

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 743**

51 Int. Cl.:

**C30B 29/58** (2006.01)  
**B29C 41/02** (2006.01)  
**C08J 5/18** (2006.01)  
**C08L 1/02** (2006.01)  
**C30B 7/04** (2006.01)  
**C08B 15/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2009 E 09831345 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.02.2015 EP 2370618**

54 Título: **Celulosa nanocrystalina seca redispersable**

30 Prioridad:

**11.12.2008 US 193620 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**28.05.2015**

73 Titular/es:

**FPINNOVATIONS (100.0%)  
570 Boul. St-Jean  
Pointe-Claire, QC H9R 3J9, CA**

72 Inventor/es:

**BECK, STEPHANIE;  
BOUCHARD, JEAN;  
BERRY, RICHARD y  
GODBOUT, JOSEPH DONAT LOUIS**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 536 743 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Celulosa nanocristalina seca redispersable

## 5 Campo técnico

La presente invención se refiere a las propiedades de dispersión de la celulosa nanocristalina (NCC) producida por la hidrólisis ácida de la celulosa. En particular, se refiere a la dispersión en agua de la NCC que se ha secado por evaporación o por congelación. La NCC seca, por ejemplo NCC secada al aire, con contraiones hidronio, que tienen contenidos específicos de humedad bajos, da una suspensión acuosa con propiedades similares a aquellas de la original. La NCC que ha tenido su contraión hidronio ácido intercambiado por un catión monovalente neutro y a continuación se ha secado por congelación a partir de una suspensión acuosa también da una suspensión con propiedades similares a aquellas de la original.

## 15 Antecedentes de la invención

La celulosa nanocristalina se produce por la hidrólisis ácida controlada de fuentes de celulosa tales como pasta de madera blanqueada [1-4,4a]. El uso de ácido sulfúrico transmite grupos éster de sulfato ácidos cargados negativamente en la superficie de la NCC, dando como resultado suspensiones acuosas estables debido a la repulsión electrostática entre las partículas de NCC coloidales [3,5-10].

La NCC es un material neutro de carbono reciclable renovable. Estos factores y las propiedades mecánicas y ópticas posiblemente únicas han generado gran interés en fabricar productos basados en NCC a una escala industrial. Sin embargo, debido a que la NCC se produce inicialmente como una suspensión acuosa con solo un pequeño porcentaje en peso de contenido en sólidos, cualquier aplicación de alto volumen requerirá que la NCC se entregue en forma seca y se resuspenda en el lugar de uso para minimizar tanto el coste como el tamaño y el peso de transporte. Secar la NCC también proporciona otro beneficio previniendo el crecimiento bacteriano y fúngico, al que las suspensiones acuosas de NCC son susceptibles cuando se almacenan durante largos periodos, incluso a 4 °C.

El secado es también una etapa necesaria en la eliminación de agua de las suspensiones de NCC para el intercambio de disolvente antes de redispersar la NCC en disolventes orgánicos [12-13] para la modificación química y en polímeros para la fabricación de nanocompuestos [1]. El secado por congelación se usa generalmente para conseguir esto. A menudo, los aditivos y la modificación química de la superficie se han usado para facilitar la redispersión de las partículas de NCC en disolventes orgánicos. La celulosa microfibrilar producida sin modificación química se ha dispersado en disolventes polares tales como glicerina, poli(etilenglicol) y DMSO [14]. Se han obtenido suspensiones estables de filamentos de celulosa (celulosa cristalina similar a la NCC pero en longitud de micrómetros) preparadas a partir de invertebrados marinos en tolueno y ciclohexano usando un tensioactivo de éster fosfórico [13]. La siliación parcial de la superficie también se ha usado para dispersar la NCC en disolventes orgánicos no polares [15] y en acetona [16]. Finalmente, se ha encontrado que injertar poli(etilenglicol) de bajo peso molecular en la superficie de los nanocristales de celulosa produce suspensiones estables en cloroformo [17].

Varios intentos de redispersar filamentos de celulosa y NCC secados por congelación en disolventes orgánicos polares tales como DMF y DMSO sin tensioactivos o modificaciones químicas han sido exitosos [12,18]. Las suspensiones diluidas se prepararon por mezcla vigorosa y tratamiento por ultrasonidos intensivo de los nanocristales de celulosa secos en los solventes orgánicos.

Las suspensiones de celulosa nanocristalina producidas por hidrólisis de ácido sulfúrico no son dispersables en agua una vez que se han secado completamente en películas sólidas, incluso en condiciones de secado bastante suaves, por ejemplo en un horno de vacío a 35 °C durante 24 horas [11]. Se sabe que los contraiones protones aportados por el ácido y asociados con los grupos sulfato transmitidos a la NCC durante la hidrólisis son responsables del fortalecimiento de los enlaces de hidrógeno intermoleculares entre las cristalitas de celulosa y producen la no redispersabilidad de la película de NCC [11]. Los contraiones de protones pueden intercambiarse por otros contraiones monovalentes; se encontró que la NCC seca con, por ejemplo, contraiones de sodio era completamente redispersable en agua [11]. En base a los espectros de FT-IR de las películas de NCC en forma ácida (H-NCC) y en forma sódica (Na-NCC), se ha sugerido que los enlaces de hidrógeno intermoleculares adicionales entre los nanocristales de celulosa en la película de H-NCC puede prevenir su redispersión en agua [11].

Sin embargo, se sabe que las películas de H-NCC independientes *recién coladas* o las películas de H-NCC delgadas hiladas en sustratos sólidos se hincharán y se dispersarán en agua con agitación ligera [8,19,20]. El contenido de humedad de estas películas no se determinó. No hay técnica anterior (artículos de revistas, patentes, etc.) con respecto al efecto del contenido de humedad o de la humectación en la dispersabilidad de las suspensiones de NCC secas.

