



**Universidade de
Aveiro
2008**

Departamento de Química

Andreia Filipa Bastos Figueiredo **Produção de celulose microcristalina a partir de pasta sulfito ácido**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Dr. Dmitry Evtugin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Dr. Jorge Saraiva, Investigador Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho ao meu avô e ao Nuno, as pessoas a quem devo todo o meu percurso académico.

o júri

Presidente

Prof. Doutor Carlos de Pascoal Neto
professor catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Dmitry Victorovich Evtugin
professor associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Jorge Manuel Alexandre Saraiva
investigador auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Eng. António Fernando dos Santos Prates
responsável do Departamento Laboratório e Ambiente da Companhia de Celulose do Caima, S.A

agradecimentos

Ao longo da realização desta tese contei com o apoio de várias pessoas às quais gostaria de deixar os meus sinceros agradecimentos. Em primeiro lugar, quero agradecer aos Professores Doutores Dmitry Evtuyugin e Jorge Saraiva por toda a ajuda, disponibilidade e acompanhamento prestados, que me permitiram evoluir quer cientificamente, quer como pessoa.

Ao Eng^o António Prates, da Companhia de Celulose do Caima, um muito obrigada pelo fornecimento das pastas usadas neste trabalho, assim como pela visita guiada à empresa, que me permitiu familiarizar com o processo de produção de pastas.

À Doutora Fernanda Paula Furtado do Instituto RAIZ agradeço a simpatia com que me recebeu, assim como a todos os seus colaboradores que me auxiliaram na realização dos ensaios de Capacidade de Absorção de Água e na análise microscópica de algumas pastas.

Não posso esquecer a Eng^a Ana Caço, sempre disposta a ajudar em alguns detalhes laboratoriais, assim como os meus colegas Joeli Olmos e Pedro Cunha pela paciência e pela ajuda prestada nos tratamentos de alta pressão.

Aos meus amigos Simão e Goreti, com quem partilhei os bons e maus momentos ao longo de todos estes anos, deixo um grande beijinho.

O meu obrigado final vai para as pessoas mais especiais da minha vida: ao meu avô e ao Nuno, pois sem eles nada disto teria sido possível.

palavras-chave

Celulose, Celulose Microcristalina, Intumescimento, Hornificação, Processos a Alta Pressão

resumo

O principal objectivo deste trabalho consistiu na produção de celulose microcristalina (CMC) por hidrólise ácida diluída de pasta de *Eucalyptus globulus* branqueada, obtida pelo processo sulfito ácido. De modo a averiguar os efeitos da hornificação, submeteu-se esta pasta a diferentes métodos de secagem e estudou-se a possibilidade de superar esse fenómeno através do tratamento das pastas a altas pressões. Este tipo de processamento tem-se revelado muito eficaz na modificação de biopolímeros, pelo que foram analisados os efeitos que este poderia exercer sobre as propriedades da celulose.

Os resultados obtidos mostram que ao final de 3h de hidrólise se obtêm fibras de CMC brancas, com um grau médio de polimerização (GP) entre 310 a 330 unidades de glucopiranoose e um grau de cristalinidade (GC) de ~77%, sendo a pasta seca a 140°C (à semelhança da obtida ao nível das indústrias papeleira) a que se revelou mais eficiente para esta obtenção. Quando previamente à reacção de hidrólise se sujeita esta pasta a uma pressão de 4000 atm durante 10 minutos, obtém-se um GP~300 e verifica-se um aumento do GC da CMC de 2%.

Confirmou-se que o tratamento de pastas a altas pressões provoca um aumento significativo da largura média de cristalito e conduz à incorporação de água na estrutura das amostras, originando fibras mais flexíveis. Este processo revela-se capaz de superar alguns dos problemas causados pela hornificação, visto conseguir aumentar a capacidade de absorção de água das pastas tratadas. São no entanto necessários mais estudos complementares neste campo, de modo a optimizar o valor de pressão a aplicar, assim como outros parâmetros processuais.

keywords

Cellulose, Microcrystalline Cellulose, Swelling, Hornification, High-Pressure Processes

abstract

The aim of this work was the production of microcrystalline cellulose (MCC) by diluted acid hydrolysis of bleached acid sulphite *Eucalyptus globulus* chemical pulp. In order to evaluate the effects on swelling induced by hornification, pulp was submitted to the drying under different conditions, trying to overcome the hornification consequences by the treatment at a high hydraulic pressure. Due to the previous success in the modification of biopolymers with high pressure treatments, part of this work was devoted to the application of this new technique on the cellulosic fibres.

Results showed that after 3 hours of hydrolysis, white colour MCC fibres are obtained, with a levelling-off degree of polymerisation (LODP) between 310 to 330 units of glucopiranosose and a degree of crystallinity (DC) of about 77%. During MCC production, pulp dried at 140°C (similar to those obtained at mill conditions) has proven to be the most effective. MCC with LODP of 300 and DC of 79% was obtained when the high pressure treatment was applied before acid hydrolysis.

It was confirmed that high pressure treatment of pulp causes a significant increase in the average width of crystallites and leads to the incorporation of bounded water into the samples structure, leading to more flexible cellulosic fibres, more accessible for the acid hydrolysis. This process has proved to be capable of overcoming some of the hornification issues, because it increases the water absorption capacity of treated fibres. However, more studies are needed in order to optimize the value of pressure to apply, as well as other process parameters.

Índice

PARTE I. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
1. CELULOSE: FUNDAMENTOS PRINCIPAIS	1
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.2 FONTES DE CELULOSE.....	2
1.3 ESTRUTURA QUÍMICA E FÍSICA DA CELULOSE	3
1.4 ESTRUTURA SUPRAMOLECULAR DA CELULOSE	4
1.5 INTUMESCIMENTO DA CELULOSE EM ÁGUA.....	7
1.6 REACÇÕES QUÍMICAS.....	9
1.6.1 Hidrólise ácida.....	9
1.6.2 Degradação alcalina.....	10
1.6.3 Esterificação.....	12
1.6.3.1 Ésteres Orgânicos.....	12
1.6.3.2 Ésteres inorgânicos.....	13
1.6.4 Eterificação.....	14
2 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE PASTA DE PAPEL	15
2.1 COZIMENTO	16
2.1.1 Processos Químicos.....	17
2.1.1.1 Processo ao Sulfito.....	18
2.1.1.2 Processo Kraft.....	21
2.2 BRANQUEAMENTO	23
2.3 SECAGEM.....	24
3 PRODUÇÃO DE CELULOSE MICROCRISTALINA	25
3.1 PRINCIPAIS MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE CELULOSE MICROCRISTALINA	26
3.1.1 Produção de CMC por hidrólise ácida.....	26
3.1.2 Produção de CMC por extrusão reactiva.....	27
3.1.3 Produção de CMC por explosão de vapor	28
4 TRATAMENTO A ALTAS PRESSÕES	29
4.1 PRINCÍPIOS GERAIS.....	29
4.2 EFEITOS SOBRE AS CARACTERÍSTICAS DOS ALIMENTOS.....	30
PARTE II. MÉTODO EXPERIMENTAL	32
1. PREPARAÇÃO DAS PASTAS	32
1.1 HIDRÓLISE ÁCIDA DILUÍDA.....	33
1.2 TRATAMENTO A ALTAS PRESSÕES	34
2. CARACTERIZAÇÃO DE PASTAS	36
2.1 VISCOSIMETRIA COM SOLUÇÃO CED.....	36
2.2 CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA (CAA).....	39
2.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)	41
2.4 DIFRACÇÃO DE RAIOS-X.....	41
2.5 FTIR.....	43
2.6 ¹³ C RMN.....	45
PARTE III. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	46
1. TEOR DE HUMIDADE DAS PASTAS EM ESTUDO	46
2. ESTUDO DA EVOLUÇÃO DA REACÇÃO DE HIDRÓLISE	46
3. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO A ALTA PRESSÃO.....	48
4. ESTUDO DO GRAU DE HORNIFICAÇÃO DAS PASTAS	49
5. ANÁLISE VISCOSIMÉTRICA	52
6. CURVAS DE ATG	54
7. ANÁLISE DOS ESPECTROS DE DIFRACÇÃO DE RAIOS-X.....	55
8. ANÁLISE DOS ESPECTROS FTIR	58

9. ANÁLISE DOS ESPECTROS ^{13}C RMN.....	59
PARTE IV. CONCLUSÕES	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63
ANEXOS	66
ANEXO A – TABELAS AUXILIARES	66
ANEXO B – DADOS DA DIFRACÇÃO DE RAIOS-X.....	70

Índice de Tabelas

Tabela 1: Valores de retenção de água para algumas amostras de celulose nativa e regenerada..	9
Tabela 2: Resumo dos principais processos de produção de pasta de papel	17
Tabela 3: Características dos principais processos de cozimento químicos e semiquímicos.....	18
Tabela 4: Exemplos de seqüências de branqueamento.	24
Tabela 5: Características principais do aparelho High Pressure U33.....	35
Tabela 6: Massa de amostra a pesar consoante o valor de viscosidade intrínseca esperado.....	37
Tabela 7: Valores das constantes publicadas por Marx-Figini e Gruber&Gruber	39
Tabela 8: Bandas de absorção de IV características da celulose I.	44
Tabela 9: Humidade relativa inerente a cada pasta, para diferentes tipos de secagem.	46
Tabela 10: Determinação da capacidade de absorção de água e do grau de hornificação de cada pasta.....	50
Tabela 11: Determinação da viscosidade intrínseca, grau de polimerização, massa molecular média viscosimétrica e comprimento médio de cristalito para cada pasta.	52
Tabela 12: Determinação do grau de polimerização, massa molecular relativa e constante de velocidade de hidrólise obtidas durante o decorrer da hidrólise, para cada amostra de pasta seca a 140°C.....	52
Tabela 13: Identificação de cada amostra.	55
Tabela 14: Grau de cristalinidade e dimensões de cristalito obtidas para cada amostra.	56
Tabela 15: Comparação entre os índices de cristalinidade e as intensidades das ligações de hidrogénio intramoleculares, referentes às pastas secas a 140°C com e sem tratamento a alta pressão.	59
Tabela 16: Comparação entre os índices de cristalinidade das amostras com e sem tratamento a alta pressão.	60

Índice de Figuras

Figura 1: Percursos da lenhina.	2
Figura 2: Principais ligações existentes entre unidades de fenilpropano.	2
Figura 3: Estrutura molecular da celulose.....	3
Figura 4: Representação esquemática da formação de celobiose.....	4
Figura 5: Representação esquemática da constituição de uma microfibrila.....	5
Figura 6: Estrutura de uma fibrila elementar de celulose, com as respectivas dimensões de um cristalito.	5
Figura 7: (a) Célula unitária da celulose I (b) Representação esquemática das ligações intra e intermoleculares estabelecidas entre cadeias de celulose I (c) Representação esquemática dos diferentes planos que constituem a célula unitária da celulose.....	6
Figura 8: Variação do teor de humidade da madeira em função da variação da humidade relativa atmosférica	8
Figura 9: Mecanismo reaccional da hidrólise ácida da celulose.	10
Figura 10: Representação esquemática da estrutura de meia cadeira.....	10
Figura 11: Mecanismo da reacção de <i>peeling</i> da celulose.	11
Figura 12: Mecanismo da reacção de <i>stopping</i>	11
Figura 13: Representação esquemática da acetilação da celulose catalisada por ácido.	12
Figura 14: Exemplos da preparação dos principais éteres de celulose.....	14
Figura 15: Representação esquemática das fases envolvidas num processo químico de produção de pasta.	15
Figura 16: Clivagem das ligações α -O-R e sulfonação.	21
Figura 17: Mecanismo da reacção de clivagem de ligações β -O-4 da lenhina durante o processo kraft	22
Figura 18: Unidade principal do aparelho High Pressure U33.....	34
Figura 19: Perfil de pressurização do aparelho para alcançar 550 MPa.....	35
Figura 20: Descrição do modo θ - 2θ	42
Figura 21: Fracção de celulose não hidrolisada ao longo do tempo, para os diferentes tipos de pasta.....	47
Figura 22: Estudo da influência do uso de pastas secas na velocidade de hidrólise.	48
Figura 23: Comparação da velocidade de hidrólise de pastas celulósicas com e sem tratamento a alta pressão.	49
Figura 24: Observação microscópica com uma ampliação de 400x da amostra de pasta seca a 140°C: (a) e (c) sem tratamento de alta pressão; (b) e (d) sujeita a um tratamento a 4000 atm durante 10 minutos.	51

Figura 25: Comparação entre os resultados de ATG obtidos para as amostras de pasta seca a 140°C, com e sem processamento a alta pressão.....	54
Figura 26: Espectro de difracção obtido para a amostra de pasta nunca seca hidrolisada durante 3h.....	56
Figura 27: Espectro de IV obtido para a pasta seca a 140°C, intumescida, tratada a alta pressão e seca a 105°C.....	58
Figura 28: Espectro de IV obtido para a pasta seca a 140°C, intumescida e seca a 105°C.	58
Figura 29: Espectro RMN de: 1 – Pasta seca a 140°C, intumescida, tratada com alta pressão e seca na estufa a 105°C (MC5); 2 – Pasta seca a 140°C, intumescida e seca na estufa a 105°C (MC4).	60

Lista de abreviaturas

<i>a</i>	Constante da equação de Mark-Houwink
<i>A</i> ₁₃₇₂	Absorvância registada a 1372 cm ⁻¹
<i>A</i> ₂₉₀₀	Absorvância registada a 2900 cm ⁻¹
<i>A</i> ₃₄₀₀	Absorvância registada a 3400 cm ⁻¹
<i>A</i> _{79-86 ppm}	Área do sinal registado entre 79 e 86 ppm
<i>A</i> _{86-92 ppm}	Área do sinal registado entre 86 e 92 ppm
<i>AGU</i>	Unidades de anidroglicopiranosose
<i>ATG</i>	Análise Termogravimétrica
<i>b</i>	Altura média de cristalito
<i>c</i>	Concentração de pasta
<i>CAA</i>	Capacidade de absorção de água
<i>CED</i>	Cobre – etilenodiamina
<i>CMC</i>	Celulose microcristalina
<i>d</i>	Espaçamento entre planos
<i>d</i> _L	Parâmetro relacionado com a distância entre os planos de rede 002
<i>d</i> ₀₀₂	Largura média de cristalito no plano de rede 002
<i>ECF</i>	Livre de cloro elementar
<i>FTIR</i>	Espectrómetro de Transformada de Fourier no Infra-Vermelho
<i>GC</i>	Grau de cristalinidade
<i>GC</i> ₀	Grau de cristalinidade da amostra, incluindo componentes não celulósicos
<i>GP</i>	Grau de polimerização
<i>GP</i> ₀	Grau de polimerização da amostra antes da reacção de hidrólise
<i>GP</i> _t	Grau de polimerização da amostra após da reacção de hidrólise
<i>h</i>	Constante do viscosímetro
<i>I</i> _{am}	Intensidade das regiões de celulose amorfa
<i>IC</i>	Índice de cristalinidade
<i>I</i> _{cr}	Intensidade das regiões de celulose cristalina
<i>I</i> _{intra}	Intensidade das ligações de hidrogénio intramoleculares
<i>I</i> _T	Intensidade total
<i>I</i> (2θ)	Intensidade do feixe difractado
<i>K</i>	Constante da equação de Martin

K_H	Constante de velocidade de hidrólise
L_c	Comprimento médio das fibrilas elementares de celulose
$LODP$	Grau limite de polimerização
$m_{cadinho}$	Massa do cadinho de vidro
$m_{celulose}$	Massa de celulose obtida após hidrólise e secagem na estufa
$m_{conjunto}$	Massa do conjunto cadinho + pasta
m_{copo}	Massa do copo de vidro
$m_{copo+ pasta}$	Massa do conjunto copo + pasta
$m_{copo+ pasta seca}$	Massa do conjunto após secagem na estufa a 105°C
m_{pasta}	Massa de pasta inicialmente pesada
$m_{pasta (peso seco)}$	Massa de pasta inicialmente pesada (peso seco)
$m_{pasta seca}$	Massa de pasta obtida após secagem na estufa
M_v	Massa molecular média viscosimétrica
n	Ordem do feixe difractado
$p.h.$	Peso da amostra centrifugada
$p.s.$	Peso da amostra seca
Q	Constante da equação de Mark-Houwink
Q'	Constante da equação de Mark-Houwink
\vec{q}	Vector de onda
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
t	Tempo de hidrólise
TCF	Totalmente livre de cloro
t_n	Tempo de escoamento
$t_{n,m}$	Tempo de escoamento médio
V	Volume de solução
w	Proporção relativa de celulose na pasta
β_{002}	Largura a meia altura do reflexo do plano 002
δ_L	Parâmetro relacionado com a distorção da rede perpendicular à direcção do plano 002
η	Viscosidade
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca
$[\eta]_m$	Viscosidade intrínseca média

η_{rel}	Viscosidade relativa
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo
$\theta_{m\acute{a}ximo}$	Ângulo máximo
θ_{002}	Ângulo máximo do reflexo do plano 002
θ_{040}	Ângulo máximo do reflexo do plano 040

PARTE I. Revisão Bibliográfica

1. Celulose: Fundamentos Principais

1.1 Introdução

Em 1838, o químico francês Anselme Payen identificou a presença de uma substância comum às paredes celulares de um grande número de materiais vegetais: a celulose [1].

Apesar de ser o polímero orgânico mais abundante na Natureza, a celulose nunca é encontrada no estado puro, sendo a fibra de algodão a sua fonte natural de maior pureza. No entanto, a madeira é considerada a matéria-prima de eleição para a obtenção de celulose, que é maioritariamente usada na produção de papel. Na madeira, assim como em grande parte das folhas e caules das plantas, a celulose encontra-se associada a outras substâncias, tais como lenhina e hemiceluloses.

A composição química da madeira não pode ser definida com precisão para uma dada espécie de árvores, pois varia com factores tais como o tipo de madeira, idade, parte da árvore (raiz, caule e folhas), localização geográfica, clima, condições do solo, etc. No entanto, e dependendo da espécie, a madeira apresenta em base seca cerca de 40 a 50% de celulose, 20 a 30% de lenhina e entre 20 a 35% de hemiceluloses [2]. Os restantes componentes, presentes em menor quantidade, são compostos de baixo peso molecular, geralmente designados por extractáveis (1-5%) e cinzas (<1%)[3].

A lenhina é um polímero altamente amorfo, que se forma nos tecidos vegetais a partir da polimerização de derivados de álcoois cinamílicos, Figura 1; nomeadamente dos álcoois coniferílico, sinapílico e p-cumarílico [4]. Na madeira, as unidades de fenilpropano encontram-se ligadas entre si através de ligações éter e ligações carbono-carbono, Figura 2, dando origem a uma estrutura macromolecular reticulada bastante complexa e aleatória, que apresenta um grau de polimerização que pode variar entre 5-150 [5]. Embora se encontre distribuída por toda a parede celular, a lenhina existe em maior quantidade na zona periférica designada por lamela média, funcionando como agente aglutinante das fibras [6].

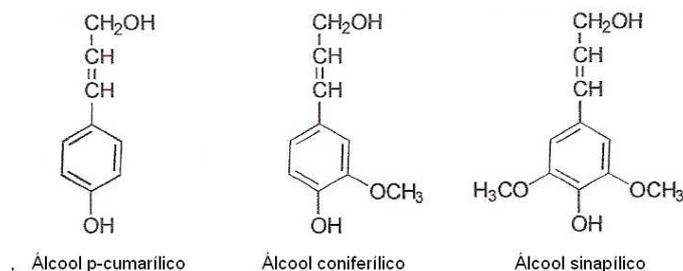


Figura 1: Percusores da lenhina [4].

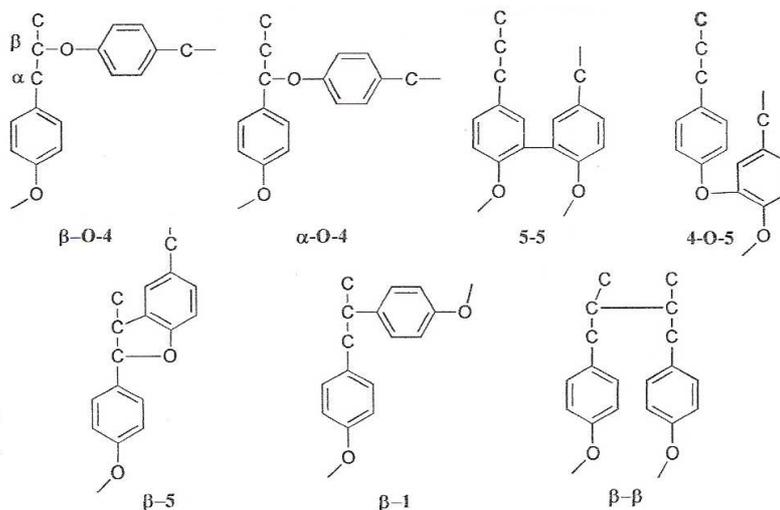


Figura 2: Principais ligações existentes entre unidades de fenilpropano (adaptado de [4]).

As hemiceluloses [5] são polissacarídeos não celulósicos, constituídos na sua grande maioria por pentoses e hexoses, nomeadamente por unidades de D-glucose, D-manose, D-galactose, D-xilose, L-arabinose e L-ramnose. São polímeros geralmente ramificados de baixo peso molecular e que apresentam um grau de polimerização da ordem das 100-200 unidades de açúcar, cuja natureza e abundância relativa difere consoante o tipo de madeira [6].

1.2 Fontes de Celulose

Apesar de ser a macromolécula mais abundante disponível no planeta, a celulose não ocorre na natureza no seu estado puro, encontrando-se sempre associada a outros polissacarídeos, tais como o amido e uma grande variedade de hemiceluloses [5]. Mesmo em fios de algodão, que constituem a sua fonte natural de maior grau de pureza, encontram-se cerca de 6% de polissacarídeos não celulósicos, proteínas e elementos minerais.

Ao nível industrial, as fontes de celulose mais comuns são a pasta de papel e os fios de algodão. A pasta de papel altamente purificada apresenta um teor de celulose entre 95 a 99% e é usualmente designada por “*dissolving pulp*”, sendo usada para obter uma grande variedade de produtos, consoante o uso final da pasta: produção de fibras (ex. acetato de celulose), filmes (ex. celofane) e derivados que podem ser usados como plásticos ou ter diversas aplicações [7]. O algodão é obtido a partir dos pêlos da semente das plantas do género *Gossypium* e apresenta um teor de celulose de 94%. Entre outras fibras vegetais comercialmente importantes há a destacar o linho, o cânhamo e o kenaf [7].

Actualmente, as fibras vegetais constituem a única fonte de celulose economicamente viável para as indústrias. No entanto, a celulose pode também ser produzida por algumas bactérias (tais como a *Acetobacter*, *Acanthamoeba* e *Achromobacter* spp.), algas (*Valonia*, *Chaetomorpha* spp.) e fungos [7]. A obtenção de celulose ao nível laboratorial através de culturas bacterianas, tem vindo a ser desenvolvida ao longo dos últimos anos, pois permite obter celulose no estado puro, assim como aprofundar estudos sobre a sua estrutura, cristalinidade e reactividade. Através da selecção adequada de substratos, condições de cultivo, aditivos e estirpe bacteriana, é ainda possível controlar as propriedades principais da celulose (massa molecular, distribuição de massas moleculares e estrutura supramolecular), assim como o decorrer da biossíntese (cinética e rendimento, por exemplo) [1].

1.3 Estrutura Química e Física da Celulose

Para além de ser o polissacarídeo mais abundante na Natureza, a celulose é considerada uma fonte de matéria-prima inesgotável, com estrutura e propriedades muito interessantes.

A cadeia de celulose é constituída por unidades de glucose organizadas sob a forma de anéis com 6 átomos de carbono, designados por piranoses, podendo o seu grau de polimerização alcançar as 10000 unidades, consoante a sua fonte [2]. Estes anéis encontram-se ligados através de um átomo de oxigénio (ligações acetal) que liga o C1 de uma piranose ao C4 do anel seguinte, Figura 3.

