

# EFEITO DAS CONDIÇÕES DO ESTÁGIO DE PURIFICAÇÃO CCE SOBRE AS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E SUPRAMOLECULARES DA POLPA SOLÚVEL

Ludmila de Araújo Ramos\*, Alberto Lima  
Bahia Pulp, Camaçari, CEP 42810-290, BA, Brasil  
\*e-mail:ludmila\_ramos@bahiapulp.com

## RESUMO

O estágio de purificação CCE (cold caustic extraction) é utilizado no processo de produção de celulose solúvel de alto grau de pureza, uma vez que leva a extração de hemiceluloses e frações de celulose degradada presentes na polpa. Entretanto, durante este estágio pode ocorrer a mercerização da celulose, ou seja, a transformação da estrutura cristalina da celulose I para celulose II. A celulose II é indesejável nos processos de obtenção de derivados de celulose por ser menos reativa que a celulose I. Neste trabalho o estágio CCE foi realizado em escala de laboratório, variando-se a concentração alcalina do licor branco purificado utilizado. Modificações na estrutura supramolecular da polpa de celulose foram analisadas por difração de raios-X e viscosidade intrínseca após hidrólise ácida. A extração de pentosanas e carboidratos também foi acompanhada. Os resultados indicaram que até utilização de 80 g/L de álcali no CCE não foram detectadas frações de celulose II na polpa, e foram eliminados 54% de carboidratos de cadeias curtas, sendo de 31% a eliminação de pentosanas. Essa diminuição em material amorfo seria responsável pelo aumento relativo no índice de cristalinidade, o que não deve comprometer a acessibilidade da polpa frente a solventes, catalisadores e reagentes. O método de monitoramento da mercerização através da viscosidade intrínseca após hidrólise ácida não se mostrou sensível o suficiente para detecção de pequenas frações de celulose II em material parcialmente mercerizado, devido a dependência com o teor de pentosanas da polpa.

## 1. INTRODUÇÃO

A polpa de celulose de alta pureza, também conhecida como celulose solúvel, encontra inúmeras aplicações. Derivados celulósicos preparados a partir desta matéria prima, como acetato de celulose, carboximetilcelulose e nitrocelulose, são utilizados, por exemplo, na manufatura de filtros de cigarros, explosivos, vernizes, na indústria cosmética, farmacêutica e alimentícia. Pelo processo de regeneração desta polpa são obtidos filamentos de alta tenacidade utilizados como reforço de pneus, cintos de segurança, bem como na manufatura de películas utilizadas como invólucros na indústria alimentícia. 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) consiste em extração alcalina realizada na faixa de temperatura de 10-50°C. Este estágio 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.<sup>1</sup> No caso da polpa de eucalipto as hemiceluloses são constituídas principalmente por cadeias da pentosana O-acetil-4-O-metilglucuranoxilana, que assim como as cadeias de celulose degradada, têm influência na processabilidade e na qualidade do produto final. Desta forma, durante o processamento, devido à

presença de derivados insolúveis de pentosanas, podem ocorrer dificuldades de filtração, turvação e formação de gel, enquanto no produto final os problemas estão relacionados à cor, opacidade e instabilidade térmica. Cadeias de celulose degradada influenciam principalmente o rendimento dos processos e propriedades relacionadas à força das fibras obtidas.<sup>2</sup>

As moléculas de celulose interagem lateralmente umas com as outras através de ligações hidrogênio. Devido sua estrutura linear das cadeias, as interações intermoleculares podem dar origem a regiões cristalinas, ordenadas tridimensionalmente. 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, pode ser modificada, passando a ser chamada celulose II. A condição para que esta transformação cristalina ocorra depende de fatores como concentração alcalina e temperatura.<sup>1,3</sup>

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.<sup>4</sup> No posterior processamento da celulose, estas regiões serão menos acessíveis à ativação (intumescimento), aos catalisadores e aos reagentes. Assim como

as pentosanas, as fibras de celulose II que não reagem também terão impacto na eficiência da derivatização da celulose, causando a diminuição da qualidade das soluções, uma vez que influenciam em parâmetros como turbidez, cor, filtrabilidade e viscosidade destas soluções.<sup>5</sup>

Além de transformar a celulose I em II, o tratamento alcalino também pode modificar a extensão lateral e longitudinal das regiões cristalinas e o índice de cristalinidade, que é a razão entre regiões cristalinas e não cristalinas presentes na fibra. Quanto maior o índice de cristalinidade maior a rigidez das fibras, e menores a flexibilidade e acessibilidade da celulose.<sup>6</sup>

Em estudo anterior<sup>7</sup>, observou-se que em determinadas condições (temperatura baixa - abaixo de 30 °C - e concentração alcalina abaixo de 80 g/L) o CCE levou ao aumento no índice de cristalinidade da polpa kraft pré-hidrolisada de eucalipto, mesmo sem ter sido observada transformação cristalina da celulose I em II. Isso poderia indicar uma diminuição na acessibilidade devido à ordenação de regiões amorfas, ainda que o material fosse constituído apenas de celulose I. No presente trabalho, a hipótese acima foi avaliada através do monitoramento de alterações na estrutura cristalina e amorfa da celulose (mercerização, índice de cristalinidade, espessura dos cristalitos e comprimento das regiões cristalinas) aliado às modificações nas características químicas da polpa, devido a extração de pentosanas e cadeias de celulose degradada.

O comprimento das regiões cristalinas foi avaliado indiretamente através da medida da viscosidade intrínseca da polpa após hidrólise ácida. Isso porque, quando a celulose é tratada com um ácido forte em temperatura elevada, ocorre inicialmente uma rápida diminuição no grau de polimerização e, conseqüentemente na viscosidade intrínseca, devido à hidrólise das regiões amorfas da celulose pelo ácido. Quando a velocidade de degradação diminui e a queda no grau de polimerização alcança o limite, permanecendo praticamente constante e estabilizado, obtém-se um material cuja viscosidade intrínseca é normalmente correlacionada ao tamanho (comprimento) das regiões cristalinas.<sup>8, 9</sup> Uma vez que a mercerização total ou parcial da celulose leva a modificações no comprimento dos cristalitos, a possibilidade de utilização do método de determinação de viscosidade intrínseca após hidrólise ácida como forma alternativa de monitoramento da mercerização também será discutida.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Extração alcalina à frio (CCE)

Como fonte de celulose foi utilizada polpa kraft pré-hidrolisada de *Eucalyptus* spp com as seguintes características:

- Teor de pentosanas:  $2,6 \pm 0,2$  %
- Teor de carboidratos de cadeia curta solúveis em NaOH 10% (S10):  $4,6 \pm 0,2$  %
- Índice de cristalinidade:  $73 \pm 2$  %
- Espessura dos cristalitos: 4,6 nm
- Viscosidade intrínseca após hidrólise ácida (a partir daqui denominada apenas viscosidade intrínseca): 104 mL/g

Os testes do estágio CCE foram realizados com esta polpa utilizando-se licor branco (solução de NaOH e Na<sub>2</sub>S) como fonte alcalina em concentrações de álcali efetivo de 60-250 g/L (como NaOH) e em temperatura baixa (abaixo de 30 °C). As amostras de polpa de celulose foram caracterizadas após o estágio CCE conforme descrito a seguir.

### 2.2. Teor de pentosanas e carboidratos de cadeia curta

O teor de pentosanas na polpa foi avaliado segundo norma TAPPI 223 cm-01.<sup>10</sup> A porcentagem de extração de pentosanas foi estimada pela diferença entre os valores encontrados na polpa antes e após o CCE

O teor de carboidratos de cadeia curta na polpa (pentosanas + cadeias de celulose degradada) foi obtido pela medida de S10 (solubilidade da polpa em solução hidróxido de sódio 10%), segundo norma TAPPI 235 cm - 00.<sup>11</sup> A porcentagem de extração de carboidratos de cadeia curta após o CCE foi estimada pela diferença entre os valores de S10 antes e após o CCE.

### 2.3. Avaliação da estrutura cristalina

#### 2.3.1. Índice de cristalinidade

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  $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,540 \text{ \AA}$ . O índice de cristalinidade (Ic) foi calculado utilizando-se o método descrito por Segal *et. al.*<sup>12</sup>:

$$Ic = 1 - \frac{I_{002}}{I_{nc}} \quad (1)$$

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.

### 2.3.2. Espessura dos cristalitos

Para o cálculo da espessura dos cristalitos os picos dos difratogramas foram deconvoluídos como curvas Lorentzianas e a espessura dos cristalitos foi calculada pela equação de Scherrer<sup>13, 14</sup>:

$$L_{(002)} = 0,9\lambda / \Delta(2\theta)\cos\theta \quad (2)$$

sendo:  $2\theta$  = ângulo de difração, em radianos;  $L$  = espessura dos cristalitos, em ângstroms (referente a difração no plano 002);  $\lambda$  = comprimento de onda da fonte de raios-X utilizada ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ );  $\Delta(2\theta)$  = largura a meia altura do pico de difração do plano 002, em radianos;  $k$  = constante de Scherrer ( $k = 0,9$ )

### 2.3.3. Porcentagem de celulose II

A porcentagem de celulose II foi determinada através da relação entre as áreas dos picos de difração típicos da celulose I e da celulose II. A celulose I apresenta difrações próximas aos seguintes ângulos  $2\theta = 23^\circ$  (plano 002),  $17^\circ$  (plano  $10\bar{1}$ ) e  $15^\circ$  (plano 101). A celulose II (celulose regenerada ou mercerizada) apresenta difração próxima a  $2\theta = 12^\circ$  (plano 101) e as difrações em  $22^\circ$  (plano 002) e  $20^\circ$  (plano 10) têm intensidades semelhantes.<sup>3, 15-17</sup>

Quando a celulose apresentava tanto frações de celulose I quanto II, a deconvolução dos difratogramas permitiu separar os picos sobrepostos.

### 2.4. Viscosidade intrínseca

5 g de polpa foram hidrolisadas por 30 min à  $100^\circ\text{C}$ , utilizando-se 200 mL de HCl 2,5 N. Após este período a solução foi transferida para um béquer contendo 600 mL de água, sendo em seguida, filtrada sob vácuo e lavada com água desmineralizada até neutralização da água de lavagem.

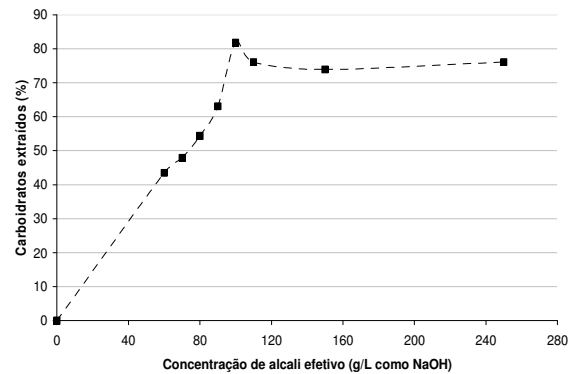
Após a hidrólise ácida, a viscosidade intrínseca da celulose foi determinada de acordo com a norma SCAN CM-15:99.<sup>18</sup>

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 Purificação da celulose

A porcentagem de carboidratos de cadeia curta extraídos durante o CCE realizado em

diferentes concentrações de álcali efetivo está apresentada na Figura 1.



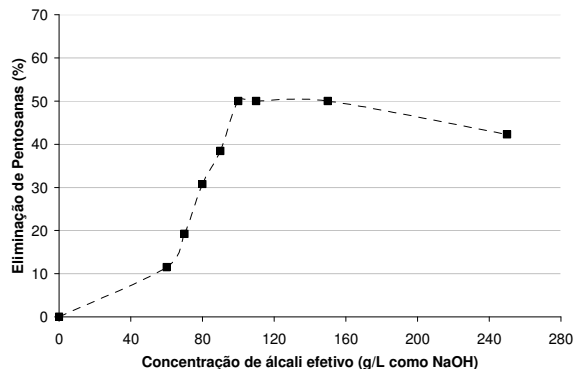
**Figura 1.** Extração de carboidratos de cadeias curtas da polpa em função da concentração de álcali efetivo no CCE (g/L como NaOH)

Observa-se que a porcentagem de material extraído passa por um ponto máximo, que corresponde ao CCE no qual foi utilizado cerca de 100 g/L de álcali. Neste ponto houve uma redução de 83 % na quantidade de carboidratos de cadeias curtas presentes na polpa original. Esse perfil de extração de carboidratos é similar ao conhecido padrão de intumescimento (inchamento) da celulose por solução alcalina.<sup>1,3</sup>

A dissolução de carboidratos de cadeia curta por solução alcalina pode ocorrer devido à degradação química, favorecido em temperatura alta, ou por solvatação, a qual é facilitada pelo processo físico de intumescimento que ocorre em temperatura baixa, como a aplicada no CCE ( $10-50^\circ\text{C}$ ).<sup>1,3</sup> Quando a concentração de NaOH na solução é baixa, moléculas livres de água penetram na estrutura da celulose, nas regiões intercristalinas ou amorfas, destruindo as interações hidrogênio intra e intermoleculares. O intumescimento facilita também a penetração de pares iônicos hidratados na estrutura cristalina da celulose. O grau de intumescimento é governado por dois fatores: i) número de moléculas de água presentes como pares iônicos hidratados, que diminui com o aumento da concentração alcalina, e ii) profundidade da penetração destes íons até que a estrutura intracristalina da celulose seja destruída, o que aumenta com a concentração alcalina. Portanto, o intumescimento passa por um máximo que, para cadeias curtas, corresponde à concentração alcalina capaz de intumescer completamente a estrutura da celulose, separando as cadeias e dissolvendo-as. A queda do intumescimento acima desta concentração corresponde a redução do número de hidratação com o aumento da concentração alcalina.

Conforme ilustrado na Figura 2, a maior porcentagem de extração de pentosanas da

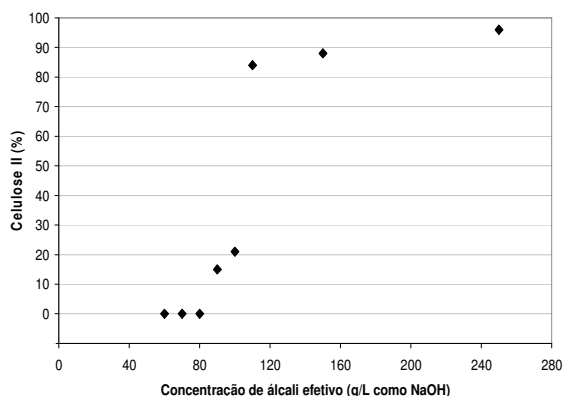
polpa também coincide com o ponto de maior intumescimento, ou seja, quando foram utilizados entre 100-150 g/L de álcali. Isso porque a difusão das pentosanas dissolvidas do interior das microfibrilas é favorecida quanto mais inchadas estas se encontrarem.<sup>19</sup>



**Figura 2.** Extração de pentosanas da polpa em função da concentração de álcali efetivo no CCE (g/L como NaOH)

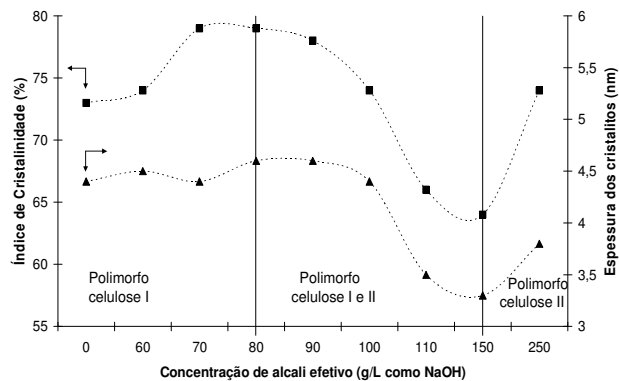
### 3.2. Modificações na estrutura cristalina

Conforme observado na Figura 3, a celulose I começou a ser transformada em celulose II a partir do tratamento no qual foi utilizado álcali em concentração maior do que 80 g/L no CCE. Abaixo desta concentração somente as regiões amorfas da polpa foram afetadas pelo contato com a solução alcalina. A porcentagem de celulose II aumentou gradativamente no material obtido após o CCE, até que quando foi utilizado 250 g/L de álcali a mercerização foi praticamente completa.



**Figura 3.** Porcentagem de celulose II na polpa em função da concentração de álcali efetivo no CCE (g/L como NaOH)

Os valores de índice de cristalinidade e espessura dos cristalitos em função da concentração alcalina no CCE estão indicados na Figura 4.



**Figura 4.** Índice de cristalinidade e espessura dos cristalitos em função da concentração de álcali efetivo no CCE (g/L como NaOH)

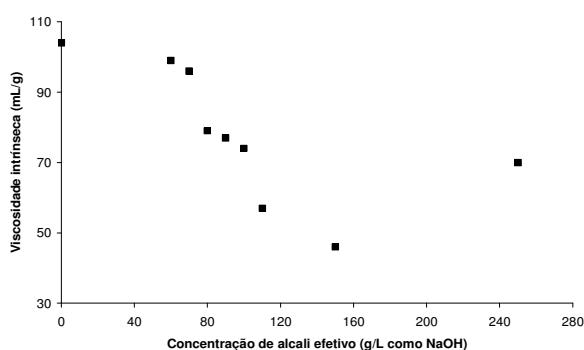
Até utilização de 80 g/L de álcali no CCE a espessura dos cristalitos permaneceu constante enquanto o índice de cristalinidade aumentou. Conforme já mencionado, o aumento no índice de cristalinidade, se ocorrer em consequência de ordenação de regiões não cristalinas, pode resultar em queda na acessibilidade do material em questão. De acordo com os valores de espessura dos cristalitos este aumento no índice de cristalinidade não está associado à ordenação lateral, já que isto implicaria no aumento da espessura dos cristalitos.

Quando foi utilizado entre 81 - 150 g/L de álcali, tanto a espessura dos cristalitos quanto o índice de cristalinidade diminuem, enquanto ocorre transformação parcial de celulose I para celulose II. