

Influência do estágio CCE na estrutura cristalina de celulose

Ludmila de Araújo Ramos, Eduardo César Tonelli, Alberto Lima
Bahia Pulp, Camaçari, Brasil

Resumo

O estágio CCE (cold caustic extraction) é utilizado no processo de produção de celulose solúvel de alto grau de pureza, uma vez que diminui a porcentagem de hemiceluloses e frações de celulose degradada presentes na polpa. Entretanto, este estágio pode levar à mercerização da celulose, ou seja, a transformação da estrutura cristalina da celulose I para celulose II. A celulose II é indesejável no processo de obtenção de alguns derivados de celulose (como na acetilação da celulose), pois é menos reativa que a celulose I. Neste trabalho foram realizadas, em escala de laboratório e em planta piloto, estágios CCE variando-se a concentração e a fonte alcalina (NaOH ou licor branco purificado). As temperaturas utilizadas foram bem inferiores às empregadas nas extrações alcalinas em sequências convencionais de branqueamento, ou seja, na faixa de 10 a 50 °C. A mercerização na polpa de celulose foi analisada por difração de raios-X. Os resultados indicaram que quando foi utilizado licor branco a mercerização começou a ocorrer a partir da utilização de concentração média de álcali efetivo (maior que 85 g/L). Embora não tenha havido transformação cristalina utilizando-se concentração baixa de álcali, a depender da temperatura, foi observado um aumento no índice de cristalinidade. Quando hidróxido de sódio foi utilizado como fonte alcalina a mercerização ocorreu a partir de concentração baixa de álcali, ou seja, a partir de 75 g/L.

Abstract

CCE (cold caustic extraction) is a stage used on dissolving pulp process production to achieve high alpha-cellulose degree, once it decreases the hemicelulose percentage and degraded cellulose fractions present in the pulp. However, the CCE can lead to cellulose mercerization, i.e., the crystalline structure transformation from cellulose I to cellulose II. Cellulose II is undesirable in the cellulose reactions (such as cellulose acetylation) because it is less reactive than cellulose I. In this work were carried out, in laboratory scale and pilot plant, CCE stage simulations, varying the alkaline source (NaOH or white licor) and concentration. The CCE temperatures were quite inferior to those of bleaching conventional alkaline sequences, i.e., in the range of 10-50 °C. Mercerization in the cellulose pulp was analyzed by X-ray diffraction. The results indicated that using white licor the mercerization starts from intermediary concentration of alkali (higher than 85 g/L). Although there was not a crystal transformation when a low concentration was used, depending on the temperature, it was observed an increase of the crystallinity index. When NaOH was used as alkaline source the mercerization started from low concentration, i.e., starting from 75 g/L.

Palavras-chave: mercerização, celulose I, celulose II, CCE, concentração alcalina, polpa de alto grau de pureza, polpa acetato

Keywords: mercerization, cellulose I, cellulose II, CCE, alkaline concentration, high alpha grade pulp, acetate pulp

Introdução

A polpa de celulose de alta pureza encontra inúmeras aplicações como, por exemplo, na obtenção de derivados celulósicos (acetato de celulose, filamentos técnicos e nitrocelulose) utilizados em filtros de cigarros, filamentos para pneus e explosivos. Ainda, a partir da hidrólise da polpa é obtida a celulose microcristalina (MCC), amplamente utilizada na indústria alimentícia, cosmética e farmacêutica.

O estágio CCE (cold caustic extraction – extração alcalina a frio) é utilizado no preparo de polpa de celulose de alto grau de pureza com o objetivo de remover hemiceluloses residuais e frações de celulose degradada. As pentosanas têm influência, por exemplo, em parâmetros como viscosidade, filtrabilidade, instabilidade térmica, cor e turbidez, que prejudicam o desempenho da acetilação e a qualidade dos acetatos de celulose (Wilson, 1974).

