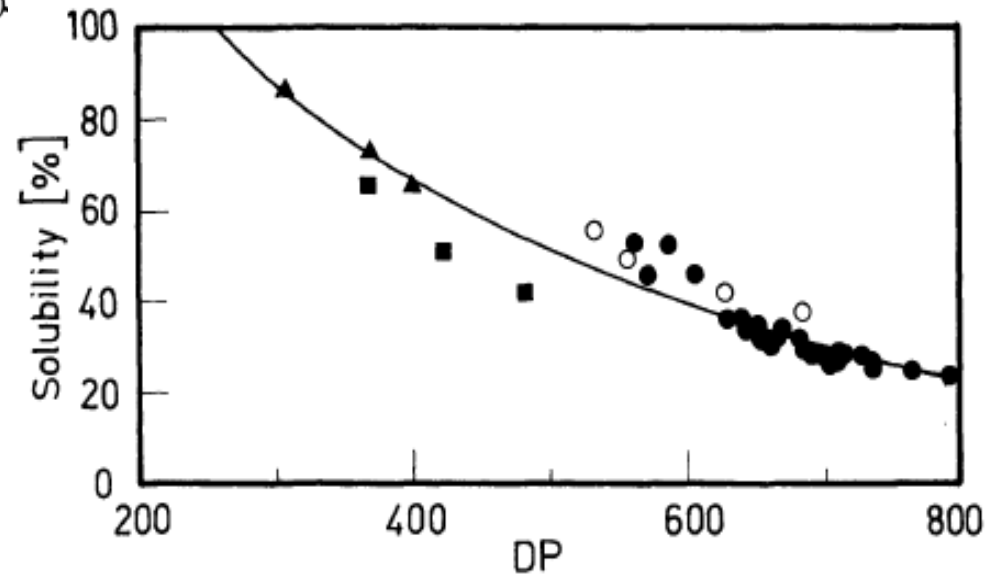
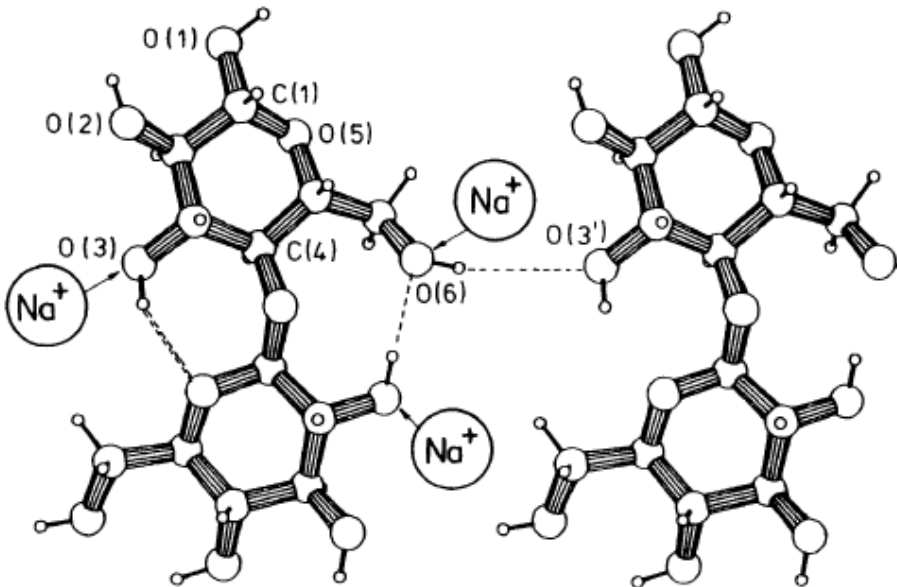
A reação gera uma molécula cuja função álcool pode estar desprotonada >> pode atuar como excelente doador de elétrons



De fato:

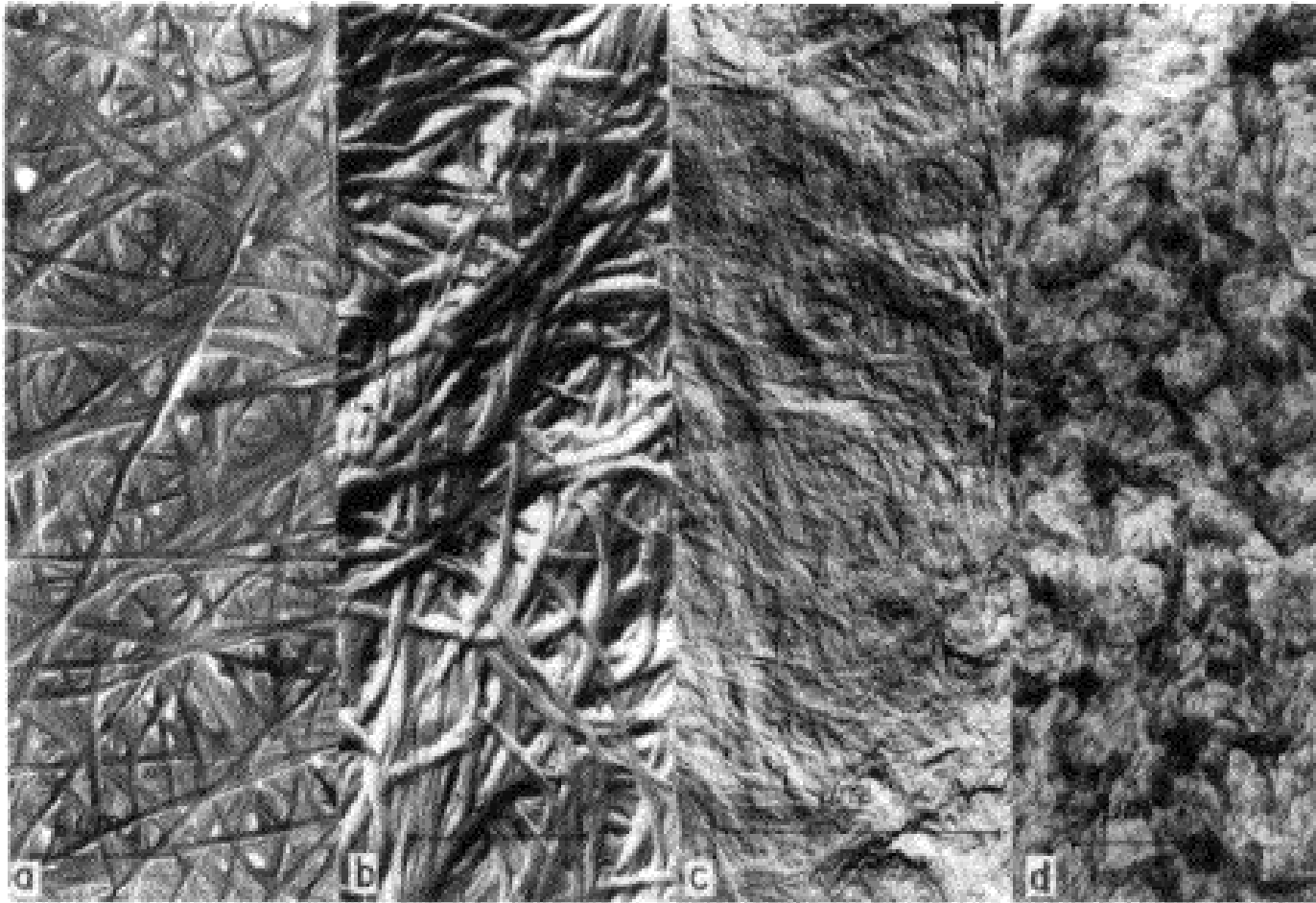


- Fenômeno relevante no celulosato >> **inchamento** das microfibrilas
- >> ocorre em tempos curtos após a exposição da celulose à solução alcalina (alguns segundos até poucos minutos)
- >> processo controlado pela difusão da solução alcalina no interior da fibrila
- >> NaOH (18 a 22 %) gera **Na-cellulose II**. Não ocorre dissolução.
- >> Solubilização efetiva somente com celulose de baixo DP



Inchamento observado por microscopia eletrônica de varredura

Bacterial cellulose: (a) untreated; (b) 10 % NaOH; (c) 12 % NaOH; (d) 15 % NaOH



Celulose mercerizada

Processo industrial de produção de derivados de celulose mais simples.

- Transformação de **celulose nativa (celulose I)** em celulosato de sódio e a regeneração subsequente da celulose por neutralização, que gera **celulose II**.

- Aplicado em fios ou tecidos de algodão >> tratamento alcalino feito sob efeito de **tensão mecânica (mercerização)** >> melhorar a maciez e a susceptibilidade da superfície ao tingimento.

Mercerização à frio:

NaOH 30 % a 20 °C; velocidade de processamento da ordem de 30-40 m/min com um tempo de contato do tecido com o banho alcalino da ordem de alguns minutos.

O tecido é lavado para eliminar o alcali

Mercerização a quente:

NaOH 22-24 % a 60-70 °C

Maciez e susceptibilidade do tingimento >> decorrência do aumento dos poros no tecido

ÉSTERES DE CELULOSE

Table 4.4.1. Production capacity of commercial cellulose esters (average values of world production, t/a).

Ester	Production capacity (t/a)	
Cellulose xanthogenate	3200,000 (as intermediate)	
Cellulose acetate	850,000	<i>números atuais correspondem a</i>
Cellulose nitrate	200,000	<i>aproximadamente o dobro</i>

Pense: Contraponto com a produção de celulose

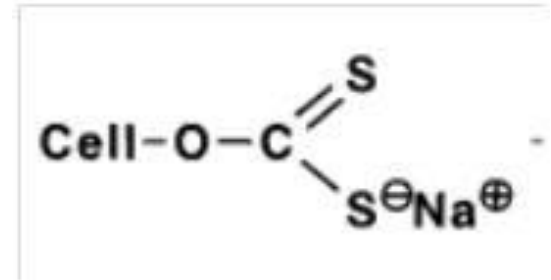
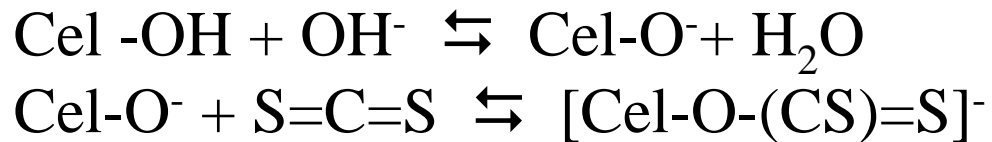
>> no Brasil, a produção anual de polpa celulósica é da ordem de 15 milhões de toneladas

>> os derivados de celulose, apesar de representarem produtos de maior valor agregado, são produzidos em escala menor do que o produto de consumo massivo que é a polpa celulósica destinada à produção de papel e embalagens

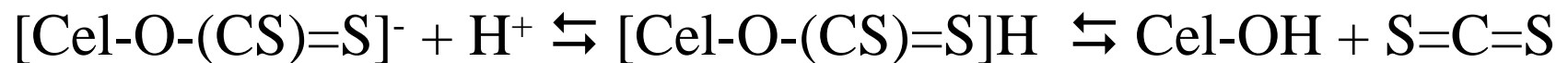
Ésteres “inorgânicos” de celulose

Ex: Xantato de celulose (viscose)

Formação do xantato



Regeneração da celulose (na forma de celulose II)



(ou ácido de Lewis)

Aplicações

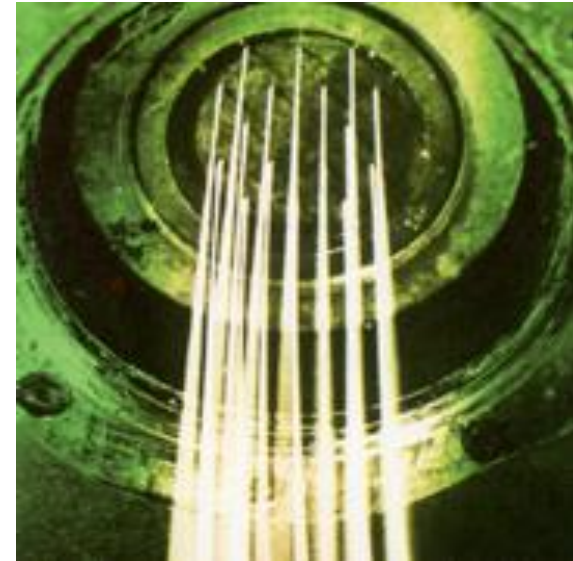
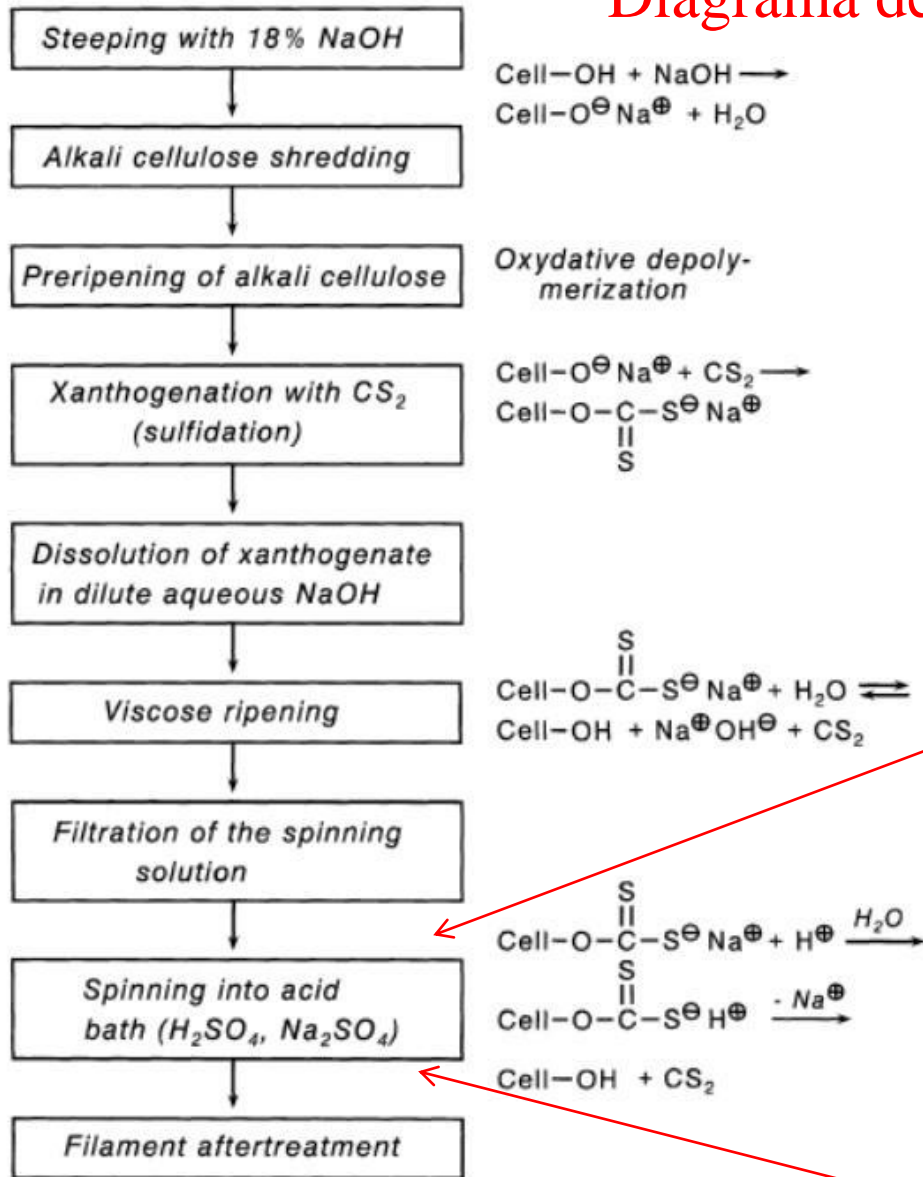
Celofane



Rayon (viscose)



Diagrama de processo



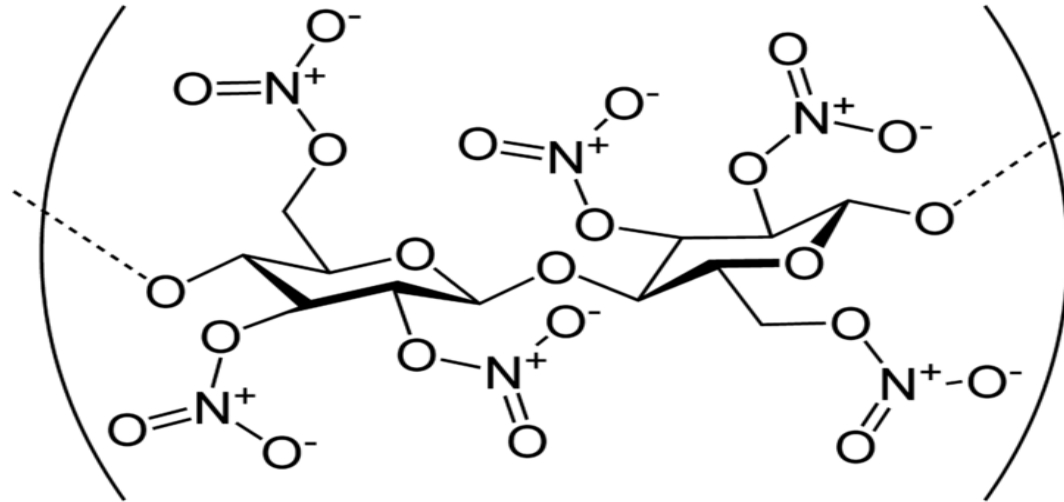
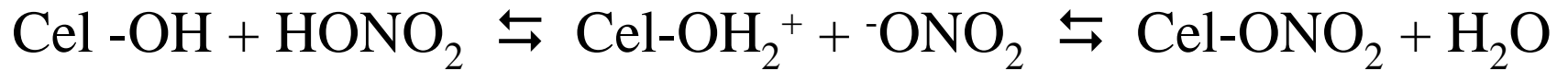
<https://www.youtube.com/watch?v=5QFOnZ3TLHQ>



Figure 4.4.24. Scheme of the viscose process.

Ésteres “inorgânicos” de celulose

Ex: nitrato de celulose



Aplicações do nitrato de celulose de acordo com o grau de substituição

Table 4.4.3. Typical nitrating acid compositions for various grades of cellulose nitrate.