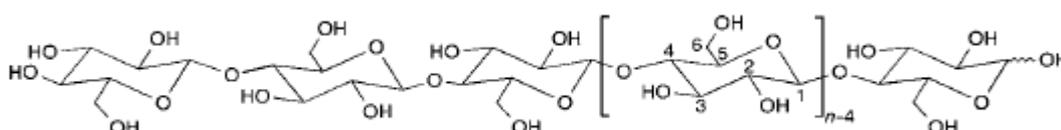


Figura 3: Estrutura molecular da celulose (n= grau de polimerização) [1].

A Figura 3 evidencia a estrutura molecular da celulose, gerada a partir da repetição de moléculas de β -D-glucopirranose que condensam entre si através de ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$ [2]. Durante esse processo de condensação, em que um hemiacetal reage com um álcool para originar um acetal, liberta-se uma molécula de água, passando a designar-se as unidades de repetição da celulose como unidades de anidroglicopirranose (AGU), Figura 4. Com efeito, o polímero resultante apresenta uma cadeia linear extensa com um elevado número de grupos hidroxilo (três por cada AGU), adoptando uma conformação 4C_1 [1]. Devido às ligações acetal, cada anel encontra-se deslocado 180° em relação aos anéis vizinhos, dando-se ao conjunto de duas unidades estruturais adjacentes a designação de celobiose.

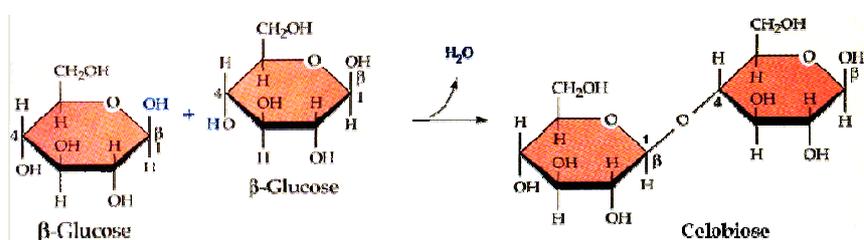


Figura 4: Representação esquemática da formação de celobiose (adaptado de <http://academic.brooklyn.cuny.edu/biology/bio4fv/page/cellibios-formation.html>).

Devido à sua configuração β , com os grupos hidroxilo dispostos em posições equatoriais e os átomos de hidrogénio em posições axiais, Figura 3, a cadeia molecular da celulose adopta uma estrutura quase linear, em que os grupos OH se destacam lateralmente. Este posicionamento dos grupos OH torna-os disponíveis para estabelecerem ligações intra e intermoleculares por pontes de hidrogénio ao longo de toda a extensão da cadeia de celulose, originando estruturas com elevado grau de organização (tipo cristal). Por outro lado, no sentido axial, dispõem-se os átomos de hidrogénio que se encontram ligados aos átomos de carbono e que conferem uma parte hidrofóbica à molécula de celulose [7]. Estas duas características da estrutura molecular da celulose são responsáveis pela sua estrutura supramolecular que, por sua vez, determina as principais características físicas e químicas deste polímero.

1.4 Estrutura Supramolecular da Celulose

Nas paredes celulares das plantas, cadeias de moléculas de celulose associam-se com outros polímeros para formarem estruturas lineares altamente resistentes conhecidas como

microfibrilas, responsáveis pela componente estrutural. As paredes celulares são constituídas por camadas sobre camadas de microfibrilas, em lamelas paralelas. Nas plantas superiores, como é o caso da madeira, a parede celular é constituída por camadas co-axiais de microfibrilas de celulose, Figura 5, envolvidas por uma matriz amorfa de hemicelulose e, nos últimos estágios de crescimento por lenhina [7]. A celulose agrega-se assim em unidades estruturais de maiores dimensões designadas por fibrilas elementares e estas, por sua vez, organizam-se em microfibrilas, que se encontram separadas entre si por zonas constituídas por celulose paracristalina ou amorfa, bem como por hemiceluloses [6]. Esta organização em diferentes níveis hierárquicos estruturais, deve-se ao facto dos resíduos de glucose estabelecerem ligações por pontes de hidrogénio intra e intermoleculares, assim como por acção de forças de van der Waals, fazendo com que as cadeias se encontrem firmemente unidas e contribuindo para a sua elevada resistência [7].

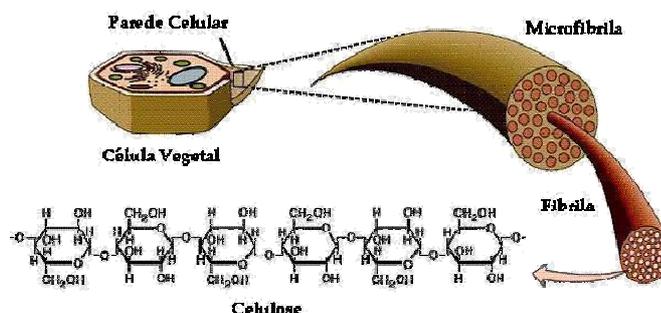


Figura 5: Representação esquemática da constituição de uma microfibrila.

A celulose possui uma estrutura amorpho-cristalina, podendo encontrar-se nas paredes celulares das fibras da madeira entre 60-70% de celulose cristalina. Assim, ao longo de uma cadeia de celulose, podem identificar-se diversas regiões cristalinas, assim como zonas amorfas, que apresentam uma estrutura mais desordenada. Na Figura 6 encontra-se representada uma fibrila elementar, onde se pode observar a alternância entre zonas cristalinas (cristalitos) e zonas amorfas, bem como a largura média de cristalitos ($d_{002} \sim 4.6$ nm) [6].

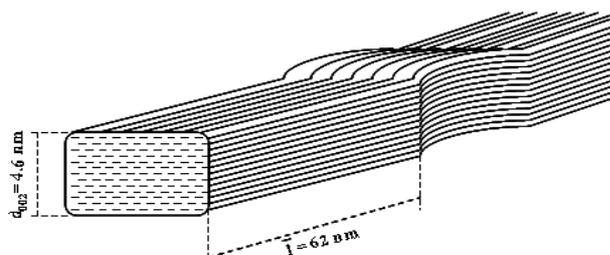


Figura 6: Estrutura de uma fibrila elementar de celulose, com as respectivas dimensões de um cristalito [6].

Dependendo do empacotamento cristalino da celulose, esta pode apresentar diferentes polimorfos. Nas madeiras, a celulose cristalina nativa é do tipo Celulose I (celulose natural), apresentando uma célula unitária monoclinica¹ com as seguintes dimensões: $a=8.1 \text{ \AA}$, $b=10.3 \text{ \AA}$, $c=7.9 \text{ \AA}$ e $\gamma=96-97^\circ$ [6], constituída por quatro AGU's, Figura 7a. As cadeias moleculares encontram-se dispostas em camadas, ligadas entre si por forças de van der Waals. Estas camadas são constituídas por cadeias paralelas de anidroglicopiranoose, que interagem através de ligações de hidrogénio intra e intermoleculares, Figura 7b. Na Figura 7c apresenta-se ainda um esquema com os diferentes planos que constituem a célula unitária da celulose I.

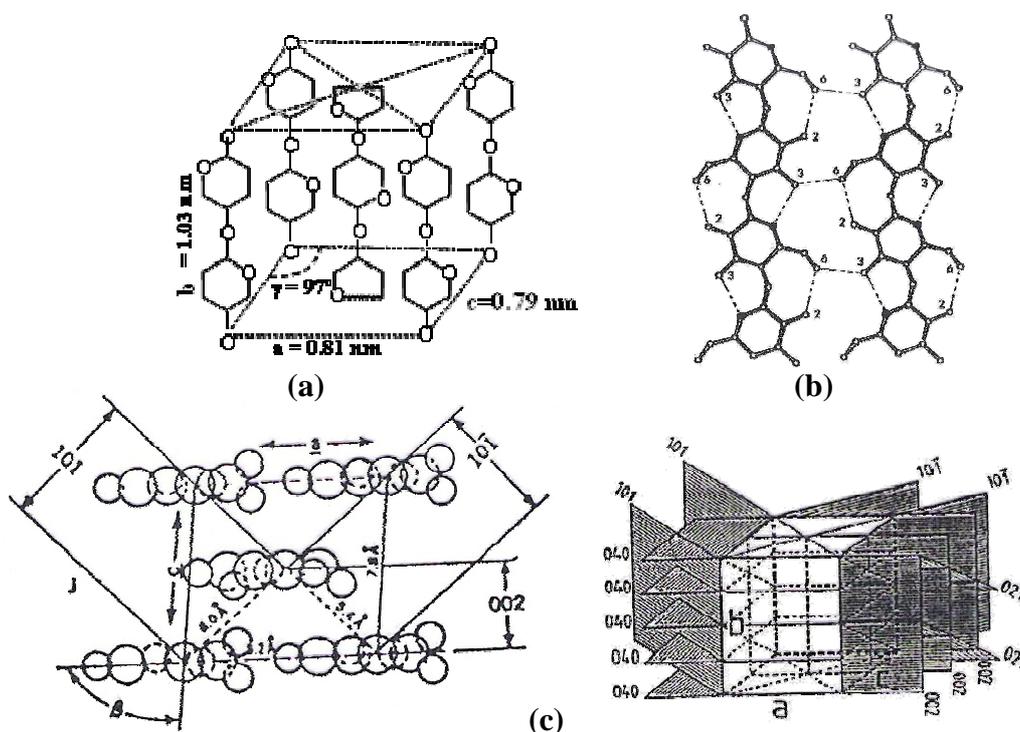


Figura 7: (a) Célula unitária da celulose I [6] (b) Representação esquemática das ligações intra e intermoleculares estabelecidas entre cadeias de celulose I [2] (c) Representação esquemática dos diferentes planos que constituem a célula unitária da celulose.

Como se pode observar na Figura 7b, cada resíduo de glucose estabelece duas ligações intramoleculares por pontes de hidrogénio (entre o O(6) de um resíduo de glucose e o O(2)H do resíduo adjacente e entre o O(3)H e o O(5)) e uma ligação intermolecular, entre o O(3) de uma cadeia e o grupo OH associado ao C6 pertencente a outra cadeia [2]. As ligações intermoleculares por pontes de hidrogénio nas regiões cristalinas são fortes,

¹Célula monoclinica – sistema cristalográfico caracterizado essencialmente por três eixos desiguais, dos quais um é perpendicular aos outros dois, que são oblíquos entre si.

originando fibras bastante resistentes e insolúveis na maioria dos solventes. Nas zonas amorfas, as cadeias encontram-se mais afastadas e mais disponíveis para estabelecerem ligações por pontes de hidrogénio com outras moléculas, como a água. A maioria das estruturas celulósicas consegue absorver grandes quantidades de água, sendo bastante higroscópicas, não se dissolvendo no entanto nela.

A celulose pode ainda ocorrer noutras estruturas cristalinas modificadas a partir da celulose I (celulose II, III e IV), das quais a celulose II representa a estrutura mais estável e de maior importância. A celulose II (celulose regenerada) é formada quando a rede de celulose I é destruída através de (i) um tratamento químico de intumescimento, que usa agentes alcalinos concentrados seguido de uma lavagem com água (mercerização) ou (ii) através de dissolução da celulose e sua posterior precipitação/regeneração [6]. Como a estrutura da celulose regenerada é termodinamicamente mais estável que a da celulose I, a reacção de conversão de celulose I em celulose II é irreversível. Um dos assuntos ainda em estudo sobre a celulose II está relacionado com a orientação das cadeias: apesar de estudos efectuados sobre a celulose I revelarem que as suas cadeias assumem uma orientação paralela, em relação à celulose regenerada a polaridade da cadeia leva a acreditar que a sua célula unitária é composta por duas cadeias antiparalelas. Contudo, como o processo de mercerização envolve a transformação de celulose I em celulose II sem que haja dissolução, ainda não é possível descrever ou explicar como decorre a transição do arranjo de cadeias paralelas para antiparalelas, sem que haja uma dispersão das moléculas da celulose [1].

1.5 Intumescimento da Celulose em Água

As interacções entre a celulose e a água representam um papel muito importante na química, física e tecnologia do isolamento e processamento da celulose, sendo fundamental nos processos de produção de pasta e papel. Apesar da água não poder quebrar ligações de celulose altamente cristalina, pode estabelecer ligações por pontes de hidrogénio com as zonas amorfas, podendo penetrar nas zonas de interfibrilas elementares. Assim, devido aos seus grupos hidroxilo estabelecerem interacções com as moléculas de água, a celulose é bastante higroscópica, estando no entanto longe de poder ser dissolvida em água, devido à sua estrutura supramolecular extremamente ordenada [8].

No caso da celulose nativa, as interações celulose – água estão limitadas às regiões estruturais não cristalinas, isto é, a água (agente de intumescimento) penetra apenas nas regiões amorfas das microfibrilas de celulose e entre elas, sendo designado este comportamento por intumescimento interfibrilar [2]. O fenómeno de intumescimento pode ser então descrito como um conjunto de alterações morfológicas que ocorrem na estrutura fibrosa da celulose, levando a um aumento significativo do seu tamanho no sentido transversal. Assim, quando fibras secas de celulose são expostas à humidade ou imersas em água, absorvem água e a sua secção transversal aumenta devido ao fenómeno de intumescimento.

Como estas interações interferem com as ligações por pontes de hidrogénio intra e intermoleculares existentes na estrutura da celulose, o seu comportamento não é completamente reversível após secagem, podendo ocorrer alterações significativas na sua morfologia [8]. A retenção de água por parte das fibras celulósicas a uma dada humidade varia consoante se está perante uma desorção ou adsorção (histerese), Figura 8.

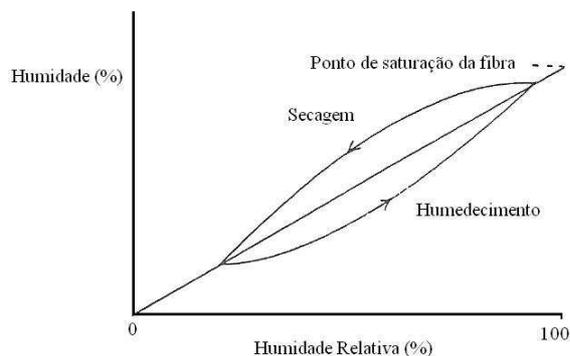


Figura 8: Variação do teor de humidade da madeira em função da variação da humidade relativa atmosférica (adaptado de [9]).

A capacidade de retenção de água no estado líquido pela celulose é dada pelo ganho de peso de uma amostra de celulose seca ou por alterações na dimensão das suas fibras. Um critério geralmente usado é designado por Capacidade de Absorção de Água (CAA) que traduz o ganho de peso (%) de uma amostra seca, após ser sujeita a intumescimento num grande excesso de água e consequente centrifugação sob condições predefinidas. Os dados apresentados na Tabela 1 demonstram a influência da estrutura supramolecular da celulose no intumescimento:

Tabela 1: Valores de retenção de água para algumas amostras de celulose nativa e regenerada [8].

Amostra	CAA (%)
Algodão (seco ao ar)	51
Abeto (pasta ao sulfito, seca)	63
Abeto (pasta ao sulfito hidrolisada até ao LODP, seca)	60
Abeto (pasta ao sulfito mercerizada, seca)	82
Pinheiro (pasta kraft, nunca seca)	135
Pinheiro (pasta kraft, seca ao ar)	84

1.6 Reacções Químicas

Devido a ser um polissacarídeo, a química da celulose encontra-se relacionada com a química dos álcoois, tendo em comum alguns dos seus derivados, tais como ésteres e éteres. Os principais aspectos da molécula de celulose responsáveis pelas suas características químicas são os três grupos álcool presentes em cada unidade de β -D-anidroglucopiranoose e as ligações glicosídicas, que devido a serem difíceis de quebrar conferem grande estabilidade à celulose, perante uma vasta gama de condições [7]. Numa cadeia de celulose podem distinguir-se três partes distintas:

- i) AGU com terminais não-redutores que possuem um grupo hidroxilo livre no C4 (AGU situada mais à esquerda na Figura 3);
- ii) Unidades intermédias, que constituem os anéis compreendidos entre as duas AGU dispostas nas extremidades;
- iii) Terminais redutores que contêm um grupo hemiacetal (ou aldeído) livre no C1 (AGU situada mais à direita na Figura 3).

De seguida referem-se as reacções de degradação da celulose mais importantes do ponto de vista comercial, assim como as reacções de obtenção dos seus principais derivados (ésteres e éteres de celulose).

1.6.1 Hidrólise ácida

A celulose pode ser hidrolisada por ácidos e, numa extensão menor, por bases. A ligação glicosídica na celulose é susceptível à hidrólise catalisada por ácidos, conduzindo à formação de cadeias de celulose mais curtas, Figura 9.

A hidrólise das ligações glicosídicas [10] inicia-se com a adição rápida de um protão a um par de electrões livre do oxigénio glicosídico (1). Seguidamente, ocorre transferência

lenta da carga positiva para o C1 (2), com a consequente formação de um ião carbónio (I) e quebra da ligação glicosídica. Com a adição de água (3), ocorre um ataque rápido ao carbocatião resultante, havendo regeneração do grupo hidroxilo num resíduo de D-glucose. Deste processo resultam assim duas cadeias de celulose mais curtas que a inicial.

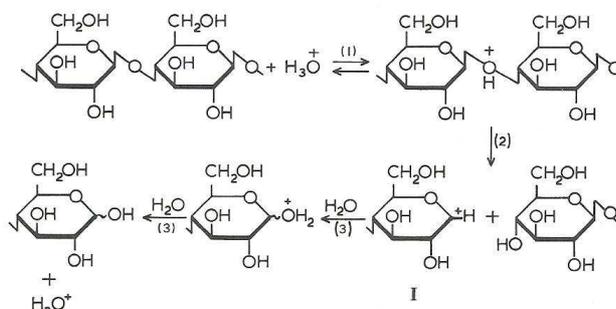


Figura 9: Mecanismo reaccional da hidrólise ácida da celulose [7].

Pensa-se que no caso da celulose, a conformação mais estável para o carbocatião (I) é a meia cadeira em que os C-1, C-2, C-5 e O-5 (o oxigénio do anel) estão no mesmo plano, Figura 10.

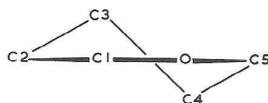


Figura 10: Representação esquemática da estrutura de meia cadeira [7].

Para se alcançar esta conformação é necessário que haja uma pequena rotação em torno das ligações C2-C3 e C4-C5. No entanto, a rotação da ligação C4-C5 é inibida pelas cadeias de celulose que se encontram ligadas ao C4 e pelos grupos de álcoois primários ligados ao C5, tornando a reacção de hidrólise mais lenta do que o esperado. No caso da hidrólise heterogénea [7], a rotação em torno das ligações acima referidas é inibida pela rede de ligações por pontes de hidrogénio, que fazem com que as unidades de anidrogucose permaneçam na conformação de cadeira (4C_1). Para além disso, a estrutura supramolecular da celulose, que por sua vez também deriva de ligações por pontes de hidrogénio, faz com que uma grande proporção das ligações glicosídicas estejam quase inacessíveis ao ácido.

1.6.2 Degradação alcalina

A degradação alcalina da celulose [5] pode ocorrer através de dois mecanismos principais: hidrólise alcalina e reacções de *peeling* e de *stopping*. No entanto, devido ao

peeling (seguido de uma reacção de *stopping*) ser o mecanismo de degradação de celulose em meio alcalino que assume maior relevo, ser-lhe-á dada especial atenção.

As bases fortes convertem monossacarídeos, assim como grupos terminais de polissacarídeos, em vários ácidos carboxílicos. Os polissacarídeos unidos por ligações (1 → 4), como é o caso da celulose, em meio alcalino reagem segundo um mecanismo de degradação terminal, conhecido como reacção de *peeling*, Figura 11. Esta reacção envolve a diminuição gradual do tamanho das cadeias de celulose através de um mecanismo de eliminação β.

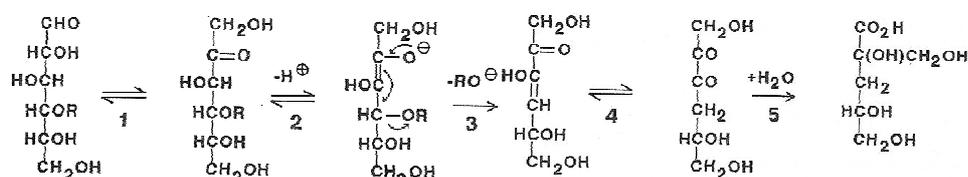


Figura 11: Mecanismo da reacção de *peeling* da celulose (R =cadeia de celulose) [2].

A reacção inicia-se com a isomerização do grupo terminal a uma cetose (1), com a ligação glicosídica localizada na posição β relativamente ao grupo carbonilo. Visto esta estrutura ser bastante instável em meio alcalino, a ligação glicosídica é quebrada havendo remoção do grupo redutor – eliminação β-alcoxilo (3). Seguidamente ocorre tautomerização (4), sofrendo a nova estrutura formada um rearranjo benzílico a ácido glucoisossacarínico (5), com origem de um novo terminal redutor. As cadeias de celulose que são sujeitas a esta reacção vão sendo progressivamente encurtadas, perdendo entre 30 a 50 unidades de glucose. A reacção de *peeling* termina com uma reacção de *stopping* envolvendo uma reacção directa de eliminação β – hidroxilo a partir da posição C3, Figura 12. O grupo terminal sofre um rearranjo de ácido benzílico originando um grupo terminal de ácido metassacarínico, estável em soluções alcalinas.

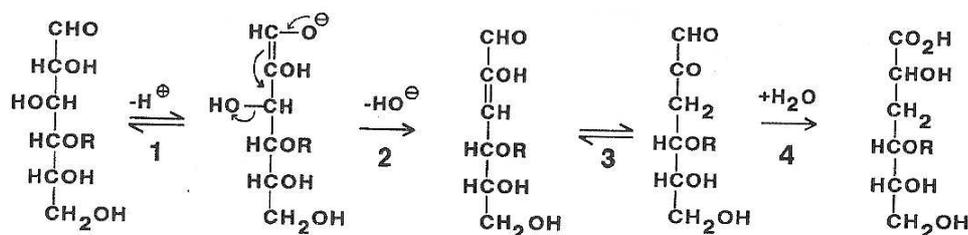


Figura 12: Mecanismo da reacção de *stopping*: formação do 1,2-enodiol (1), eliminação β- hidroxilo (2), tautomerização (3), rearranjo benzílico para ácido glucometassacarínico (4) [2].

1.6.3 Esterificação

De forma semelhante ao que acontece aos álcoois, a celulose pode ser esterificada com ácidos na presença de um agente desidratante ou por reacção com cloretos de ácido. No entanto, os ésteres resultantes apresentam propriedades físico-químicas completamente diferentes da celulose que lhes deu origem e são solúveis numa vasta gama de solventes. Os ésteres de celulose [7] têm várias aplicações ao nível comercial, sendo também utilizados para produzir produtos de celulose regenerada. Através do controlo do grau de substituição, pode-se obter uma grande variedade de produtos derivados. Entre as suas principais aplicações distinguem-se as fibras, brinquedos, tubos, películas para embalagens e membranas para diálises e purificação de água.

1.6.3.1 Ésteres Orgânicos

Dentro desta classe de ésteres distingue-se o acetato de celulose [7], reconhecido universalmente como o éster de celulose orgânico mais importante, devido à sua grande aplicação em fibras, plásticos e revestimentos. Os acetatos de celulose são preparados fazendo reagir celulose de elevado grau de pureza com anidrido acético, usando como solvente ácido acético e como catalisador ácido sulfúrico. No caso de celulose obtida a partir de pasta de papel [2], num primeiro passo o ácido acético e o ácido sulfúrico são usados como pré-tratamento, de modo a intumescer as fibras, aumentar a sua reactividade e diminuir o grau de polimerização da celulose para um nível adequado. Segue-se uma acetilação, após a adição de anidrido acético e de quantidades catalíticas de ácido sulfúrico, que ocorre de acordo com o mecanismo evidenciado na Figura 13:

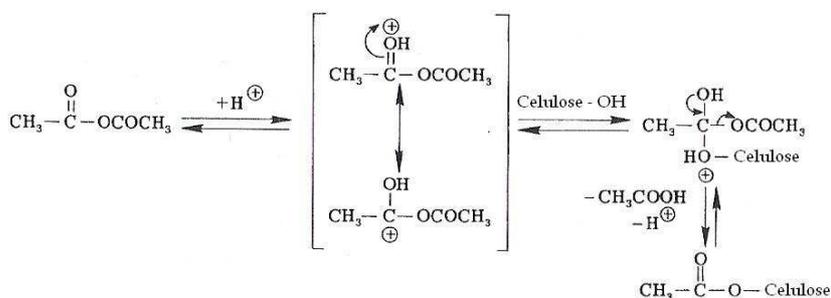


Figura 13: Representação esquemática da acetilação da celulose catalisada por ácido (adaptada de [2]).