La celulosa es un material higroscópico y absorberá la humedad del aire que la rodea; se ha encontrado a partir de las isoterms de adsorción de humedad que las muestras de celulosa de cristalinidad diferente absorberán

diferentes cantidades de humedad, dando como resultado las de mayor cristalinidad menores contenidos de humedad final [21]. Se ha encontrado también por los estudios de calorimetría de adsorción en celulosa microcristalina (MCC), celulosa molida en molino de bolas (de menor cristalinidad) y celulosa recristalizada después de moler en el molino de bolas que la muestra más cristalina (MCC) mostró la menor absorción de agua [22]. Los autores sugirieron que además de la adsorción en las interfases celulosa-aire, se adsorbieron monocapas cercanas de moléculas de agua entre las interfases sólidas de las microfibrillas de celulosa en el polvo de MCC, seguidas de capas adicionales. Como las películas de NCC pueden describirse como que tienen una "estructura abierta" no distinta a la del polvo de MCC, que contiene elementos cristalinos ordenados con espacios entre sí, la adsorción de las moléculas de agua entre las superficies de los nanocristales pueden explicar parcialmente el mecanismo del efecto del contenido de humedad en su dispersabilidad (véase la Figura 1). La Figura 1 (en base a las Figuras en [21] y [22]) muestra un diagrama esquemático de moléculas B de agua que se adsorben en superficies de celulosa; los bastoncillos A rectangulares pueden representar las microfibrillas en el caso de la MCC, o los nanocristales de celulosa individuales en el caso de las películas sólidas de NCC. Se ha encontrado que la celulosa de algas altamente cristalina pero no porosa extraída por la hidrólisis de HCl de algas verdes muestra mayor adsorción de N<sub>2</sub> que adsorción de H<sub>2</sub>O, a diferencia de los polvos de celulosa porosos con elementos cristalinos, que mostraron mucha mayor adsorción de H<sub>2</sub>O que de N<sub>2</sub>, sugiriendo que el agua se adsorbe entre las superficies sólidas (por ejemplo, microfibrillas) de la celulosa porosa [21]. Se ha encontrado previamente que el agua se adsorbe en las superficies cristalinas de la celulosa [23].

Los estudios previos de la dispersabilidad de la H-NCC seca se han limitado a su dispersabilidad en disolventes orgánicos y polímeros para la modificación química de la superficie y nanocompuestos [1,12]. La H-NCC también puede convertirse fácilmente en una forma no dispersable más "permanente", si así se desea, usando una etapa de secado sencilla. Además, los costes químicos menores y la mínima manipulación requerida hacen a la H-NCC seca dispersable una opción atractiva.

Cuando el contraión de protón se intercambia por una diversidad de contraiones catiónicos monovalentes, incluyendo iones Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y tetraalquilamonio (R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), trialquilamonio protonado (HR<sub>3</sub>N<sup>+</sup>), dialquilamonio protonado (H<sub>2</sub>R<sub>2</sub>N<sup>+</sup>) y monoalquilamonio protonado (H<sub>3</sub>RN<sup>+</sup>), las películas de NCC sólidas secadas al aire producidas a partir de estas suspensiones son completamente redispersables en agua [11]. Después de un tratamiento por ultrasonidos breve, se encontró que las suspensiones de NCC coloidales resultantes tenían propiedades similares a aquellas de las suspensiones nativas [11]. Estas suspensiones se sometieron a una separación de fases para dar dos fases al dejarlo reposar varias horas, que es una indicación de una suspensión bien dispersada. Las formas neutras de NCC tales como Na-NCC poseen una ventaja sobre la H-NCC ácida: El proceso de secado por congelación produce la desulfatación parcial casi inmediata de la H-NCC (eliminación de los grupos éster de sulfato aniónicos que contribuyen a la estabilidad de la suspensión de NCC); este proceso continúa durante el almacenamiento de la H-NCC secada por congelación, acompañado por la degradación de las cadenas de celulosa. La Na-NCC neutra no se somete a esta degradación cuando se seca por congelación.

Divulgación de la invención

Esta invención busca proporcionar una forma de H-NCC sólida seca dispersable en agua. Esta puede ser una película, un polvo, un copo, una espuma u otra forma.

Esta invención también busca proporcionar un proceso para producir una forma sólida seca de H-NCC dispersable en agua.

Además, la invención busca proporcionar una forma sólida dispersable en agua de una NCC secada por congelación, en la que los protones de la H-NCC se reemplazan por un catión monovalente.

Todavía adicionalmente esta invención busca proporcionar un proceso para producir la forma sólida secada por congelación anteriormente mencionada.

Esta invención también busca proporcionar un método para colar una película de NCC sólida.

De acuerdo con un aspecto de la invención, se proporciona una forma sólida seca de H-NCC dispersable en agua que tiene un contenido de humedad inicial de al menos el 4 % en peso.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un proceso para producir una película sólida de H-NCC dispersable en agua que comprende evaporar agua desde una capa laminar de una suspensión acuosa de H-NCC hasta un contenido de humedad de al menos el 4 % en peso.

De acuerdo con todavía otro aspecto de la invención, se proporciona una forma sólida dispersable en agua que comprende una NCC secada por congelación en la que los protones se han reemplazado por un catión monovalente.

De acuerdo con todavía otro aspecto de la invención, se proporciona un proceso para producir una forma sólida seca dispersable en agua que comprende: intercambiar los protones de la H-NCC en una suspensión acuosa con un catión monovalente; formar una capa laminar de la suspensión de M-NCC resultante en que M es un catión monovalente; y secar la capa laminar para formar dicha forma sólida.

5 Todavía en otro aspecto de la invención se proporciona una M-NCC liofilizada sólida, en la que M es un catión monovalente.

En particular la M-NCC liofilizada sólida está en una forma no laminar, por ejemplo, una forma en partículas o en copos.

10 El catión M monovalente es, más especialmente, un catión distinto de  $H^+$ .

Todavía en otro aspecto de la invención, se proporciona un método para colar una película de NCC sólida que comprende dispersar una forma sólida seca dispersable en agua de la invención en un medio acuoso para formar una suspensión acuosa de NCC, colar una capa laminar de dicha suspensión y secar la capa laminar a dicha película sólida.

15 La forma sólida seca dispersable en agua de H-NCC puede ser, por ejemplo, una película, un polvo, un copo, un grano, un material en forma de partículas, una espuma u otra forma sólida.

#### 20 Descripción de los dibujos

La Figura 1A es un diagrama esquemático en una vista en perspectiva del agua que se adsorbe sobre las superficies de celulosa tales como microfibrillas o nanocristales de celulosa individuales.

La Figura 1B es una vista lateral de la Figura 1A.

25 La Figura 2 muestra el efecto de la relación de la resina de intercambio iónico en forma sódica a NCC en el contenido de contraión de sodio de la suspensión de NCC resultante.

#### Descripción detallada de la invención

30 En un primer aspecto de la invención se proporciona una forma sólida seca de H-NCC dispersable en agua que tiene un contenido de humedad inicial de al menos el 4 % en peso. Un contenido de humedad "inicial" se refiere al contenido de humedad de la forma sólida seca cuando se forma.

35 Por conveniencia la invención se describe a continuación en el presente documento con referencia a la realización particular en que la forma sólida seca es una película; pero se ha de entender que la invención se aplica a otras formas sólidas, como se ha indicado anteriormente en el presente documento.

40 Las suspensiones de celulosa nanocristalina producidas a escala de planta piloto, por ejemplo, contienen del 95 al 98 % de agua en peso. El secado de estas suspensiones para reducir el volumen y la masa será necesario para facilitar el transporte y el almacenamiento de los productos de NCC a escala industrial.

45 La celulosa nanocristalina producida a partir de fibras de kraft y otras fuentes de celulosa contienen contraiones  $H^+$  asociados a los grupos éster de sulfato de la superficie transmitidos a la NCC durante la hidrólisis de ácido sulfúrico. Las suspensiones de NCC de forma ácida (H-NCC) no son dispersables en agua una vez que se han secado, incluso por calentamiento suave tal como un horno de vacío a 35 °C durante 24 horas [11] o evaporación a 25 °C y ≤ 40 % de humedad relativa durante varios meses. Cuando el contraión de protón se intercambia por un contraión catiónico monovalente tal como  $Na^+$ , las formas secas de NCC son completamente dispersables en agua [11]. Sin embargo, algunas aplicaciones pueden requerir el uso de NCC en forma ácida dispersable.

50 Se ha descubierto ahora que las películas sólidas fáciles de manejar de H-NCC con contenidos de humedad de aproximadamente el 4 al 11 % (p/p) pueden producirse por evaporación en condiciones ambientales. La película de H-NCC independiente resultante es dispersable en agua para producir una suspensión coloidal. Después de un tratamiento por ultrasonidos breve, las propiedades de la suspensión son similares a aquellas de la suspensión original. De esta manera, controlando el contenido de humedad de la H-NCC seca, puede producirse una forma dispersable de peso ligero para entregar al consumidor, quien puede a continuación dispersarla para usarla en una diversidad de aplicaciones. Un tratamiento de secado sencillo para reducir el contenido de humedad por debajo del 4 % (p/p) fijará la H-NCC en la forma seca no redispersable final deseada. Podrían usarse también otros métodos de secado tales como secado por congelación y secado por pulverización para producir H-NCC sólida con contenidos de humedad en el intervalo apropiado para mantener la dispersabilidad en agua del producto.

60 También se ha descubierto que la celulosa nanocristalina secada por congelación (FD NCC) redispersable en agua puede producirse por intercambio de contraiones con cationes monovalentes que incluyen, pero no se limitan a, iones sodio. La producción implica preparar suspensiones de NCC en forma sódica (1): titulando suspensiones de NCC en forma ácida con hidróxido sódico hasta pH neutro o casi neutro, o (2): colocar suspensiones de H-NCC en una resina de intercambio catiónico en forma sódica hasta pH neutro o casi neutro. Las suspensiones de Na-NCC resultantes se liofilizan. La Na-NCC secada por congelación se dispersa rápidamente en agua desionizada para dar

una dispersión coloidal homogénea sin agregados visibles. Tales dispersiones requieren solamente un tratamiento de ultrasonidos mínimo ( $\leq 30$  s o 200 J) para producir suspensiones con propiedades comparables a aquellas de las suspensiones originales. El secado corto a temperaturas altas ( $> 100$  °C) de la Na-NCC también produce NCC seca redispersable. Estos métodos pueden usarse para producir NCC seca fácilmente almacenable de peso ligero que es dispersable en agua para dar suspensiones de NCC coloidales.

De acuerdo con la presente invención, cuando las suspensiones de NCC en forma ácida se secan por evaporación (o por otros medios tales como secado por congelación o secado por pulverización) hasta contenidos de humedad bajos en el intervalo del 4 al 11 % de H<sub>2</sub>O (p/p), preferentemente del 6 al 10 % de H<sub>2</sub>O (p/p), se produce una forma sólida de peso ligero de NCC que es redispersable en agua para dar una suspensión coloidal.

Antes de la presente invención, no ha habido aplicación del contenido de humedad inherente a la H-NCC sólida (o de cualquier forma de celulosa) para controlar su dispersabilidad en agua. Podría ser deseable tener un método para producir NCC dispersable sin la necesidad del intercambio de contraiones, ya que las dos formas poseen diferentes propiedades tanto en forma sólida como en suspensión.

Las películas sólidas que son redispersables en agua para proporcionar una suspensión coloidal pueden producirse también secando por congelación una suspensión acuosa de M-NCC, a continuación redispersando la M-NCC seca en agua y colándola en una capa laminar, cuando M es un catión monovalente, por ejemplo, ion sodio.

Las películas sólidas redispersables de la invención pueden transportarse como producto comercial en su forma en película o en una forma en partículas producida a partir de la forma en película.

Antes de esta invención, no ha habido un método para producir NCC secada por congelación que no contenga aditivos que sea redispersable en agua.

### Ejemplos

La invención se ilustra adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos.

#### EJEMPLO 1: Efecto del contenido de humedad sobre la dispersabilidad de la NCC seca

Las muestras de suspensiones de H-NCC y Na-NCC se secaron por evaporación a temperatura ambiente y a 105 °C hasta los contenidos de humedad anteriores y por debajo del 4 % de H<sub>2</sub>O (p/p). La NCC seca se puso a continuación en agua para ensayar sus propiedades de dispersión. Los resultados fueron como sigue:

Tabla 1. Propiedades de dispersión de la NCC seca

Tiempo de secado a 105 °C (min)	% de H <sub>2</sub> O	Dispersabilidad	
		H-NCC	Na-NCC
0	$\geq 4$	S	S
0	$< 4$	N	S
2	$\sim 0$	N	S
120	$\sim 0$	(N) <sup>a</sup>	S

<sup>a</sup> La película se volvió negra durante el calentamiento.

Se ha descubierto que la celulosa nanocrystalina secada por evaporación o al aire (AD NCC) que contiene más del  $\sim 4$  % H<sub>2</sub>O (p/p) es dispersable en agua independientemente de la naturaleza del contraión. En contenidos de humedad por debajo de este valor umbral es dispersable solamente en presencia de contraiones sodio.

#### EJEMPLO 2: Efecto del contenido de humedad en la dispersabilidad de la H-NCC secada al aire

Las suspensiones de H-NCC se evaporaron a diferentes temperaturas para dar películas sólidas y se determinaron sus contenidos de humedad. Se determinó su comportamiento de dispersión cuando se pusieron en agua. Los resultados fueron como sigue:

Tabla 2. Contenido de humedad y dispersabilidad de la H-NCC secada al aire.

T de secado (°C)	% de H <sub>2</sub> O (p/p) <sup>a</sup>	Hinchado	Dispersión	Aspecto
25 <sup>b</sup>	9,6-10,7	Inmediato	S	Suspensión coloidal
40	4,4	Inmediato	S	Suspensión coloidal
40	3,3	Rápido	N	Película sólida
40	3,0	Rápido	N	Película sólida
40	2,3	Rápido	N	Película sólida

T de secado (°C)	% de H <sub>2</sub> O (p/p) <sup>a</sup>	Hinchado	Dispersión	Aspecto
40	1,9	Leve	N	Película sólida
105 <sup>c</sup>	0,6	Leve	N	Película sólida

<sup>a</sup> Basado en el contenido de NCC de la muestra de suspensión inicial usada para preparar la película, calculada a partir de la masa de la suspensión y de la concentración de NCC.

<sup>b</sup> En condiciones ambientales (50-65 % de humedad relativa).

<sup>c</sup> Calentado durante 2 minutos.

Evaporar y mantener las películas de H-NCC en una humedad relativa del 60 al 65 % durante  $\geq 48$  h produce películas que contienen  $\sim 10$  % de H<sub>2</sub>O (p/p), que son sólidas y fáciles de manejar (siendo menos quebradizas que las películas más secas) y forman fácilmente un gel en agua que se dispersa fácilmente por sí solo (de 1 a 2 h para producir una suspensión uniforme que requiere un tratamiento por ultrasonidos mínimo). Existe la posibilidad de un nuevo grado de H-NCC seca dispersable que contiene del 6 al 10 % de H<sub>2</sub>O (p/p). Por el contrario, la H-NCC seca "permanente" no dispersable en la forma de películas sólidas quebradizas contiene un 0-4 % de H<sub>2</sub>O (p/p). Estas pueden absorber agua en la estructura en película, que puede tener implicaciones importantes para las propiedades de barrera de las películas de H-NCC. El contenido de humedad umbral para la dispersabilidad de la H-NCC que se ha descubierto y se ha descrito en esta invención significa que controlar el contenido de humedad será un factor clave en el control de calidad del producto.

Como se ha indicado anteriormente, la H-NCC no es redispersable cuando se seca completamente por evaporación [11]. Sin embargo, después del intercambio de contraiones por "titulación" hasta pH neutro con otros hidróxidos monovalentes MOH (tales como KOH, CsOH, NH<sub>4</sub>OH y R<sub>4</sub>NOH o hidróxidos de tri-, di- o mono-alquilamina (HR<sub>3</sub>N-, H<sub>2</sub>R<sub>2</sub>N- y H<sub>3</sub>RN-)) y secado suave, la M-NCC secada al aire es redispersable en agua para dar una suspensión bien dispersa con un tratamiento por ultrasonidos breve [11]. Sin embargo, no se ha informado de ningún método en la bibliografía para producir una NCC seca redispersable por liofilización (secado por congelación). La Na-NCC secada por congelación se redispersa en agua a una concentración de NCC dada mucho más rápidamente y con menos aporte de energía por tratamiento con ultrasonidos que lo que lo hace la Na-NCC secada al aire. El secado por congelación es también un método más conveniente y rápido para secar volúmenes de suspensión grandes. También puede usarse el secado por pulverización.

De acuerdo con la presente invención, el intercambio del contraión H<sup>+</sup> por un catión monovalente neutro (M<sup>+</sup>) por medio de la titulación con hidróxidos acuosos (MOH) o por medio de una resina de intercambio catiónico en forma M<sup>+</sup>, seguido de un secado por congelación de la suspensión resultante, permitirá la producción de un material de NCC secado por congelación que es redispersable en agua. También se ha encontrado que secar suspensiones de Na-NCC neutras a temperaturas por encima de 100 °C (por ejemplo, 105 °C) durante periodos cortos (< 2 h) produce un producto de NCC seco dispersable. La M-NCC neutra también es estable a la desulfatación y a la degradación durante la liofilización o el secado por pulverización y el posterior almacenamiento del producto liofilizado o secado por pulverización.

El grado de dispersabilidad de la M-NCC seca depende de la extensión del intercambio de contraiones realizado (esto es, la proporción de contraión H<sup>+</sup> original que queda). Generalmente, una suspensión de NCC en forma ácida debería hacerse reaccionar con MOH para alcanzar un pH de 5 a 7, preferentemente de 6 a 7, para asegurar la dispersabilidad completa cuando se seque. Esto es equivalente a por encima del 97 % de intercambio de contraión H<sup>+</sup> a M<sup>+</sup>. La titulación conductométrica de la suspensión de NCC con hidróxido sódico puede usarse para establecer la cantidad de contraiones H<sup>+</sup> que quedan, si se usa una muestra que contiene el 100 % de contraiones H<sup>+</sup> como referencia. Puede usarse también la conductividad de una suspensión a una concentración de NCC dada para comparar los contenidos relativos de H<sup>+</sup> y M<sup>+</sup> (la conductividad  $\lambda$  se da por  $\lambda_{H^+} = 349,65 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{Smol}^{-1}$  mientras que  $\lambda_{Na^+} = 50,08 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{Smol}^{-1}$  [24]).

Si se somete a un tratamiento térmico a 80 °C durante 16 h, la NCC seca preparada a partir de una suspensión de pH 4, y que por lo tanto contiene una mezcla de contraiones H<sup>+</sup> y Na<sup>+</sup>, se vuelve no dispersable [8]. La NCC que contiene  $\sim 100$  % de contraiones Na<sup>+</sup> requiere un tratamiento de calor incluso más severo para estabilizarla contra la dispersión en agua, por ejemplo calentando a 105 °C durante más de 6 h.

Procedimiento General A: Intercambio de contraiones con Na<sup>+</sup> por la adición de NaOH acuoso a una suspensión de NCC en forma ácida seguido de secado por congelación y redispersión en agua

Se coloca una cantidad conocida de NCC en forma ácida (1-10 % (p/p)) a temperatura ambiente en un vaso de precipitados con una barra de agitación magnética. Se añade lentamente con agitación hidróxido sódico acuoso (0,02-2 N, preferentemente 0,02-0,2 N) hasta que el pH alcance 5-7.

La suspensión se diluye si es necesario al 0,01-5 % de NCC (p/p), se congela de -65 °C a -80 °C y se seca por congelación en un vacío de 6,67-13,3 Pa (50-100 mTorr). Después de secar por congelación, se obtuvo un producto con una textura que variaba de lamelar en copos a una espuma sólida a un polvo suave.

Se dispersa una cantidad conocida de NCC en forma sódica secada por congelación sólida (FD Na-NCC) en suficiente agua desionizada para dar una suspensión con una concentración del 1-5 % (p/p) de NCC. La muestra se agita con formación de vórtice a alta velocidad durante 1-5 minutos para asegurar la dispersión completa homogénea. A continuación se somete un volumen conocido de la muestra (15-25 ml) a ultrasonidos brevemente (200-5000 J/g de NCC) para asegurar partículas de NCC individuales en suspensión.

Los tamaños de partícula de NCC para las suspensiones de H-NCC se miden por espectroscopía de correlación de fotones antes del intercambio de contraiones y después de la redispersión de la FD Na-NCC que sigue a la liofilización. Las suspensiones de H-NCC y FD Na-NCC redispersada se diluyen en cloruro sódico acuoso para dar concentraciones finales de 1,0 a 1,5 % de NCC (p/p) y NaCl 10 mM, y se filtran con filtros de jeringa de 0,45  $\mu\text{m}$  de Nylon de Whatman (marca comercial). Los tamaños de partícula de Na-NCC secada por congelación redispersada individuales son comparables con aquellos medidos en la suspensión original.

La separación de fases de las suspensiones acuosas que contienen FD Na-NCC redispersada a concentraciones conocidas (1-5 % de NCC (p/p)) se compara con aquella de las suspensiones de NCC originales a las mismas concentraciones. Las películas de NCC sólidas se forman por evaporación lenta de un volumen conocido de suspensión a una concentración conocida (1-5 % (p/p)) en placas Petri de plástico hasta un peso base de 0,02-0,2 kg NCC/m<sup>2</sup> (generalmente 0,07 kg NCC/m<sup>2</sup>).

Procedimiento General B: Intercambio de contraiones con Na<sup>+</sup> poniendo la suspensión de NCC en forma ácida sobre una resina de intercambio catiónico en forma sódica seguido de secado por congelación y redispersión en agua

La resina de intercambio catiónico en forma sódica se añade a una suspensión de NCC en forma ácida (1-5 % de NCC (p/p)) en relaciones de 0-11 g de resina a g de NCC y se agita suavemente durante aproximadamente una hora. La resina se elimina a continuación por filtración. Se usa una titulación conductométrica con hidróxido sódico acuoso para cuantificar el contenido de contraión H<sup>+</sup> residual y, por lo tanto, el contenido de contraión Na<sup>+</sup>: como se muestra en la Figura 2, 1 g de resina por g de NCC es suficiente para intercambiar el 90 % de los contraiones H<sup>+</sup>, pero se necesitan cantidades de resina mucho más grandes para acercarse al 100 % del intercambio.

La suspensión de Na-NCC se trata a continuación como se describe en el Procedimiento General A anterior.

EJEMPLO 3: Na-NCC secada por congelación redispersable en agua para dar suspensiones con propiedades similares a las suspensiones de Na-NCC jamás secadas

A una muestra de 720,5 g de una suspensión de H-NCC al 2,8 % (p/p) se le añade NaOH 0,05 M con agitación a temperatura ambiente hasta que se alcanza un pH estable de 6,44. Una alícuota de la suspensión de Na-NCC al 2,6 % (p/p) producida de esta manera se congela a -65 °C y se liofiliza a 6,67 Pa (50 mTorr) para obtener un producto sólido en copos.

La NCC en forma sódica secada por congelación producida de esta manera es completamente dispersable en agua: 56 mg de FD Na-NCC se dispersan en 2,5 ml de agua por agitación con formación de vórtice a alta velocidad durante 1 minuto.

A la dispersión coloidal homogénea obtenida anteriormente se añaden 2,5 ml de NaCl (ac) 0,02 M para dar una concentración final de ~1 % (p/p) de Na-NCC y NaCl 0,01 M. La muestra se somete a ultrasonidos a continuación (800 J al 60 % de amplitud) para asegurar la dispersión completa. El tamaño de partícula se mide por PCS después de la filtración (0,45  $\mu\text{m}$ ). La FD Na-NCC redispersada sometida a ultrasonidos tiene un tamaño de partícula medido de 50 $\pm$ 5 nm, comparable con el valor medido para la suspensión original de Na-NCC de 55 $\pm$ 2 nm al mismo nivel de tratamiento por ultrasonidos.

Las muestras de la suspensión de FD Na-NCC redispersada, después de 250 J de tratamiento por ultrasonidos y evaporación en condiciones ambientales (20-25 °C, 20-60 % de humedad relativa) para aumentar la concentración de NCC, se someten a una separación de fases por encima de una concentración crítica de NCC del 3-3,5 % de NCC (p/p) a un tiempo de equilibrado de menos de 24 h. Esto es comparable con concentraciones críticas de 2-2,5 % de NCC (p/p) para las suspensiones originales de H-NCC y de Na-NCC, que también se separaron en fases en menos de 24 h.

Una muestra de 15 g de una suspensión de FD Na-NCC redispersada al 2,8 % (p/p) se somete a ultrasonidos a 1000 J. La evaporación lenta en condiciones ambientales produce una película sólida de peso base de 0,07 kg/m<sup>2</sup> que muestra iridiscencia de naranja a verde, similarmente a una película de peso base y tratamiento por ultrasonidos idénticos producida a partir de la suspensión de Na-NCC original.

EJEMPLO 4: Uso de una resina de intercambio iónico para producir Na-NCC secada por congelación redispersable en agua para dar suspensiones con propiedades similares a las suspensiones de Na-NCC jamás secadas

Una muestra de 50,8 g de H-NCC al 2,8 % (p/p) se coloca sobre 15,50 g de una resina de intercambio catiónico en forma sódica C de Dowex Marathon (marca comercial) y se agita suavemente durante 1 hora. La resina se elimina por filtración con un filtro de microfibra de vidrio Whatman GF/F (tamaño de poro 0,7  $\mu\text{m}$ ). La titulación conductométrica con NaOH 0,1 M se usa para determinar el contraión  $\text{H}^+$  que queda (2 % de la cantidad original). El pH de la suspensión de Na-NCC se mide con un pHmetro y se encontró que era 6,2. Se congela una alícuota de la suspensión de Na-NCC al 2,8 % (p/p) a  $-65\text{ }^\circ\text{C}$  y se liofiliza a 6,67 Pa (50 mTorr) para obtener un producto sólido en copos.

La NCC en forma sódica secada por congelación producida de esta manera se redispersa rápidamente en agua: 10 mg de FD Na-NCC añadidos a 5 ml de agua desionizada se dispersan completamente en 2 minutos con agitación suave.

EJEMPLO 5: Redispersabilidad de una película de Na-NCC completamente seca producida por evaporación con calentamiento

Una muestra de 15 ml de Na-NCC al 2,58 % (p/p) ( $\text{pH} = 6,97$ ) se coloca en una placa Petri de vidrio en un horno a  $130 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$  durante 40 minutos hasta que se seque. La placa se retira del horno y se deja enfriar a temperatura ambiente en un desecador. Tras la adición de agua a una porción de la película de Na-NCC seca, la película se hinchó y perdió su iridiscencia azulada para tornarse gris y traslúcida y similar a un gel en 3 minutos. El gel se dispersó con agitación suave.

EJEMPLO 6: Efecto del pH (cantidades relativas de contraiones  $\text{H}^+$  y  $\text{Na}^+$ ) en la dispersabilidad de la NCC seca

Se añadieron cantidades en aumento de NaOH (ac) a una suspensión de H-NCC para dar suspensiones de NCC de pH en aumento que varía de 2,3 a 8. Las muestras de cada suspensión se secaron por congelación (FD) o se secaron al aire en películas por evaporación (AD). Para asegurar el secado completo, cada muestra se secó a continuación a  $105\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 minutos. Se determinó a continuación la dispersabilidad de cada muestra en agua. Los resultados son como sigue:

Tabla 3. Efecto del pH en la dispersabilidad de la NCC seca.

pH	Método de secado	Comportamiento de la dispersabilidad
2,3	FD	No se dispersa
	AD	No se dispersa
4	FD	Se dispersa parcialmente
	AD	Se hincha; no se dispersa
5	FD	Se dispersa
	AD	Se dispersa (lentamente)
6	FD	Se dispersa
	AD	Se dispersa
6,5	FD	Se dispersa
	AD	Se dispersa
7	FD	Se dispersa
	AD	Se dispersa
8	FD	Se dispersa
	AD	Se dispersa (más rápidamente)

Referencias

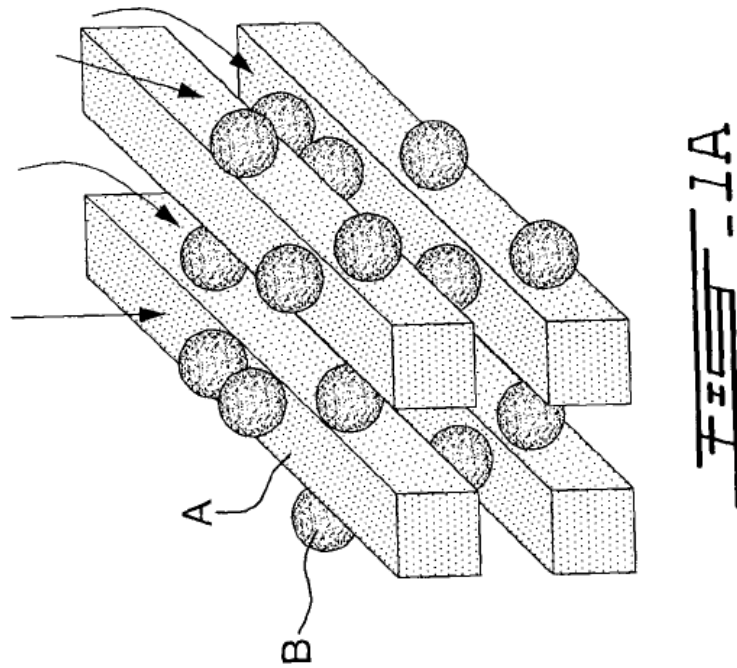
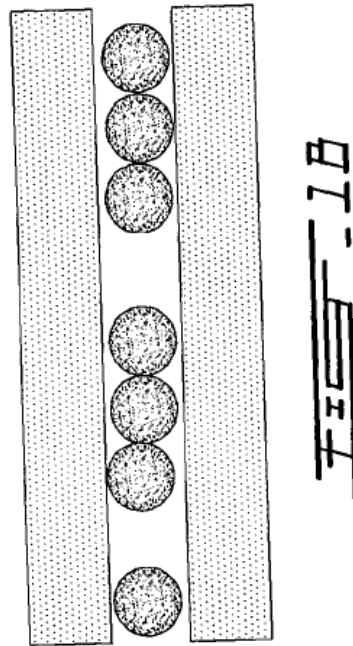
- Azizi Samir, M.A.S., Alloin, F. & Dufresne, A. *Biomacromolecules* 6, 612 (2005).
- de Souza Lima, M.M. & Borsali, R. *Macromol. Rapid Comm.* 25, 771 (2004).
- Revol, J.-F., Bradford, H., Giasson, J., Marchessault, R.H. & Gray, D.G. *Int. J. Biol. Macromol* 14, 170 (1992).
- Revol, J.-F., Godbout, L., Dong, X.M., Gray, D.G., Chanzy, H. & Maret, G. *Liquid Crystals* 16, 127 (1994).
- Marchessault, R.H., Morehead, F.F. & Koch, M.J. *J. Colloid Sci.* 16, 327 (1961).
- Dong, X.M., Revol, J.-F. & Gray, D.G. *Cellulose* 5, 19 (1998).
- Rånby, B.G. *Discuss. Faraday Soc* 11, 158 (1951).
- Revol, J.-F., Godbout, L. & Gray, D.G. 1997 *Solidified liquid crystals of cellulose with optically variable properties*, Patente de EEUU Nº 5.629.055, 13 de mayo, de Paprican.
- Araki, J., Wada, M., Kuga, S. & Okano, T. *Colloids Surf.*, A 1998, 142, 75 (1998).
- Araki, J., Wada, M., Kuga, S. & Okano, T. *J. Wood Sci.* 45, 258 (1999).



11. Dong, X.M. & Gray, D.G. *Langmuir* 13, 2404 (1997).
12. Viet, D., Beck-Candanedo, S. & Gray, D.G. *Cellulose* 14, 109 (2007) y referencias del mismo.
13. Heux, L., Chauve, G. & Bonini, C. *Langmuir* 16, 8210 (2000).
- 5 14. Turbak, A.F., Snyder, F.W. & Sandberg, K.R. *J. Appl. Poly. Sci.: Appl. Poly. Sympos.* 37, 815 (1983).
15. Gousse, C., Chanzy, H., Excoffier, G., Soubeyrand, L. & Fleury, E. *Polymer* 43, 2645 (2002).
16. Grunert, M. & Winter, W.T. *J. Poly. Environ.* 10, 27 (2002).
17. Araki, J., Wada, M. & Kuga, S. *Langmuir* 17, 21 (2001).
18. Samir, M.A.S.A., Alloin, F., Sanchez, J.-Y., El Kissi, N., & Dufresne, A. *Macromolecules* 37, 1386 (2004).
19. Lefebvre, J.; Gray, D.G. *Cellulose* 12, 127 (2005).
- 10 20. Edgar, C.D.; Gray, D.G. *Cellulose* 10, 299 (2003).
21. Mihranyan, A.; Llagostera, A.P.; Karmhagc, R.; Strømmec, M.; Eka, R. *Int. J. Pharm.* 269, 433 (2004).
22. Kocherbitov, V.; Ulvenlund, S.; Kober, M.; Jarring, K.; Arnebrant, T. *J. Phys. Chem. B* 112, 3728, (2008).
23. Browning, B.L. *The Chemistry of Wood* Nueva York: Wiley, 1963.
- 15 24. David R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85ª ed. Boca Raton: CRC Press, 2004.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una H-NCC en forma sólida seca, dispersable en agua, que tiene un contenido de humedad inicial de al menos el 4 % en peso.
2. Una forma sólida seca, dispersable en agua, de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene un contenido de humedad inicial del 4 al 11 % en peso.
- 10 3. Una forma sólida seca, dispersable en agua, de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene un contenido de humedad inicial del 6 al 10 % en peso.
4. Una forma sólida seca, dispersable en agua, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que dicha forma es una película, un polvo, un copo, un grano, un material en forma de partículas o una espuma.
- 15 5. Una forma sólida seca, dispersable en agua, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que dicha forma es una película.
- 20 6. Un proceso para producir una película sólida de H-NCC dispersable en agua que comprende evaporar agua a partir de una capa laminar de una suspensión acuosa de H-NCC hasta un contenido en humedad de al menos el 4 % en peso.
- 25 7. Un método para colar una película de NCC sólida que comprende:  
dispersar una forma sólida seca, dispersable en agua, de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en un medio acuoso para formar una suspensión acuosa de NCC, colar una capa laminar de dicha suspensión y secar la capa laminar hasta dicha película sólida.



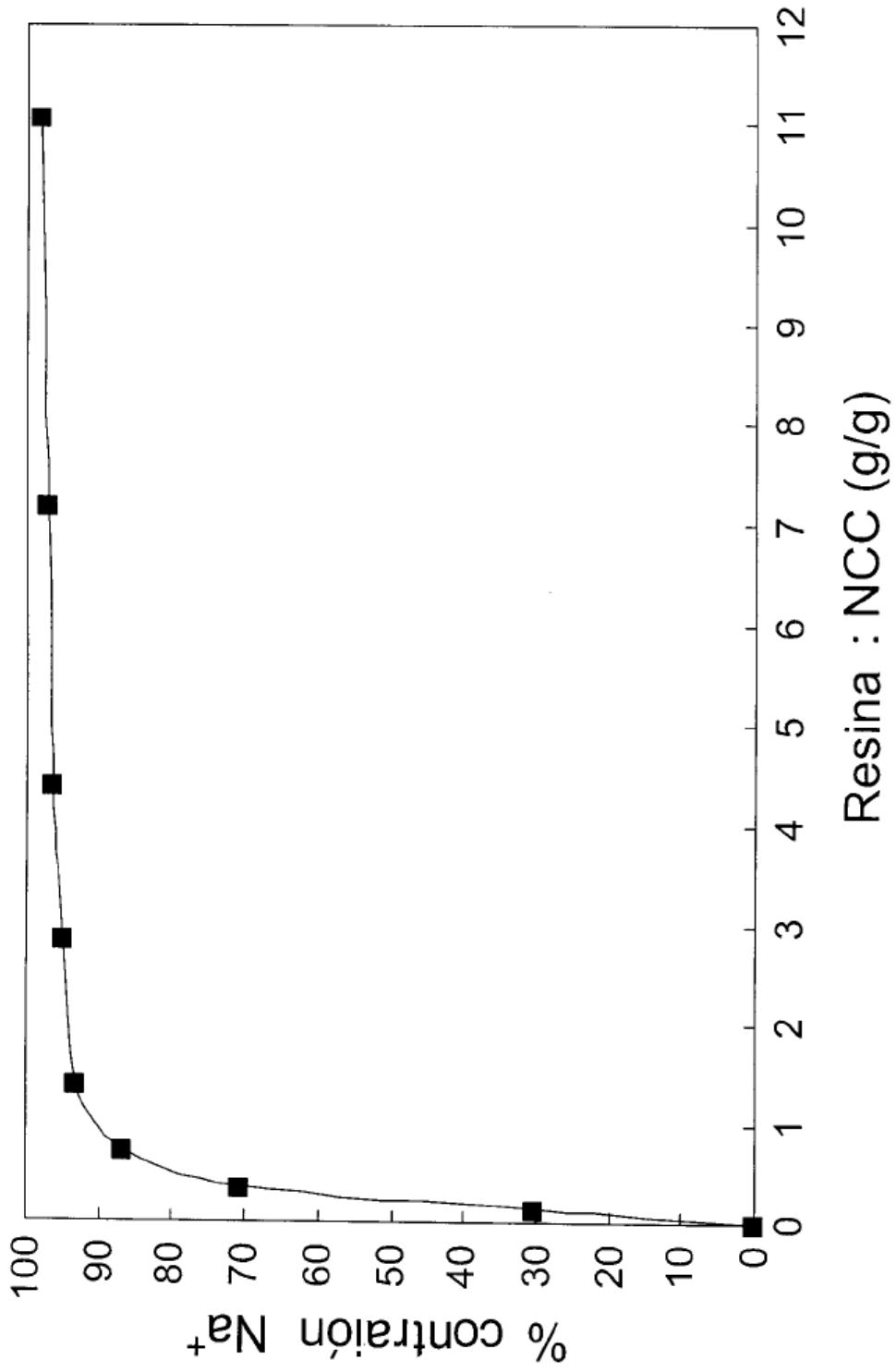


FIG. 2