Nitrating acid			Cellulose nitrate		
% HNO ₃	% H ₂ SO ₄	% H ₂ O	Type	% N by weight	DS _N
25	55.8	19.2	Celluloid grade	10.9	1.95
25	56.6	18.4	Lacquer grade, EtOH soluble	11.3	2.05
25	59.5	15.5	Lacquer grade, ester soluble	12.3	2.35
25	66.5	8.5	Gun cotton	13.4	2.70

DS_N = Degree of substitution of nitrate groups.



Bolas de tênis de mesa fabricadas com materiais que contém cerca de 70% de nitrato de celulose

Substituição das hidroxilas não é uniforme

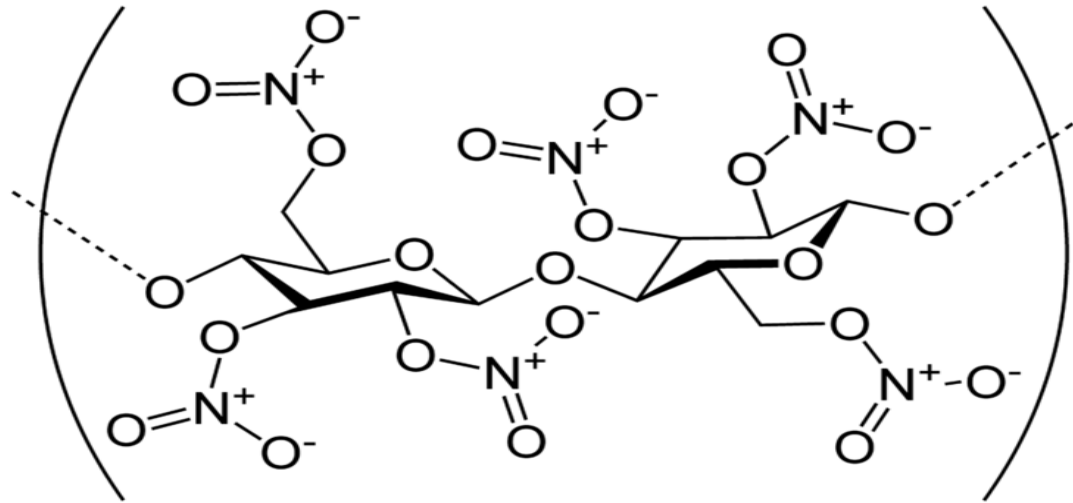


Table 4.4.4. Equilibrium constant K of the hydroxy groups of the AGU in nitration with $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$.

System	K value of:			Reference
	OH-2	OH-3	OH-6	
$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$	1.8	1.0	5.8	Wu (1980)
$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$	0.26	0.12	12.6	Cicirov et al. (1990)

Velocidade de nitração em diferentes temperaturas

Pense: Qual a implicação da temperatura??

- 1. eficiência de nitração versus hidrólise da ligação glicosídica*
- 2. trinitrocelulose é explosiva*

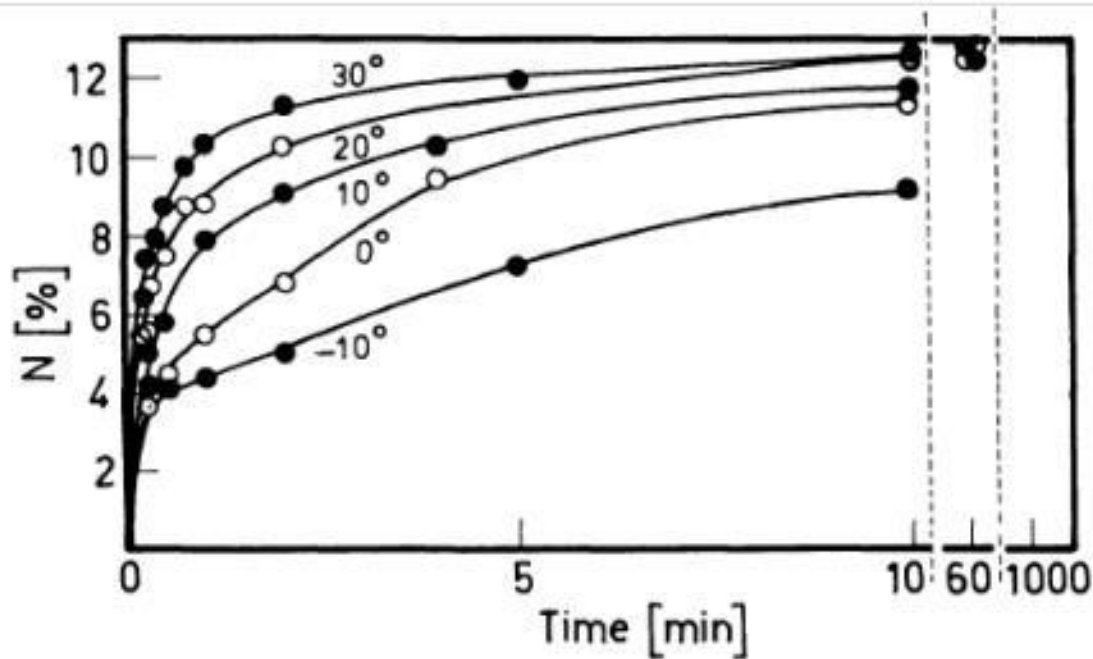


Figure 4.4.5. Nitrogen content versus reaction time on nitration of spruce sulfite pulp (predried at 20 °C) in dependence on reaction temperature.