Os grupos hidroxilas das cadeias de celulose interagem através de ligações hidrogênio intermoleculares, formando uma estrutura supramolecular (agregados de microfibrilas, fibrilas e fibras) que em determinadas regiões, chamadas regiões cristalinas, é altamente organizada (Krassig, 1992). O contato da polpa com solução alcalina durante o estágio CCE pode levar a mercerização da celulose, ou seja, a estrutura cristalina da celulose nativa conhecida como celulose I é modificada, passando a ser chamada celulose II. A condição para que esta transformação cristalina ocorra depende de fatores como concentração alcalina, temperatura e tempo de tratamento.

A celulose II é indesejável nos processos de modificação química, uma vez que é menos reativa que a celulose I. Isso porque na celulose II a interação entre as cadeias adjacentes é facilitada, havendo um número maior de ligações hidrogênio, resultando numa estrutura mais estável e de menor energia (Kroon-Batenburg, 1997). No posterior processo de acetilação estas regiões serão menos acessíveis à ativação (entumescimento), aos catalisadores e aos reagentes. As fibras de celulose II que não reagem terão impacto na eficiência da acetilação da celulose, assim como no caso das pentosanas, causando a diminuição da qualidade das soluções de acetato, uma vez que influenciam em parâmetros como turbidez, cor, filtrabilidade e viscosidade destas soluções (Richter, 1957).

Além de transformar a celulose I em celulose II o tratamento alcalino também pode modificar o índice de cristalinidade, que é a razão entre regiões cristalinas (ordenadas) e não cristalinas (desordenadas ou amorfas) presentes na fibra. Quanto maior o índice de cristalinidade mais rígidas, menos flexíveis e acessíveis se tornam as fibras de celulose (Gümüşkaya, 2003)

Neste trabalho, o estágio CCE foi realizado em escala de laboratório e em planta piloto, variando-se parâmetros como temperatura, concentração e fonte alcalina (NaOH ou licor branco). Alterações na estrutura cristalina da celulose (mercerização e índice de cristalinidade) devido ao contato com o álcali foram monitoradas através da análise por difração de raios-X. A partir deste estudo obteve-se indicação das melhores condições nas quais pode-se preparar polpas de alto grau de pureza sem alteração da estrutura cristalina da celulose através do estágio CCE.

Parte Experimental

Preparo das amostras

Como fonte de celulose foi utilizada polpa kraft com pré-hidrólise de *Eucalyptus* spp.

Os testes do estágio CCE em planta piloto foram realizados utilizando-se como fonte alcalina solução de NaOH ou licor branco (solução de NaOH e Na₂S) em concentrações de 75-105 g/L e na faixa de temperatura indicada para a reação. Amostras de polpa de celulose foram retiradas antes e após o estágio CCE para serem avaliadas por difração de raios-X.

Em laboratório o estágio CCE foi realizado utilizando-se licor branco em concentrações de 60-250 g/L.

As faixas de concentração alcalina utilizadas foram classificadas da seguinte forma:

- Concentração baixa: 60-84 g/L
- Concentração média: 85-100 g/L
- Concentração alta: 101-250g/L

Avaliação da estrutura cristalina

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em Difratorômetro Universal de Raios-X URD-6, Carl Zeiss Jena, à 40kV, 20 mA e $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,540 \text{ \AA}$. Os índices de cristalinidade (I_c) foram calculados utilizando-se o método descrito por Segal *et. al.* (Segal, 1959):

$$I_c = 1 - \frac{I_{002}}{I_{nc}}$$

Sendo:

- I_{002} = intensidade da difração no plano 002, atribuída às regiões cristalinas da amostra (localizado em $2\theta = 22,7^\circ$ para celulose I e $22,3^\circ$ para celulose II);
- I_{nc} = intensidade no mínimo entre $2\theta \approx 18-19^\circ$ para celulose I e $2\theta \approx 15-16^\circ$ para celulose II, atribuído ao halo de difração das regiões não cristalinas.

A estrutura polimórfica foi avaliada considerando-se o padrão de difração típico da celulose I e da celulose II. A celulose I apresenta difrações próximas aos seguintes ângulos $2\theta = 23^\circ$ (plano 002), 17° (plano $10\bar{1}$) e 15° (plano 101). A celulose II (celulose regenerada ou mercerizada) apresenta difração próxima a $2\theta = 12^\circ$ (plano 101) e as difrações em 22° (plano 002) e 20° (plano $10\bar{1}$) têm intensidades semelhantes (Buschle-Diller, 1992; Krassig, 1992; Nelson, 1964; Revol, 1987).

Resultados e Discussões

Teste na Planta Piloto

A Figura 1 apresenta, como exemplo, os difratogramas de amostras de polpa de celulose retiradas antes e após o estágio CCE realizado na planta piloto, utilizando-se como fonte alcalina solução de NaOH e licor branco. A tabela 1 sumariza as condições do CCE e apresenta os resultados das análises da estrutura cristalina da celulose.

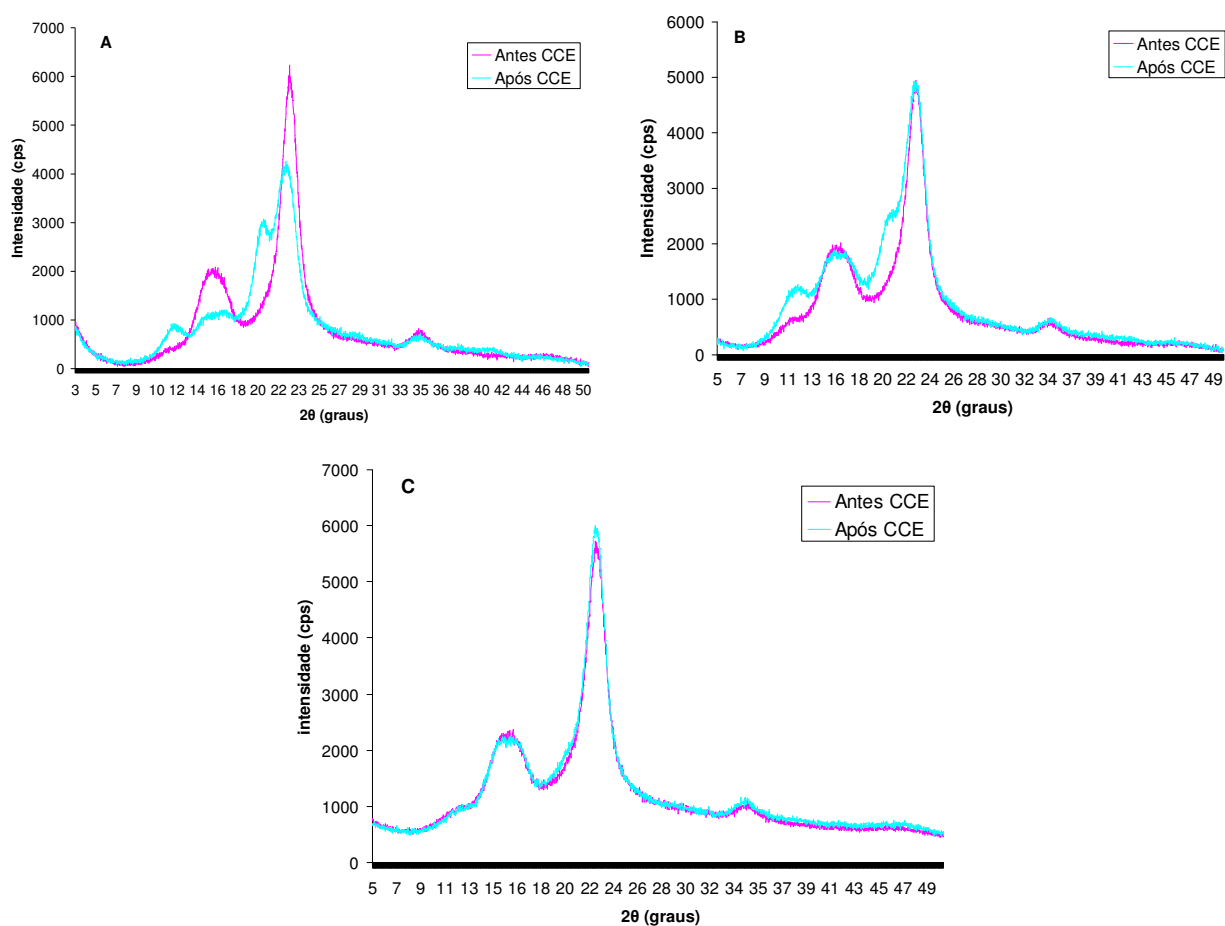


Figura 1. Difratogramas de raios-X antes e após estágio CCE: A) Amostra 1; B) Amostra 3; C) Amostra 13

Tabela 1. Análise da estrutura cristalina de polpa de celulose antes e após o estágio CCE

Amostra	Condições do estágio CCE		Índice de cristalinidade		Polimorfo	
	Fonte Alcalina	Concentração alcalina*	Antes CCE	Após CCE	Antes CCE	Após CCE
1	NaOH	alta	84	75	Cel. I	Cel. I e II
2	NaOH	média	78	69	Cel. I	Cel. I e II
3	NaOH	média	79	73	Cel. I	Cel. I e II
4	NaOH	média	83	77	Cel. I	Cel. I e II
5	NaOH	baixa	81	70	Cel. I	Cel. I e II
6	NaOH	baixa	78	74	Cel. I	Cel. I e II
7	Licor branco	média	81	72	Cel. I	Cel. I e II
8	Licor branco	média	79	75	Cel. I	Cel. I e II
9	Licor branco	média	76	74	Cel. I	Cel. I e II
10	Licor branco	média	78	76	Cel. I	Cel. I e II
11	Licor branco	baixa	75	76	Cel. I	Cel. I
12	Licor branco	baixa	78	79	Cel. I	Cel. I
13	Licor branco	baixa	76	76	Cel. I	Cel. I
14	Licor branco	baixa	78	78	Cel. I	Cel. I
15	Licor branco	baixa	77	77	Cel. I	Cel. I
16	Licor branco	baixa	79	78	Cel. I	Cel. I

*Para licor branco concentração alcalina é expressa como álcali efetivo (g/L como NaOH)

As polpas de celulose antes do estágio CCE apresentam difratogramas típicos de celulose I (Figura 1A-C, curvas antes CCE).

Após o tratamento alcalino com NaOH observou-se que a celulose sofreu transformação quase completa de celulose I para II em concentração alta de alcali (Tabela 1, Figura 1A). Em concentrações médias e baixas a polpa também apresenta frações de celulose II, embora em menor quantidade, indicado pela menor intensidade do pico em $2\theta = 20^\circ$, típico de celulose II, e pela presença de picos ainda acentuados em $2\theta = 15^\circ$ e 17° , típicos de celulose I (Tabela 1, Figura 1B).

Quando foi utilizado licor branco como fonte alcalina observou-se que em concentração baixa a solução alcalina não modifica a estrutura cristalina da polpa, como observado, por exemplo, no difratograma da amostra 13 após o CCE, que não apresenta modificações em relação ao difratograma da mesma amostra antes do CCE (Tabela 1, Figura 1C).

Nos casos em que houve transformação cristalina de celulose I para II observou-se também uma diminuição no índice de cristalinidade (amostras de 1 à 10) enquanto que nos casos em que a concentração alcalina não foi suficiente para alterar a forma cristalina (amostras de 11 a 16) não houve modificação no índice de cristalinidade.

A diminuição no índice de cristalinidade poderia levar a crer que estas amostras seriam mais reativas e mais adequadas para as posteriores aplicações, uma vez que nas regiões não cristalinas as hidroxilas reativas da celulose são mais acessíveis às moléculas de reagentes (nestas regiões as ligações hidrogênio entre as hidroxilas de cadeias de celulose adjacentes são menos ordenadas e menos numerosas do que nas regiões cristalinas). Entretanto, os cristalitos da celulose II são organizados de tal forma que a quantidade de ligações hidrogênio é superior em relação à celulose I, fazendo com que sua estrutura seja mais estável e inacessível aos reagentes. São estas regiões que permanecem insolúveis nos meios de reação comportando-se como impurezas e impactando na qualidade do produto.

Destaca-se que os testes foram realizados em concentrações na faixa de 75-105 g/L de álcali na busca das condições ideais para o preparo da polpa de alto grau de pureza considerando-se, além da mercerização, a eficiência do estágio CCE em relação a outros parâmetros do produto final como viscosidade e remoção de hemiceluloses (pentosanas). Abaixo de 75 g/L a remoção de pentosanas é ineficiente e acima de 105 g/L há queda na viscosidade e ocorrência de mercerização. Assim, foi possível concluir que o licor branco, com concentração baixa de álcali efetivo, é mais apropriado do que NaOH para ser utilizado no CCE.

Teste em escala de laboratório

Dando sequência aos estudos realizados na planta piloto, foram realizados testes em escala de laboratório utilizando-se licor branco como fonte alcalina, com o objetivo de monitorar de forma mais controlada a influência da concentração alcalina e da temperatura no processo de mercerização da celulose. Para os testes foi utilizada polpa kraft com pré-hidrólise de *Eucalyptus* spp (estrutura polimórfica de celulose I e índice de cristalinidade de $73 \pm 2\%$).

Os difratogramas de raios-X das amostras de polpa de celulose obtidas após o processo CCE estão apresentados na figura 2. As amostras 17-24 foram tratadas com aumento gradual de álcali efetivo de baixa a alta concentração (faixa de 60 g/L até 250 g/L), num nível de temperatura baixo. As amostras 25-32 também foram tratadas com aumento gradual da concentração de álcali, porém a temperatura numa faixa mais elevada.

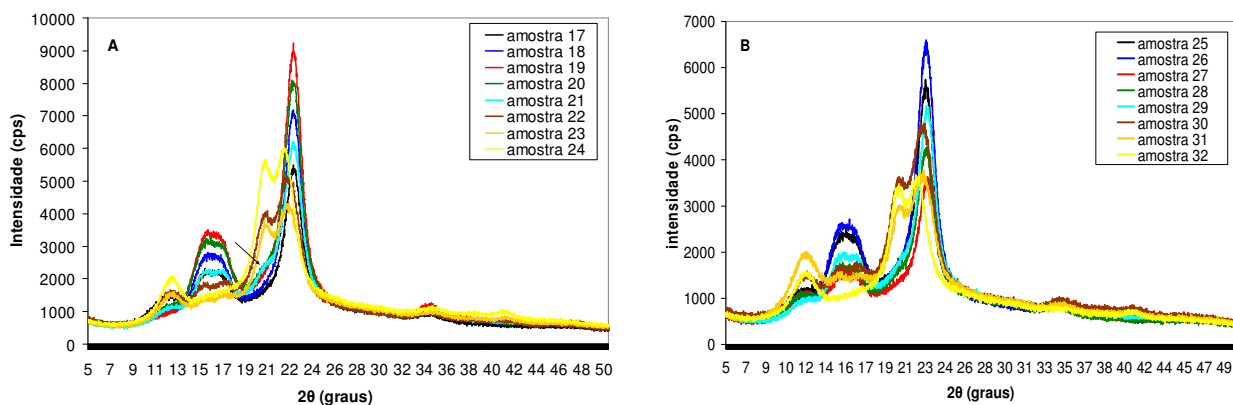


Figura 2. Difratomogramas de raios-X após CCE realizado com concentrações de álcali no licor branco de 60-250 g/L à: A) temperatura baixa e B) temperatura alta

A figura 3 apresenta a influência da concentração alcalina na estrutura cristalina da celulose.

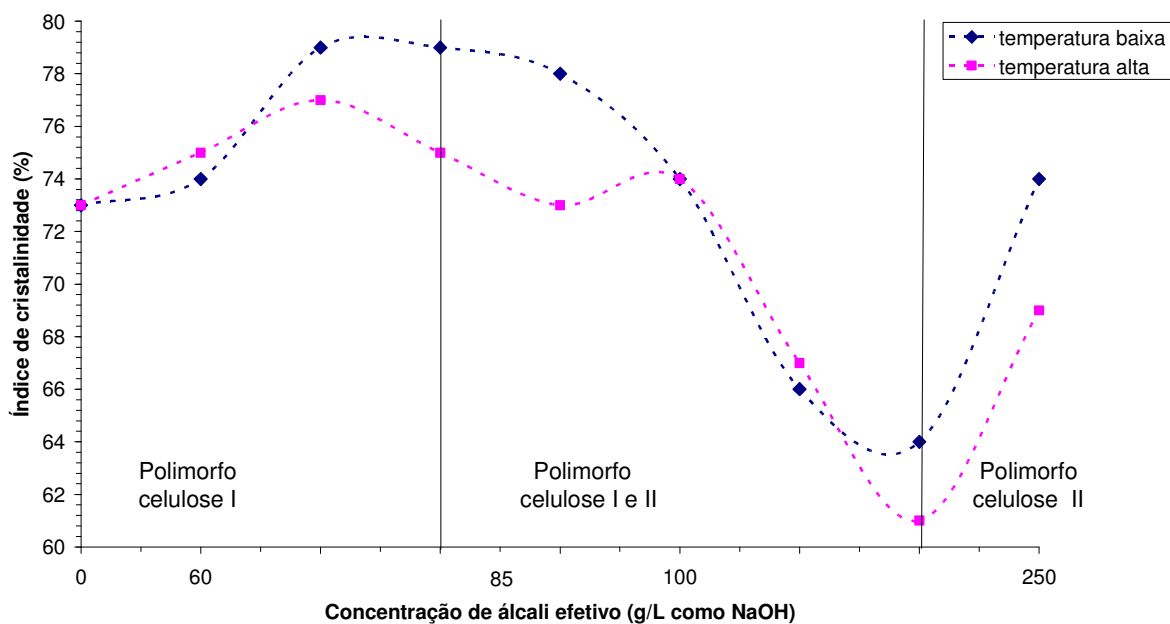


Figura 3. Influência da concentração alcalina do licor branco na estrutura cristalina da celulose (estágio CCE realizado à temperatura alta e baixa).

A partir da análise dos difratogramas (Figura 2A) observou-se que à baixa temperatura o tratamento da polpa com solução alcalina de concentração baixa não altera a forma polimórfica da celulose, mas leva ao aumento no I_c (Figura 3). Este resultado indica a provável reorganização das cadeias de celulose nas regiões não cristalinas (devido à eliminação de hemiceluloses e lignina) e/ou ocorrência de despolimerização terminal ('peeling') e hidrólise alcalina de ligações β -glucosídicas nas

moléculas que faziam parte das regiões menos ordenadas, aumentando a razão de regiões cristalinas em relação às não cristalinas (Knill, 2003).

A partir da utilização de concentração média de álcali as regiões cristalinas começam a ser atingidas, o que é evidenciado pela destruição de parte destas regiões (já que o I_c diminui) e formação de uma pequena fração de celulose II (é observado um ombro a $2\theta = 20^\circ$, como destacado na Figura 2A, amostra 21). A fração de celulose II e a queda no I_c aumentam gradativamente nas amostras 22 e 23, com o aumento da concentração alcalina.

Na concentração de aproximadamente 250 g/L de álcali efetivo ocorre a transformação praticamente completa de celulose I para II. Observou-se aumento no I_c em relação aos dois tratamentos anteriores, para os quais houve transformação polimórfica parcial. Na concentração mais alta praticamente toda a estrutura cristalina da celulose I é incorporada por íons sódio e pares iônicos hidratados (Krassig, 1992; Klemm, 1998), que interagem com as hidroxilas da celulose, destruindo as interações hidrogênio entre moléculas de celulose adjacentes e gerando uma maior mobilidade das cadeias. Após a lavagem e eliminação do álcali a estrutura da celulose II é formada e uma reorganização em maior extensão é obtida, aumentando o I_c . Destaca-se que o aumento do I_c a valores até superiores ao da celulose de origem, após completa mercerização ou após polpação alcalina já foi reportado na literatura (Gümüşkaya, 2003; Hult, 2000; Revol, 1987; Sidiras, 1990).

À temperatura mais elevada a transformação da estrutura polimórfica da celulose I para II segue a mesma tendência (Figura 2B), porém o I_c é mantido praticamente constante até utilização de solução de concentração de cerca de 100 g/L de álcali efetivo. A dissolução de parte das cadeias de celulose das regiões não cristalinas deve ter ocorrido em menor extensão nessa temperatura, já que este processo é exotérmico e favorecido em temperaturas mais baixas (Klemm, 1998). Acima de 100 g/L de álcali observou-se a queda do I_c e aumento da fração de celulose II com o aumento gradual da concentração (Figuras 2B e 3). Após a completa conversão polimórfica (quando se utilizou 250 g/L de álcali efetivo) o valor do I_c foi maior do que nas amostras que ainda apresentavam frações de celulose I, o que também indica que a completa destruição da ordem a longa distância permitiu a maior reorganização das cadeias após eliminação do álcali.

A influência do índice de cristalinidade nas propriedades da polpa de celulose I de alto grau de pureza está sob investigação.

Conclusões

O licor branco purificado no estágio CCE se mostrou mais apropriado do que hidróxido de sódio, uma vez que nas condições adequadas para remoção de pentosanas o hidróxido de sódio foi agressivo para as regiões cristalinas da celulose levando a transformação de celulose I em II.

À baixas temperaturas o licor branco pode ser utilizado sem acarretar em transformação da estrutura cristalina em concentração baixa de álcali efetivo, porém foi observado um pequeno aumento no índice de cristalinidade cuja influência nas propriedades da polpa ainda está sob investigação. Em temperaturas elevadas o mesmo comportamento foi observado quanto à transformação da estrutura cristalina com a diferença de não ter ocorrido modificação significativa no índice de cristalinidade.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos colegas da Bahia Pulp que colaboraram na realização dos testes e análises, principalmente à equipe da Qualidade Industrial.

Referências Bibliográficas

- BUSCHLE-DILLER, G.; ZERONIAN, S.H. Enhancing the Reactivity and Strength of Cotton Fibers. **J. Appl. Polym. Sci.**, 45, 967-979, 1992.
- GÜMÜSKAYA, E.; USTA, M.; KIRCI, H. The effects of various pulping conditions on crystalline structure of cellulose in cotton linters. **Polymer Degradation and Stability**, 81, 559-564, 2003.
- HULT, E.-L.; LARSSON, P. T.; IVERSEN, T. A comparative CP/MAS ¹³C-NMR study of cellulose structure in spruce wood and kraft pulp. **Cellulose**, 7, 1, 35-55, 2000.
- KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive Cellulose Chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH, Volume 2, 1998. 389 p.
- KNILL, C. J.; KENNEDY, J. F. Degradation of cellulose under alkaline conditions. **Carbohydr. Polym.**, 51, 281-300, 2003.
- KRASSIG, H. A. **Cellulose - structure, accessibility and reactivity**. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1992. 176p.
- KROON-BATENBRUG, L. M. J.; KROON, J. The crystal and molecular structures of cellulose I and II. **Glycoconjugate J.**, 667-690, 1997.
- NELSON, M. L.; O'CONNOR R. T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice types. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in cellulose I and II. **J. Appl. Polym. Sci.**, 8, 1325-1341, 1964.
- REVOL, J. F.; DIETRICH, A.; GORING, D. A. I.; Effect of mercerization on the crystallite size and crystallinity index in cellulose from different sources. **Can. J. Chem.**, 65, 1724-1725, 1987.
- RITCHER, G. A. Influence of cellulose properties on Acetylation behavior. **Tappi**, 40, 6, 429-441, 1957.
- SEGAL, L.; CREELY, J.; MATRIN, A. E. JR.; CONRAD, C. M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Defractometer, **Textile Res. J.**, 29, 786-794, 1959.
- SIDIRAS, D. K.; KOULLAS, A. G.; VGENOPOULOS, A. G.; KOUKIOS, E. G. Cellulose crystallinity as affected by various technical processes. **Cellulose Chem. Technol.**, 24, 309-317, 1990.
- WILSON, J. D.; TABKE, R. S. Influences of hemicelluloses on acetate processing in high catalyst systems. **Tappi**, 57, 8, 77-80, 1974