

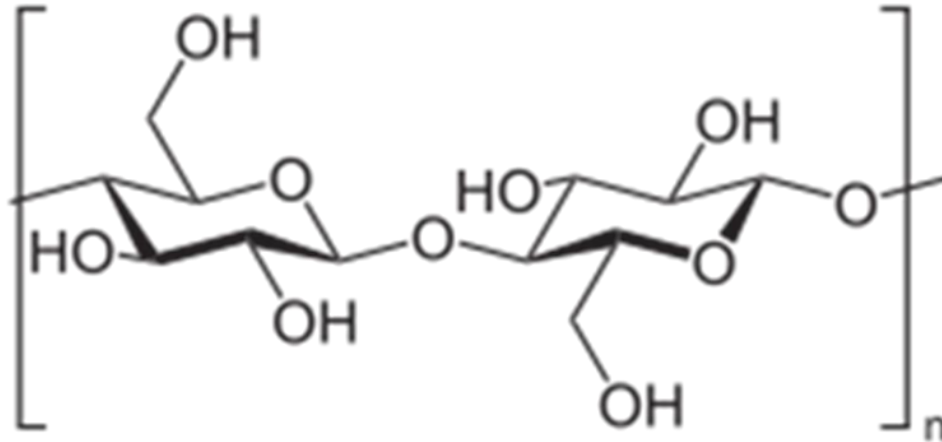
# Derivados de Celulose

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**

# 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 cellulose em um derivado que apresente propriedades diferentes da cellulose original

## Ocorrência de celulose em diferentes tipos de materiais

<b>Material de origem</b>	<b>Teor de celulose (%, g/100g base seca)</b>
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

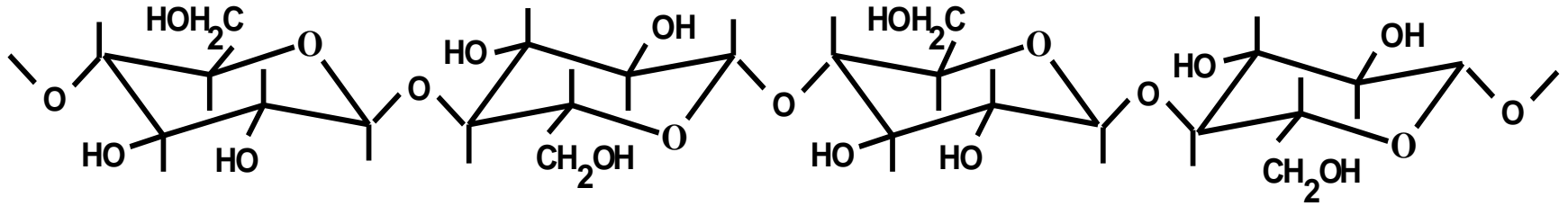
**Linter de algodão** ou

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

**Polpas kraft após hidrólise ácida branda**

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

## *Características fundamentais da molécula*



### **Polifuncionalidade**

3 HIDROXILAS LIVRES em cada anidro-monômero

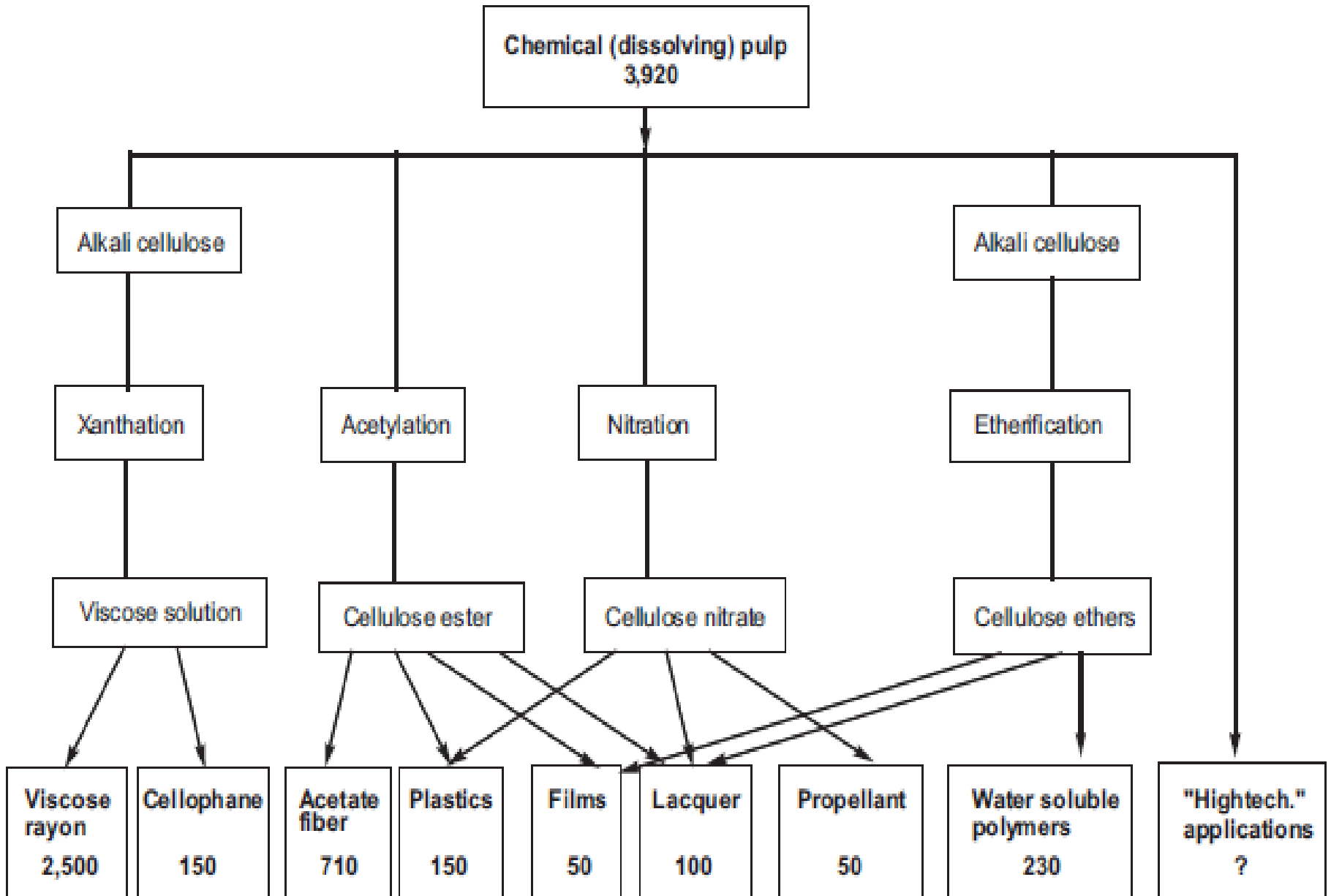
>> **liberdade** para gerar uma enorme diversidade de produtos

>> **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



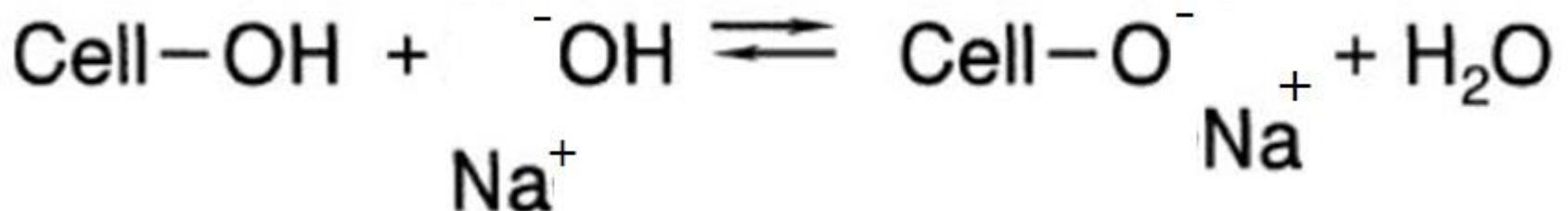
## *Celulosato de sódio - precursor de inúmeros derivados de celulose*

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

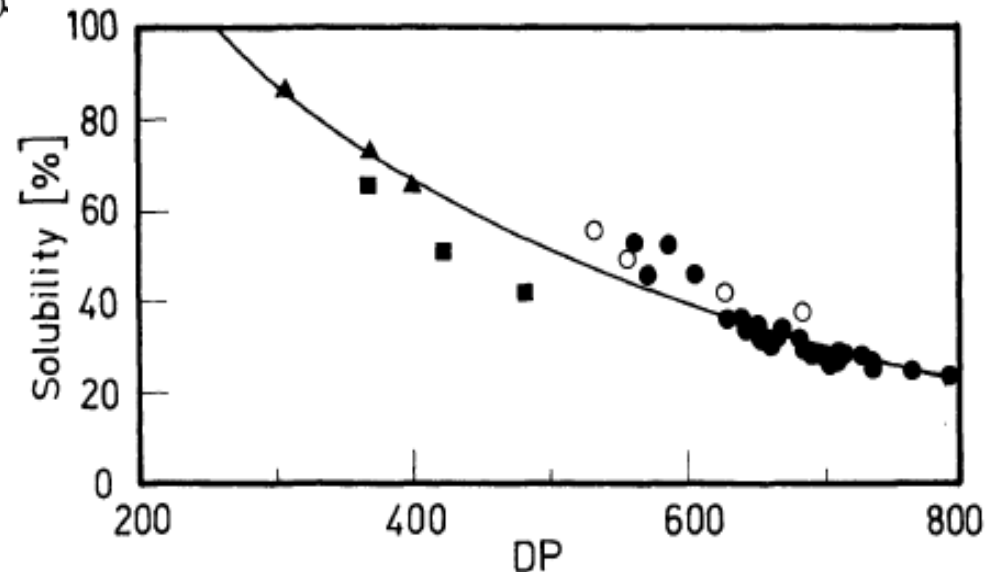
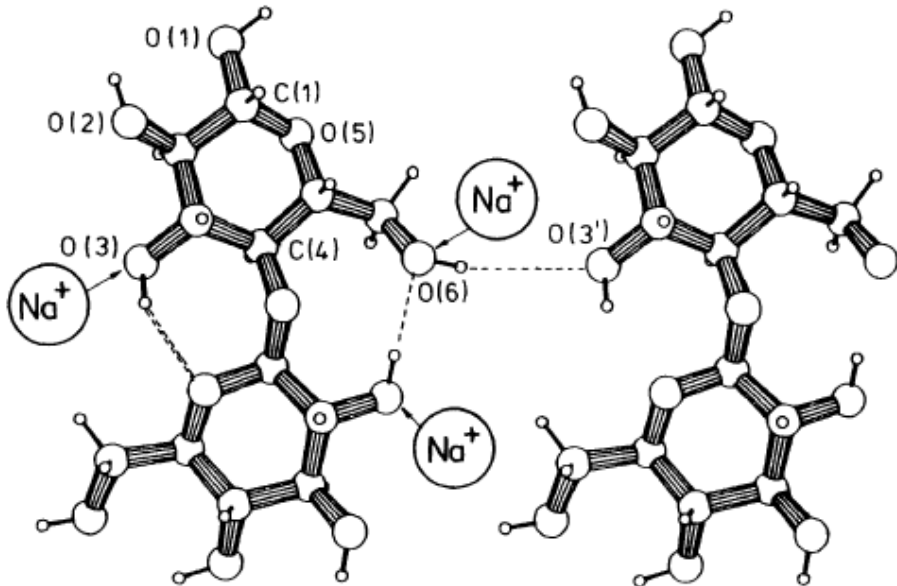


**De fato:**



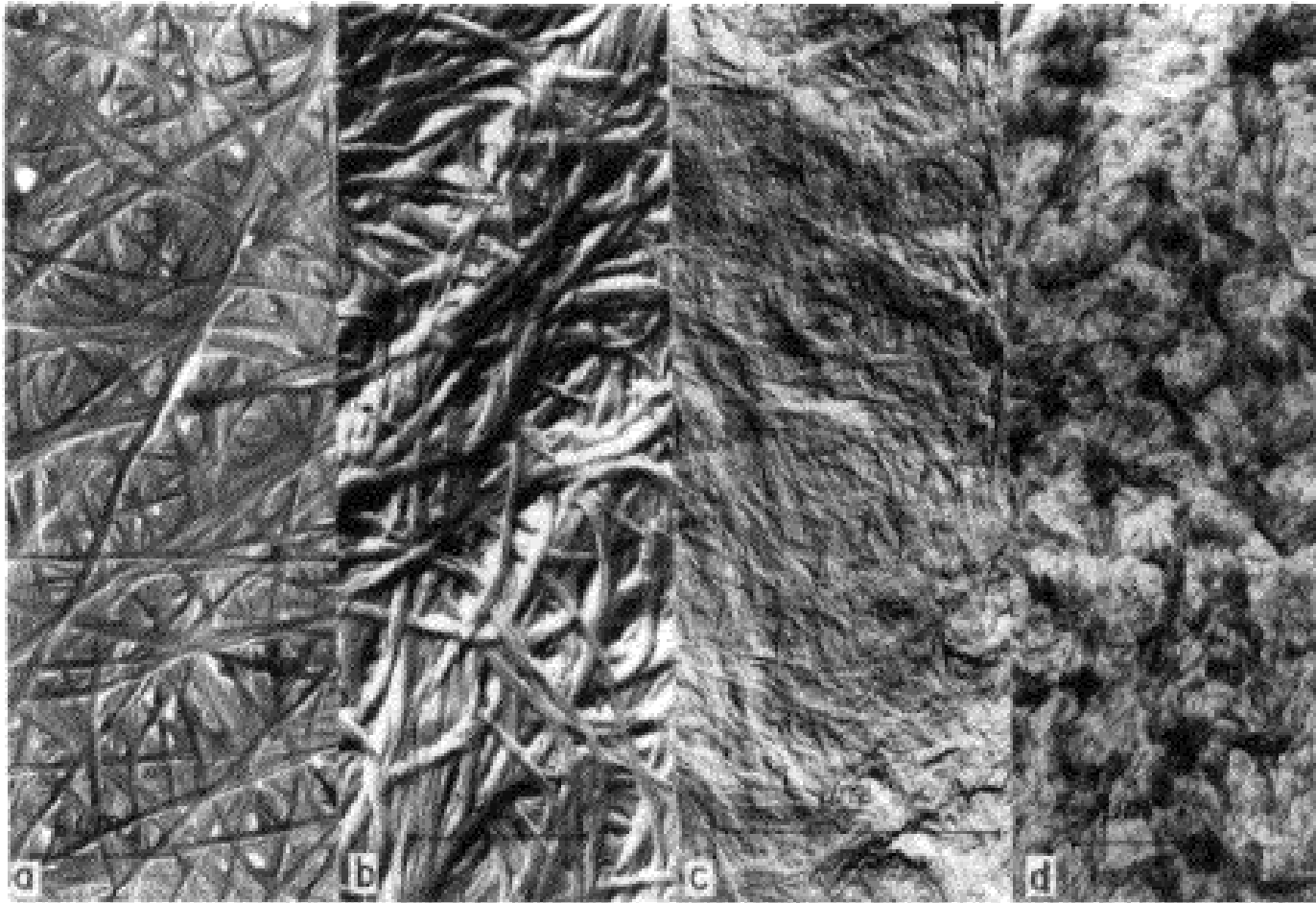


Fenômeno relevante no celulosato >> **inchamento** das microfibrilas  
>> ocorre em tempos curtos após a exposição da celulose à solução alcalina (alguns segundos até poucos minutos )  
>> processo controlado pela difusão da solução alcalina no interior da fibrila  
>> NaOH (18 a 22 %) gera **Na-cellulose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

## *Pense: Contraponto com a produção de celulose*

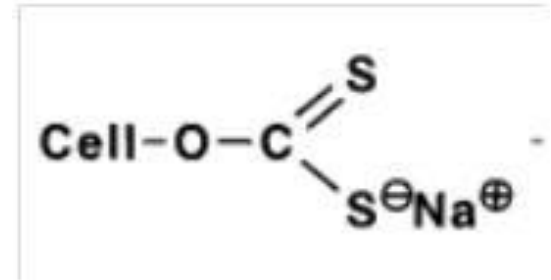
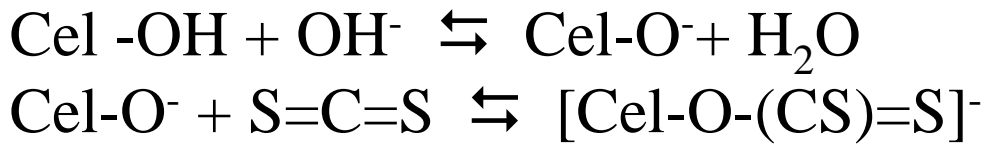
>> no Brasil, a produção anual de polpa celulósica é da ordem de 15 milhões de toneladas

>> 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

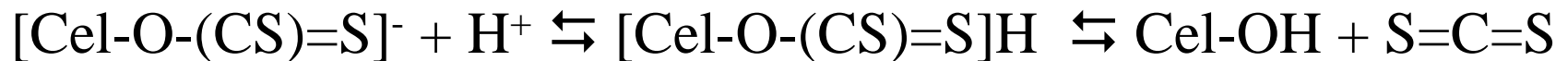
# Ésteres de “inorgânicos” de celulose

## Ex: Xantato de celulose (viscose)

### Formação do xantato



### Regeneração da celulose (na forma de celulose II)



(ou ácido de Lewis)

# Aplicações

Celofane

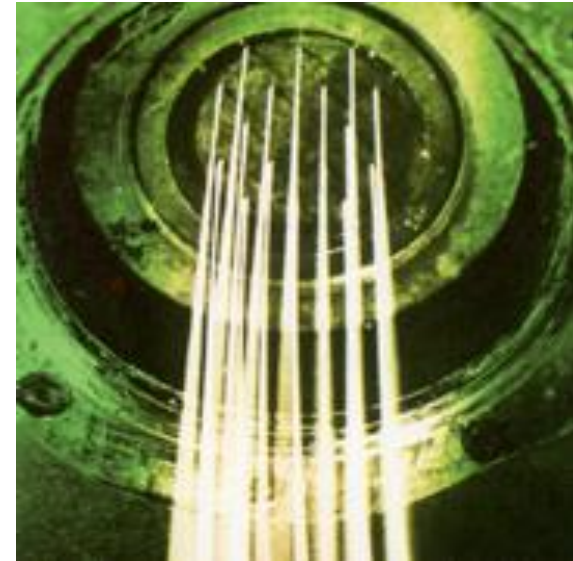
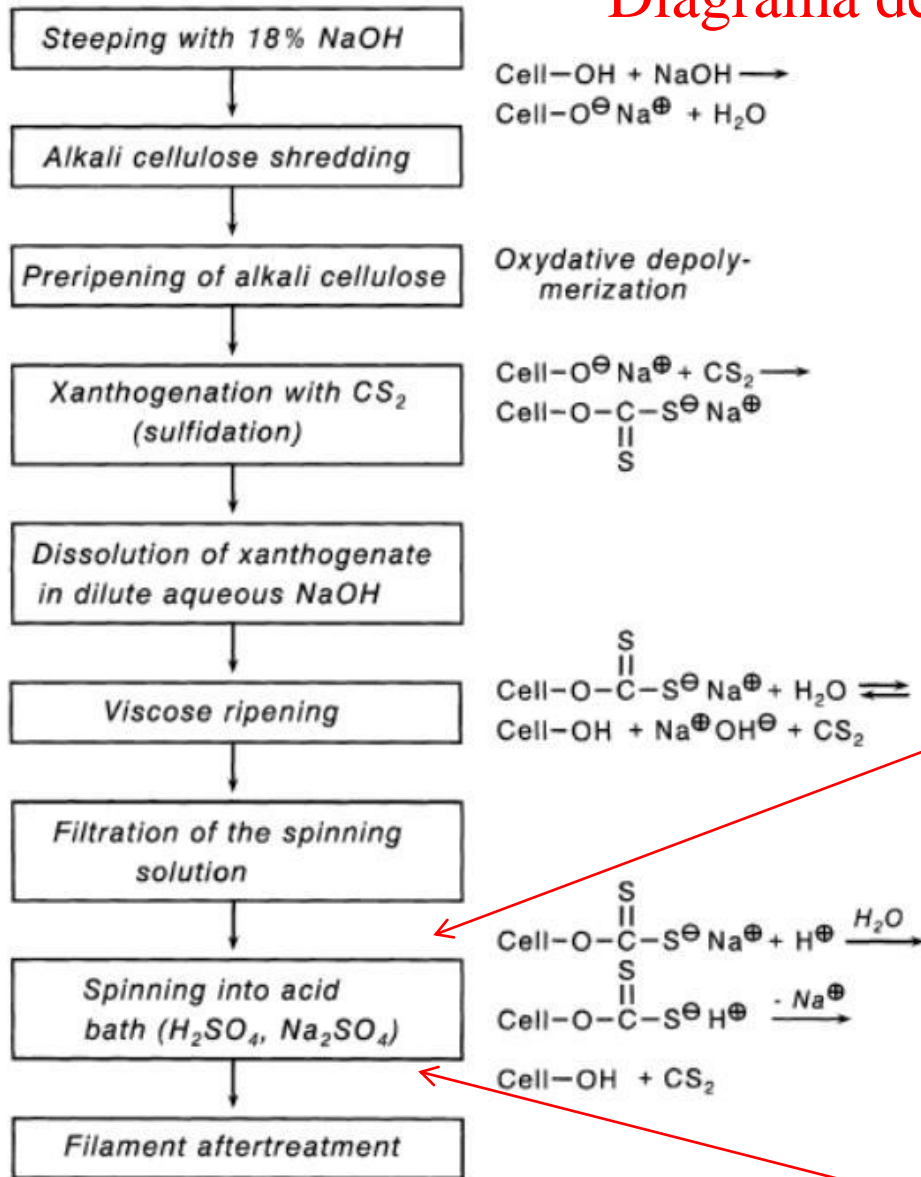


Rayon (viscose)





# Diagrama de processo



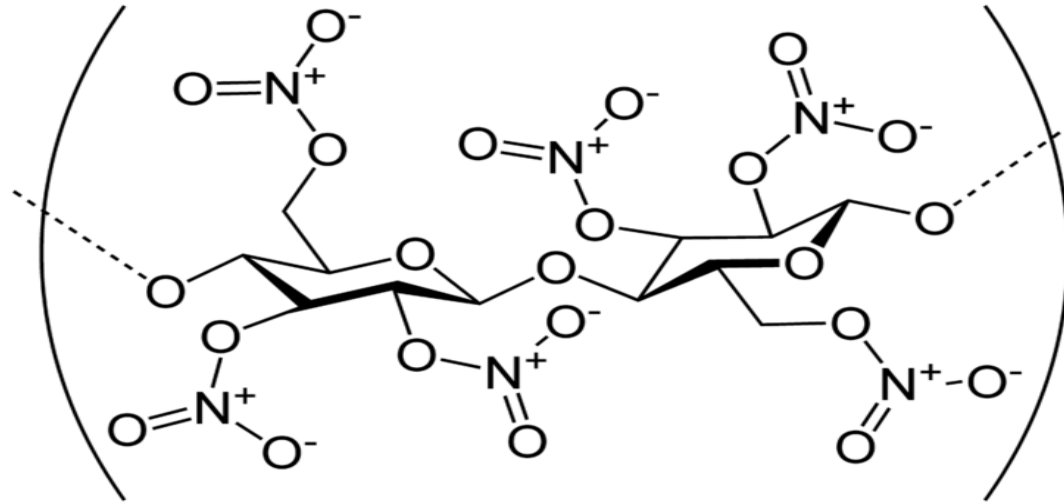
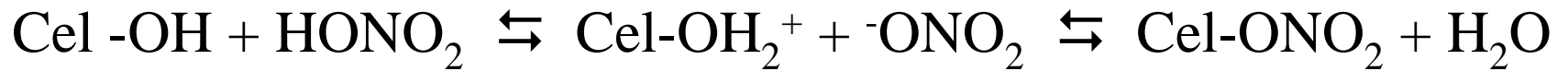
<https://www.youtube.com/watch?v=5QFOnZ3TLHQ>



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.

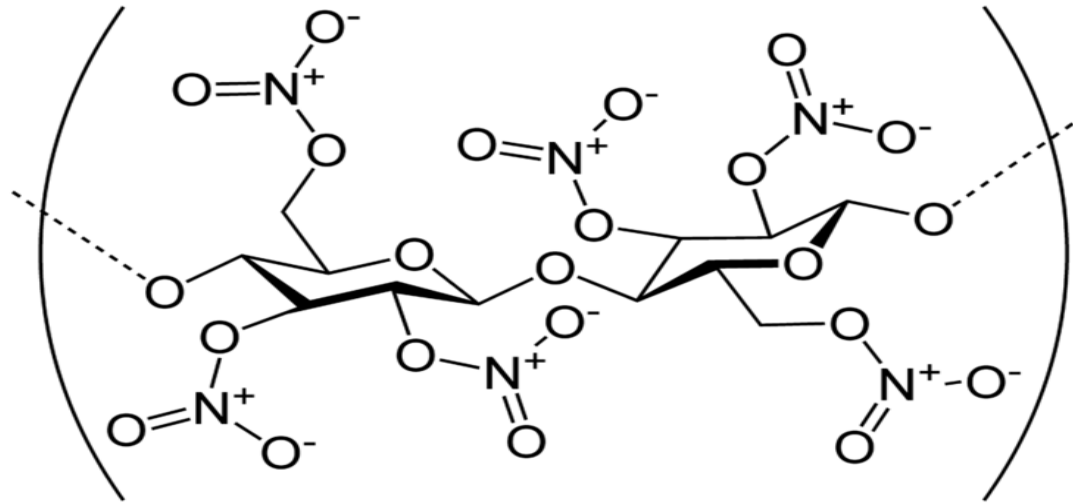
Nitrating acid			Cellulose nitrate		
% HNO <sub>3</sub>	% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% H <sub>2</sub> O	Type	% N by weight	DS <sub>N</sub>
25	55.8	19.2	Celluloid grade	10.9	1.95
25	56.6	18.4	Lacquer grade, EtOH soluble	11.3	2.05
25	59.5	15.5	Lacquer grade, ester soluble	12.3	2.35
25	66.5	8.5	Gun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

DS<sub>N</sub> = 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



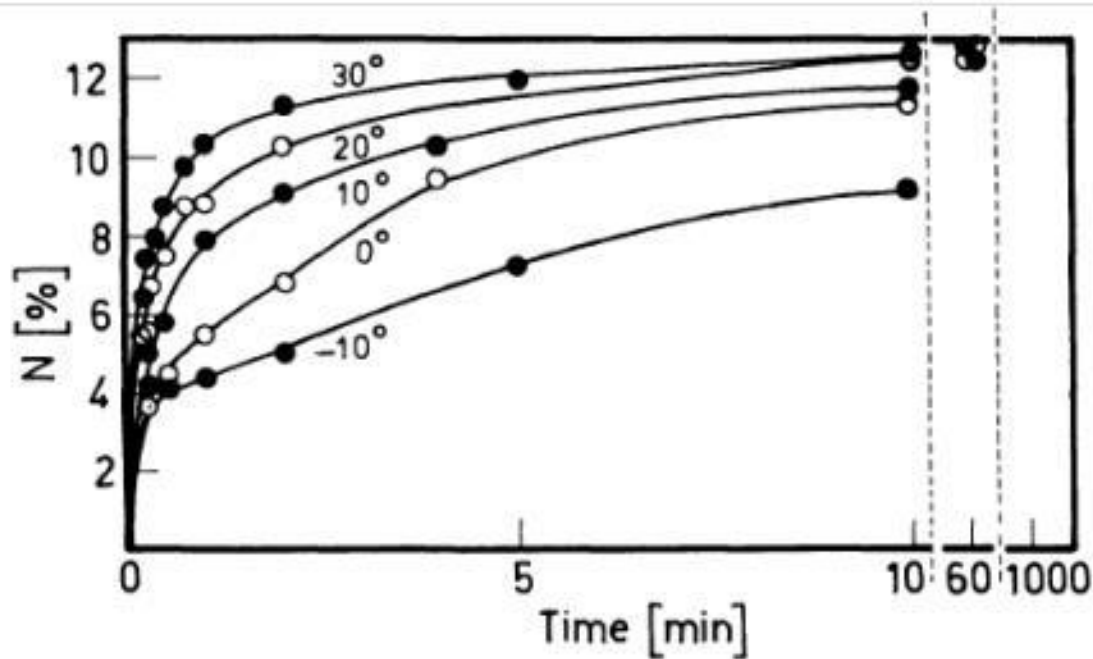
**Table 4.4.4.** Equilibrium constant  $K$  of the hydroxy groups of the AGU in nitration with  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ .

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.

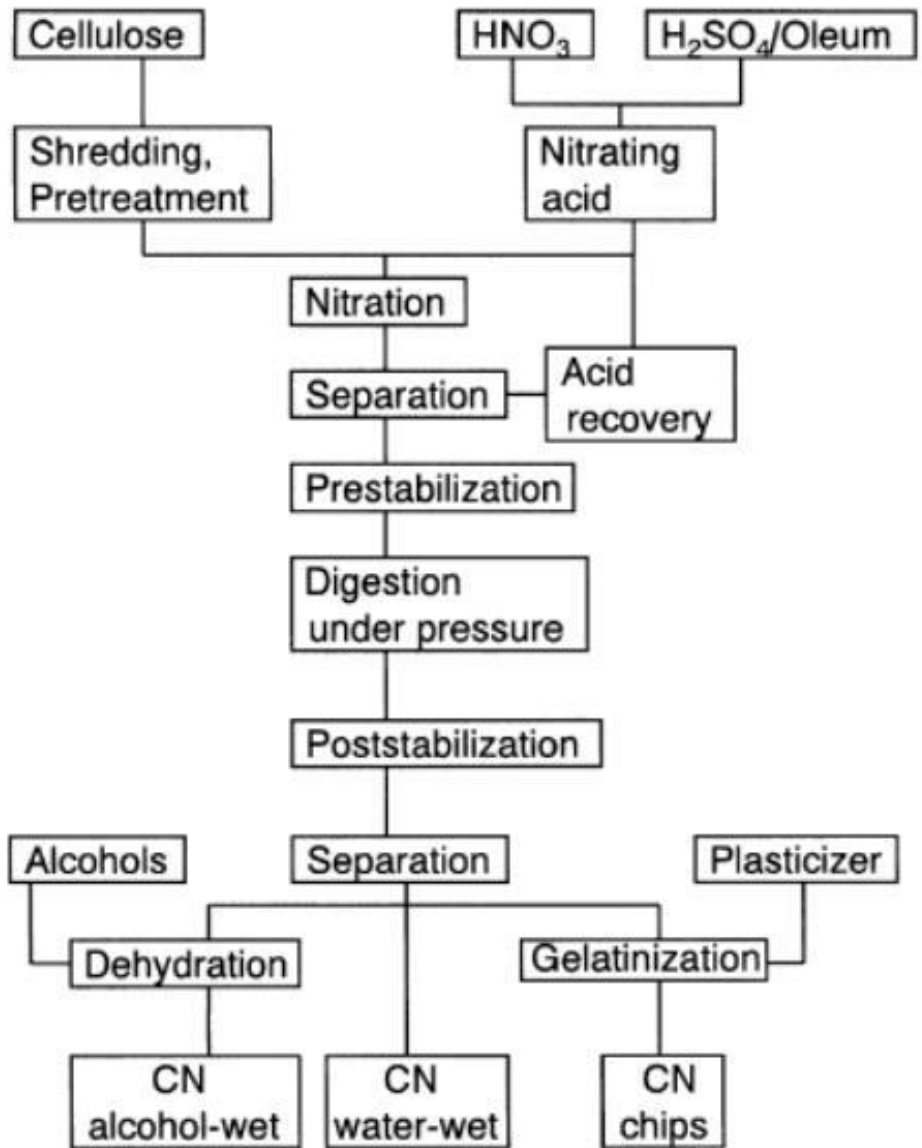
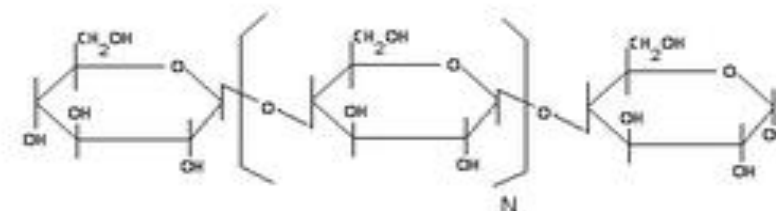


Diagrama de processo

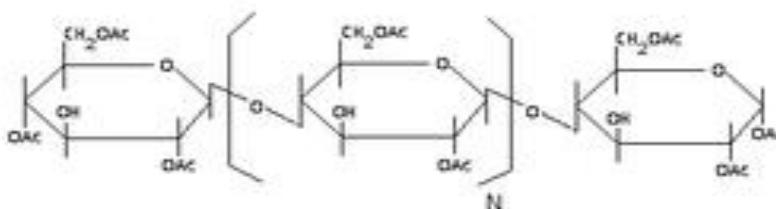
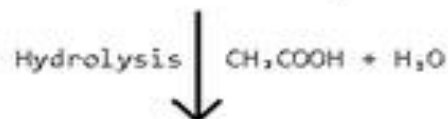
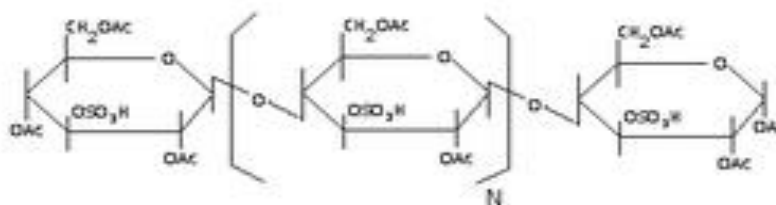
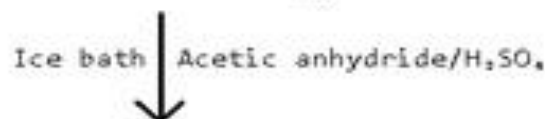
Figure 4.4.6. Diagram of cellulose nitrate (CN) production (Balser et al., 1986).

# 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



## Processo industrial de obtenção do acetato de celulose (exemplo de processo usado na empresa Celanase)

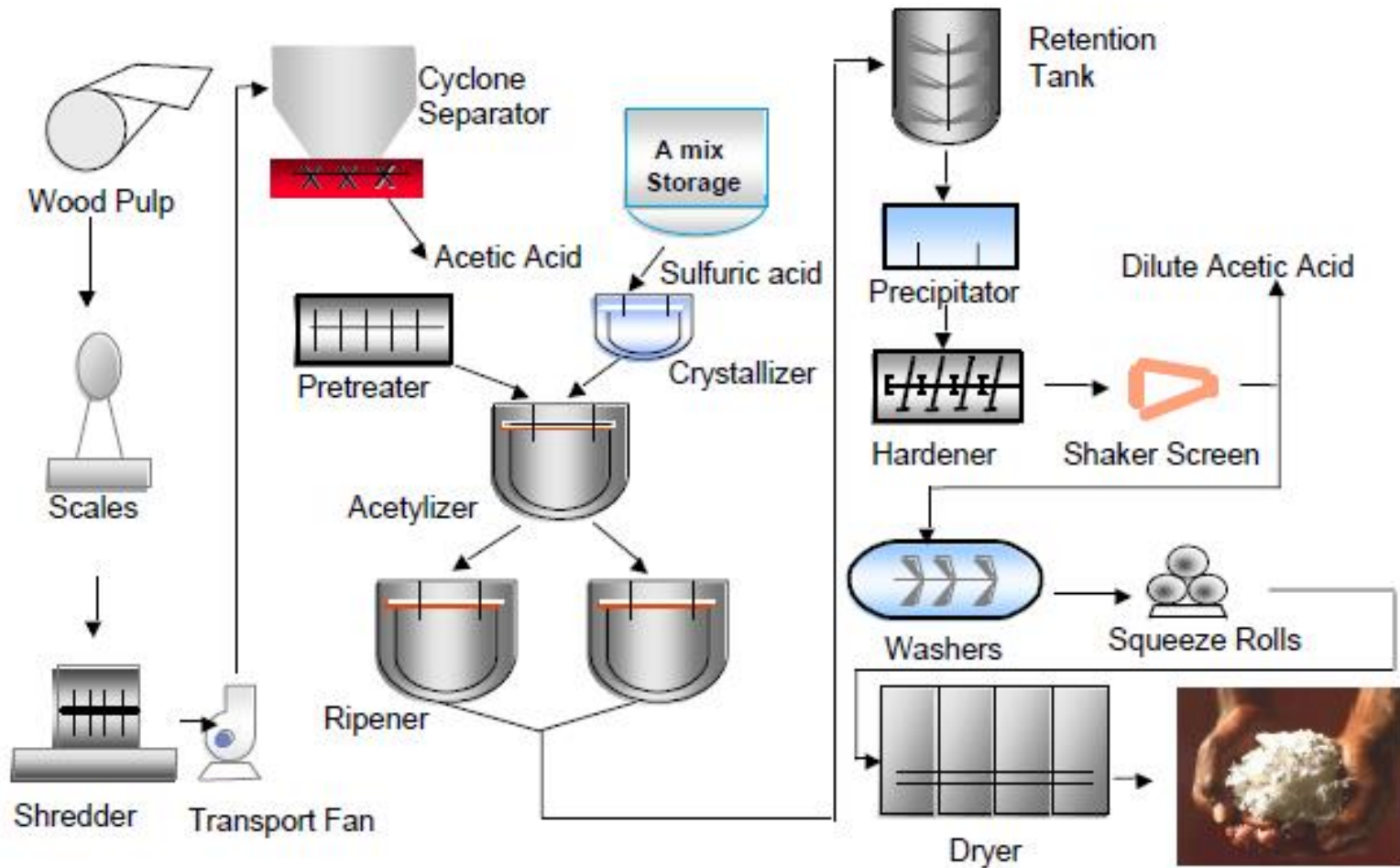
Etapas:

1. Material de partida é polpa de dissolução com alto teor de alfa-celulose
2. Reação com anidrido acético
3. O produto obtido é chamado de floco de acetato de celulose
4. O material é lavado e seco
5. O floco seco é dissolvido em acetona (gera uma solução viscosa)
6. A solução é submetida à extrusão em bicos de metal com perfurações microscópicas, gerando fios longos e finos.
7. Os fios são passados por câmaras aquecidas para eliminação do solvente.
8. Um rolo é formado com a junção de um grande número de fios.
9. O material é então dimensionado e empacotado.



# Síntese do acetato de celulose

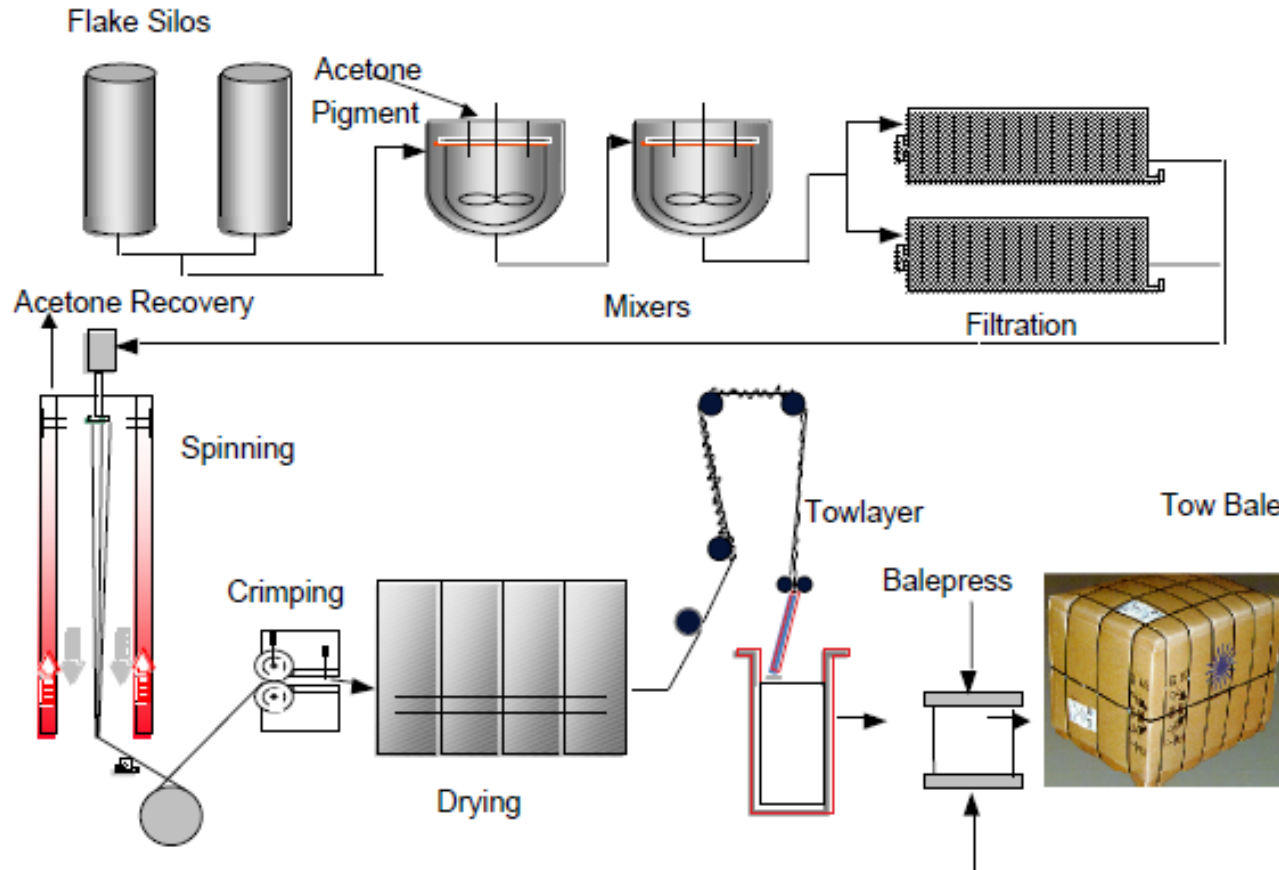
## Flake Process





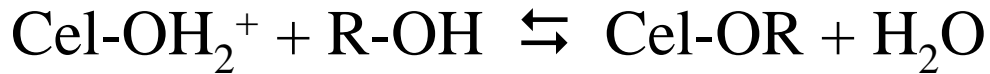
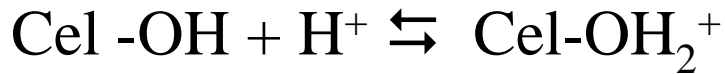
# Processamento do acetato de celulose

## Tow Process

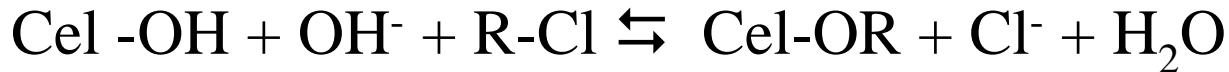


## - Éteres de celulose

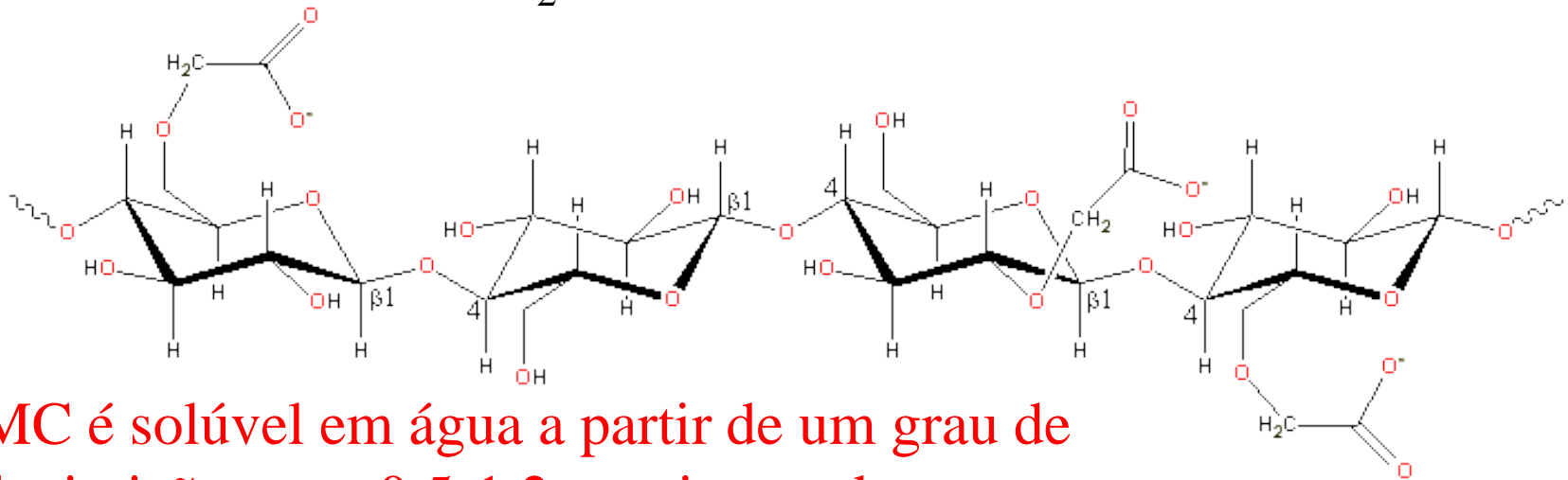
em meio ácido



em meio alcalino



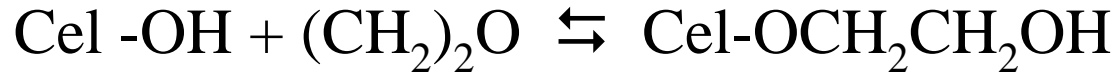
### exemplo característico - carboximetilcelulose



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



*exemplo para síntese de materiais super absorventes*