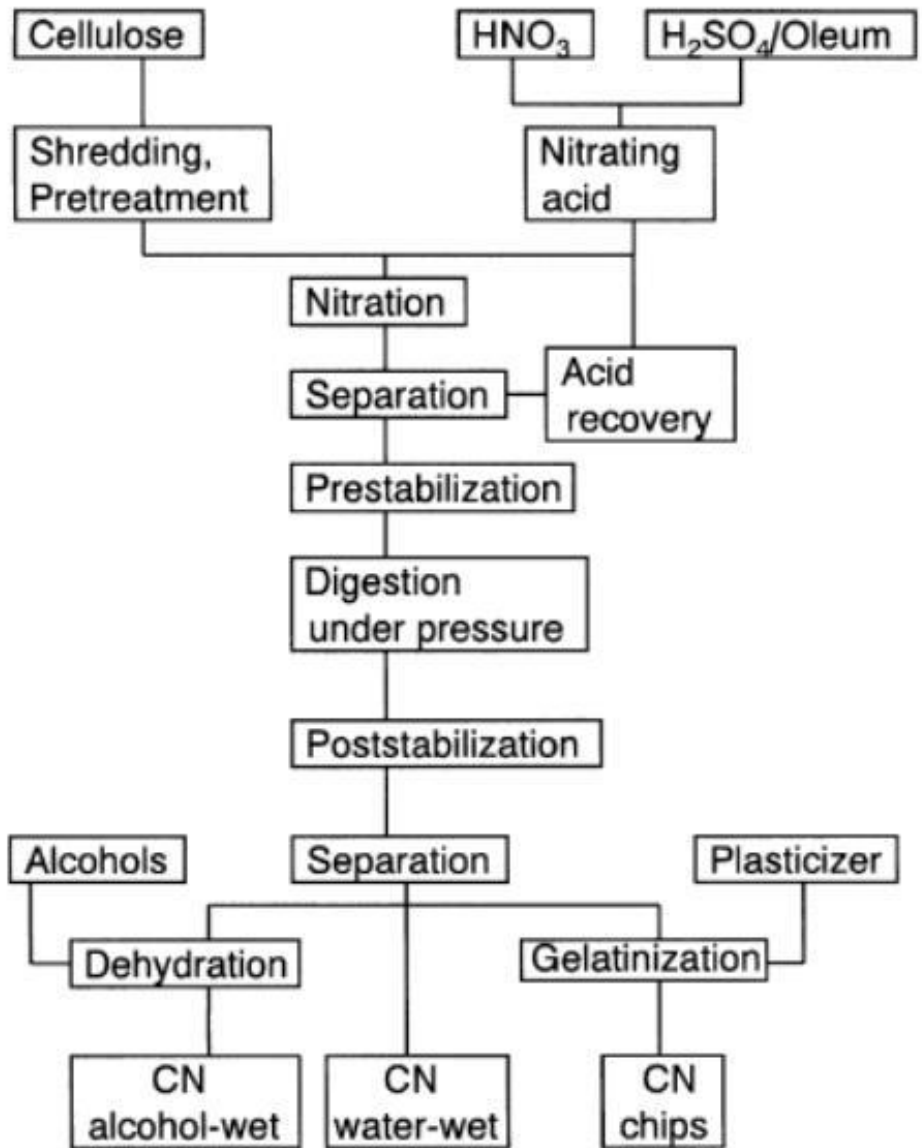
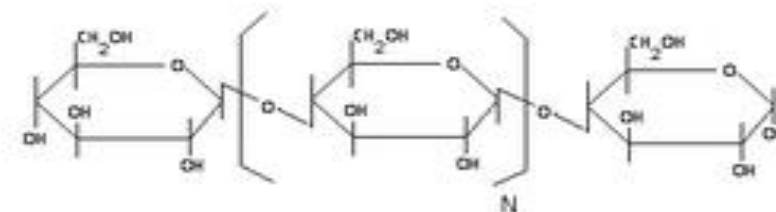


Diagrama de processo

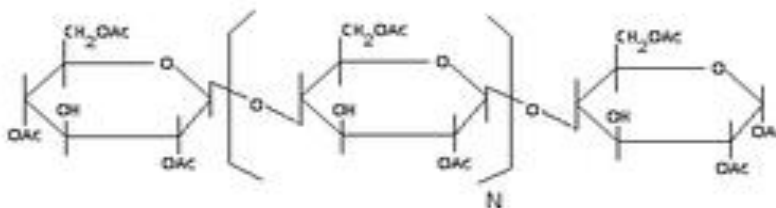
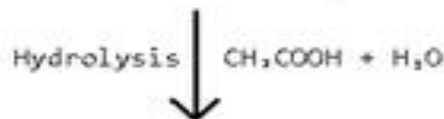
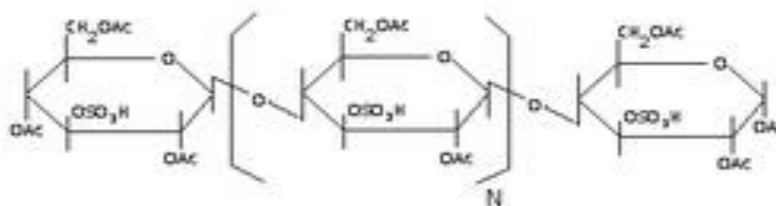
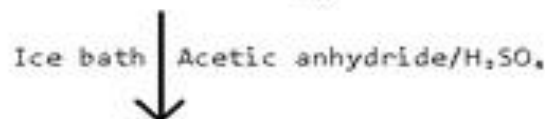
Figure 4.4.6. Diagram of cellulose nitrate (CN) production (Balser et al., 1986).