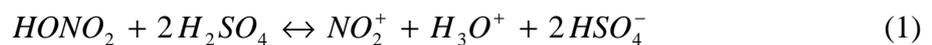
Após a protonação do anidrido acético, o carbocatião electrofílico formado é adicionado a um átomo de oxigénio de um grupo hidroxilo da celulose. Este intermediário é então decomposto em acetato de celulose e ácido acético, com libertação de um protão [2].

A reacção pode ocorrer durante cerca de 8 horas, de modo a ocorrer a substituição dos três grupos hidroxilos presentes em cada AGU com grupos acetilo, designando-se por triacetato uma fibra em que pelo menos 92% dos grupos hidroxilo se encontram acetilados [7].

1.6.3.2 Ésteres inorgânicos

A celulose é esterificada na presença de alguns ácidos inorgânicos, tais como os ácidos nítrico, sulfúrico e fosfórico, sendo essencial que os ácidos usados possam originar um forte intumescimento e penetrem na sua estrutura [2].

O nitrato de celulose [2,7] é o mais antigo e o mais importante éster inorgânico de celulose em termos comerciais. As suas principais aplicações são ao nível dos plásticos, lacas, revestimentos e explosivos. A reacção de esterificação é realizada tratando a celulose com ácido nítrico na presença de ácido sulfúrico e água. O primeiro passo da reacção envolve a formação do ião NO_2^+ :



O passo seguinte ocorre com o ataque electrofílico do ião NO_2^+ aos grupos hidroxilo da celulose:



A esterificação é retardada pela formação da água, que deve ser removida do sistema de modo a forçar a reacção a ser completa. A nitração da celulose pode ser equiparada a um equilíbrio de esterificação típico, em que um álcool e um ácido reagem entre si para dar origem a um éster e água.

1.6.4 Eterificação

A preparação de éteres de celulose [1] remonta aos inícios do século XX, em 1905, com a produção metilcelulose. Nos anos que se seguiram, os estudos destes derivados de celulose foram aprofundados, surgindo em 1912 a descoberta dos alquil-éteres de celulose e em 1920 a produção de carboximetilcelulose e hidroxietilcelulose. Entre as principais características destes derivados destacam-se a sua elevada solubilidade e estabilidade química, assim como o facto de serem inócuos em termos de toxicidade.

À escala industrial, a reacção de eterificação [1,2,7] é realizada em meio alcalino, no qual a celulose está presente no estado intumescido. O principal método usado na sua produção é a alquilação do oxigénio de um grupo hidroxilo da celulose com haletos de alquilo (reacção de Williamson). Outras reacções a ter em conta incluem a adição de epóxidos para formar hidroxialquil-éteres, a adição de reagentes com ligações duplas activadas que origina cianoetilceluloses (adição de Michael) e a carboximetilação da celulose em meio básico, para dar origem à carboximetilcelulose. Na Figura 14 encontram-se sumariados os casos acima mencionados:

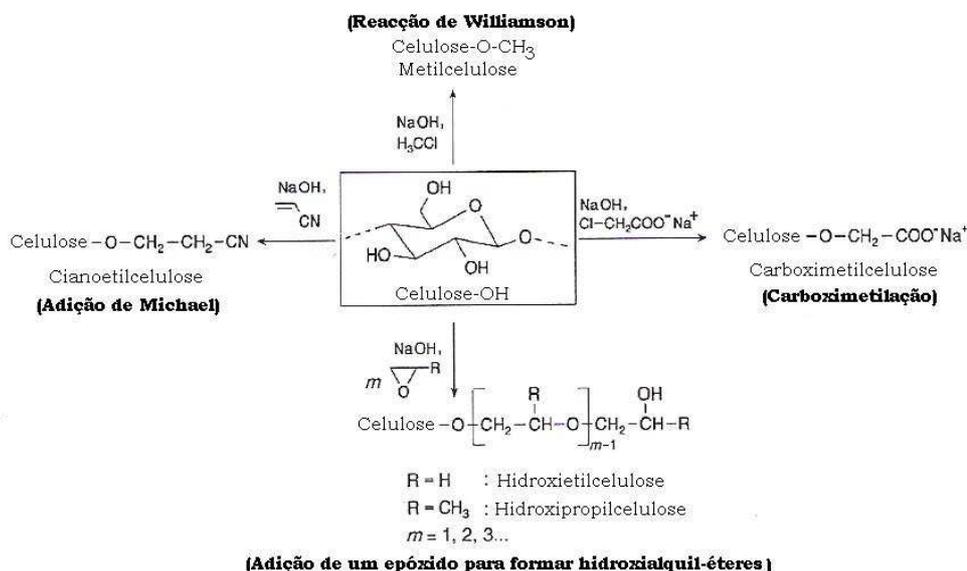


Figura 14: Exemplos da preparação dos principais éteres de celulose (adaptado de [1]).

2 Processos de Produção de Pasta de Papel

As árvores constituem a principal fonte de matéria-prima para as indústrias do papel e cartão. A madeira é constituída por fibras celulósicas que se encontram ligadas entre si por um agente aglutinante (lenhina), sendo fundamental num processo de produção de pasta proceder à separação destas fibras. Na Figura 15 evidenciam-se as principais etapas de um processo químico de produção de pasta.

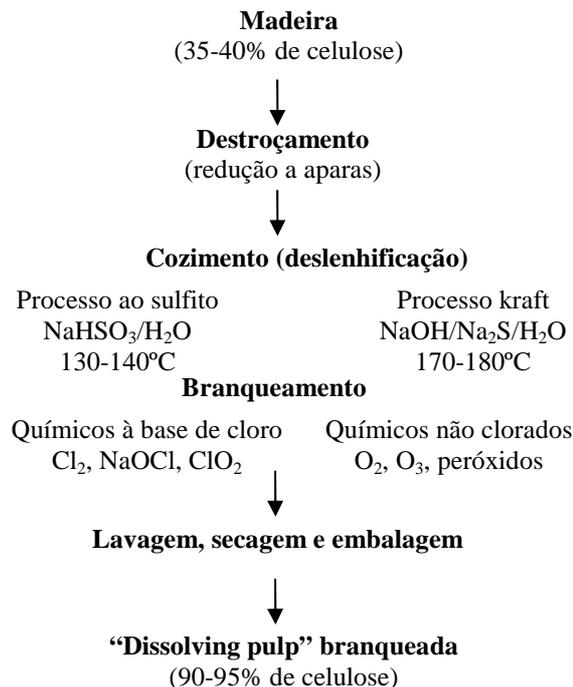


Figura 15: Representação esquemática das fases envolvidas num processo químico de produção de pasta (adaptado de [8]).

O primeiro passo a ter em conta é a preparação da madeira, que se inicia com a remoção da casca através da passagem por um descascador [8]. De seguida, a madeira já sem casca é conduzida a um destroçador em que ocorre a redução da madeira a aparas, sendo posteriormente submetida a um processo de crivagem. As aparas resultantes são armazenadas em silos, sendo no caso dos processos químicos depois alimentadas aos digestores, onde se dá início ao cozimento – etapa em que ocorre a dissolução de grande parte da lenhina. Após o cozimento, a pasta resultante é lavada de modo a remover a lenhina e os produtos químicos usados para promoverem a sua separação da celulose [8]. Durante este estágio, a pasta passa por um conjunto de lavadores e depuradores, onde é sujeita a elevadas temperaturas. Ao líquido resultante da lavagem dá-se a designação de

licor, sendo a sua composição dependente do tipo de processo químico usado (kraft, sulfito, etc.). Devido à grande variedade dos seus componentes, este licor é sujeito a um processo de valorização, que permite a recuperação de químicos e energia.

A pasta obtida não branqueada pode então ser directamente usada na produção de papel, ou pode ser submetida a um processo de branqueamento para obter papéis de alta qualidade. De seguida pode ser alimentada a uma máquina de papel, no caso de fábricas que têm o fabrico de papel integrado, ou pode ser seca, prensada e disposta em fardos para ser usada como matéria-prima para outras fábricas.

2.1 Cozimento

Há mais de um século que a celulose tem vindo a ser isolada à escala industrial no sector da produção de pasta para papel, através da dissolução da lenhina e hemiceluloses presentes na madeira, por meio de processos químicos, mecânicos, ou de uma combinação de ambos [2,8].

Podem assim distinguir-se quatro categorias principais nos processos de produção de pasta de papel [11]: processos químicos, semiquímicos, quimiomecânicos e mecânicos. Os processos que envolvem acção química dependem unicamente do efeito das espécies químicas utilizadas para separar as fibras, enquanto os métodos mecânicos requerem apenas acção física. Na Tabela 2 encontram-se sumariadas as características principais referentes a cada processo, sendo possível observar que quanto maior o número de espécies químicas envolvidas na produção de pasta, menor o rendimento em pasta obtido, devido ao facto da acção química provocar a degradação e dissolução dos componentes da madeira, nomeadamente da lenhina e das hemiceluloses [11].

Devido à pasta usada na realização desta tese ter sido obtida a partir do processo de cozimento sulfito ácido, vai ser dedicada especial atenção aos processos químicos, nomeadamente aos processos kraft e sulfito.

Tabela 2: Resumo dos principais processos de produção de pasta de papel (adaptado de [2]).

Processos	Reagentes	Rendimento em pasta (%)
Químicos		
Kraft	NaOH + Na ₂ S	35-65
Sulfito ácido	H ₂ SO ₃ + M(HSO ₃), em que M=Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ ou NH ₄ ⁺	
Bissulfito	M(HSO ₃), em que M=Mg ²⁺ , Na ⁺ ou NH ₄ ⁺	
Soda	NaOH	
Semiquímicos		
Soda	NaOH	70-85
Sulfito neutro	Na ₂ SO ₃ + Na ₂ CO ₃	
Quimiomecânicos		
Quimiotermomecânico	NaOH ou NaHSO ₃	85-95
Mecânicos		
Termomecânico	Nenhum	93-97

2.1.1 Processos Químicos

Os processos químicos têm como principal objectivo degradar e dissolver a lenhina, preservando o máximo possível os polissacarídeos (celulose e hemiceluloses). Para tal, o cozimento das aparas é realizado em digestores submetidos a temperaturas e pressões elevadas, com uma solução que contém as espécies químicas adequadas à dissolução da lenhina [13].

Actualmente, entre os processos químicos mais usados destacam-se os processos ao sulfito e kraft, sendo este último o método predominante [2]. Consoante o pH inicial da solução de cozimento o processo ao sulfito pode ser dividido em três categorias: sulfito ácido (1<pH<2), bissulfito (3<pH<5) e sulfito neutro (7<pH<9) [13]. Na Tabela 3 apresentam-se as principais diferenças entre os principais processos de cozimento.

Tabela 3: Características dos principais processos de cozimento químicos e semiquímicos (adaptado de [2,13]).

	Kraft	Sulfito Ácido	Bissulfito	Sulfito Neutro
Tempo de cozimento (h)	2-4	4-20	2-4	1/4-1
pH do licor de cozimento	13+	1-2	3-5	7-9
Temperatura de cozimento (°C)	170-180	130-140	150-170	160-180
Rendimento em pasta (%)	45-55	45-55	50-65	75-90

2.1.1.1 Processo ao Sulfito

O processo ao sulfito é um processo químico de produção de pasta, que usa vários sais de ácido sulfuroso (H_2SO_3) para solubilizar e extrair a lenhina das aparas de madeira, através da formação de grupos funcionais de sulfonato, solúveis no licor de cozimento e que permitem que a lenhina seja removida sem que sofra degradação [11]. Os sais usados neste processo de cozimento resultam, consoante o pH, de uma combinação de iões sulfito (SO_3^{2-}) ou bissulfito (HSO_3^-), com iões de sódio, cálcio, magnésio ou amónio, Tabela 2.

Em 1900 este era o principal processo de produção de pasta, vindo a ser ultrapassado em 1940 pelo processo kraft, um método que, ao contrário do processo ao sulfito, se adapta a uma grande variedade de espécies de madeira [11]. Esta limitação relativamente aos tipos de árvore que podem ser processadas, associada ao facto do processo ao sulfito produzir pasta menos resistente e ter maior dificuldade em recuperar os químicos usados face ao processo kraft, foram as principais razões para o seu declínio [13].

O processo ao sulfito adequa-se a espécies de madeira que contenham baixo teor de pítis, visto estes apenas serem solubilizados por saponificação e esta reacção não ocorrer em grande extensão em meios neutros e ácidos [14]. No processo ao sulfito ácido podem ser processadas madeiras de eucalipto, faia e abeto, enquanto que no processo ao bissulfito, para além destas, ainda se incluem a bétula, o choupo e o pinho. No entanto, madeiras com elevados teores de compostos polifenólicos não são facilmente processadas a baixos pH's [13].

Entre as principais vantagens do processo ao sulfito face ao kraft destaca-se o facto da pasta produzida ser mais clara, mais fácil de branquear e originar folhas de papel com menor porosidade que conseguem reter uma maior quantidade de água [11]. Relativamente

às principais desvantagens, incluem-se o facto da pasta produzida ser mais frágil em termos de propriedades mecânicas, as limitações associadas às espécies de madeira que podem ser processadas, os ciclos de cozimento mais longos e a recuperação de químicos mais complicada ou, no caso do cálcio, impraticável [11].

Preparação do licor

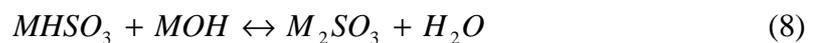
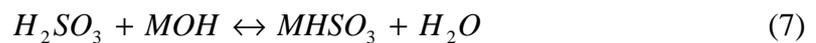
O primeiro passo da preparação do licor de cozimento [11] consiste na queima de enxofre para formar SO_2 (3), que de seguida é dissolvido em água de modo a obter ácido sulfuroso (4):



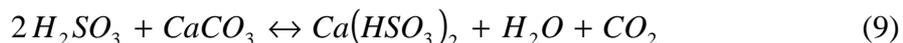
Antes do enxofre ser oxidado a SO_2 , é fundido a temperaturas acima dos $160^\circ C$, de modo a ser mais fácil de manipular. A reacção (3) é realizada a temperaturas próximas dos $1000^\circ C$, e a quantidade de oxigénio deve ser cuidadosamente regulada de modo a evitar a formação de SO_3 (5), que quando dissolvido em água origina ácido sulfúrico (6) [11]. Este, por sua vez, é um produto indesejado visto promover a hidrólise da celulose sem contribuir para a deslenhificação.



Após a formação de ácido sulfuroso através da reacção (4), o licor de cozimento é preparado através da adição dos contra-íões sob a forma de sais de hidróxido ou carbonato. As reacções encontram-se sumariadas de seguida, onde $M = Na, K, NH_4, \frac{1}{2} Ca$ ou $\frac{1}{2} Mg$:



Por exemplo, para o caso de um processo ao sulfito à base de cálcio vem:



Descrição do processo de remoção dos componentes da madeira

O processo de cozimento inicia-se com a etapa de impregnação [2] na qual as aparas são imersas no licor de cozimento. Este estágio envolve a penetração do licor para dentro das cavidades da madeira e a difusão das espécies químicas de cozimento dissolvidas. A penetração do licor é influenciada quer pela distribuição de poros, quer pelas forças capilares, enquanto a difusão depende apenas da área de secção recta total dos poros acessíveis. Uma boa impregnação é um pré-requisito para um cozimento satisfatório. Se o transporte de espécies químicas para as aparas não estiver concluído no instante em que se atinge a temperatura de cozimento, ocorrem reacções indesejadas catalisadas pelos iões de hidrogénio [2]. Por exemplo, se a concentração de base num cozimento ao sulfito ácido for insuficiente, os ácidos sulfónicos formados não são neutralizados e o valor do pH do licor de cozimento decai bruscamente. Devido ao baixo valor de pH as reacções que conduzem à condensação de lenhina, assim como à decomposição do ácido de cozimento são aceleradas [2].

Durante o processo de deslenhificação, ocorre simultaneamente degradação dos polissacarídeos, devido ao facto das ligações glicosídicas serem bastante susceptíveis a sofrerem hidrólise ácida. Como se tratam de polímeros amorfos, as hemiceluloses são rapidamente despolimerizadas, enquanto a celulose, quer devido à sua estrutura cristalina, quer por em meio ácido não sofrer intumescimento intracristalino, não é dissolvida numa grande extensão [12].

A remoção de polissacarídeos é maior no início do cozimento [2], o que significa que estes sofrem um ataque a temperaturas relativamente baixas, quando o processo de deslenhificação ainda ocorre lentamente. Neste tipo de processo químico, a lenhina é solubilizada não apenas por sulfonação, mas também numa pequena extensão por hidrólise [12]. A sulfonação permite a introdução de grupos ácidos sulfónicos hidrofílicos na lenhina (polímero hidrofóbico), enquanto a hidrólise quebra as ligações éter (ligações α -O-R), provocando a redução do peso molecular e a criação de novos grupos fenólicos livres, Figura 16. Ambas as reacções aumentam a solubilidade da lenhina, sendo as suas velocidades dependentes do pH do meio [12].

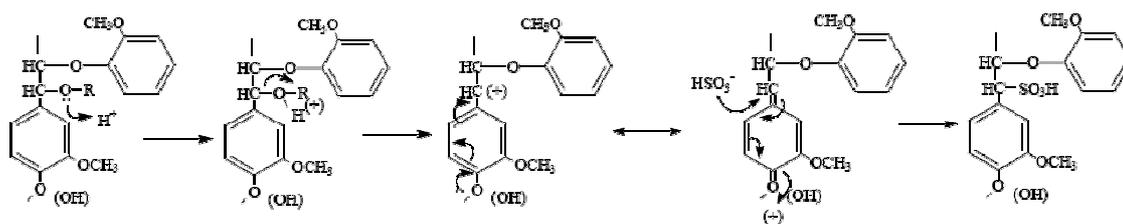


Figura 16: Clivagem das ligações α -O-R e sulfonação [2].

Durante a sulfonação ocorre a introdução de um ião bissulfito no carbono α , que para além de fazer com que a lenhina se torne solúvel em água, evita que esta sofra recondensação, visto ser nesta posição que este tipo de reacções mais frequentemente ocorre [12].

Entre as variáveis que mais influenciam o cozimento pelo processo ao sulfito destaca-se a espécie de madeira usada, a escolha da base adequada, temperatura, pressão e tempo de cozimento [13]. No final do processo obtém-se uma pasta com fibras flexíveis, com baixo teor de lenhina e fáceis de branquear, consumindo apenas metade da quantidade de agentes branqueadores que são usados no branqueamento de pastas obtidas pelo o processo kraft [11].

2.1.1.2 Processo Kraft

Actualmente mais de 80% das pastas são produzidas pelo processo Kraft (também designado por processo ao sulfato), método que promove a remoção da lenhina em meio alcalino [2].

De modo a dissolver grande parte da lenhina presente nas fibras, este processo de cozimento usa uma solução composta por hidróxido de sódio, $NaOH$, e sulfureto de sódio, Na_2S , designada por licor branco [11], ocorrendo a pH's superiores a 12 e a uma temperatura entre 170-180°C, durante um período de 2 a 4h [13]. Abaixo encontram-se representadas as reacções que traduzem os equilíbrios envolvidos nos licores de cozimento [2]:



Entre as vantagens deste método distingue-se a possibilidade de poder processar qualquer espécie de madeira, originando uma pasta com elevada resistência (*kraft* significa

“forte” e “resistente” em alemão e sueco) e o facto de ter um ciclo de recuperação de energia e produtos químicos muito eficiente [11]. As desvantagens deste processo residem na dificuldade em branquear as pastas, quando comparado ao processo ao sulfito, nos baixos rendimentos obtidos devido às perdas de polissacarídeos e no facto do enxofre, na sua forma reduzida, provocar emissões com odor extremamente desagradável [11].

Descrição do processo de remoção dos componentes da madeira

À semelhança do que o que acontece no processo ao sulfito, a despolimerização da lenhina depende da clivagem das ligações éter, visto as ligações carbono-carbono serem muito estáveis [13]. No entanto, enquanto no processo ao sulfito o local mais vulnerável ao ataque é geralmente o carbono α da cadeia lateral da unidade de fenilpropano, num processo alcalino a posição mais susceptível de sofrer ataque nucleofílico é o grupo hidroxilo fenólico [12]. Após este ataque, o ião fenóxido gerado é capaz de eliminar o grupo alcoxi do carbono α e sofrer ataque nucleofílico no mesmo átomo por um ião OH^- ou HS^- . Segue-se a formação de um anel epóxido e a clivagem da ligação β -O-4 em unidades eterificadas [12]. Na figura seguinte encontra-se representado o esquema reaccional descrito:

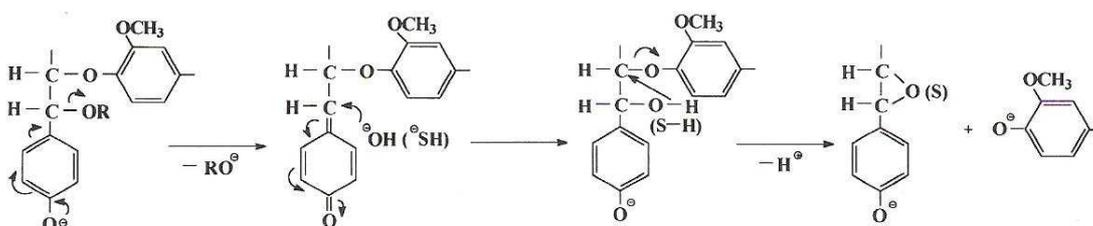


Figura 17: Mecanismo da reacção de clivagem de ligações β -O-4 da lenhina durante o processo kraft [12].

A clivagem das ligações éter, promovida pelos iões OH^- e HS^- , proporciona um aumento da hidrofiliidade da lenhina, devido à libertação de grupos hidroxilo fenólicos [13]. A lenhina degradada é dissolvida no licor de cozimento sob a forma de fenolatos de sódio.

A presença de iões HS^- neste processo é muito importante, pois para além do efeito catalítico que proporcionam, também retardam as reacções de recondensação, que envolvem frequentemente o carbono α [2]. Assim, se esta posição se encontrar substituída com o ião HS^- , a reacção de recondensação não vai ocorrer.

A química deste processo é consideravelmente mais complexa que a descrita e envolve muitas outras reacções. Contudo, como as ligações β -O-4 são as mais abundantes na lenhina, os processos mencionados são provavelmente os que mais contribuem para o processo de dissolução [12].

Durante este processo alcalino, o licor de cozimento também degrada os polissacarídeos em alguma extensão, diminuindo o seu grau de polimerização e originando uma pasta menos forte e viscosa [4]. Os grupos acetil presentes nas hemiceluloses são hidrolisados logo no início do cozimento [2]. Simultaneamente, também nos estágios iniciais deste processo, as cadeias de polissacarídeos sofrem *peeling* primário nos grupos terminais redutores presentes, sendo esta reacção a principal responsável pela perda de polissacarídeos, Figura 11. Devido à hidrólise alcalina das ligações glicosídicas que ocorrem a temperaturas elevadas, novos terminais redutores são formados originando uma degradação adicional – *peeling* secundário. Como consequência, a percentagem de celulose diminui, embora numa extensão menor relativamente às hemiceluloses, que são mais degradadas devido a serem polissacarídeos de baixo peso molecular e que apresentam estrutura amorfa [2]. A reacção de *peeling* é finalmente interrompida pela reacção competitiva de *stopping* que converte os terminais redutores em grupos de ácido carboxílico estáveis, Figura 12.

2.2 Branqueamento

As pastas obtidas por processos químicos, no final do cozimento apresentam uma tonalidade acastanhada e, apesar de serem adequadas para várias aplicações, não podem ser usadas para a produção de papel de escrita e impressão, que requer o uso de pasta branca e brilhante [12]. A absorção de luz visível pelas fibras de pasta de madeira é essencialmente causada pela presença de substâncias cromóforas e de lenhina residual, visto existirem alguns mecanismos oxidativos que se julgam ser os responsáveis pela conversão de parte dos grupos fenólicos da lenhina em substâncias do tipo quinona, conhecidas por absorverem luz [13]. Para além disso, a presença de sais de ferro ou de cobre, complexam com o anel da lenhina, originando estruturas com cor.

