

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?*

The global dissolving pulp market is valued at **USD 5563.60 Million** in the year 2022.



Polpa de “dissolução (ou celulose solúvel)”

Exemplo no mercado nacional:

Bracell

<https://www.bracell.com/produtos/#celulose-soluvel-especial>

Aplicações

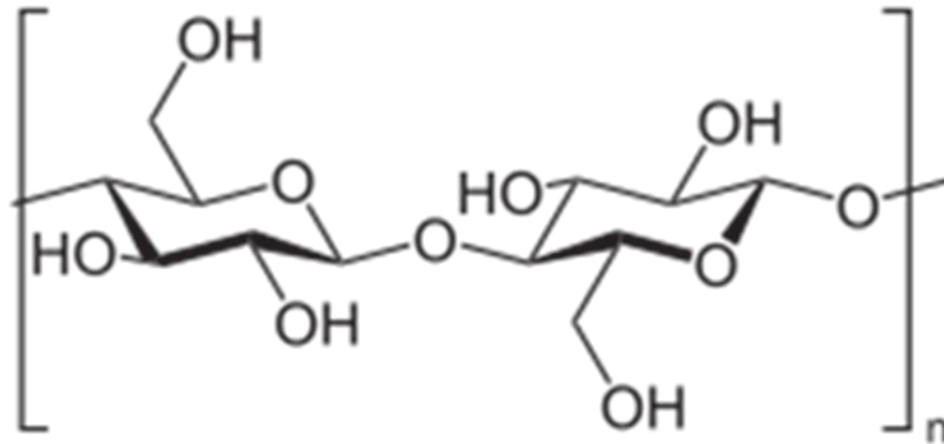
Celofane



Rayon (viscose)



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>)	80-90
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

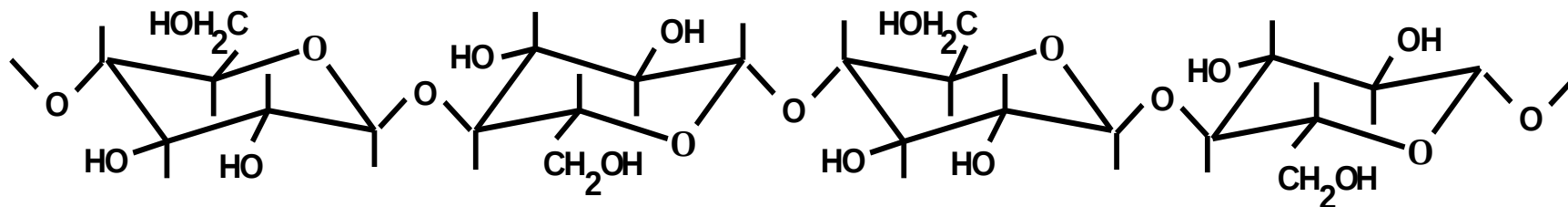
Linter de algodão ou

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

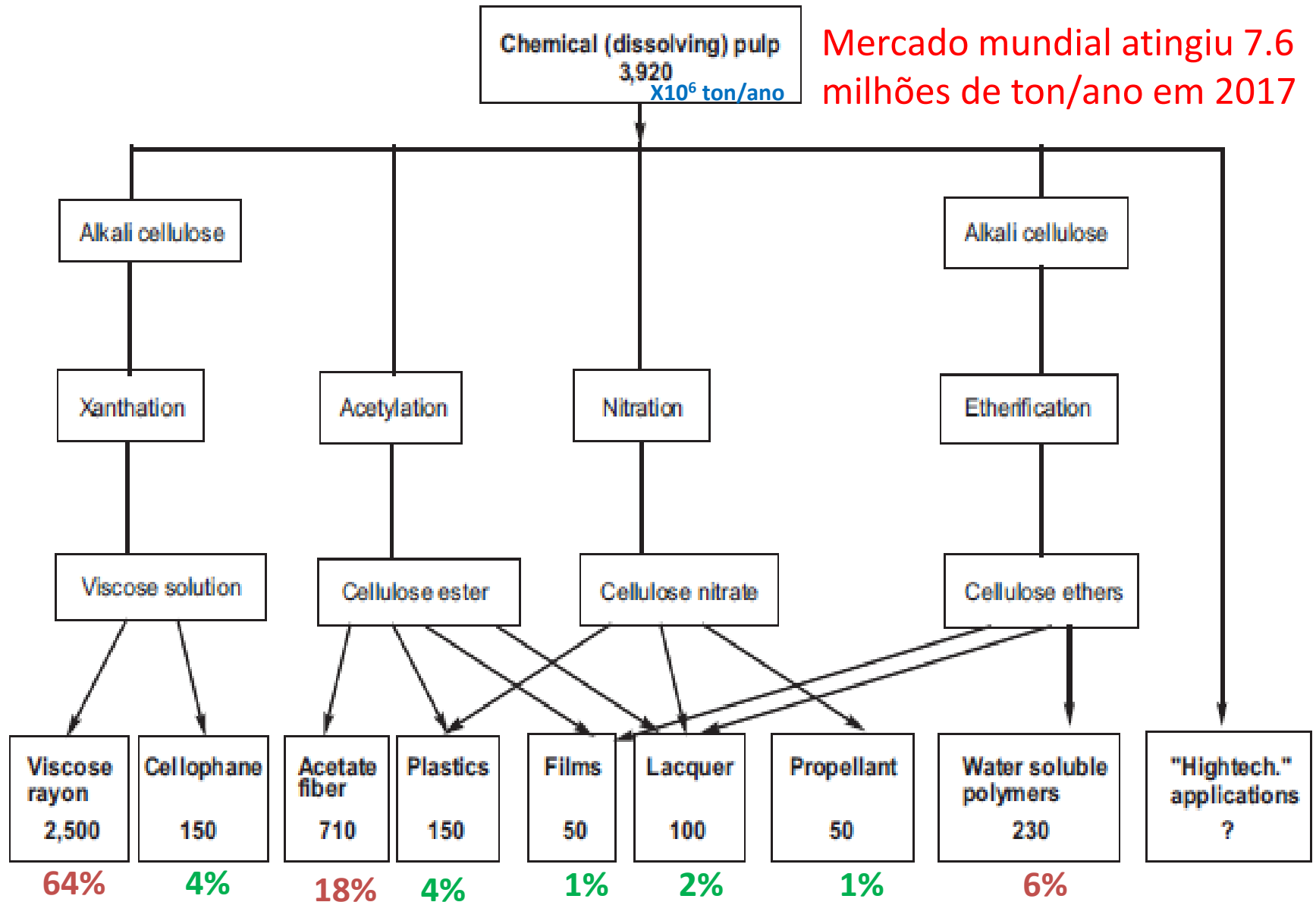
>> **porém**, haverá dificuldades de gerar produtos em que a substituição seja homogênea