Ésteres de celulose

Ex.: acetato de celulose



Cellulose



Cellulose acetate

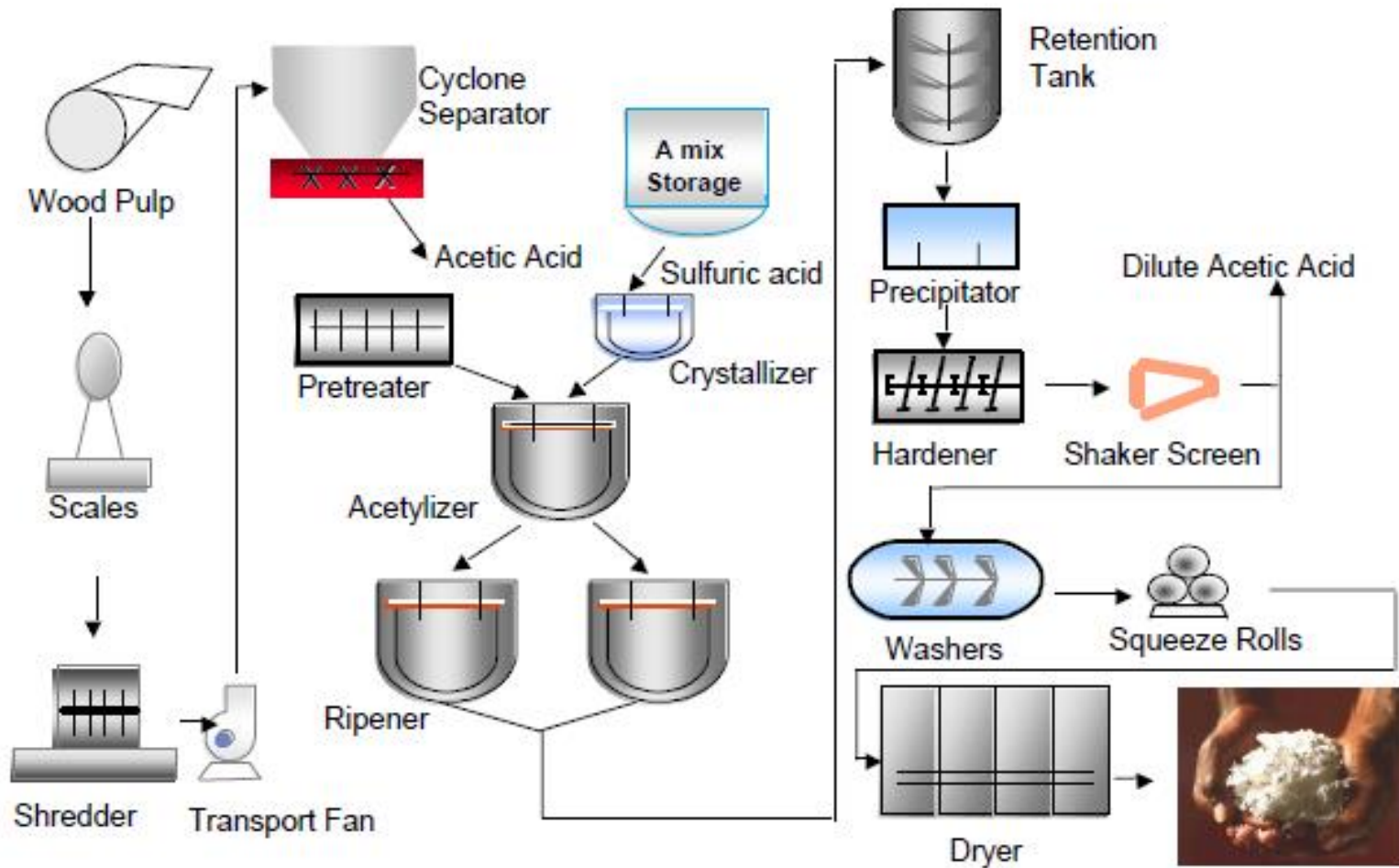
Aplicações do acetato de celulose de acordo com o grau de substituição

Teor grupos acetila (%)	Grau de substituição	Solventes comuns	Aplicação
22,2-32,2	1,2-1,8	Metoxi-etanol	Plásticos, lacas
36,5-42,2	2,2-2,7	Acetona	Fibras e filmes fotográficos
43,0-44,8	2,8-3,0	Clorofórmio	Tecidos, membranas, fibras