Assim, o branqueamento consiste no tratamento das pastas com agentes químicos de modo a aumentar a sua brancura [11] e tem como principal objectivo degradar ou remover selectivamente estruturas cromóforas (essencialmente lenhina residual), preservando os

polissacarídeos. Os processos de branqueamento podem ocorrer de duas formas: (i) com remoção da lenhina (deslenhificação), no caso dos processos químicos ou (ii) com preservação da lenhina e degradação de cromóforos, como é o caso do branqueamento de pastas de alto rendimento (obtidas por processos mecânicos) [2].

O branqueamento com remoção da lenhina origina uma branca elevada e relativamente estável, sendo aplicado às pastas químicas. A nível industrial é realizado através de uma sequência que envolve vários estágios de tratamento com químicos de branqueamento e de extracção alcalina (hidróxido de sódio) [2]. Entre os reagentes químicos mais utilizados neste tipo de branqueamento destacam-se o cloro (C), o dióxido de cloro (D), o hipoclorito de sódio (H), o oxigénio (O), o peróxido de hidrogénio (P) e o ozono (Z), assim como o NaOH que funciona como reagente de extracção (E). Contudo, devido a questões ambientais, tem vindo a observar-se uma alteração dos reagentes usados ao longo do tempo: numa primeira fase, o cloro e o hipoclorito de sódio foram substituídos por ClO₂, estando na actualidade a implementar-se tecnologias usando os reagentes à base de oxigénio (O₂, H₂O₂ e O₃) [2]. Na Tabela 4 apresentam-se alguns exemplos de sequências de branqueamento.

Tabela 4: Exemplos de sequências de branqueamento.

Tecnologia	Sequência
	DEDED
ECF – " <i>Elemental Chlorine Free</i> "	ODEDED ODED
TCF – " <i>Totally Chlorine Free</i> "	E(O)P-EP OZEQPP

Relativamente aos tratamentos de branqueamento que preservam a lenhina, estes produzem normalmente aumentos de branca moderados, adequando-se a pastas de alto rendimento: pastas semi-químicas, quimiomecânicas e mecânicas. Estes tratamentos são geralmente efectuados com peróxido de hidrogénio [2].

2.3 Secagem

Nas fábricas com ciclo de produção de pasta e papel integrado, as pastas resultantes do processo de cozimento não são secas. No entanto, no caso das fábricas que apenas se dedicam à produção de papel, a pasta comprada vem sob a forma de folhas com cerca de 3

mm de espessura, comprimidas e secas através da sua passagem por uma série de cilindros de aquecimento a vapor, de modo a reduzir o seu teor de humidade para um nível inferior a 10% [15]. Esta secagem origina drásticas alterações nas propriedades físicas da pasta.

A hornificação é um termo técnico usado para descrever o conjunto de fenómenos físico-químicos que ocorrem durante a secagem de uma pasta e que são responsáveis pela diminuição drástica das suas características de resistência mecânica. Após a secagem de uma pasta o seu intumescimento torna-se limitado, não podendo ser recuperado [16]. Pensa-se que este comportamento se pode atribuir ao facto de durante a secagem das fibras ocorrer saída de algumas moléculas de água ligadas à celulose, originando fibras mais rígidas e curtas, assim como o colapso parcial das microfibrilas [15,16]. A hornificação é assim responsável por uma diminuição drástica das propriedades mecânicas do papel e pode ser quantificada a partir da comparação entre a Capacidade de Absorção de Água (CAA) de uma pasta nunca seca face a uma pasta seca [16]:

$$\text{Hornificação} = \frac{CAA_{\text{pasta nunca seca}} - CAA_{\text{pasta seca}}}{CAA_{\text{pasta nunca seca}}} \cdot 100 \quad (12)$$

3 Produção de Celulose Microcristalina

A celulose microcristalina (CMC) é um dos excipientes mais utilizados na produção de comprimidos e pastilhas, tendo uma vasta gama de aplicações ao nível das indústrias farmacêuticas, de cosmética e alimentares, em que é geralmente usada como estabilizante ou substituinte de gorduras em alimentos [17]. Celulose microcristalina é a designação usada para descrever celulose altamente cristalina, essencialmente constituída por agregados de cristalitos [17].

Entre os processos comercialmente conhecidos para produzir CMC destaca-se o recurso à hidrólise ácida parcial de pastas celulósicas purificadas², sob condições às quais apenas as zonas amorfas dos polissacarídeos são hidrolisadas, dissolvidas e removidas [18]. O ácido ataca selectivamente as regiões menos ordenadas da cadeia de celulose, quebrando as ligações β-1,4 entre as unidades de glucopiranosose presentes nas regiões

²Pastas purificadas, também conhecidas como “dissolving pulps” ou pastas para viscosidade, são pastas químicas branqueadas de baixo rendimento (30-35%) que contêm alto teor de celulose (superior ou igual a 95%) e são adequadas para obter derivados celulósicos [8].

amorfos deste polímero [19]. Desta forma, as zonas cristalinas da celulose não são hidrolisadas e podem ser recuperadas. Devido à remoção parcial das regiões amorfas, a cristalinidade da CMC é superior à da celulose presente na pasta purificada, havendo estudos que sugerem que o grau de cristalinidade (GC) da celulose microcristalina comercial se situa entre os 60-80% [19]. Durante o decorrer da hidrólise, o grau de polimerização das moléculas de celulose diminui, até alcançar um valor limite (*level-off degree of polymerization, LODP*), que no caso da celulose microcristalina se situa entre as 200-300 unidades de glucopiranosose [19].

No final da hidrólise, a massa resultante é lavada e seca, sendo a celulose microcristalina obtida altamente cristalina, branca, inodora, insípida, insolúvel em água, solventes orgânicos e ácidos ou bases diluídas [20].

Actualmente a CMC é fabricada pela FMC CORPORATION e vendida sob a designação de celulose Avicel ®PH de várias qualidades com tamanhos de partícula médias entre os 20 e 100 µm [20].

3.1 Principais métodos de produção de celulose microcristalina

O método clássico para produzir CMC envolve a hidrólise em meio ácido de uma fonte de celulose purificada. No entanto, de modo a reduzir custos, mantendo ou aumentando a qualidade da CMC e devido a questões ambientais, vários processos alternativos têm vindo a ser propostos [21]. Entre eles incluem-se a extrusão reactiva e a explosão de vapor, que serão descritos neste capítulo.

3.1.1 Produção de CMC por hidrólise ácida

A hidrólise da celulose de modo a obter CMC pode ser realizada através do uso de ácido mineral, enzimas ou microorganismos [22]. Apesar dos métodos enzimáticos terem bastante interesse do ponto de vista comercial, devido a gerarem como subproduto glucose, são no entanto bastante dispendiosos, apresentando a celulose microcristalina resultante menor GC face à obtida por hidrólise ácida. Desta forma, a hidrólise ácida é o método mais usado na produção de CMC.

Pelos métodos convencionais, a CMC é formada fazendo reagir celulose com ácido num reator do tipo batch [22]. Os ácidos que podem ser usados neste processo incluem os

ácidos clorídrico, sulfúrico e fosfórico. O processo inicia-se com a introdução de uma grande quantidade de ácido no tanque, à qual é adicionada a fonte de celulose purificada, numa proporção que pode variar entre 5:1 e 8:1 [21]. A celulose sofre então degradação hidrolítica, havendo remoção das suas partes amorfas. A CMC resultante apresenta cristalitos com aproximadamente 200 µm de comprimento, apesar desta dimensão variar consoante a fonte de celulose usada [22]. Este método exerce no entanto, um impacto bastante negativo ao nível ambiental, visto serem desperdiçadas grandes quantidades de ácido no final do processo.

3.1.2 Produção de CMC por extrusão reactiva

Este método contempla as vantagens de usar a pressão e as tensões de corte elevadas criadas por um extrusor, para auxiliar o decorrer da reacção de hidrólise ácida. No caso da fonte de celulose a processar ser pura, o processo ocorre numa única etapa, enquanto que perante um material lenhocelulósico, serão necessárias duas etapas [22].

O primeiro passo deste processo consiste em submeter o material lenhocelulósico a extrusão em meio alcalino (na presença de hidróxido de sódio) com temperaturas entre 140-170°C, de modo a provocar a degradação deste complexo, que é quebrado em lenhina, hemiceluloses e celulose [22]. A seguir à extrusão, a lenhina e as hemiceluloses são extraídas com uma solução alcalina aquecida, sendo a restante celulose lavada.

Numa segunda etapa, a celulose pura ou obtida a partir do material lenhocelulósico é sujeita a extrusão reactiva a temperaturas entre 80-200°C, de modo a produzir CMC [22]. No caso de se usar celulose pura este é o único passo necessário. Este estágio envolve uma reacção de hidrólise, em que uma solução ácida é pulverizada sobre um material celulósico, sendo a celulose agora revestida com ácido alimentada ao extrusor. Alternativamente, a celulose e a solução ácida podem ser simultaneamente alimentadas ao extrusor [22]. A celulose é então sujeita à pressurização provocada pelo parafuso do extrusor, sendo ao mesmo tempo hidrolisada pelo ácido. A pressão exercida pelo parafuso do extrusor, conjugada com temperaturas elevadas, provoca a liquefacção da celulose, proporcionando um contacto mais íntimo entre a celulose e o ácido [22]. Como resultado, a quantidade de ácido a ser usada neste processo é significativamente inferior ao usado no método de hidrólise clássico, sendo a razão ácido: celulose de 1:1. Para além disso, as altas pressões criadas pelo extrusor, criam tensões de corte elevadas originando tempos de

reação inferiores aos da tecnologia convencional. Após extrusão a CMC resultante é neutralizada, lavada, branqueada e seca, dependendo o tamanho das partículas resultantes da fonte celulósica inicialmente usada e das condições em que decorre a hidrólise [22]. As partículas obtidas neste processo apresentam comprimentos de cristalito inferiores a 200 μm . No entanto, quanto maiores forem as temperaturas e concentrações de ácido usadas neste processo, menor o tamanho das partículas de CMC obtidas. A velocidade do parafuso do extrusor também afecta a dimensão das partículas resultantes: quanto maior a velocidade de mistura, menor o tamanho das partículas de CMC resultantes [22].

3.1.3 Produção de CMC por explosão de vapor

Este processo permite obter CMC submetendo uma fonte de celulose a uma “explosão de vapor”, sem que haja necessidade de recorrer a uma hidrólise ácida para alcançar a despolimerização pretendida [21].

Neste método, o material celulósico é dividido em fragmentos (sob a forma de aparas no caso da madeira), sendo introduzido de seguida num reactor, onde é posto em contacto com vapor pressurizado a uma temperatura de pelo menos 170°C, durante o período de tempo suficiente para o hidrolisar (1-20 minutos) [23]. A temperatura e o tempo óptimos, devem ser escolhidos de forma a despolimerizar o material celulósico até que seja alcançado o LODP, momento em que ocorre uma libertação explosiva da pressão de vapor (o efeito “explosão de vapor”). Sob estas condições, as partes amorfas das cadeias de celulose são hidrolisadas, deixando intactos os segmentos cristalinos das cadeias que caracterizam o produto final obtido como celulose microcristalina. Tipicamente, os graus de polimerização obtidos para a CMC produzida através deste método situam-se entre 100 e 400 [21]. A rápida descompressão que ocorre facilita a separação física da celulose, hemiceluloses e lenhina, permitindo uma posterior extracção da lenhina e hemiceluloses mais eficiente.

No final obtém-se CMC substancialmente coloidal, visto as suas partículas apresentarem tamanhos inferiores a 1 μm [23]. A celulose microcristalina produzida é então submetida a secagem, sendo primeiro necessário separá-la da suspensão líquida, através das técnicas de separação sólido-líquido convencionais (filtração, centrifugação, etc.). De modo a prevenir a re-agregação das partículas coloidais de CMC durante a secagem, esta deve ser processada juntamente com um material hidrofílico, tal como

carboximetilcelulose de sódio, que para além desta função, também facilita a redispersão da CMC seca quando esta é adicionada a um meio aquoso [23].

4 Tratamento a altas pressões

Nos métodos tradicionais de preservação, os alimentos são submetidos a altas temperaturas durante um determinado período de tempo, de modo a garantir a total inactivação de microorganismos [24]. No entanto, estes tratamentos apresentam algumas desvantagens associadas ao uso de temperaturas superiores a 140°C, causando por vezes alterações indesejáveis nos alimentos, tais como modificações de cor, sabor e perdas nutritivas [24,25].

Durante as últimas décadas, os processos a alta pressão (100-1000 MPa) têm vindo a revelar-se uma tecnologia em expansão no que diz respeito à preservação de alimentos, pois permitem a inactivação microbiana a temperaturas baixas ou moderadas [26]. Estes tratamentos são usados essencialmente para inactivar enzimas ou microorganismos, preservando no entanto, os factores relacionados com a qualidade nutricional e características organolépticas dos alimentos [27].

4.1 Princípios gerais

Nos processos de alta pressão, os alimentos são submetidos a pressões entre 100-1000 MPa. Durante este tratamento, é necessária a existência de um fluido que actue como meio de transferência da pressão; nos casos em que o meio de transferência usado é a água, o processo adquire frequentemente a designação de “processo a alta pressão hidrostática” [28].

Este método baseia-se em dois princípios gerais [24,26]:

- Le Chatelier: segundo este princípio, qualquer fenómeno acompanhado por uma variação de volume (transição de fase, reacção química ou alteração da configuração molecular) é influenciado pela pressão. Desta forma, a alta pressão favorece as reacções que implicam uma diminuição de volume e retarda aquelas em que o volume aumenta.
- Isostática: a pressão aplicada transmite-se de uma forma uniforme e quase instantânea a todos os pontos do alimento, independentemente da sua composição, tamanho e forma. A pressão é aplicada igualmente em todas as direcções,

permitindo aos sólidos reter o seu formato original. Para além disso, o produto final obtido é muito homogéneo.

Neste tipo de processamento, a amostra é protegida do contacto directo com o meio líquido envolvente, usando embalagens flexíveis seladas [26]. A pressão é criada através de uma bomba e o líquido pressurizado é mantido num cilindro de aço com espessura e resistência adequadas. Uma vez pressurizado, não é necessário fornecer mais energia ao sistema para este manter a amostra sob pressão por um período de tempo mais longo. As temperaturas de tratamento podem variar entre -30 a 80°C.

4.2 Efeitos sobre as características dos alimentos

Embora a tecnologia de alta pressão seja conhecida comercialmente somente como um método de preservação, esta tem vindo também a destacar-se como ferramenta de modificação da textura dos alimentos [28].

Os principais efeitos dos tratamentos a alta pressão incluem:

- Inactivação de microorganismos;
- Modificação de biopolímeros: desnaturação de proteínas, activação/desactivação de enzimas, formação de géis, influência sobre o seu processo de degradação;
- Retenção da qualidade, especialmente sabor e cor, devido ao facto da pressão afectar apenas as ligações não covalentes;
- Efeitos sobre a funcionalidade do produto – mudanças na densidade, textura;

Os efeitos provocados pelos tratamentos a alta pressão nas propriedades físico-químicas do amido, biopolímero com características morfológicas e supramoleculares muito semelhantes às da celulose, têm sido alvos de investigação durante as últimas décadas. O amido ocorre naturalmente na Natureza sob a forma de grânulos, em sementes, caules e raízes de várias plantas, como por exemplo o trigo, milho, arroz, feijão e batata, caracterizando-se por ser um polissacarídeo de elevado peso molecular e pouco solúvel. Quando o amido é aquecido em meio aquoso, o intumescimento sofrido pelos seus grânulos torna-se irreversível e a sua estrutura sofre alterações significativas [29]. Este fenómeno é designado por gelatinização, pois durante a sua ocorrência o intumescimento e ruptura dos grânulos de amido origina uma massa viscosa, constituída por uma fase

contínua de amilose e amilopectina e por uma fase descontínua composta pelos grânulos remanescentes [29].

No entanto, o amido também pode ser gelatinizado a altas pressões segundo um mecanismo que envolve dois passos. Numa primeira etapa ocorre a hidratação das suas partes amorfas, havendo o intumescimento dos seus grânulos e uma distorção das regiões cristalinas. Numa segunda fase, as regiões cristalinas tornam-se mais acessíveis à água [29]. Estes resultados foram o ponto de partida para a realização desta tese, pois a partir deles surgiu a ideia de alterar a estrutura e algumas propriedades da celulose, através da aplicação de tratamentos a alta pressão a pastas celulósicas.

PARTE II. Método Experimental

As pastas usadas na execução experimental deste trabalho foram obtidas a partir de pasta nunca seca de *Eucalyptus globulus* branqueada, produzida pelo processo sulfito ácido e fornecida pela Companhia de Celulose do Caima, S.A.. A pasta foi branqueada segundo uma sequência EOP-P, apresentando uma brancura de 89% ISO.

A primeira parte do trabalho consistiu na preparação de três tipos de pasta, com diferentes humidades relativas, de modo a ser possível estudar o efeito que a secagem exerce sobre as características finais da celulose microcristalina obtida por hidrólise ácida diluída. À pasta seca a 140°C (similar à obtida ao nível industrial), foi aplicado ainda um tratamento a alta pressão, de modo a estudar as alterações que este pode provocar na estrutura e parâmetros de qualidade da celulose.

De seguida procedeu-se à caracterização das amostras através de um vasto conjunto de técnicas (viscosimetria com solução CED, capacidade de absorção de água, Raios-X, FTIR, ¹³C RMN e ATG), que permitiram identificar as principais alterações provocadas pelo tratamento a altas pressões na estrutura da celulose.

1. Preparação das pastas

Durante o processo de secagem da pasta as cadeias de celulose sofrem rearranjos, sendo alterada a sua estrutura supramolecular. Estas modificações afectam quer a sua reactividade química, quer a sua capacidade de absorção de água, reflectindo-se nas propriedades físico-químicas da celulose. Desta forma, para modelar os diferentes comportamentos possíveis, foram preparados três tipos de pastas:

- pasta nunca seca, tal como foi fornecida;
- pasta seca ao ar, disposta em tabuleiros e seca ao ar livre durante 15 dias;
- pasta seca a 140°C, de modo a simular o processo de secagem industrial. Esta

pasta foi preparada sob a forma de discos com ~3 mm de espessura, obtidos por dissolução de ~10 g de pasta em 300 ml de água destilada. A mistura resultante foi filtrada por vácuo, sendo os discos de pasta obtidos secos na estufa a 140°C.

De seguida, procedeu-se à determinação do teor de humidade correspondente a cada pasta, por secagem na estufa a 105°C até peso constante, relacionando a massa de pasta inicialmente pesada, m_{pasta} , com a massa de pasta após secagem, $m_{pasta\ seca}$:

$$\text{Humidade (\%)} = \frac{m_{\text{pasta}} - m_{\text{pasta seca}}}{m_{\text{pasta}}} \cdot 100 \quad (13)$$

1.1 Hidrólise ácida diluída

A hidrólise da celulose usando H_2SO_4 é uma reacção heterogénea que conduz à formação de celulose microcristalina: celulose com menor grau de polimerização mas com maior cristalinidade, quando comparada à celulose que lhe deu origem. Esta reacção é fortemente influenciada pelo grau de cristalinidade e estado de intumescimento do material celulósico usado [30].

Após se conhecer a humidade relativa de cada pasta, efectuou-se a hidrólise ácida sob refluxo das diferentes pastas na presença de ácido sulfúrico diluído, durante um intervalo de tempo compreendido entre 0.5-5 h, de modo a estudar a fracção de celulose que vai sendo degradada durante o decorrer da reacção.

Procedimento:

1. Com a ajuda de uma espátula, introduzir num balão de fundo redondo de 250 ml, aproximadamente 1.0 g de pasta (base seca), previamente intumescida em água. Adicionar 150.0 ml de ácido sulfúrico diluído (~2M), assim como algumas esferas de vidro, e iniciar o aquecimento da mistura.
2. Iniciar a contagem do tempo quando a mistura heterogénea entrar em ebulição.
3. Após a hidrólise alcançar o tempo desejado, desligar a manta de aquecimento e deixar o balão arrefecer ao ar.
4. Num cadinho com placa de filtro previamente seco e pesado, filtrar a mistura sob vácuo, lavando no final a pasta obtida com água morna até pH próximo de 7.
5. Secar na estufa a 105°C até peso constante e deixar arrefecer no excicador.
6. Pesar a amostra final. A fracção de celulose não hidrolisada é determinada a partir da seguinte equação:

$$\text{Celulose não hidrolisada (\%)} = \frac{m_{\text{celulose}}}{m_{\text{pasta (peso seco)}}} \cdot 100 \quad (14)$$

onde m_{celulose} representa a massa da amostra após hidrolisada durante um certo intervalo de tempo e $m_{\text{pasta (peso seco)}}$ a massa de pasta em base seca inicialmente pesada.

1.2 Tratamento a altas pressões

Os resultados que este tipo de processos tem vindo a alcançar nas indústrias química e alimentar, essencialmente no que diz respeito à modificação de biopolímeros, suscitaram o interesse em verificar se a aplicação deste tratamento a pastas celulósicas consegue provocar alterações ao nível da estrutura morfológica e supramolecular da celulose.

Os estudos de alta pressão foram realizados num aparelho High Pressure U33, produzido pelo Institute of High Pressure Physics (Polónia), que permite submeter amostras seladas de várias dezenas de mililitros a elevadas pressões, quer à temperatura ambiente, quer a temperaturas superiores ou inferiores a estas.

O sistema é composto por uma unidade móvel principal e por um termóstato de circulação comercial, Figura 18. Todos os elementos de alta pressão do sistema encontram-se localizados na parte traseira da unidade, por detrás de um escudo de segurança. O vaso de alta pressão, no qual as amostras são processadas, encontra-se preenchido com o líquido de pressurização e apresenta um sistema de fecho de rosca. Quer a pressão, quer a temperatura do sistema, são controladas e exibidas no painel de controlo do aparelho. Como o vaso de alta pressão no qual as amostras são processadas se encontra preenchido com um líquido transmissor de pressão é necessário proteger a amostra a usar, selando-a em embalagens flexíveis. As características principais do aparelho encontram-se sumariadas na Tabela 5, apresentando-se na Figura 19 o seu perfil de pressurização.



Figura 18: Unidade principal do aparelho High Pressure U33.

Tabela 5: Características principais do aparelho High Pressure U33.

Intervalo de Pressão permitido	0-700 MPa
Temperatura mínima/máxima permitida	-20/100 °C
Volume	100 ml
Diâmetro do vaso	35 mm
Dimensões máximas dos invólucros selados	Ø34 x 98 mm (90 ml)
Líquido de pressurização	Propilenoglicol:Água destilada 60:40

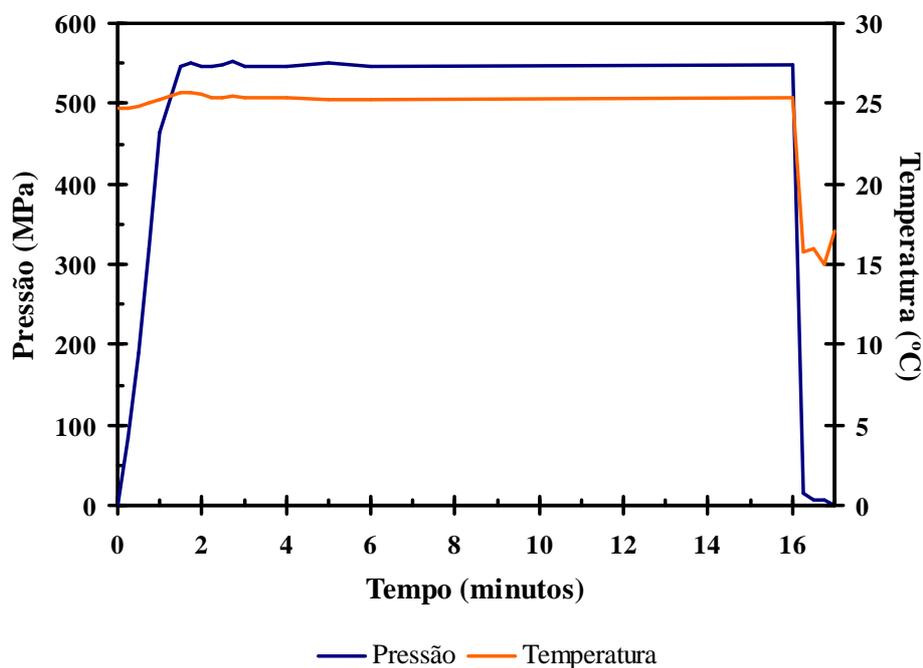


Figura 19: Perfil de pressurização do aparelho para alcançar 550 MPa.

Para os ensaios em que se efectuou este tratamento, intumescceu-se ~1.0 g de pasta (peso seco) em 60.0 ml de água destilada, introduzindo-se de seguida a mistura resultante num invólucro selado a vácuo. De modo a minimizar o risco de rebentamento durante a pressurização, este foi colocado dentro de uma segunda embalagem. Devido aos requisitos referentes às dimensões máximas dos invólucros, foram necessárias três pressurizações para esta quantidade de pasta, levando cada embalagem ~20 ml de solução com cerca de 330 mg de pasta. As amostras seladas foram então sujeitas a uma pressão de 400 MPa durante 10 minutos, a uma temperatura de 20.3°C.

2. Caracterização de pastas

Após a preparação das pastas, seguiram-se uma série de ensaios para estudar a influência que o tratamento a altas pressões exerce nas propriedades da celulose: grau de polimerização, capacidade de absorção de água, grau de cristalinidade, tamanho médio de cristalito, entre outras. De seguida descrevem-se as principais técnicas usadas nesta caracterização.

2.1 Viscosimetria com solução CED

A viscosimetria de soluções diluídas é uma técnica sujeita a calibração que permite determinar a massa molecular média de um polímero, assim como obter informações a respeito da dimensão das suas cadeias.

A viscosidade de um fluido é uma medida da sua resistência ao escoamento, reflectindo as forças friccionais que ocorrem entre moléculas [31]. A presença de um soluto num líquido vai provocar um aumento de viscosidade, que será tanto maior quanto maior o tamanho das partículas de soluto. Assim, à medida que o peso molecular aumenta, as moléculas tornam-se menos independentes, originando um aumento de viscosidade que reflecte a fricção entre as moléculas (polímero-polímero, polímero-solvente e solvente-solvente) [31]. Desta forma, a viscosidade intrínseca surge como um parâmetro que tem em conta as forças friccionais entre polímero/solvente e que relaciona a viscosidade de uma solução com a massa molecular do polímero em causa.

O estudo da viscosimetria foi efectuado de acordo com o procedimento SCAN-CM 15:88, que permite calcular a viscosidade intrínseca de pastas celulósicas através da sua dissolução numa solução diluída de cobre-etilenodiamina (CED). A concentração de pasta é escolhida tendo em conta o valor esperado para a sua viscosidade intrínseca. Este método pode ser aplicado a qualquer tipo de pasta, desde que solúvel numa solução de CED, sendo os resultados obtidos usados para estimar a extensão da degradação da celulose causada pela reacção de hidrólise [32]. Submeteram-se a esta técnica os diferentes tipos de pasta que foram hidrolisadas durante 3h, de modo a comparar as dimensões finais das suas cadeias.

Equipamento:

- Frascos de vidro com tampa, com aproximadamente 50 ml de volume, para dissolução das amostras;
- Viscosímetro encamisado, para circulação de água a temperatura constante;
- Banho termostatizado à temperatura de 25.0 ± 0.1 °C, equipado com uma bomba que permita a circulação de água através da camisa do viscosímetro;
- Equipamento de agitação;
- Fios de cobre, com aproximadamente 3 mm de diâmetro e com comprimento entre 10-20 mm;
- Cronómetro.

Reagentes:

- Solução de CED 1.00 M.

Procedimento:

1. Reduzir a amostra de pasta a pequenos fragmentos e pesar para um frasco de dissolução a quantidade de amostra indicada na tabela seguinte. Realizar o ensaio em duplicado.

Tabela 6: Massa de amostra a pesar consoante o valor de viscosidade intrínseca esperado [32].

Viscosidade intrínseca $[\eta]$, ml/g	Quantidade de amostra, mg (peso seco)
400-650	250
651-850	200
851-110	150
1101-1400	120

2. Adicionar à amostra 25.00 ml de água destilada com uma pipeta volumétrica, assim como alguns fios de cobre. Fechar os frascos de dissolução e colocá-los no equipamento de agitação durante o intervalo de tempo necessário para a pasta se desintegrar por completo.
3. Com uma pipeta, adicionar 25.00 ml de solução CED 1.00M à mistura anterior. NOTA: Não deve haver ar no interior dos frascos de dissolução. Para tal, no caso destes não ficarem completamente cheios, deve-se perfazer esse volume em falta com uma solução de igual concentração, que pode ser preparada através da

adição de 25.00 ml de CED 1.00 M a 25.00 ml de água destilada. Anotar o volume adicionado.

4. Voltar a agitar os frascos durante aproximadamente 30 minutos, até as amostras se encontrarem completamente dissolvidas.
5. Ajustar a temperatura do banho do viscosímetro a 25.0 ± 0.1 °C. Com a ajuda de uma seringa, aspirar uma porção da solução em questão, deixando-a de seguida escoar. Quando o menisco da solução alcançar a marca superior do viscosímetro, accionar o cronómetro e medir o tempo que a solução demora a percorrer a distância que vai da marca superior à marca inferior do viscosímetro. Fazer pelo menos 3 determinações e calcular a média.

A partir da determinação do tempo de escoamento de cada amostra, t_n , é possível calcular a sua viscosidade relativa, η_{rel} , através da seguinte relação:

$$\eta_{rel} = h \cdot t_n \quad (15)$$

onde h representa a constante do viscosímetro. A viscosidade intrínseca é determinada a partir da equação de Martin:

$$\log \frac{\eta_{rel} - 1}{c} = \log [\eta] + K [\eta]c \quad (16)$$

em que K é uma constante e vale 0.13 e c representa a concentração de pasta³. Conhecendo o valor de viscosidade relativa referente a cada amostra obtém-se $[\eta]c$ através dos valores tabelados presentes no procedimento SCAN-CM 15:88 [32]. Por sua vez $[\eta]$ relaciona-se com a massa molecular média viscosimétrica da amostra, M_v , ou com o seu grau de polimerização, GP , através da equação de Mark-Houwink:

$$[\eta] = QM_v^a \text{ ou } [\eta] = Q'GP^a \quad (17)$$

Os valores correspondentes às constantes Q , Q' e a apresentam-se na tabela seguinte:

³ Na determinação da viscosidade intrínseca das amostras de celulose microcristalina obtidas por hidrólise, o valor de concentração a usar deveria ser o referente à concentração de celulose. Neste caso, para simplificar, usa-se a concentração de pasta, pois para amostras constituídas por celulose quase pura esta simplificação não introduz erros significativos.

Tabela 7: Valores das constantes publicadas por Marx-Figini (1978) e Gruber&Gruber (1981) [32].

	Q	Q'	a
GP <950	0,0026	0,42	1
GP > 950	0,0476	2,28	0,76

O grau médio de polimerização reflecte o comprimento médio das fibrilas elementares de celulose, L_C :

$$L_c = GP \cdot 0.515 \quad (18)$$

onde 0.515 representa o comprimento médio de uma unidade de anidroglicopirranose, correspondendo ao valor de $b/2$, Figura 7a.

Conhecendo o grau de polimerização de uma amostra antes (GP_0) e após a hidrólise (GP_t), é ainda possível estudar a cinética da reacção, através da determinação da constante de velocidade de hidrólise (K_H):

$$\frac{1}{GP_t} - \frac{1}{GP_0} = K_H \cdot t \quad (19)$$

em que t representa o tempo de hidrólise correspondente ao grau de polimerização limite alcançado [16]. Este estudo foi efectuado para todas as amostras de pasta seca a 140°C hidrolisada durante o intervalo de 1-4h, de modo a estudar a velocidade de remoção das partes amorfas da celulose ao longo da hidrólise.

2.2 Capacidade de absorção de água (CAA)

Este estudo foi efectuado para as pastas nunca seca, seca ao ar e seca a 140°C. Foi também sujeita a esta análise pasta seca a 140°C submetida a 4000 atm durante 10 minutos, de modo a verificar se o tratamento a alta pressão poderia originar a recuperação da sua capacidade de intumescimento, perdida durante o processo de secagem.

Este procedimento tem assim como objectivo a determinação da capacidade de absorção de pastas [33]. O ensaio baseia-se na quantificação da água retida nas fibras após centrifugação, em condições normalizadas.

Equipamento:

- Centrifugadora com regulação de velocidade de rotação e temporizador;
- Tubos com suporte de altura regulada para recolha da água centrifugada;
- Cestas porta-amostras em inox de ~120 mesh;
- Copos de vidro para secagem das amostras;
- Balança;
- Estufa com circulação forçada regulada a $105 \pm 2^\circ\text{C}$.

Procedimento:

1. Com a ajuda de uma pinça, colocar em cada porta-amostras cerca de 2 g de pasta húmida e introduzir cada conjunto nos tubos da centrifugadora com suporte de altura regulada. Realizar cada ensaio em triplicado. Como o rotor da centrífuga suporta 6 tubos é possível ensaiar duas amostras em simultâneo.
2. Antes de proceder à centrifugação é necessário equilibrar os 6 conjuntos de tubos. Cada conjunto terá de ser ajustado a uma massa de 150,0 g, o que se consegue por adição de água com um conta-gotas.
3. Colocar os 6 conjuntos na centrifugadora e iniciar a centrifugação. Ajustar o botão de controlo de velocidade de rotação nas 7000 rotações por minuto. Atingida a velocidade objectivo ajustar o temporizador para 10 minutos. A paragem é iniciada automaticamente, sendo possível ainda o recurso a um travão com 3 níveis de intensidade.
4. Retiradas as cestas dos tubos de centrifugação, remover a pasta centrifugada para um copo de vidro (10 ml) e pesar com exactidão de décima de miligrama.
5. As amostras de pasta centrifugada vão a secar à estufa até peso constante, para determinação do peso seco da amostra.

A capacidade de absorção de água [33] pode ser obtida pela relação entre o peso da amostra centrifugada, $p.h.$, e o peso seco da amostra, $p.s.$, sendo o valor obtido expresso em % com arredondamento às unidades:

$$C.A.A. = \frac{p.h. - p.s.}{p.s.} \cdot 100\% \quad (20)$$

O resultado final é obtido pelo cálculo da média dos três valores de cada triplicado.

2.3 Análise Termogravimétrica (ATG)

A Análise Termogravimétrica é uma técnica analítica usada para determinar a estabilidade térmica de um material e a sua fracção de componentes voláteis, através da monitorização da alteração de peso de uma espécie quando esta é aquecida. À medida que os materiais são aquecidos, podem perder peso pelo simples processo de secagem ou através de reacções químicas que provocam a libertação de gases. Desta forma, recorreu-se a esta técnica para comparar a libertação de moléculas de água da estrutura do polímero de celulose entre pastas com e sem tratamento a alta pressão.

Neste tipo de análise, a amostra do material a testar é colocada numa cápsula de alumina localizada dentro de um forno equipado com termopares. A amostra encontra-se suspensa numa balança analítica de precisão 0.1 μg , que está localizada fora do forno. A balança é tarada e a cápsula com a amostra é aquecida de acordo com um ciclo de temperatura previamente determinado. A balança envia o sinal da massa registada para um computador, que também armazena a variação de temperatura ao longo do tempo. A curva de ATG resultante representa a variação de peso da amostra em função da temperatura.

A ATG das pastas foi realizada num analisador térmico Shimadzu TGA-50, equipado com uma balança vertical. A temperatura foi aumentada a uma velocidade de 10°C/min numa gama entre 25-700°C, sob uma atmosfera de azoto. A esta análise foram submetidas duas amostras de pasta seca a 140°C (~ 7.5mg) previamente intumescidas em água, em que de seguida: (i) uma amostra foi tratada a 4000 atm durante 10 minutos ($T=20.3^\circ\text{C}$) e seca na estufa a 105°C, (ii) e a outra foi apenas seca na estufa à mesma temperatura, de modo a servir de controlo.

2.4 Difracção de Raios-X

Os raios-X são ondas electromagnéticas com comprimentos de onda compreendidos entre 10^{-2} a 10^2 Å, sendo uma técnica bastante usada na análise de estruturas cristalinas [34]. Neste método, feixes de comprimento de onda bem determinados são difractados num cristal, podendo a medida do(s) ângulo(s) de difracção do(s) raio(s) emergente(s) resultantes ser usada para determinar a distância dos átomos no cristal e, consequentemente, a sua estrutura cristalina [34].

Numa experiência de difracção de raios-X podem-se variar dois parâmetros: θ e λ . O difractómetro empregue mantém fixo o comprimento de onda λ (feixe de radiação

monocromática de $\text{CuK}\alpha$) enquanto θ pode ser variado. No modo de operação θ - 2θ [35], o ângulo de incidência é posicionado sucessivamente em valores θ , sendo para cada um destes sincronizadamente posicionado o detector na direcção de difracção 2θ e consequentemente registada a intensidade da difracção $I(2\theta)$, Figura 20.

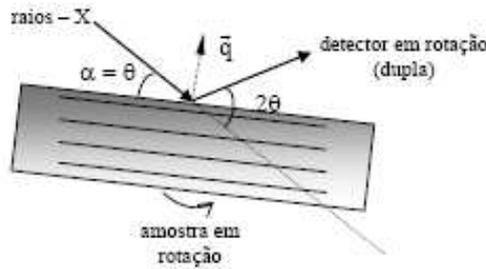


Figura 20: Descrição do modo θ - 2θ [35].

Esta técnica foi usada neste trabalho para determinar o grau de cristalinidade, GC , e a largura média de cristalito no plano 002, d_{002} , das cadeias de celulose hidrolisadas e/ou processadas a alta pressão, de modo a estudar de que forma estes tratamentos influenciam a sua estrutura.

As análises das pastas por difracção de Raios-X foram realizadas num difractómetro Philips X'Pert MPD, usando uma fonte de $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=0.154$ nm) numa gama de 2θ entre 2 - 40° e um varrimento de $0.02^\circ/\text{scan}$. As pastilhas usadas apresentavam cerca de 1.2 cm de diâmetro e aproximadamente 1 mm de espessura, sendo preparadas submetendo ~ 100 mg de pasta a uma pressão de 50MPa .

Após a separação entre as fases amorfas e cristalinas, o grau de cristalinidade da celulose, GC_0 , é determinado comparando a magnitude relativa da difracção total das duas fases:

$$GC_0 = \frac{I_{cr}}{I_{cr} + I_{am}} \cdot 100 \quad (21)$$

em que I_{cr} e I_{am} correspondem às intensidades das regiões de celulose cristalina e amorfa, respectivamente. No entanto, devido à presença de compostos não celulósicos na pasta, este valor deve ser corrigido tendo em conta a proporção relativa de celulose na pasta, w :

$$GC = GC_0 \cdot \left(1 + 0,3 \left(\frac{1}{w} - 1 \right) \right) \quad (22)$$

onde $w=0.97$ no caso de pastas branqueadas hidrolisadas ou $w=0.93$ no caso de pastas branqueadas não sujeitas a hidrólise.

A largura média de cristalito no plano de rede 002, d_{002} , foi determinada a partir da equação de Scherer [16]:

$$d_{002} = \left[\left(\frac{\beta_{002} \cdot \cos \theta_{002}}{\lambda} \right)^2 - \left(\frac{\delta_L}{d_L} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (23)$$

Nesta equação β_{002} corresponde ao valor (em radianos) da largura a meia altura da reflexão do plano 002; θ_{002} é o máximo da reflexão do plano 002 (radianos); λ é o comprimento de onda usado pela fonte de raios-X (0.0154 nm); δ_L é um parâmetro relacionado com a distorção da rede perpendicular à direcção do plano 002 (0.05) e d_L representa um parâmetro relacionado com a distância entre os planos de rede 002 (0.395 nm).

Através desta técnica é também possível determinar a altura média de um cristalito, b , analisando o reflexo do plano 040 e aplicando a Lei de Bragg:

$$n \lambda = 2d \cdot \sin \theta_{040} \quad (24)$$

em que n representa a ordem do feixe difractado, d o espaçamento entre os planos de difracção e θ_{040} o ângulo correspondente ao reflexo do plano 040. Como numa célula unitária de celulose nativa se podem identificar quatro secções originadas pelo plano 040, a altura média de cristalito é dada por:

$$b = 4 \cdot d \quad (25)$$

2.5 FTIR

Aliada à difracção de raios-X, a espectroscopia de infravermelho pode fornecer informação suficiente que possibilite a determinação de uma estrutura tridimensional acurada, permitindo o estudo dos arranjos intermoleculares por pontes de hidrogénio que são possíveis em polissacarídeos cristalinos [36]. Neste trabalho recorreu-se a esta técnica para comparar o índice de cristalinidade e a intensidade das ligações intramoleculares presentes nas amostras de pasta seca a 140°C com e sem tratamento a

alta pressão. Na Tabela 8 apresentam-se as principais bandas de absorção características da celulose I.

Tabela 8: Bandas de absorção de IV características da celulose I [36].

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Comentários
3400	O-H	Ligações de hidrogénio intramoleculares
2900	C-H	Deformação axial dos átomos de hidrogénio em ligações CH e CH ₂
1635	H ₂ O	Água absorvida
1430	CH ₂	Deformação angular
1374	C-H	Deformação angular
1317	CH ₂	Vibração CH ₂
1282	C-H	Deformação angular
1162	C-O-C	Deformação axial
1058	C-O	Deformação axial
1035	C-O	Deformação axial

Aplicada à celulose, esta técnica permite determinar de forma indirecta a cristalinidade das suas fibras, utilizando a razão entre a absorvância dos picos registados a 1372 cm⁻¹ (C-H angular) e a absorvância a 2900 cm⁻¹ (C-H axial). A banda de 2900 cm⁻¹ corresponde ao padrão interno de correcção da amostra, não sendo afectada por alterações de cristalinidade, enquanto que a banda de 1372 cm⁻¹ faz a medição de intensidade de acordo com a variação da cristalinidade, não sendo no entanto influenciada pela presença de água. Desta forma, o índice de cristalinidade, *IC*, pode ser calculado pela seguinte relação:

$$IC = \frac{A_{1372}}{A_{2900}} \quad (26)$$

em que A_{1372} traduz a absorvância registada a 1372 cm⁻¹ e A_{2900} a absorvância registada a 2900 cm⁻¹.

Para além disso, pode ainda calcular-se a intensidade de ligações de hidrogénio intramoleculares, IL_{intra} , comparando a absorvância correspondente às ligações de hidrogénio intramoleculares, A_{3400} , com a absorvância observada a 2900 cm⁻¹, A_{2900} :

$$IL_{intra} = \frac{A_{3400}}{A_{2900}} \quad (27)$$

Os espectros FTIR foram adquiridos utilizando pastilhas de KBr (1/250 mg) num Espectrómetro de Infravermelho-FT Mattson 7000 Galaxy series. Efectuaram-se 64 scans para cada medição, na zona espectral de 4000-500 cm^{-1} , com uma resolução de 4.0 cm^{-1} .

2.6 ^{13}C RMN

A espectroscopia de ^{13}C RMN em estado sólido é frequentemente utilizada para distinguir zonas de celulose cristalinas de zonas de celulose amorfa, através de diferenças observadas nos desvios químicos [37], sendo uma técnica que se adequa ao estudo da ordem molecular em substratos celulósicos. Vários investigadores estabeleceram que o agrupamento de sinais situados entre 86 e 92 ppm correspondem aos átomos de carbonos C4 relativos aos cristalitos de celulose, enquanto os carbonos C4 das regiões desordenadas se encontram distribuídos numa banda larga que vai de 79 a 86 ppm [38]. Assim, num espectro de RMN referente a uma amostra de celulose, observa-se um primeiro pico relativo ao C1 (96-108 ppm), seguido de um C4 (81-93 ppm) e C6 (60-70 ppm). O aglomerado de sinais observado entre 70 a 80 ppm é atribuído aos carbonos C2, C3 e C5 [39].

Na realização deste trabalho, utilizou-se a técnica de RMN CP/MAS de ^{13}C (polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico) para identificar as partes ordenadas e desordenadas da celulose presente nas amostras de pasta. O índice de cristalinidade das amostras pode ser determinado a partir da relação entre as áreas referentes às partes cristalinas ($A_{86-92 \text{ ppm}}$) e amorfas ($A_{79-86 \text{ ppm}}$) dos sinais relativos aos carbonos C-4 da celulose, obtidas por integração [16,38]:

$$IC = \frac{A_{86-92 \text{ ppm}}}{A_{86-92 \text{ ppm}} + A_{79-86 \text{ ppm}}} \cdot 100 \quad (28)$$

As análises de amostras em estado sólido foram efectuadas num Espectrómetro de RMN BRUKER AVANCE 400, com um campo magnético estático de 9.4 T. As amostras foram colocadas num rotor de zircónia seladas com tampas de Kel-FTM e colocadas em rotação a 7 kHz. Os parâmetros de aquisição usados foram os seguintes: pulso de prótons de 4 ms, tempo de contacto de 2 ms, atraso de 4 s e 7000 scans.

Parte III. Análise e discussão dos resultados

Nesta parte apresentam-se os principais resultados obtidos seguidos da respectiva análise, encontrando-se no Anexo A todas as tabelas auxiliares com os cálculos intermédios efectuados.

1. Teor de humidade das pastas em estudo

A primeira parte do trabalho consistiu na determinação da humidade relativa de cada pasta submetida a diferentes intensidades de secagem, Tabela 9.

Tabela 9: Humidade relativa inerente a cada pasta, para diferentes tipos de secagem.

Pasta	Humidade (%)
Nunca seca	67.2
Seca ao ar	8.1
Seca a 140°C	0.6

2. Estudo da evolução da reacção de hidrólise

De seguida, hidrolisou-se cada pasta previamente intumescida (à excepção da pasta nunca seca) durante diferentes intervalos de tempo, de modo a estudar o efeito que o seu teor de humidade exerce sobre a velocidade de remoção de celulose amorfa, Figura 21. A primeira série de pontos foi obtida para a pasta nunca seca durante um intervalo de 0 a 5h. Após observar o comportamento deste tipo de pasta e verificar que após 3h a percentagem de celulose não removida permanece aproximadamente constante, efectuou-se a hidrólise da pasta seca, desta vez durante um intervalo de 0 a 4h. Efectuou-se o mesmo ensaio para a pasta seca ao ar, mas apenas por um período de 3h. Para os diferentes tipos de pasta observou-se que com o decorrer da hidrólise a solução ácida diluída ia adquirindo uma tonalidade acastanhada, que se intensificava com o decorrer do tempo de reacção. Esta coloração deve-se: (i) por um lado à remoção de resíduos de lenhina, hemiceluloses e extractáveis, especialmente compostos fenólicos, presentes nas amostras de pasta e (ii) por outro lado, aos produtos de degradação de açúcares hidrolisados (desidratação intramolecular).

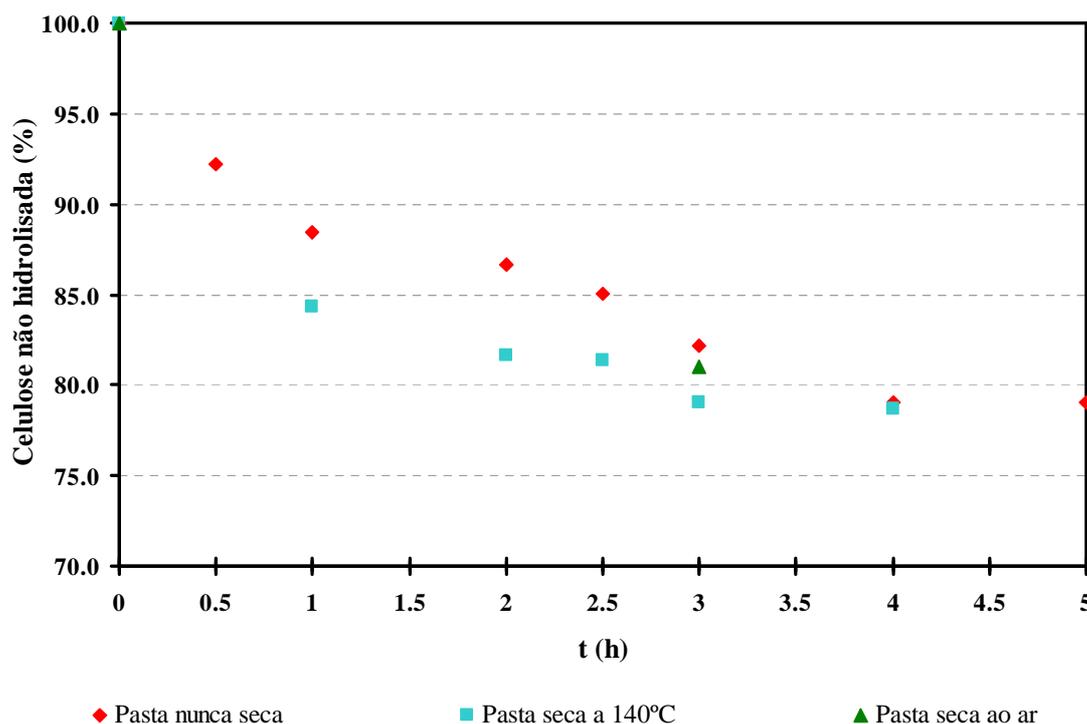


Figura 21: Fração de celulose não hidrolisada ao longo do tempo, para os diferentes tipos de pasta.

Analisando a Figura 21, observa-se que as pastas secas hidrolisam no início mais rapidamente do que a pasta nunca seca, verificando-se um aumento da velocidade de hidrólise com a diminuição do teor de humidade da pasta. Este comportamento é explicado pelo facto da pasta nunca seca ter maior quantidade de água ligada, dificultando a penetração do ácido dentro da fibra. No entanto, à medida que o teor de humidade da fibra diminui, a difusão do ácido é mais fácil, sendo possível degradar mais rapidamente os domínios de celulose amorfa. Observa-se ainda que a partir das 3h de hidrólise, a fracção de celulose não degradada permanece aproximadamente constante (~80%): este ponto mostra que a partir deste momento a acessibilidade da celulose perante a hidrólise permanece aproximadamente constante, levando a propor que se alcançou o instante em que apenas resta a sua parte cristalina – esta fracção de celulose obtida é geralmente designada por *hidrocelulose*. Por estes motivos, as 3h de hidrólise correspondem ao instante de tempo em que ao nível industrial se deve parar a reacção, obtendo-se celulose microcristalina. Para além disso, a partir das 3h de hidrólise as pastas obtidas já não apresentam cor branca, encontrando-se escurecidas devido ao elevado tempo de contacto com a solução ácida que passou a conter vestígios de outros componentes da madeira.

Para estudar a influência do intumescimento de pastas sobre a velocidade de degradação dos domínios amorfos da celulose, submeteram-se as pastas seca ao ar e seca a 140°C a hidrólise durante 3h, sem que estas fossem previamente intumescidas em água. Os resultados obtidos encontram-se evidenciados na Figura 22.

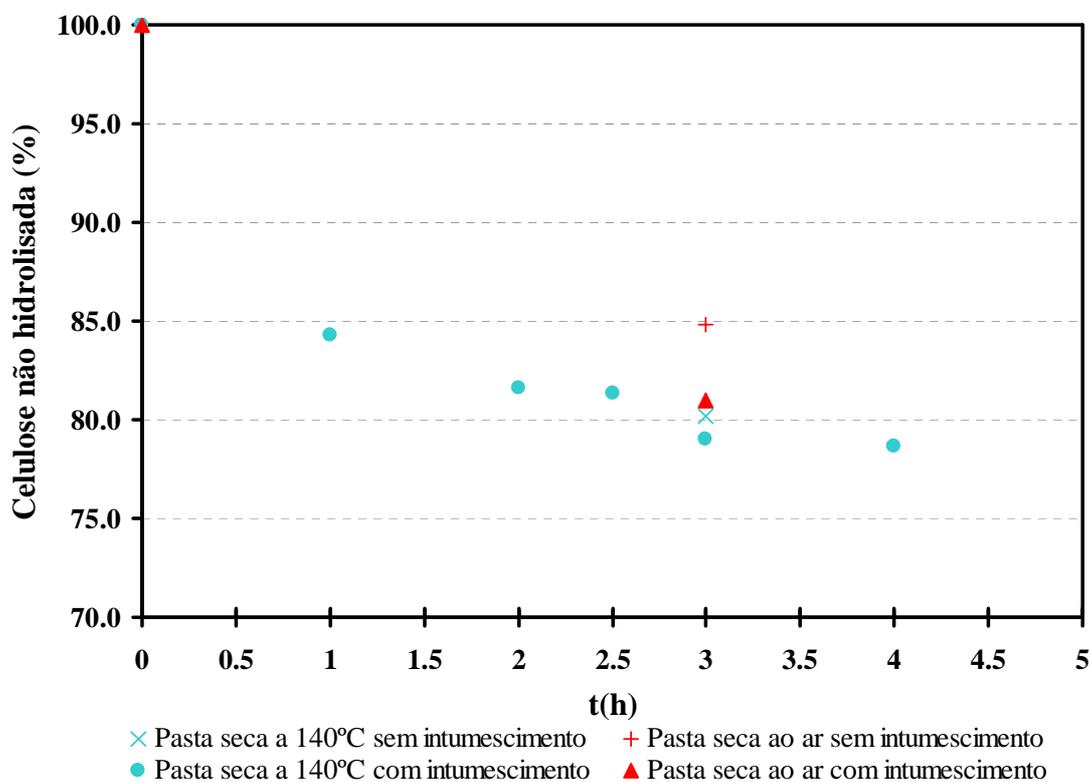


Figura 22: Estudo da influência do uso de pastas secas na velocidade de hidrólise.

Na Figura 22 compara-se a velocidade de hidrólise de pastas secas com e sem intumescimento prévio em água, verificando-se que as pastas intumescidas hidrolisam mais rapidamente. Este comportamento é explicado pelo facto do intumescimento provocar um aumento significativo de acessibilidade das fibras celulósicas no sentido transversal, tornando mais acessível a penetração do ácido.

3. Estudo da influência do Tratamento a Alta Pressão

A parte seguinte incidiu no estudo do comportamento e características das pastas quando sujeitas a um tratamento a alta pressão.

Numa primeira fase, submeteram-se as pastas nunca seca e seca a 140°C previamente intumescidas, a um tratamento de pressão de 4000 atm durante 10 minutos, após o qual foram sujeitas a hidrólise ácida durante um período de 3h. Os resultados

surtem na Figura 23, onde se compara a fracção de celulose hidrolisada ao longo do tempo das pastas com e sem tratamento a alta pressão.

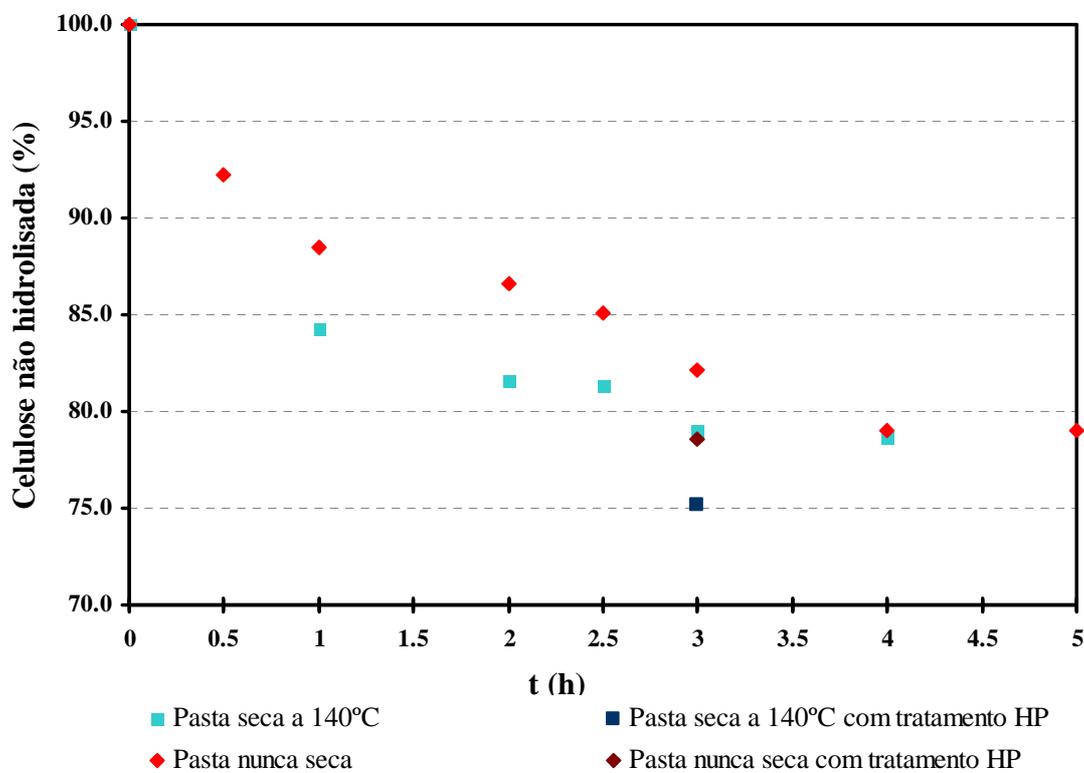


Figura 23: Comparação da velocidade de hidrólise de pastas celulósicas com e sem tratamento a alta pressão.

A análise da Figura 23 revela um aumento da fracção de celulose degradada em ~5% após o tratamento a alta pressão para ambas as pastas hidrolisadas durante 3h, verificando-se que esta técnica inovadora aumentou a acessibilidade da celulose face à hidrólise. No final, após filtração por vácuo e secagem na estufa, obtiveram-se fibras celulósicas brancas.

Para todas as amostras que foram sujeitas a este tratamento observou-se uma contracção do seu volume total após estas serem retiradas do vaso reaccional.

4. Estudo do grau de hornificação das pastas

Após os resultados obtidos, tornou-se importante verificar quais as alterações ocorridas ao nível supramolecular das fibras celulósicas, após o tratamento das pastas a altas pressões. Como se sabe que após a secagem de uma pasta o seu intumescimento se torna limitado, foi avaliado o grau de hornificação dos diferentes tipos de pasta preparados, assim como o da pasta seca a 140°C quando processada a alta pressão, de

modo a perceber se este tratamento consegue alterar a capacidade de absorção de água das suas fibras. Na Tabela 10 são apresentados os resultados obtidos.

Tabela 10: Determinação da capacidade de absorção de água e do grau de hornificação de cada pasta.

Pasta	<i>p.h.</i> (±0,0001 g)	<i>p.s.</i> (±0,0001 g)	CAA (%)		Hornificação (%)
Nunca seca	0.5210	0.2659	96		
	0.5092	0.2682	90	95	0
	0.4992	0.2523	98		
Seca ao ar	0.6175	0.3757	64		
	0.5698	0.3560	60	60	37
	0.5634	0.3607	56		
Seca a 140°C	0.4780	0.3197	50		
	0.4807	0.3080	56	55	42
	0.4606	0.2915	58		
Seca a 140°C tratada com pressão	0.4048	0.2499	62		
	0.3845	0.2511	53	58	39
	0.4856	0.3057	59		

Pela Tabela 10 pode verificar-se que, tal como esperado, a capacidade de absorção de água das pastas diminui com o aumento da intensidade de secagem, levando a um aumento do grau de hornificação. No entanto, após a pasta seca a 140°C ser tratada com pressão, observa-se que consegue absorver mais água, recuperando alguma capacidade de intumescimento, sem que seja necessário recorrer à refinação das fibras. Em termos de hornificação, verifica-se que a pasta tratada se aproxima das características da pasta seca ao ar. De modo a perceber melhor estes resultados, observou-se ao microscópio de luz polarizado amostras de pastas secas a 140°C com e sem tratamento a alta pressão, para tentar identificar algumas alterações ao nível morfológico das suas fibras celulósicas. Os resultados encontram-se evidenciados nas imagens seguintes (Figura 24).

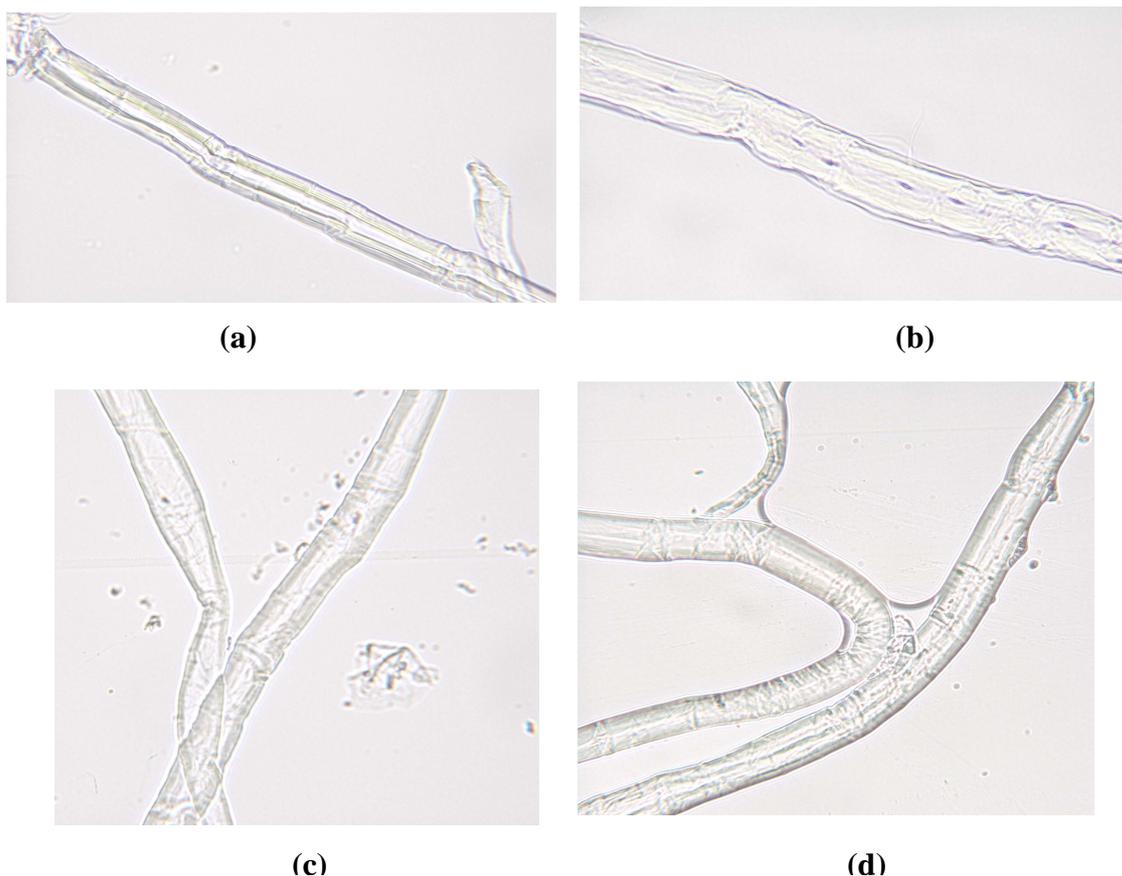


Figura 24: Observação microscópica com uma ampliação de 400x da amostra de pasta seca a 140°C: (a) e (c) sem tratamento de alta pressão; (b) e (d) sujeita a um tratamento a 4000 atm durante 10 minutos.

Da observação da Figura 24, pode concluir-se que a pasta tratada a alta pressão se encontra mais inchada, apresentando as suas fibras uma maior flexibilidade face às fibras da pasta sem tratamento:

- Na imagem (b) observa-se um claro aumento das dimensões da fibra no sentido transversal após tratamento a alta pressão, que se encontra de acordo com o aumento do valor de CAA apresentado;
- Na imagem (d) apresenta-se uma fibra muito mais flexível face à imagem (c), que mostra uma fibra rígida e angulosa. Estas imagens permitem assim explicar as diferenças verificadas ao nível do grau de hornificação da pasta, que é superior na pasta seca sem tratamento: durante a secagem das suas fibras, com a saída de algumas moléculas de água ligadas à celulose, originaram-se fibras rígidas, que podem originar o colapso das microfibrilas. Por outro lado, a pasta seca tratada com pressão conseguiu recuperar alguma capacidade de intumescimento, apresentando fibras mais flexíveis e consequentemente menor grau de hornificação.

5. Análise viscosimétrica

O passo seguinte deste trabalho consistiu na determinação por viscosimetria de alguns parâmetros de qualidade das fibras que permitiram esclarecer os comportamentos acima descritos. Começou-se por determinar as massas moleculares médias, os graus médios de polimerização e o comprimento médio de cristalito alcançados pelas pastas nunca seca, seca ao ar e seca a 140°C, quando hidrolisadas durante um período de 3h. Na Tabela 11 encontram-se sumariados os principais resultados obtidos.

Tabela 11: Determinação da viscosidade intrínseca, grau de polimerização, massa molecular média viscosimétrica e comprimento médio de cristalito para cada pasta.

Pasta	$[\eta]_m$ (ml/g)	GP	M_v	L_c (nm)
Nunca seca (hidrolisada durante 3h)	133	318	51331	164
Seca ao ar (hidrolisada durante 3h)	138	328	52959	162
Seca a 140°C (hidrolisada durante 3h)	132	314	50762	154

Os resultados mostram que os comprimentos médios de cristalito nas diferentes amostras de celulose microcristalina obtidas são muito parecidos. Este é um valor efectivo, que se julga ser superior ao da celulose nativa, devido à ocorrência do fenómeno de recristalização durante a reacção de hidrólise: pensa-se que após a degradação dos seus domínios amorfos, os segmentos paracristalinos das cadeias de celulose se reordenam na superfície dos cristalitos, que passam assim a ter comprimentos médios superiores.

A constante de velocidade de hidrólise da parte amorfa da celulose foi calculada a partir dos valores obtidos para os graus de polimerização das pastas celulósicas antes e após serem hidrolisadas até ao *LODP*. Este estudo foi efectuado para a pasta seca a 140°C, hidrolisada durante o intervalo de 0-4h e permite dar uma ideia da proporção das fracções de celulose amorfa e cristalina ao longo da reacção.

Tabela 12: Determinação do grau de polimerização, massa molecular relativa e constante de velocidade de hidrólise obtidas durante o decorrer da hidrólise, para cada amostra de pasta seca a 140°C.

Pasta seca a 140°C	$[\eta]_m$ (ml/g)	GP	M_v	K_H (min ⁻¹)
Hidrolisada durante 1h	158	375	60649	$3,69 \times 10^{-5}$
Hidrolisada durante 2h	152	363	58580	$1,92 \times 10^{-5}$
Hidrolisada durante 3h	132	314	50762	$1,52 \times 10^{-5}$
Hidrolisada durante 4h	127	303	48971	$1,19 \times 10^{-5}$
Tratada a alta pressão e hidrolisada durante 3h	126	299	48348	$1,61 \times 10^{-5}$
Não hidrolisada	933	2221	358821	---

A partir da análise da Tabela 12 verifica-se que K_H diminui com o avanço da reacção, comportamento que pode ser explicado pela acessibilidade das partes amorfas da celulose à hidrólise. Observa-se que para um tempo de reacção de 1h, a constante de velocidade de hidrólise é cerca de duas vezes superior aos valores obtidos a partir desse instante. Este comportamento leva a crer que durante este período inicial apenas foram hidrolisados os domínios amorfos mais acessíveis das cadeias de celulose, atribuindo-se o decréscimo significativo de K_H ao facto de, após 2h de reacção, se ter também iniciado a hidrólise da celulose paracristalina, assim como das extremidades dos seus cristalitos, a uma velocidade bastante inferior. Esta explicação é também suportada pela observação da variação do grau de polimerização ao longo do tempo: o GP da pasta seca a 140°C decai bruscamente durante a primeira hora de hidrólise, mantendo-se depois aproximadamente constante. A partir destes instantes iniciais ocorre simultaneamente um fenómeno designado por recristalização, em que as cadeias degradadas se reorientam nas extremidades dos cristalitos, passando a fazer parte dele. Decorridas 3h após o início da reacção, torna-se cada vez mais difícil remover celulose, permanecendo a fracção de celulose não hidrolisada aproximadamente constante. A hidrocelulose resultante é quimicamente resistente e apenas é lentamente atacada se for sujeita a uma exposição prolongada ao ácido. Tal facto indica que a partir desse instante (3h) se obtém essencialmente celulose microcristalina e que o ataque químico ocorre nas extremidades das partículas cristalinas. Por observação da Tabela 12, constata-se que a CMC obtida apresenta um grau de polimerização situado entre as 300-315 unidades de β -D-glucopiranosose.

Nesta tabela há ainda a notar o facto da pasta tratada com alta pressão, após ser sujeita a hidrólise durante 3h, atingir um grau de polimerização inferior ao da pasta hidrolisada durante 3h (sem tratamento de pressão) mais rapidamente, apresentando por isso um valor de K_H ligeiramente superior. Este comportamento demonstra que o tratamento a alta pressão melhorou a acessibilidade do ácido dentro das fibras celulósicas, visto se ter conseguido degradar cerca de 5% de celulose a mais relativamente à pasta hidrolisada durante o mesmo intervalo de tempo, mas sem este tipo de processamento, Figura 23.

6. Curvas de ATG

Após os resultados de CAA obtidos, efectuaram-se medidas de análise térmica diferencial, com o objectivo de comparar a percentagem de água presente na estrutura da celulose de pastas secas a 140°C com e sem tratamento a alta pressão. Para tal, realizaram-se 2 ensaios:

(i) intumescceu-se em água pasta seca a 140°C, que foi sujeita a uma pressão de 4000 atm durante 10 minutos. A amostra resultante foi filtrada a vácuo e seca na estufa a 105°C durante um período de 6h, após o qual foi colocada num porta-amostras a arrefecer num excicador, onde permaneceu até ser enviada para análise;

(ii) para controlo, intumescceu-se em água pasta seca a 140°C, que foi logo de seguida filtrada a vácuo e colocada na estufa a 105°C durante o mesmo intervalo de tempo. O procedimento de arrefecimento e armazenagem da amostra foi idêntico ao seguido em (i).

Na Figura 25 evidenciam-se os resultados obtidos.

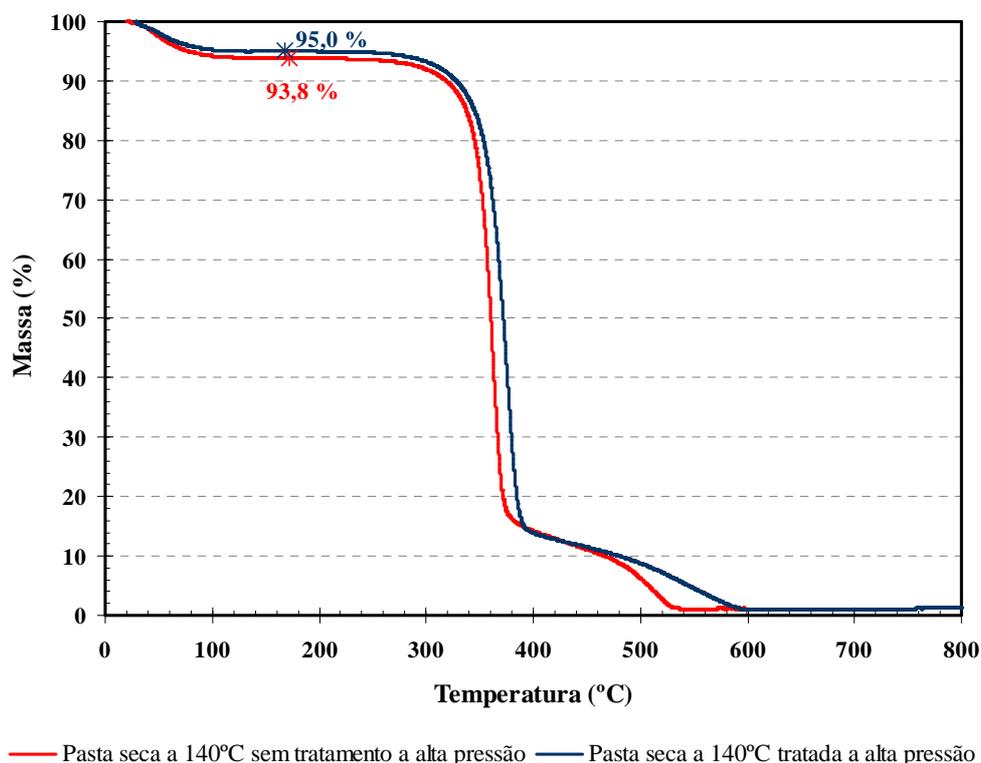


Figura 25: Comparação entre os resultados de ATG obtidos para as amostras de pasta seca a 140°C, com e sem processamento a alta pressão.

Analisando a figura acima observa-se que a pasta sujeita ao tratamento de alta pressão apresenta um teor de água cerca de 1.2 % superior ao da pasta não tratada. Este comportamento leva a sugerir que os resultados obtidos para a Capacidade de Absorção de Água não eram totalmente reais. Provavelmente, durante o processamento a alta pressão houve uma incorporação de moléculas de água na estrutura de celulose de tal forma forte, que a centrifugação usada no método de determinação de CAA não foi suficiente para as libertar. Este comportamento explica também o motivo de haver uma contracção do volume total das amostras após estas serem processadas a 4000 atm: com a agregação das novas moléculas de água, estabeleceram-se ligações por pontes de hidrogénio que levaram a uma compactação do volume das amostras.

7. Análise dos espectros de difracção de Raios-X

A partir destes novos resultados, tornou-se importante avaliar o GC e a largura média de cristalito alcançados pelas diferentes pastas, de modo a verificar se o tratamento a alta pressão pode ser responsável por um aumento da cristalinidade das amostras, assim como provocar alterações nas dimensões das moléculas de celulose. Este estudo foi efectuado por Raios-X e a identificação das amostras submetidas a esta técnica apresentam-se na Tabela 13.

Tabela 13: Identificação de cada amostra.

Amostra	Pasta
MC1	Nunca seca hidrolisada durante 3h
MC2	Seca a 140°C hidrolisada durante 3h
MC3	Seca a 140°C tratada a alta pressão, hidrolisada durante 3h
MC4	Seca a 140°C, intumescida e seca na estufa a 105°C
MC5	Seca a 140°C, intumescida, tratada com alta pressão e seca na estufa a 105°C

Na Figura 26 apresenta-se o espectro de difracção obtido para a amostra de pasta nunca seca hidrolisada durante 3h (MC1), onde todos os picos se encontram devidamente identificados de acordo com a Figura 7 (c). Este tratamento foi efectuado para as diferentes amostras em estudo, encontrando-se os correspondentes espectros de difracção relativos à análise de raios-X, assim como alguns resultados intermédios importantes, no Apêndice B.

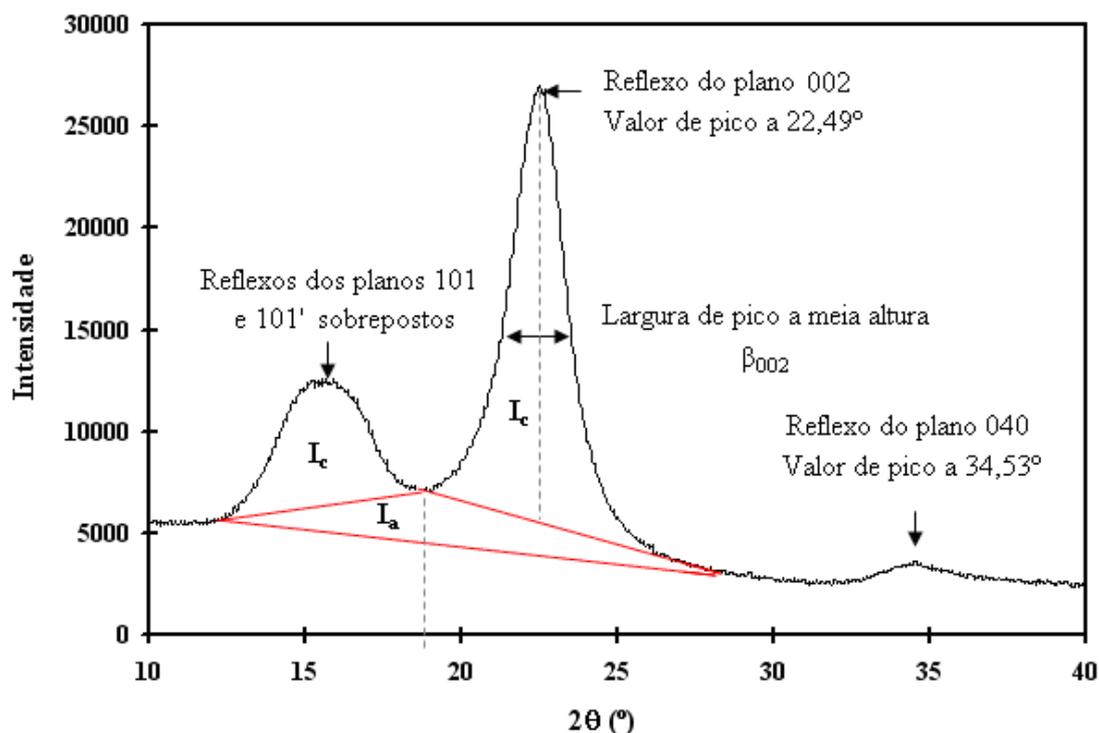


Figura 26: Espectro de difracção obtido para a amostra de pasta nunca seca hidrolisada durante 3h.

Após identificar os reflexos dos diferentes planos, assim como os domínios amorfos e cristalinos dos espectros obtidos, foi possível determinar a largura média de cristalito no plano 002, d_{002} , o grau de cristalinidade, GC , assim como a altura média de um cristalito, b . Os principais resultados surgem na Tabela 14.

Tabela 14: Grau de cristalinidade e dimensões de cristalito obtidas para cada amostra.

Amostra	$2\theta_{002}$ (°)	β_{002} (rad)	d_{002} (nm)	GC (%)	$2\theta_{040}$ (°)	b (nm)
MC1	22.49	0.03506	5.4	76.6	34.53	1.038
MC2	22.48	0.03555	5.3	76.9	34.62	1.035
MC3	22.57	0.03428	5.6	78.7	34.53	1.038
MC4	22.56	0.03786	4.9	72.8	34.58	1.036
MC5	22.62	0.03582	5.2	75.0	34.50	1.039

Relativamente às amostras MC1, MC2 e MC3 observou-se que:

- Após a hidrólise, os cristalitos de celulose microcristalina obtidos apresentam um aumento de largura média de $\sim 1\text{nm}$, comparativamente à largura de cristalito da celulose não hidrolisada ($d_{002}=4.6\text{ nm}$). No entanto, comparando MC2 e MC3, verifica-se que a amostra sujeita ao tratamento a alta pressão anteriormente à hidrólise é a que apresenta cristalitos mais largos;

- Em termos de altura de cristalito, verifica-se que os valores obtidos se encontram de acordo com os da literatura, visto em todas as amostras $b \sim 10.3 \text{ \AA}$.
- Quanto ao grau de cristalinidade, constata-se que após hidrólise durante 3h as amostras de celulose microcristalina obtidas quer a partir de pasta nunca seca (MC1), quer a partir de pasta seca a 140°C , apresentam um grau de cristalinidade de aproximadamente 77%. No entanto, quando se trata pasta seca a 140°C a alta pressão antes desta ser submetida a hidrólise, consegue-se alcançar um *GC* de 78.7%. Este comportamento sugere que o tratamento de alta pressão melhorou a acessibilidade da celulose face ao ácido sulfúrico, tornando a degradação dos domínios amorfos mais fácil e originando consequentemente fibrilas com maior grau de cristalinidade.

Estes resultados levam a sugerir que o aumento do *GC* das cadeias de celulose microcristalina obtidas se deve ao aumento da largura média de cristalito. Este aumento em d_{002} pode ser interpretado de duas formas:

- i. Pode dever-se à recristalização das zonas paracristalinas em torno dos cristalitos, conduzindo a um aumento do seu diâmetro;
- ii. Pode ser explicado pela ocorrência de co-cristalização parcial de cristalitos entre fibrilas elementares adjacentes, que tenham superfícies adequadamente orientadas e livres de componentes não celulósicos.

Comparando as amostras MC4 e MC5 observa-se que:

- Enquanto a amostra de controlo MC4 apresenta uma largura média de cristalito próxima dos valores tabelados, a amostra processada a alta pressão revela um aumento significativo deste valor. Tal comportamento explica-se pelo facto de durante o tratamento a 4000 atm, a amostra MC5 ter incorporado moléculas de água na sua estrutura, originando fibras mais inchadas e uma estrutura celulósica mais aberta;
- Ambas apresentam valores de b próximos do valor teórico;
- A amostra tratada a alta pressão apresenta maior grau de cristalinidade, o que leva a crer que durante este processamento ocorrem rearranjos ao nível das cadeias de celulose: provavelmente, quando sujeitas ao tratamento de alta pressão as suas regiões paracristalinas sofrem recristalização. Este resultado demonstra que a pressão, por si só, consegue aumentar o *GC* de uma amostra de pasta celulósica, levando a concluir que o valor de *GC* obtido para a amostra MC3 resulta da conjugação do tratamento de alta pressão com a hidrólise.

8. Análise dos espectros FTIR

Recorreu-se à análise de infra-vermelho para verificar o índice de cristalinidade das amostras, assim como para mensurar a intensidade relativa das suas ligações intermoleculares por pontes de hidrogénio, submetendo-se a esta análise amostras idênticas a MC4 e MC5. Os espectros obtidos apresentam-se nas figuras seguintes (Figura 27 e Figura 28).

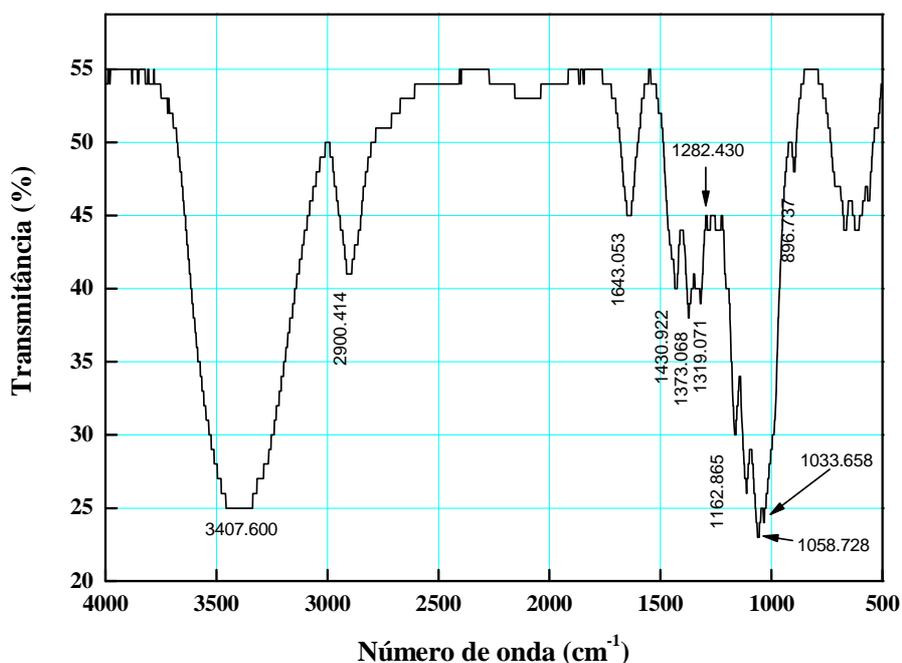


Figura 27: Espectro de IV obtido para a pasta seca a 140°C, intumescida, tratada a alta pressão e seca a 105°C.

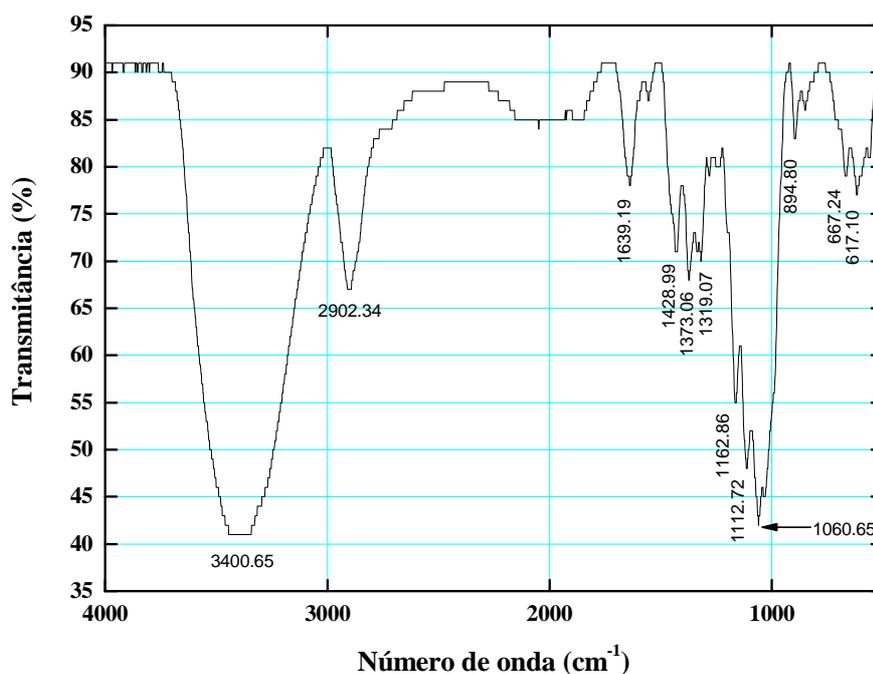


Figura 28: Espectro de IV obtido para a pasta seca a 140°C, intumescida e seca a 105°C.

A partir da observação dos espectros obtidos, procedeu-se à identificação de cada pico de acordo com a Tabela 8 e efectuou-se a determinação do índice de cristalinidade e da intensidade das ligações de hidrogénio intramoleculares relativas a cada amostra. Na Tabela 15 apresentam-se os resultados obtidos.

Tabela 15: Comparação entre os índices de cristalinidade e as intensidades das ligações de hidrogénio intramoleculares, referentes às pastas secas a 140°C com e sem tratamento a alta pressão.

Pasta seca a 140°C	IC	IL _{intra}
Intumescida, tratada a alta pressão e seca a 105°C	0,62	3,06
Intumescida e seca a 105°C	0,56	3,13

Os resultados evidenciam que a intensidade das ligações de hidrogénio intramoleculares, IL_{intra} , na celulose, são mais fortes na amostra de pasta seca a 140°C sem tratamento a alta pressão. Este comportamento deve-se ao facto de na amostra de pasta tratada com pressão entrar água, que provoca o enfraquecimento das fibras. Por outro lado, a intensidade relativa de ligações intermoleculares de pontes de hidrogénio é superior na pasta tratada, originando fibrilas com maior índice de cristalinidade, IC . Os resultados obtidos comprovam assim a tendência relativamente ao GC revelado pela difracção de raios-X.

9. Análise dos espectros ^{13}C RMN

A esta análise submeteram-se amostras de pasta semelhantes a MC4 e MC5, de modo a comparar as alterações que o tratamento a altas pressões origina ao nível da ordem molecular dos materiais celulósicos em estudo. Na Figura 29 e na Tabela 16 comparam-se os resultados obtidos.

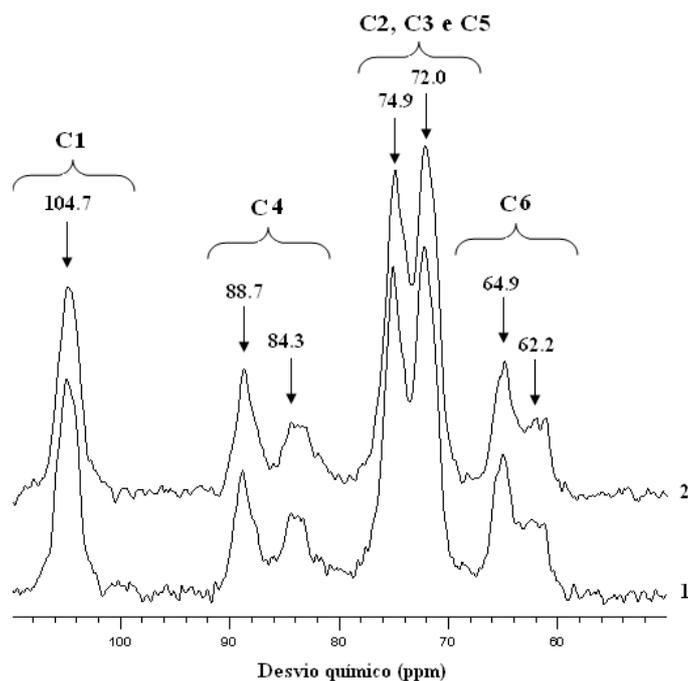


Figura 29: Espectro RMN de: 1 – Pasta seca a 140°C, intumescida, tratada com alta pressão e seca na estufa a 105°C (MC5); 2 – Pasta seca a 140°C, intumescida e seca na estufa a 105°C (MC4).

Tabela 16: Comparação entre os índices de cristalinidade das amostras com e sem tratamento a alta pressão.

Amostra	IC (%)
MC4	50
MC5	54

Os resultados revelam um claro aumento do índice de cristalinidade das moléculas de celulose referentes à pasta tratada a alta pressão, devido à diminuição dos seus domínios amorfos. Esta pasta apresenta um estreitamento de todos os seus picos associados ao aumento da ordem das suas cadeias, que agora apresentam menor mobilidade. Estas alterações afectam principalmente os sinais relativos a C4 e C6, no entanto para compreender o significado destas alterações serão necessários estudos posteriores.

PARTE IV. Conclusões

Actualmente, pouca informação se encontra disponível sobre as propriedades e parâmetros de qualidade da celulose microcristalina produzida no mercado. Por esse motivo, este trabalho baseou-se essencialmente na obtenção e caracterização de CMC, estudando-se no entanto a possibilidade de modificar as suas principais características através da aplicação de tratamentos de alta pressão a pastas celulósicas. Resultados não publicados de Evtyugin, D. e Saraiva, J., demonstram que a aplicação deste tipo de processamento aplicado a amostras de CMC não afectavam as suas propriedades finais.

Assim, de modo a entender a estrutura e algumas propriedades da celulose microcristalina, começou-se por examinar um dos seus processos de produção. Submeteram-se então, amostras de pastas sulfito ácido branqueadas e com diferentes intensidades de secagem, a hidrólise ácida durante diferentes intervalos de tempo. Dos resultados alcançados verificou-se que após 3h se obtêm fibras de celulose microcristalina brancas, cujo grau de polimerização varia entre 310 e 330 unidades de glucopiranoose. Dos três métodos de secagem testados, concluiu-se que a pasta seca a 140°C (preparada de forma a simular a pasta obtida ao nível industrial) é a mais eficiente no que diz respeito à remoção dos domínios amorfos da celulose, degradando ~20% de celulose após 3h de reacção. Perante estes resultados, estudou-se o efeito que o tratamento a alta pressão desta pasta exerce sobre a reacção de hidrólise e observou-se que este tipo de processamento permite hidrolisar até cerca de 25% de celulose. Análises efectuadas por raios-X revelaram que a pasta seca a 140°C, tratada a 4000 atm e sujeita a hidrólise durante um período de 3h, apresenta maior grau de cristalinidade relativamente às pastas nunca seca e seca a 140°C, hidrolisadas durante o mesmo intervalo de tempo.

Estudos posteriores efectuados sobre pasta seca a 140°C não hidrolisada, revelaram que o tratamento a alta pressão usado isoladamente é capaz de provocar um aumento do grau de cristalinidade das cadeias de celulose, devido à cocrystalização de moléculas de celulose na superfície dos cristalitos. Observações microscópicas aliadas à análise FTIR evidenciaram que esta pasta incorporou moléculas de água na sua estrutura, apresentando fibras mais flexíveis e inchadas, devido à hidratação excessiva das partes amorfas da celulose. As novas ligações por pontes de hidrogénio estabelecidas são de tal forma fortes, que não foram detectadas nos ensaios de Capacidade de Absorção de

Água. No entanto, os resultados da ATG revelaram que a pasta sujeita a tratamento de alta pressão apresenta um teor de água fortemente ligada cerca de 1.2 % superior ao da pasta não tratada.

Em termos de hornificação, este tratamento mostrou-se bastante interessante, pois conseguiu recuperar alguma capacidade de intumescimento das fibras celulósicas, sem necessidade de refinação. Este resultado é muito importante para as indústrias papelarias, visto o fenómeno de hornificação ser o principal responsável pela diminuição das propriedades mecânicas da pasta após secagem.

Deste trabalho pode-se concluir que o tratamento a alta pressão aplicado a pastas sulfito ácido demonstra ser uma solução aparentemente viável, quer para produzir celulose microcristalina com elevado grau de cristalinidade e com menor tamanho de partículas, quer para a produção industrial de pastas de especialidade, visto permitir obter fibras mais flexíveis, que provavelmente serão capazes de originar papéis mais resistentes ao rasgamento e tracção. No entanto, serão necessários estudos posteriores capazes de averiguar a viabilidade económica desta nova técnica, assim como estudos relativos a alguns parâmetros de qualidade da celulose microcristalina obtida, tais como o diâmetro médio de partícula. De modo a otimizar este processo, será ainda importante testar novos pares de pressão – tempo no tratamento a altas pressões, visto nesta investigação se terem sempre submetido as diferentes amostras a uma pressão de 4000 atm durante um período de 10 minutos. Todo este trabalho é assim apenas uma abordagem inicial à potencialidade desta técnica aplicada ao ramo da indústria de pasta e papel.

Referências Bibliográficas

- [1] Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P., Bohn, A.; *Cellulose: Fascinating Biopolymer and sustainable Raw Material*; Angew. Chem. Int. Ed., 44, 3358-3393 (2005).
- [2] Sjöström, E.; *Wood Chemistry – Fundamentals and Applications*; Academic Press Inc., 2^a ed., Londres (1993).
- [3] Rowell, R. M.; *The Chemistry of Solid Wood*; American Chemical Society, Washington (1984).
- [4] Barros, C.; *Compostos orgânicos de baixo peso molecular de Eucalyptus globulus: comportamento durante o cozimento kraft da madeira e branqueamento da pasta celulósica*; Universidade de Aveiro (2003).
- [5] Lewin, M., Goldstein, I.; *Wood Structure and Composition*; Marcel Dekker, Inc., Nova Iorque (1991).
- [6] Melo, J. S., Moreno, M. J. et al.; *Química de Polímeros*; Imprensa da Universidade de Coimbra (2004).
- [7] Nevell, T. P., Zeronian, S. H.; *Cellulose Chemistry and its Applications*; Ellis Horwood Limited, Chichester (1985).
- [8] Klemm, D., Philipp, B., et al.; *Comprehensive Cellulose Chemistry – Volume 1: Fundamentals and analytical Methods*; Wiley-VCH, Germany (1998).
- [9] Richardson, B.A.; *Wood Preservation*; E&FN SPON, 2^a ed., London (1993).
- [10] Kennedy, J. F., Philips et al; *Cellulose and its Derivatives: Chemistry, Biochemistry and Applications*; Ellis Horwood Limited, Chichester (1985).
- [11] Biermann, C. J.; *Handbook of Pulping and Papermaking*; Academic Press, 2^a ed., San Diego (1996).
- [12] Roberts, J.C.; *The Chemistry of Paper*; Royal Society of Chemistry, Londres (1996).
- [13] Smook, G.; *Handbook for Pulp & Paper Technologists*, 2^a ed., Angus Wilde Publications, Vancouver (1992).
- [14] Beak Consultants Limited; *Toxicity of effluents from sulphite pulping operations practicing recovery and biological treatment*; Beak Consultants Limited Ottawa: Minister of Supply and Services, Canada (1979).
- [15] Clark, J.; *Pulp Technology and Treatment for Paper*; Miller Freeman Publications, Inc., 2^a ed., San Francisco (1985).

- [16] Rebuzzi, F., Evtuguin, D.; *Effect of Glucuronoxylan on the Hornification of Eucalyptus globulus Bleached Pulps*; Macromolecular Symposia, 232, 121-128 (2006).
- [17] Trusovs, S.; *Microcrystalline Cellulose*; United States Patent 6392034 (2002).
- [18] Nguyen, X. T.; *Process for preparing microcrystalline cellulose*; United States Patent 7005514 (2006).
- [19] Sun, C.; *Mechanism of moisture induced variations in true density and compaction properties of microcrystalline cellulose*; International Journal of Pharmaceutics, 346, 93-101 (2008).
- [20] Venables et al.; *Ultra-fine microcrystalline cellulose composition and process*; United States Patent 6037380 (2000).
- [21] Kopesky, R. et al.; *Production of Microcrystalline Cellulose*; United States Patent Application Publication 0020126 (2006).
- [22] Hanna, M. et al.; *Production of Microcrystalline Cellulose by Reactive Extrusion*; United States Patent 6228213 (2001).
- [23] Ha, W. et al.; *Method for producing Microcrystalline Cellulose*; United States Patent 5769934(1998).
- [24] Campos, F. P.; *Utilização da Tecnologia de Alta Pressão no Processamento de Alimentos*; Brazilian Journal of Food Technology, 153 (2003).
- [25] Spilimbergo, S., Elvassore, N., Bertucco, A.; *Microbial inactivation by High-Pressure*; Journal of supercritical Fluids 22, 55-63 (2002).
- [26] Cheftel, J.C., Culioli, J.; *Effects of High Pressure on Meat: A Review*; Meat Science, 46,211-236 (1997).
- [27] Otero, L., Ramos, A.M., Elvira, C.; Sanz, P.D; *A model to design high-pressure processes towards an uniform temperature distribution*; Journal of Food Engineering, 78, 1463–1470 (2007).
- [28] Carvalho, M.G.; *Tecnologia de alta pressão no processamento de alimentos*; Universidade Federal do Ceará.
- [29] Oh, H.E., Pinder, D.N., Hemar, Y., Anema, S.G., Wong, M.; *Effect of high-pressure treatment on various starch-in-water suspensions*; Food Hydrocolloids, 22, 150-155 (2008).
- [30] Xiang, Q., Lee, Y.Y., Pettersson, P. O., Torget, R. W.; *Heterogeneous Aspects of Acid Hydrolysis of α -Cellulose*; Applied Biochemistry and Biotechnology, 105-108 (2003).

- [31] Painter, P.C., Coleman, M. M.; *Fundamentals of Polymer Science: An Introductory Text*; Technomic Publishing Company, Inc., 2^a ed., Pensilvânia (1997).
- [32] SCAN-CM 15:88 Pulps – *Viscosity in cupri-ethylenediamine solution*; Scandinavian Pulp, Paper and Board, Testing Committee (1998).
- [33] *Procedimentos de Ensaio: Pastas e Papéis*, D.I.T. – Laboratório do Instituto de Investigação da Floresta e Papel (RAIZ), PE-02-147, 2^a Revisão (2004).
- [34] Roe, R.J.; *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*; Oxford University Press, Nova Iorque (2000).
- [35] *Técnicas de Caracterização Estrutural: XRD Altos Ângulos*, consultado em <https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3548/5/cap21-XRDhi1.pdf> (no dia 30/04/2008).
- [36] Bikales, N.M.; Segal, L.; *Cellulose and Cellulose Derivatives –Part IV*; John Wiley & Sons, Inc.; Estados Unidos da América (1971).
- [37] Newman, R.; Hemmingson, J.; *Carbon-13 NMR distinction between categories of molecular order and disorder in cellulose*; Cellulose, 2, 95-110 (1994).
- [38] Wormald, P.; Wickholm, K.; Larsson, P.; Iversen, T.; *Conversions between ordered and disordered cellulose. Effects of mechanical treatment followed by cyclic wetting and drying*; Cellulose, 3, 141-152 (1996).
- [39] Sternberg, U.; Koch, F.; Witter, W.; *Crystal structure refinements of cellulose polymorphs using solid state ¹³C chemical shifts*; Cellulose, 10, 189-199 (2003).

Anexos

Anexo A – Tabelas Auxiliares

Tabela A1: Massas necessárias à determinação da humidade relativa de cada pasta.

Pasta	m_{copo} ($\pm 0,0001\text{g}$)	$m_{\text{copo+pasta}}$ ($\pm 0,0001\text{g}$)	m_{pasta} ($\pm 0,0001\text{g}$)	$m_{\text{copo+pasta seca}}$ ($\pm 0,0001\text{g}$)	$m_{\text{pasta seca}}$ ($\pm 0,0001\text{g}$)
Nunca seca	32.5367	40.3800	7.8433	35.1494	2.6127
	49.4768	51.5290	2.0522	50.1431	0.6663
	51.5602	53.5630	2.0028	52.2152	0.655
Seca ao ar	72.5795	77.8513	5.2718	77.4250	4.8455
Seca a 140°C	24.7344	28.0589	3.3245	28.0183	3.3032

Tabela A2: Determinação da fracção de celulose remanescente, após submeter a pasta nunca seca intumescida a hidrólise durante um intervalo de tempo compreendido entre 0-5h.

Pasta nunca seca						
t (h)	m_{pasta} ($\pm 0,0001\text{g}$)	$m_{\text{pasta (peso seco)}}$ ($\pm 0,0001\text{g}$)	m_{cadinho} ($\pm 0,0001\text{g}$)	m_{conjunto} ($\pm 0,0001\text{g}$)	m_{celulose} ($\pm 0,0001\text{g}$)	Celulose não hidrolisada (%)
0						100,0
0,5	3,0041	0,9853	46,7747	47,6834	0,9087	92,2
1	3,0002	0,9841	49,4515	50,3223	0,8708	88,5
2	3,0006	0,9842	43,9903	44,8429	0,8526	86,6
2,5	3,0343	0,9953	50,0418	50,8885	0,8467	85,1
3	3,0029	0,9850	43,9800	44,7892	0,8092	82,2
4	2,9992	0,9837	46,7730	47,5506	0,7776	79,0
5	2,9986	0,9835	46,7267	47,5043	0,7776	79,1

Tabela A3: Determinação da fracção de celulose remanescente, após submeter a pasta seca ao ar intumescida a hidrólise durante um intervalo de tempo compreendido entre 0-3h.

Pasta seca ao ar						
t (h)	m_{pasta} ($\pm 0,0001\text{g}$)	$m_{\text{pasta (peso seco)}}$ ($\pm 0,0001\text{g}$)	m_{cadinho} ($\pm 0,0001\text{g}$)	m_{conjunto} ($\pm 0,0001\text{g}$)	m_{celulose} ($\pm 0,0001\text{g}$)	Celulose não hidrolisada (%)
0					100,0	100,0
3	2,0040	1,8419	50,0392	51,5309	1,4917	81,0

Tabela A4: Determinação da fracção de celulose remanescente, após submeter a pasta seca a 140°C intumescida a hidrólise durante um intervalo de tempo compreendido entre 0-4h.

Pasta seca na estufa a 140°C						
t (h)	m_{pasta} ($\pm 0,0001\text{g}$)	$m_{\text{pasta (peso seco)}}$ ($\pm 0,0001\text{g}$)	m_{cadinho} ($\pm 0,0001\text{g}$)	m_{conjunto} ($\pm 0,0001\text{g}$)	m_{celulose} ($\pm 0,0001\text{g}$)	Celulose não hidrolisada (%)
0						100,0
1	1,0037	0,9977	50,1494	50,9907	0,8413	84,3
2	1,0020	0,9960	49,4629	50,2760	0,8131	81,6
2,5	1,0084	1,0023	51,2007	52,0162	0,8155	81,4
3	1,0054	0,9994	51,1409	51,9305	0,7896	79,0
4	1,0046	0,9986	50,1997	50,9853	0,7856	78,7

Tabela A5: Determinação da fracção de celulose remanescente, após submeter as pastas “seca ao ar” e “seca a 140°C”, sem intumescimento prévio, a hidrólise durante 3h.

Pasta	t (h)	m _{pasta} (±0,0001g)	m _{pasta} (peso seco) (±0,0001g)	m _{cadinho} (±0,0001g)	m _{conjunto} (±0,0001g)	m _{celulose} (±0,0001g)	Celulose não hidrolisada (%)
Seca ao ar	3	1.0431	1.0368	50.2117	51.0476	0.8359	80.1
Seca a 140°C		1.5990	1.4696	51.1596	52.4065	1.2469	84.8

Tabela A6: Determinação da concentração de pasta referente a cada caso. A escolha da massa de amostra a pesar foi efectuada tendo em conta valores tabelados, que dependem de uma estimativa prévia do valor de viscosidade intrínseca esperado [32].

Pasta	Ensaio	m (±0.0001g)	V (±0.04ml)	c (g/ml)
Nunca seca (hidrolisada durante 3h)	1	0,2518	58,60	0,004297
	2	0,2516	60,10	0,004186
Seca ao ar (hidrolisada durante 3h)	1	0,2528	57,65	0,004385
	2	0,2505	58,35	0,004293
Seca a 140°C (hidrolisada durante 3h)	1	0,2501	57,60	0,004342
	2	0,2509	57,90	0,004333

Tabela A7: Tempo de escoamento observado para cada solução e respectiva determinação da viscosidade intrínseca, $[\eta]$.

Pasta	Ensaio	t _n (±0.01s)	t _{n,m} (±0.01s)	η_{rel}	$[\eta]c$	$[\eta]$ (ml/g)	$[\eta]_m$ (ml/g)
Nunca seca (hidrolisada 3h)	1	18,02	18,01	1,672	0,566	132	133
		17,93					
		18,09					
	2	18,06	18,00	1,670	0,566	135	
		18,01					
		17,93					
Seca ao ar (hidrolisada 3h)	1	18,60	18,69	1,734	0,608	139	138
		18,62					
		18,84					
	2	18,34	18,35	1,703	0,587	137	
		18,50					
		18,22					
Seca a 140°C (hidrolisada 3h)	1	18,25	18,27	1,695	0,587	135	132
		18,30					
		18,25					
	2	17,94	17,84	1,656	0,558	129	
		17,70					
		17,88					

Tabela A8: Concentração de pasta correspondente a cada amostra.

Pasta seca a 140°C	Ensaio	m ($\pm 0.0001\text{g}$)	V ($\pm 0.04\text{ml}$)	c (g/ml)
Hidrolisada durante 1h	1	0.2538	57.40	0.004422
	2	0.2540	57.90	0.004387
Hidrolisada durante 2h	1	0.2578	57.65	0.004472
	2	0.2510	57.80	0.004343
Hidrolisada durante 3h	1	0.2501	57.60	0.004342
	2	0.2509	57.90	0.004333
Hidrolisada durante 4h	1	0.2527	57.10	0.004426
	2	0.2549	58.60	0.004350
Tratada a alta pressão e hidrolisada durante 3h	1	0.2534	58.75	0.004313
	2	0.2503	57.65	0.004342
Não hidrolisada	1	0.1517	58.05	0.002613
	2	0.1562	57.85	0.002700

Tabela A9: Tempo de escoamento observado para cada solução de pasta seca a 140°C e respectiva determinação da viscosidade intrínseca, $[\eta]$.

Pasta seca a 140°C	Ensaio	t_n (s)	$t_{n,m}$ (s)	η_{rel}	$[\eta]c$	$[\eta]$ (ml/g)	$[\eta]_m$ (ml/g)
Hidrolisada durante 1h	1	19.90	20.03	1.86	0.698	158	158
		20.20					
		20.00					
	2	19.90	19.90	1.85	0.691	158	
		19.80					
		20.00					
Hidrolisada durante 2h	1	19.50	19.53	1.81	0.664	148	152
		19.60					
		19.50					
	2	19.70	19.67	1.83	0.678	156	
		19.70					
		19.60					
Hidrolisada durante 3h	1	18.25	18.27	1.70	0.587	135	132
		18.30					
		18.25					
	2	17.94	17.84	1.66	0.558	129	
		17.70					
		17.88					
Hidrolisada durante 4h	1	17.40	17.63	1.64	0.544	123	127
		17.70					
		17.80					
	2	18.10	18.10	1.68	0.573	132	
		18.10					
		18.10					

		18.10					
Tratada a alta pressão e hidrolisada durante 3h		17,50					
	1	17,60	17,60	1,63	0,537	125	
		17,70					126
	2	17,80	17,77	1,65	0,551	127	
		17,70					
Não hidrolisada		64.69					
	1	64.06	64.13	5.95	2.408	921	
		63.65					933
	2	69.53	69.69	6.47	2.550	944	
		69.87					

Anexo B – Dados da Difracção de Raios-X

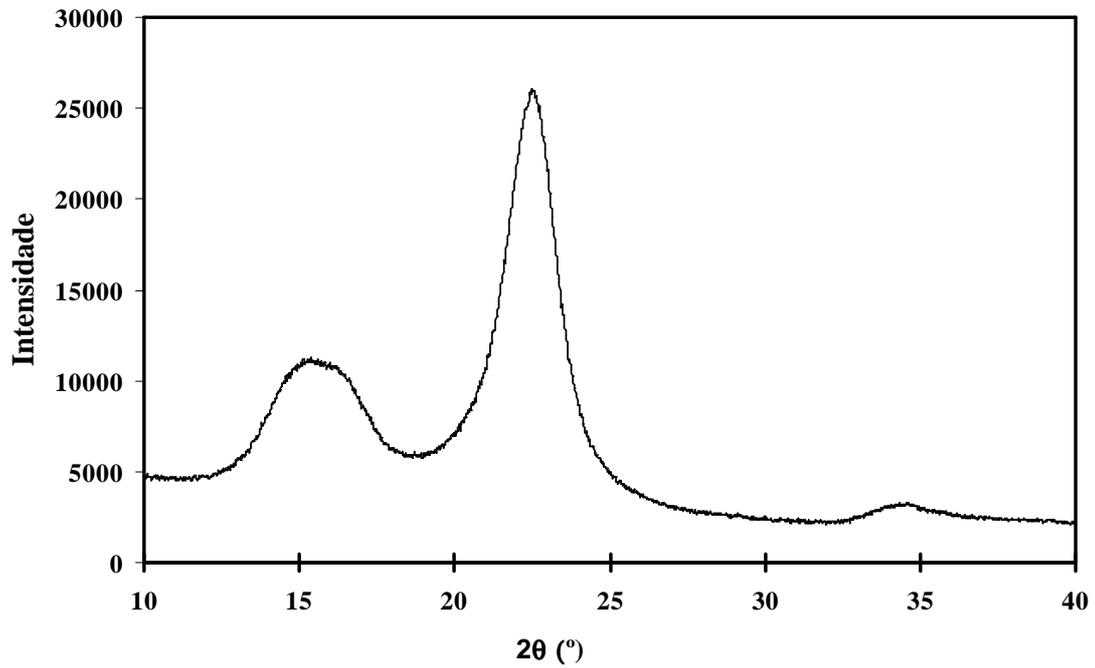


Figura B1: Espectro de difracção obtido para a amostra de pasta seca a 140°C hidrolisada durante 3h.

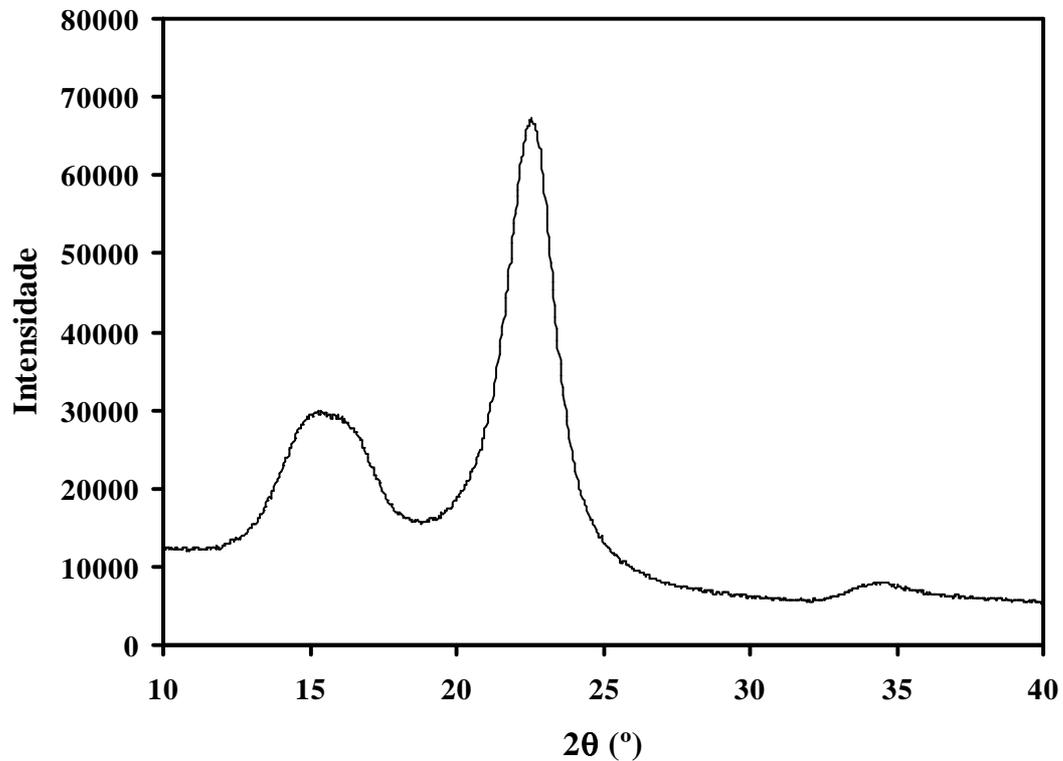


Figura B2: Espectro de difracção obtido para a amostra de pasta seca a 140°C tratada a alta pressão e hidrolisada durante 3h.

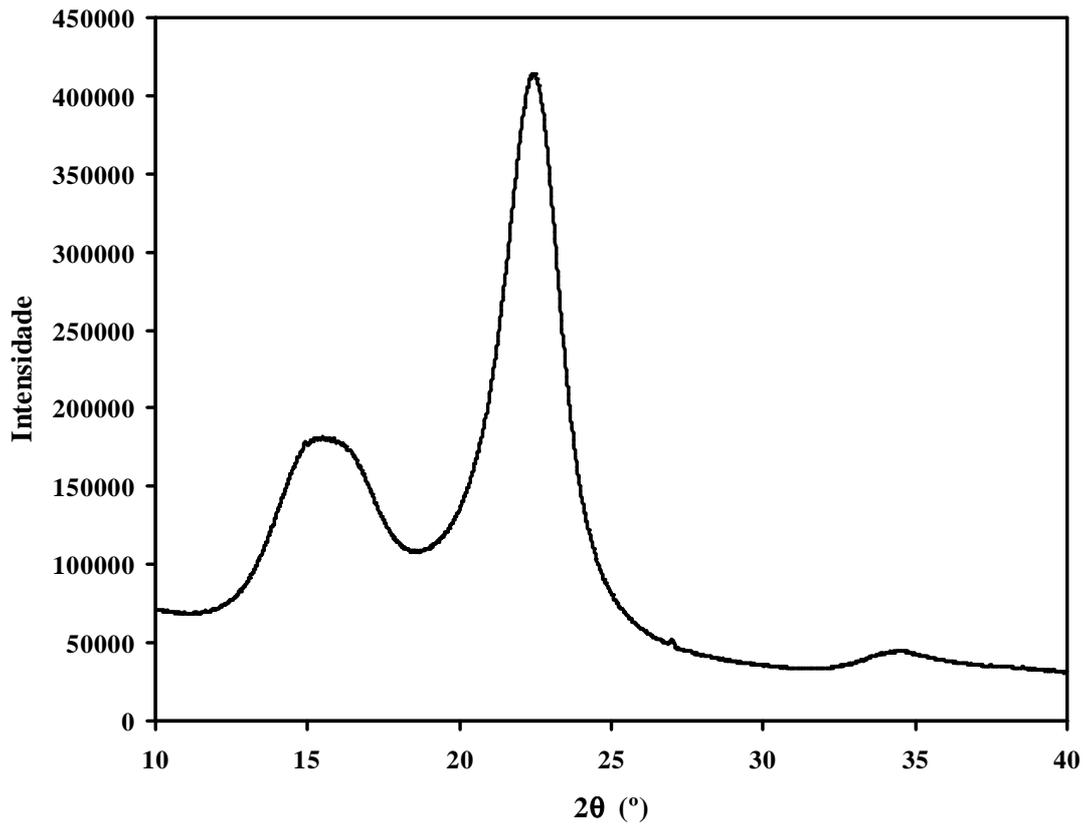


Figura B3: Espectro de difracção obtido para a amostra de pasta seca a 140°C intumescida e seca na estufa a 105°C.

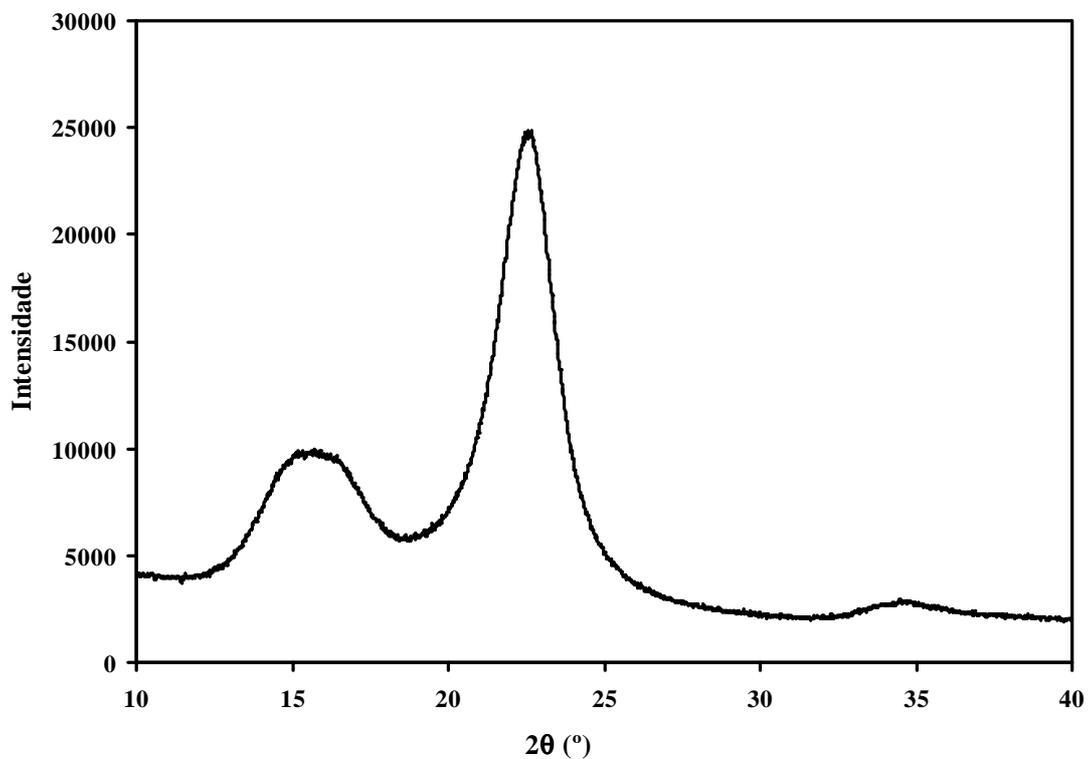


Figura B4: Espectro de difracção obtido para a amostra de pasta seca intumescida, tratada com alta pressão e seca na estufa a 105°C.

Tabela B1: Parâmetros necessários à determinação da largura média de cristalito no plano de rede 002, l_{002} .

Amostra	$2\theta_{\text{máximo}} (^{\circ})$	Largura de pico a meia altura (mm)	$\beta_{002} (^{\circ})$	$\beta_{002} (\text{rad})$	$\delta_L (\text{nm})$	$d_L (\text{nm})$	$\lambda (\text{nm})$
MC1	22.49	11.25	2.0089	0.03506			
MC2	22.48	11.00	2.0370	0.03555			
MC3	22.57	11.00	1.9643	0.03428	0.05	0.395	0.154
MC4	22.56	14.75	2.1691	0.03786			
MC5	22.62	13.75	2.0522	0.03582			

Tabela B2: Parâmetros necessários à determinação do grau de cristalinidade, GC.

Amostra	$I_T (\pm 0,0001 \text{ g})$	$I_{cr} (\pm 0,0001 \text{ g})$	GC ₀ (%)	w	GC (%)
MC1	0.2073	0.1574	75.9		76.6
MC2	0.1850	0.1410	76.2	0,97	76.9
MC3	0.1983	0.1546	78.0		78.7
MC4	0.2740	0.1950	71.2		72.8
MC5	0.2317	0.1700	73.4	0,93	75.0