!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



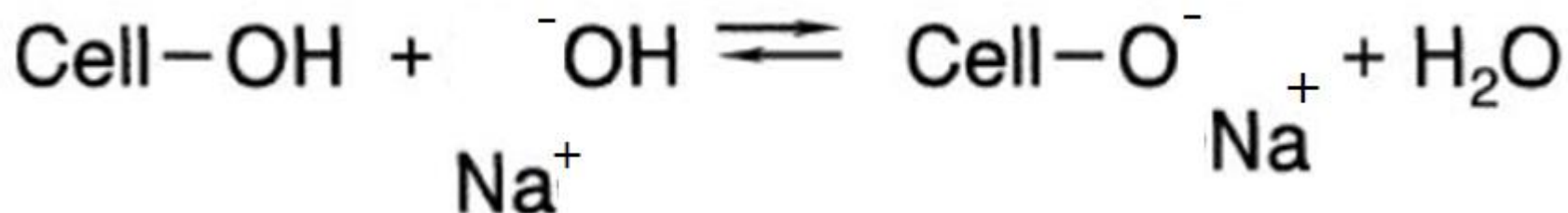
Celulosato de sódio - precursor de inúmeros derivados de celulose

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

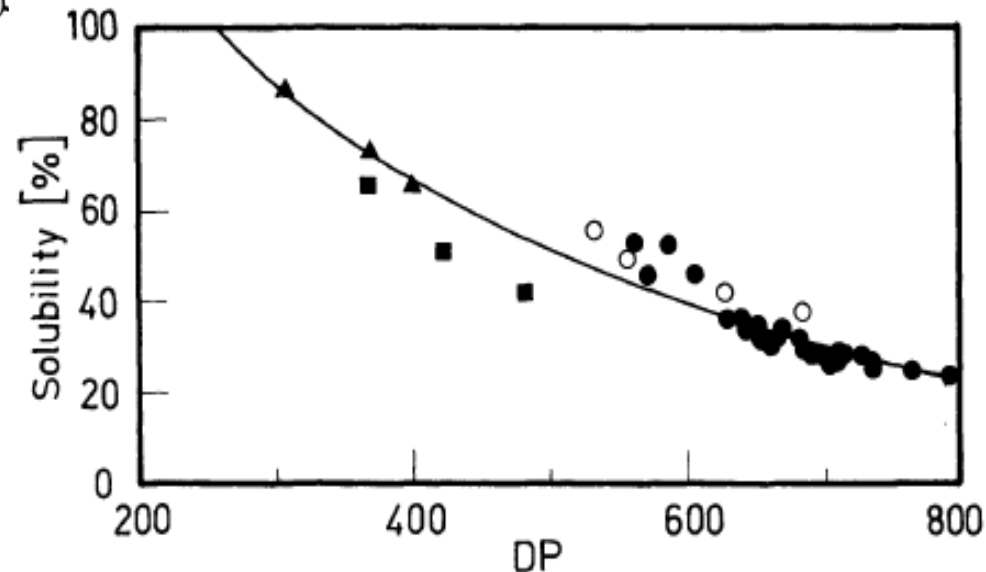
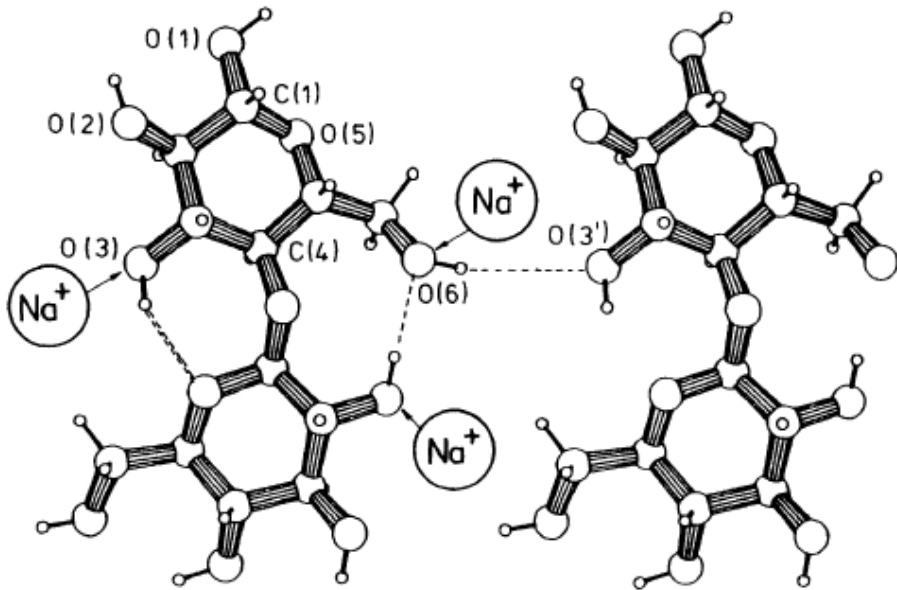
A reação gera uma molécula cuja função álcool pode estar desprotonada >> pode atuar como excelente doador de elétrons



De fato:

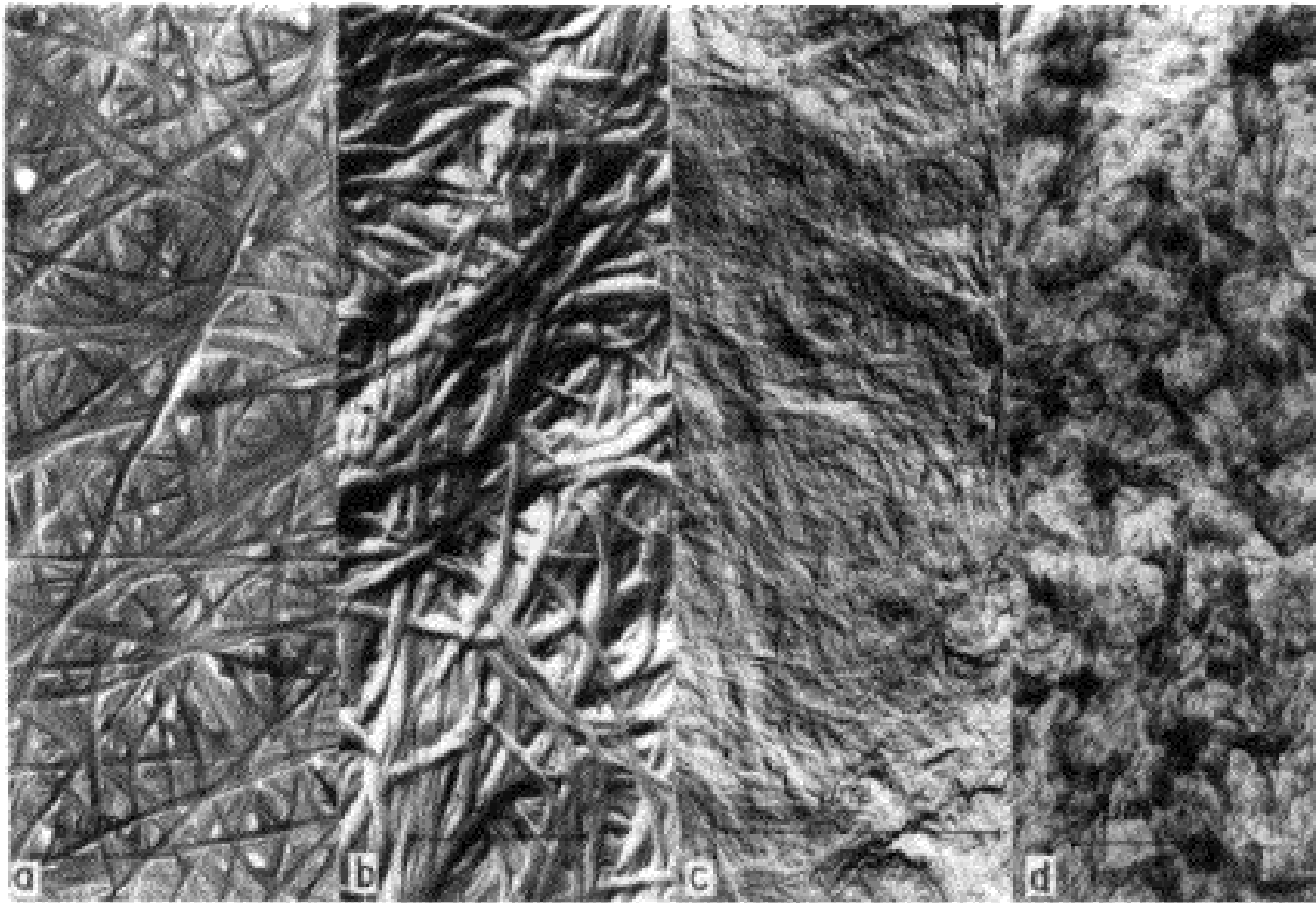


Fenômeno relevante no celulosato >> **inchamento** das microfibrilas
>> ocorre em tempos curtos após a exposição da celulose à solução alcalina (alguns segundos até poucos minutos)
>> processo controlado pela difusão da solução alcalina no interior da fibrila
>> NaOH (18 a 22 %) gera **Na-cellulose II**. 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 ao 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 aproximadamente o dobro</i>
Cellulose nitrate	200,000	

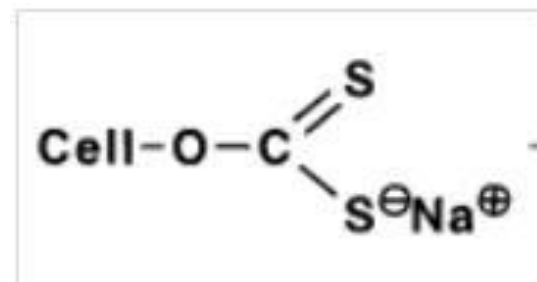
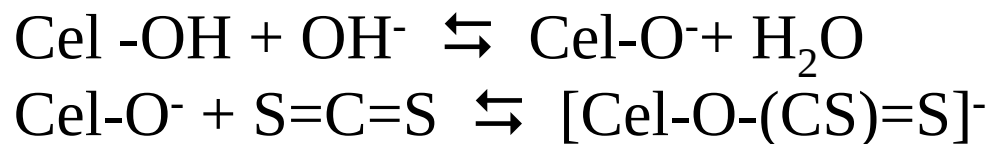
Pense: Contraponto com a produção de celulose

>> 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

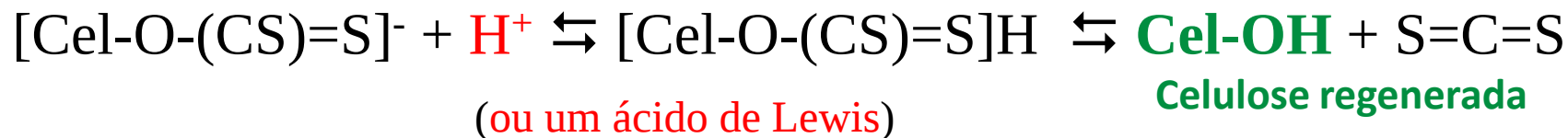
Ésteres “inorgânicos” de celulose

Ex: Xantato de celulose (viscose)

Formação do xantato



Regeneração da celulose (na forma de celulose II)



Aplicações

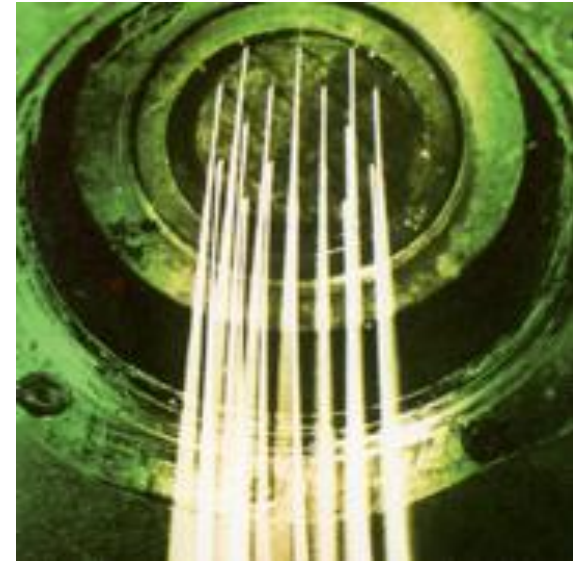
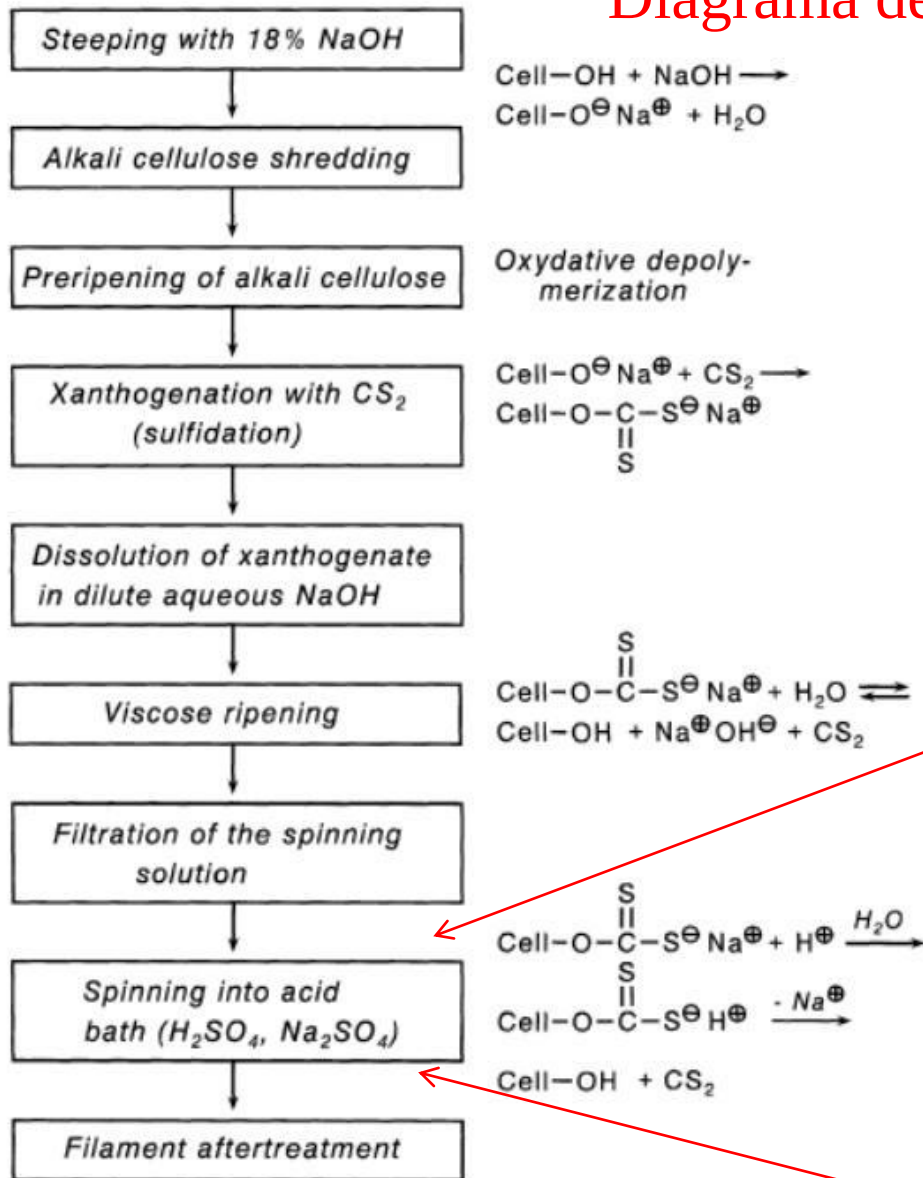
Celofane



Rayon (viscose)



Diagrama de processo



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

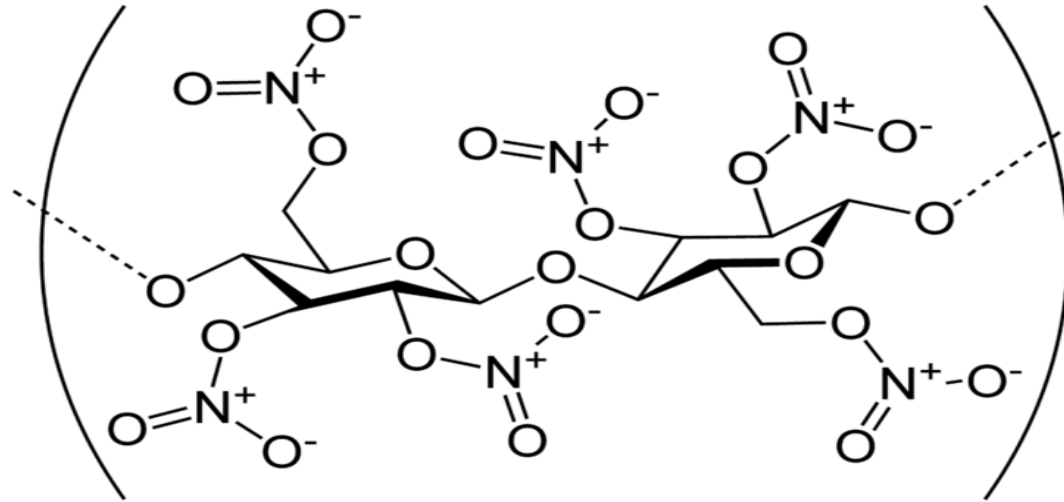
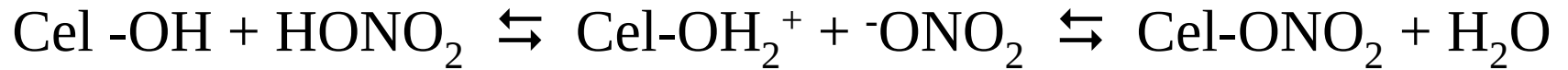


Figure 4.4.24. Scheme of the viscose process.

Courtesy of AKZO Nobel

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

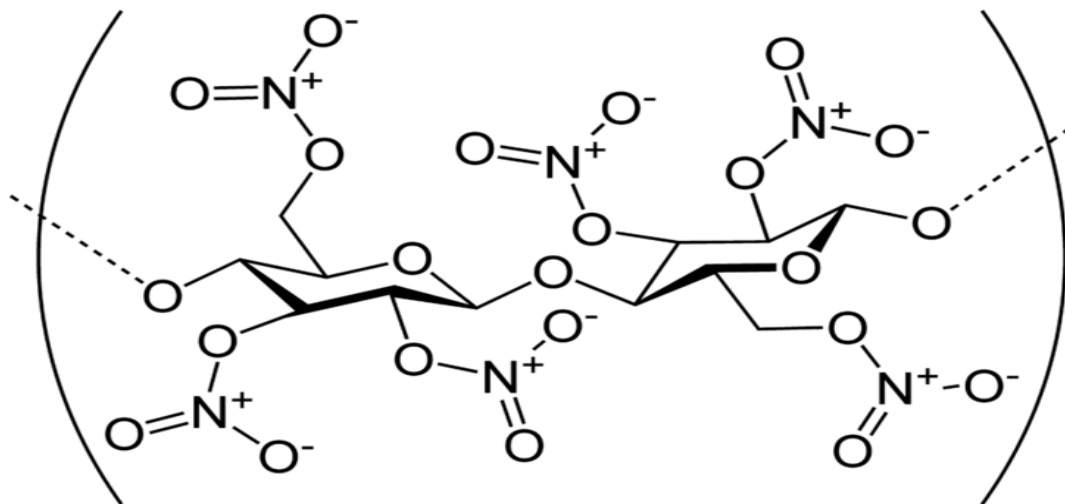


Table 4.4.4. Equilibrium constant K of the hydroxy groups of the AGU in nitration with $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$.

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

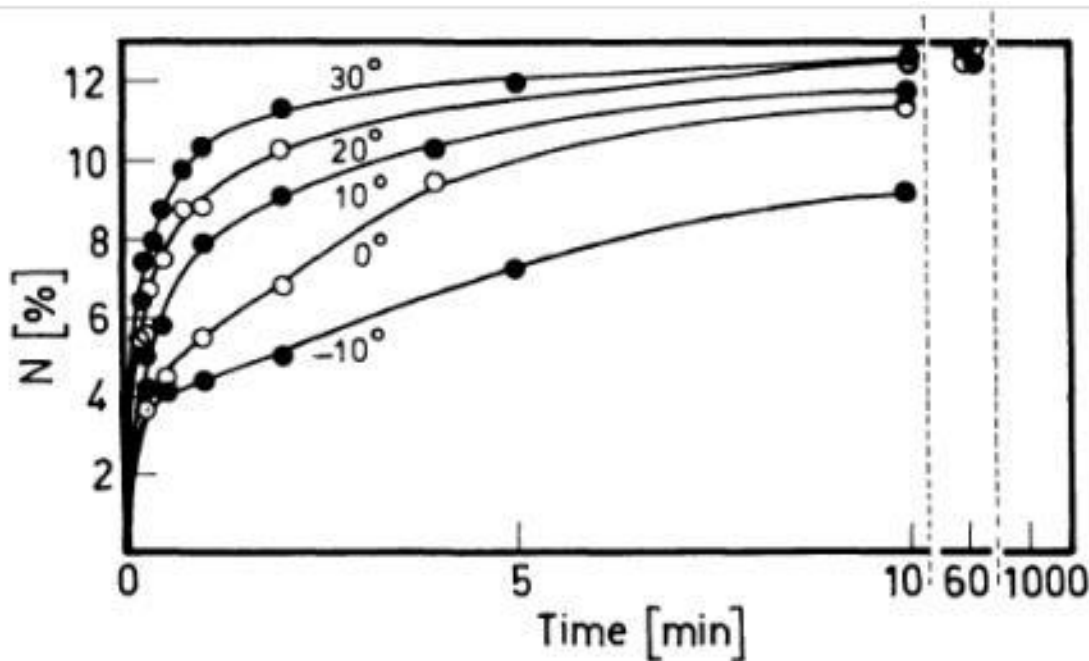


Figure 4.4.5. Nitrogen content versus reaction time on nitration of spruce sulfite pulp (predried at 20 °C) in dependence on reaction temperature.

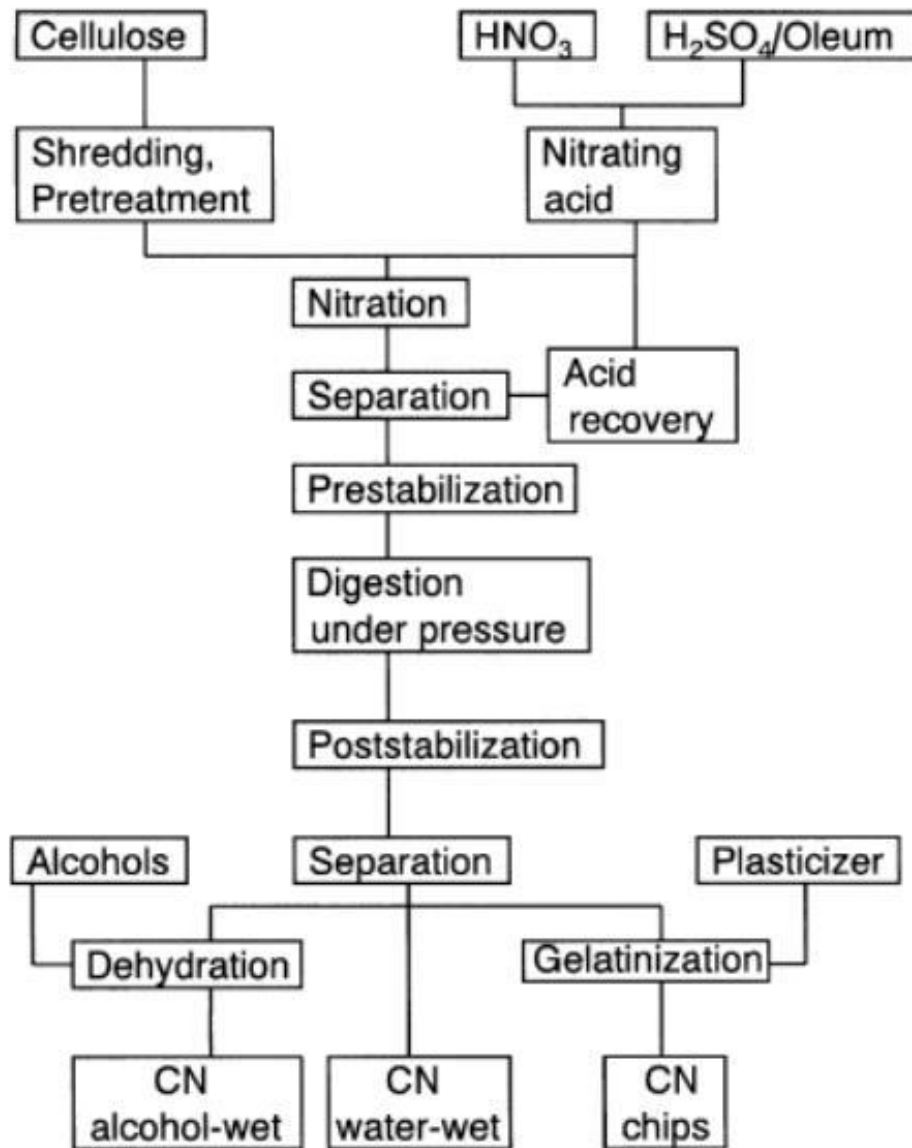
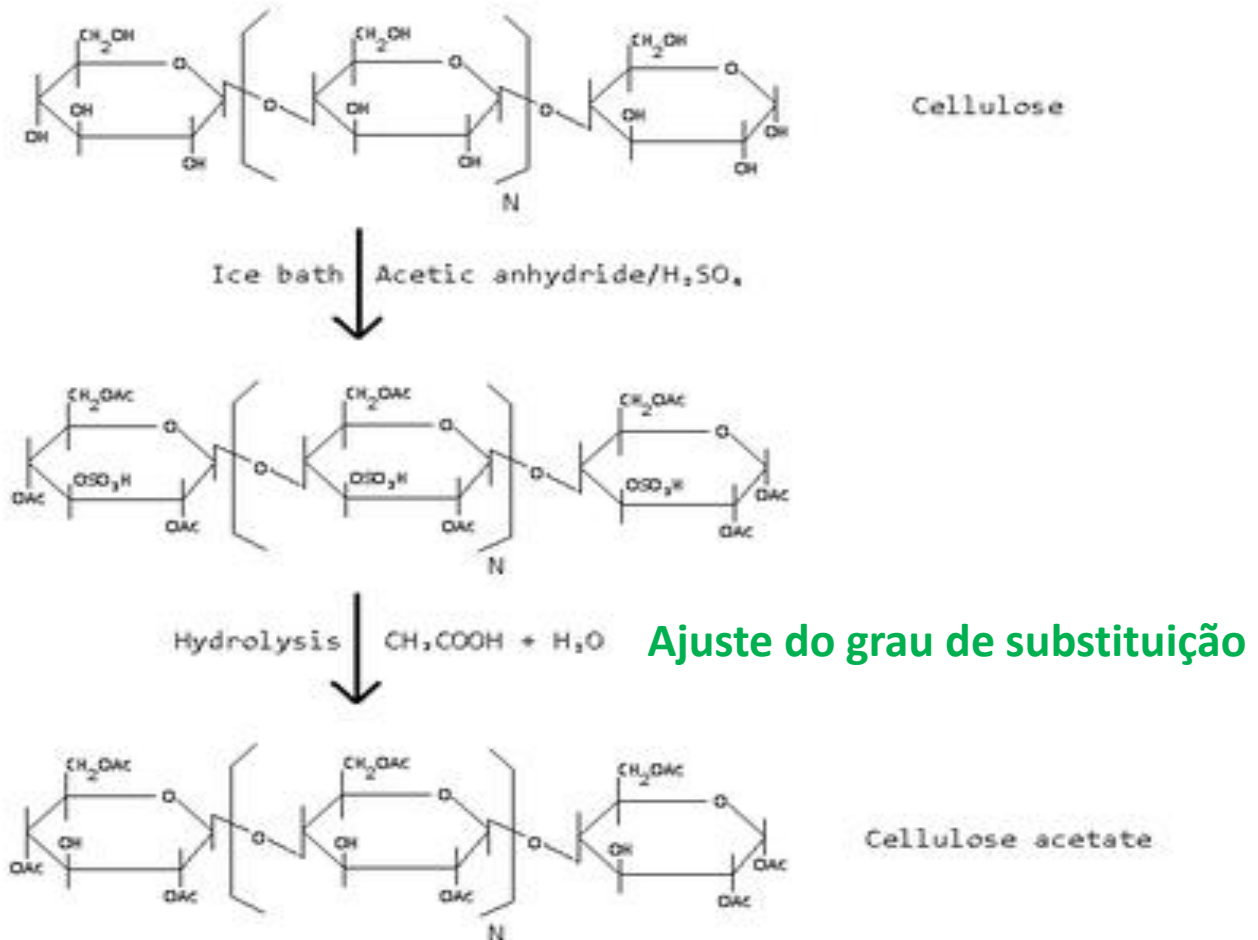


Diagrama de
processo

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

Ésteres de celulose

Ex.: acetato de celulose



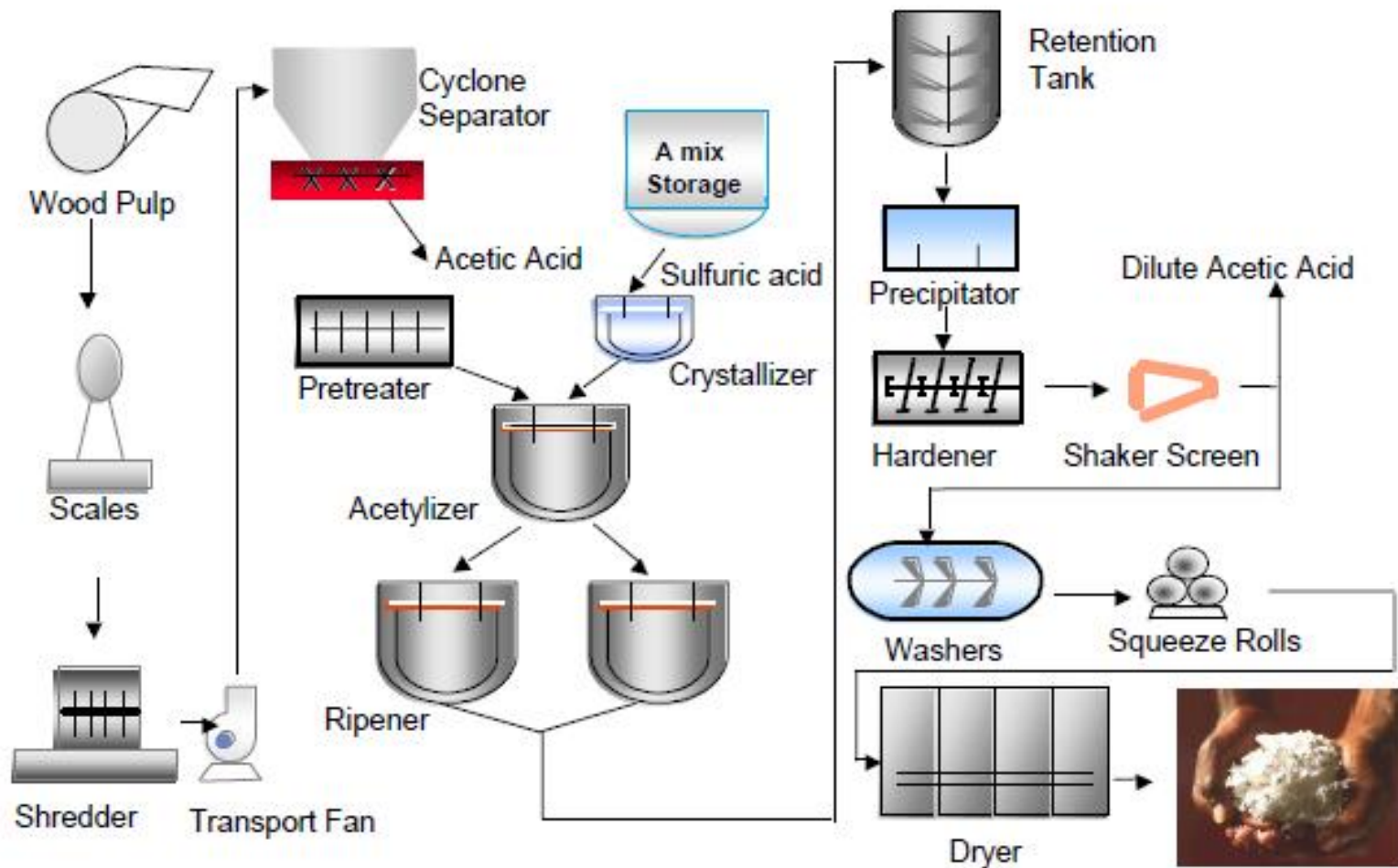
Aplicações do acetato de celulose de acordo com o grau de substituição

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



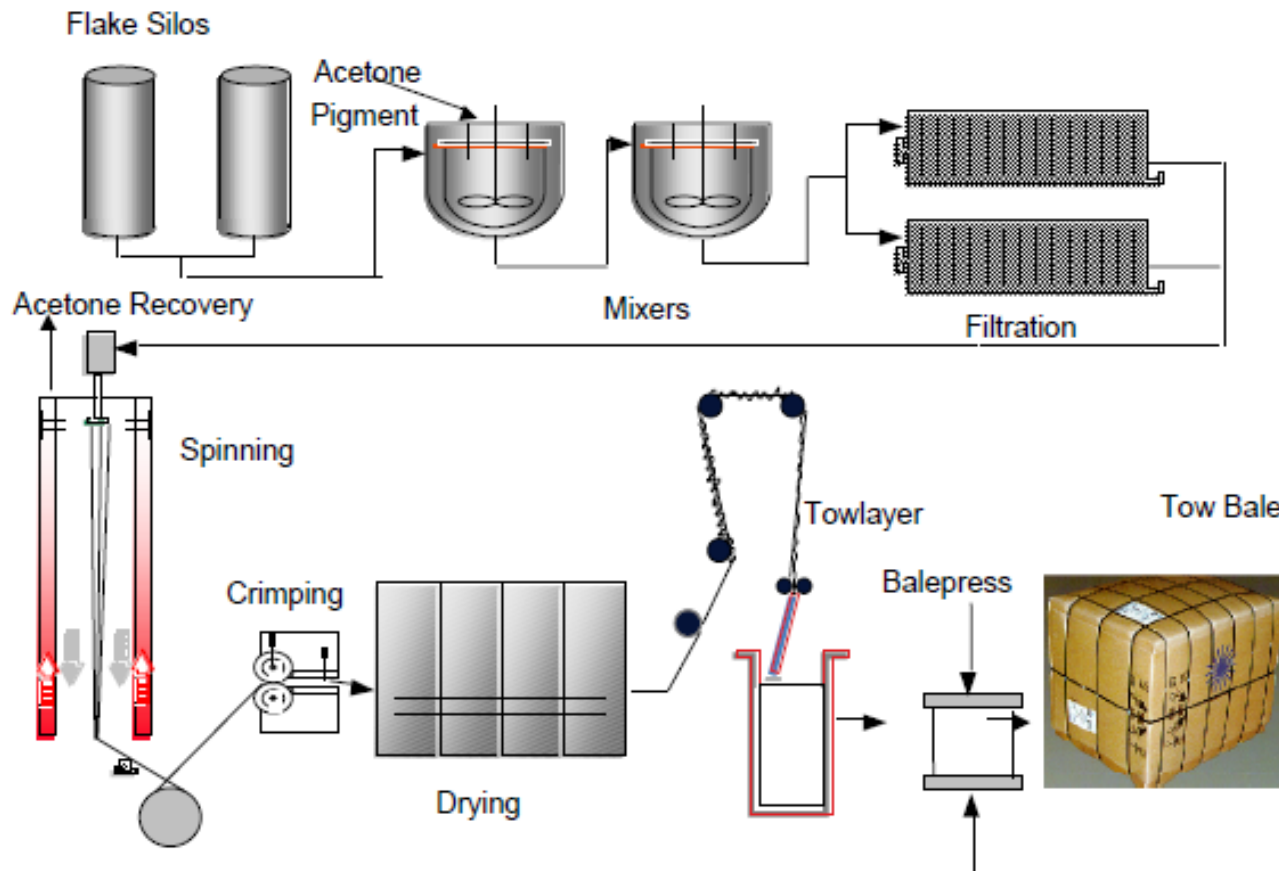
Síntese do acetato de celulose

Flake Process



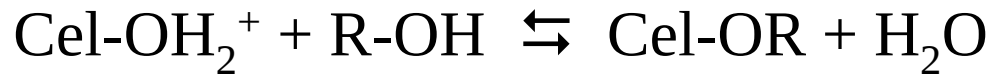
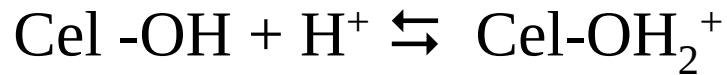
Processamento do acetato de celulose

Tow Process

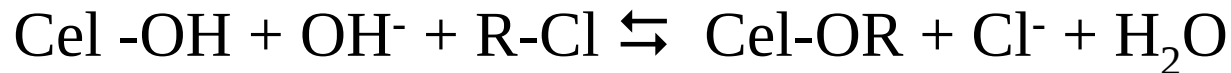


- Éteres de celulose

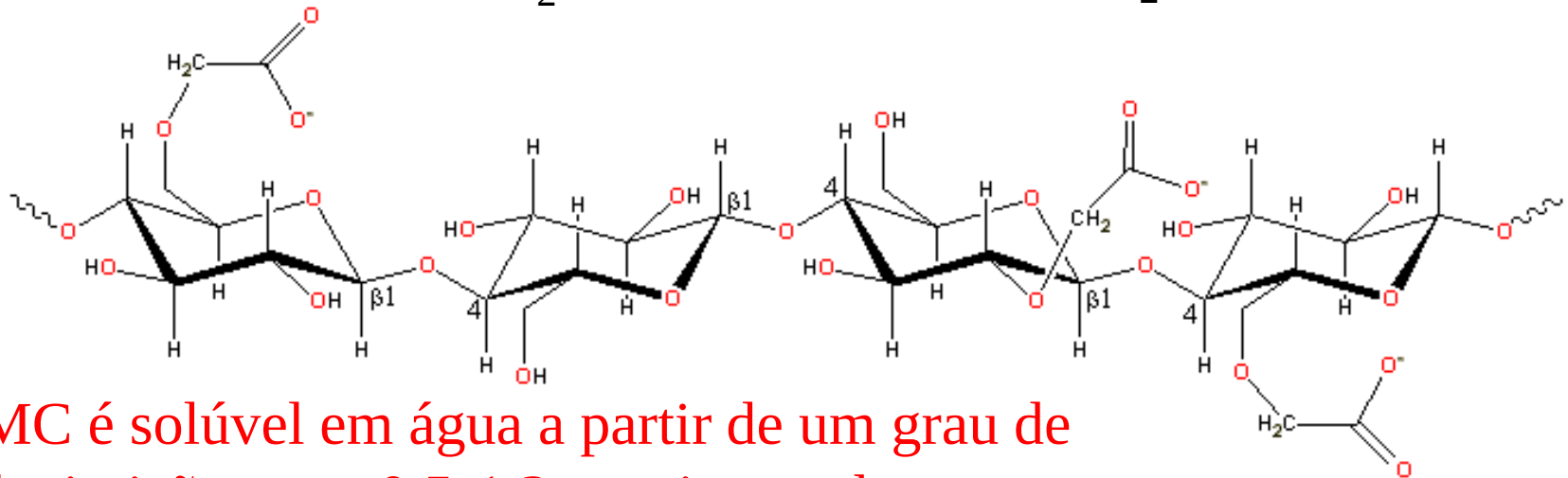
em meio ácido



em meio alcalino

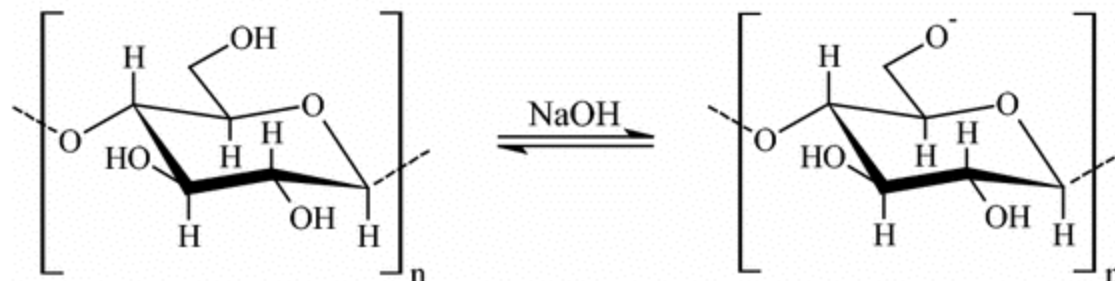


exemplo característico - carboximetilcelulose

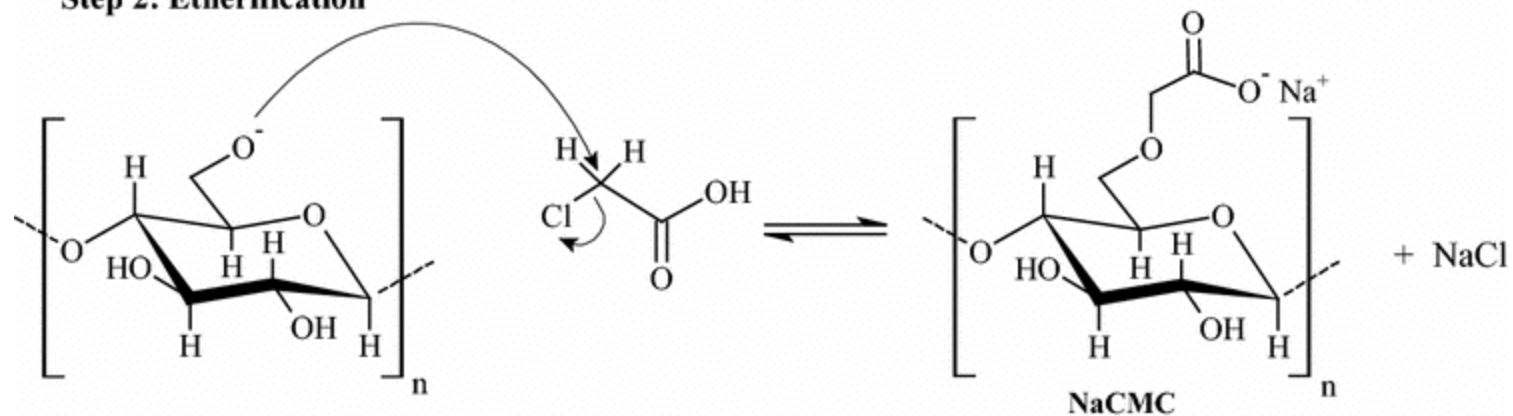


CMC é solúvel em água a partir de um grau de substituição entre 0,5-1,2 - muito usada como espessante e volumoso na indústria de alimentos e fármacos

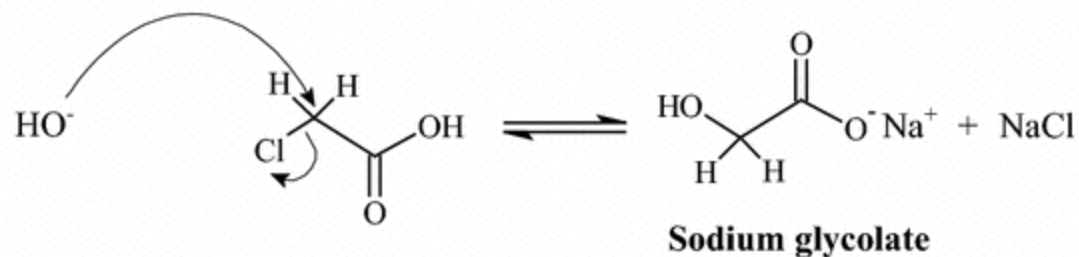
Step 1: Alkalization



Step 2: Etherification

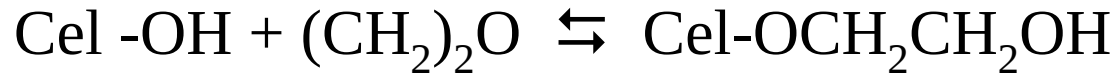


Competitive reaction



Novos produtos a partir de celulose

- alongamento da cadeia celulósica com epóxidos



exemplo para síntese de materiais super absorventes