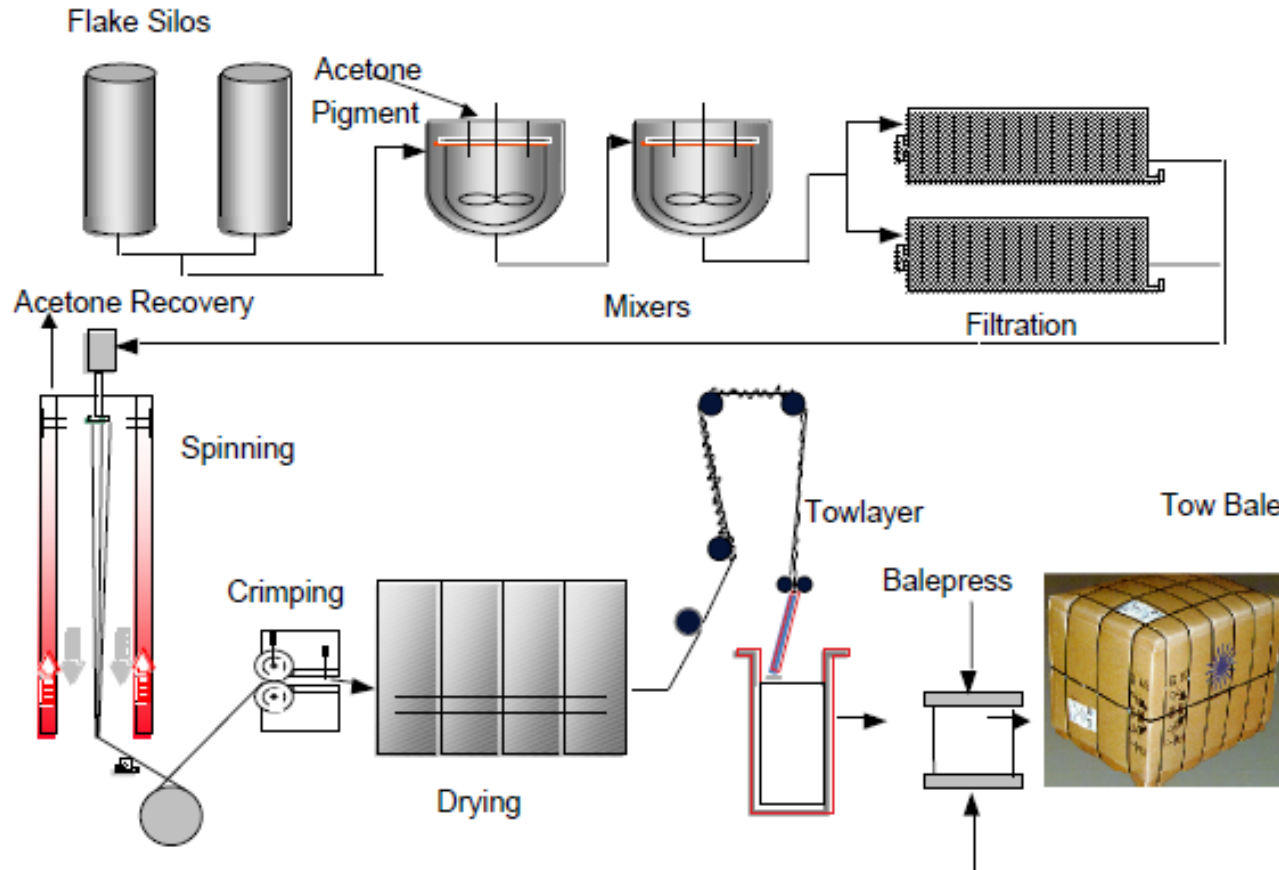
Síntese do acetato de celulose

Flake Process



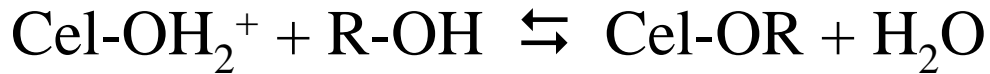
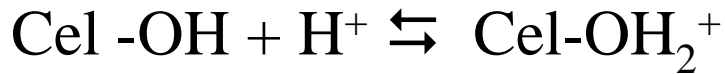
Processamento do acetato de celulose

Tow Process

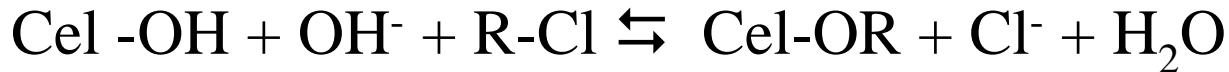


- Éteres de celulose

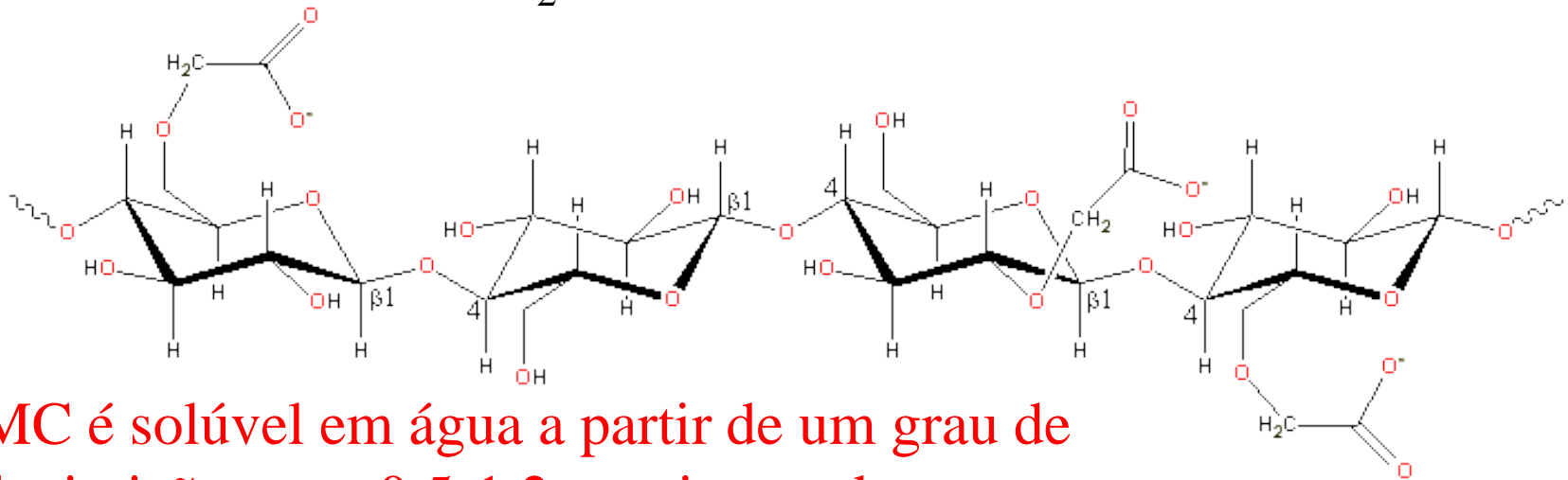
em meio ácido



em meio alcalino



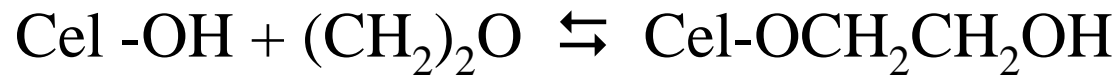
exemplo característico - carboximetilcelulose



CMC é solúvel em água a partir de um grau de substituição entre 0,5-1,2 - muito usada como espessante e volumoso na indústria de alimentos e fármacos

Novos produtos a partir de celulose

- alongamento da cadeia celulósica com epóxidos



Termo-conversão e produção de carvão vegetal

Efeito do calor sobre os materiais lignocelulósicos

ref básica: Cap 12. Fengel and Wegener

Em muitos processos de conversão, a biomassa vegetal é submetida a temperaturas elevadas:

- a) secagem / estabilização dimensional;
- b) processos termomecânicos de polpação, polpação química, produção de aglomerados;
- c) queima para geração direta de energia
- d) produção de carvão
- e) processamento termo-hidrolítico

Termo-conversão e produção de carvão vegetal

Efeito do calor sobre os materiais lignocelulósicos

ref básica: Cap 12. Fengel and Wegener

Em muitos processos de conversão, a biomassa vegetal é submetida a temperaturas elevadas:

- a) secagem / estabilização dimensional;
- b) processos termomecânicos de polpação, polpação química, produção de aglomerados;
- c) queima para geração direta de energia
- d) produção de carvão
- e) processamento termo-hidrolítico

Aquecimento de um lignocelulósico na presença de quantidade suficiente de oxigênio:

Combustão >> produtos finais são CO_2 e H_2O

Aquecimento em ambiente deficiente em O_2 :

"Queima parcial" >> vários subprodutos que incluem vários gases, alcatrão e carvão

Combustão (co-geração de energia elétrica) >> tecnologia que se estabeleceu no setor sucro-energético

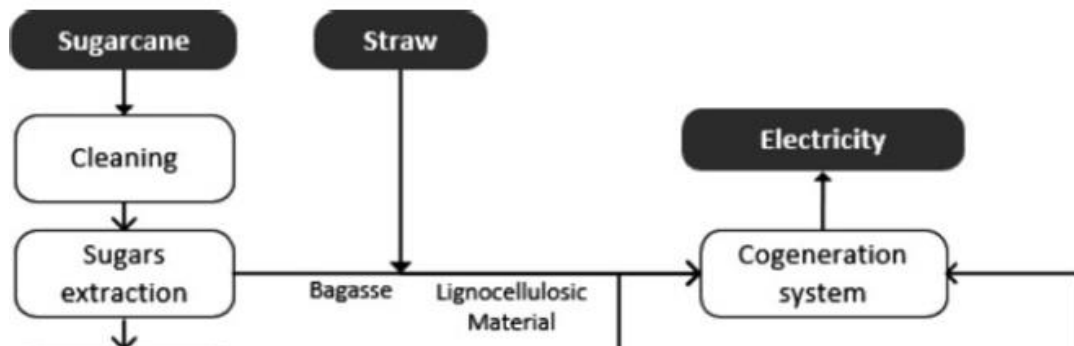


Table 3. Ethanol and Electricity Outputs for 1G Scenarios

SCENARIOS	1G BASIC ^a	1G OPTIMIZED
Ethanol (L/t of cane)	85	85
Surplus electricity (kWh/t of cane)	12 ^b	186

^aIn the 1G basic scenario, surplus bagasse (around 24 kg/t of cane) is generated and sold; this amount corresponds to approximately 10% of the bagasse produced in the mill.

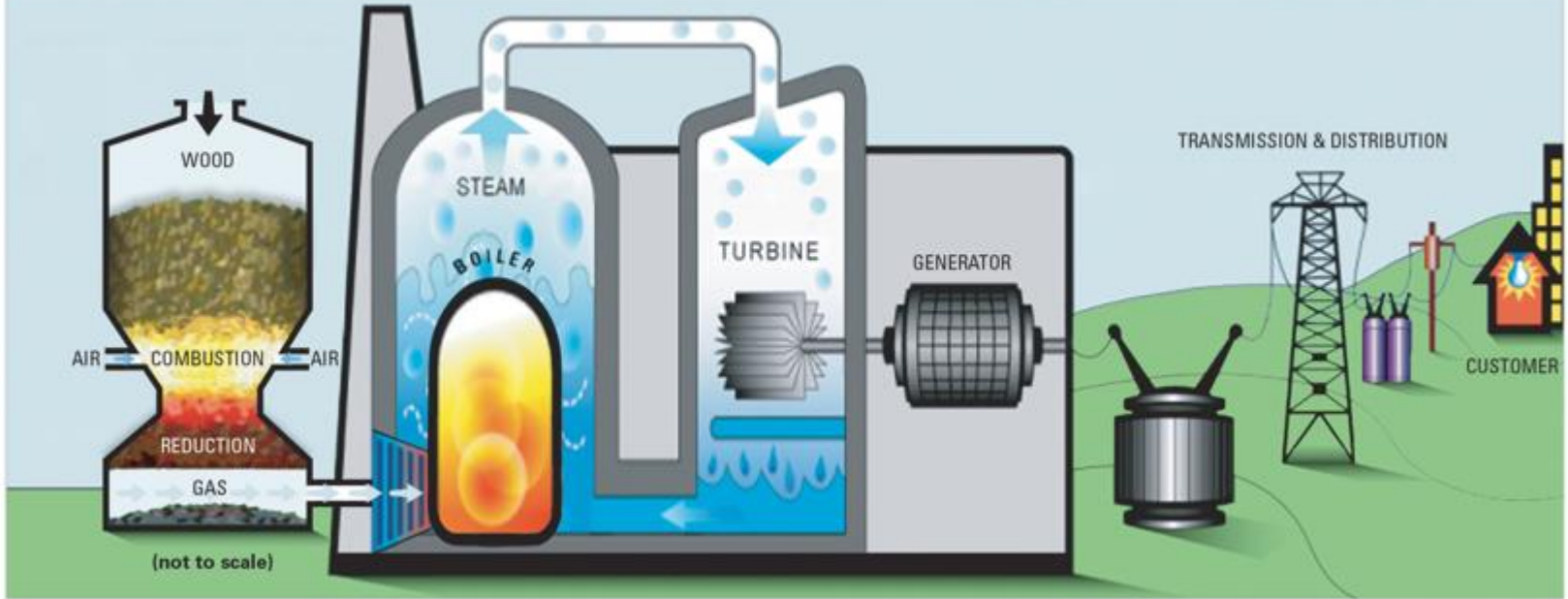
^bSurplus electricity is not commercialized in the 1G basic scenario since this amount would not justify the investment in production and transmission lines.



Combustão >>
produtos finais
são CO_2 e H_2O



BIOMASS GASIFICATION





UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR
ETANOL • AÇÚCAR • ENERGIA SÃO PAULO • BRASIL



A BIOELETRICIDADE DA CANA EM NÚMEROS – JANEIRO DE 2016

CAPACIDADE DE GERAÇÃO DA BIOELETRICIDADE

Atualmente, no Brasil, a fonte biomassa já representa quase 10% da potência outorgada pela Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) na matriz elétrica do país, conforme tabela na sequência.

Fontes utilizadas no Brasil - Unidades em Operação		
Origem	Potência Outorgada (kW)	% Potência Outorgada
Hídrica	94.772.669	65,05
Fóssil	27.287.933	18,73
Biomassa	13.922.849	9,56
Nuclear	1.990.000	1,37
Eólica	7.684.053	5,27
Solar	25.336	0,02
Total	145.682.840	100

Fonte: ANEEL (2016). Elaboração: UNICA (2016).

Fontes de biomassa utilizadas no Brasil - Unidades em Operação

Origem	Potência Outorgada(kW)	% Potência Outorgada
Biomassa de Cana de Açúcar	10.945.941	78,62
Floresta	2.779.647	19,96
Resíduos sólidos urbanos	78.231	0,56
Resíduos animais	1.924	0,01
Biocombustíveis líquidos	4.350	0,03
Casca de Arroz	45.333	0,33
Biogás-Agroindustrial	1.722	0,01
Capim Elefante	65.700	0,47
Total	13.922.848	100

Fonte: ANEEL (2016). Elaboração: UNICA (2016).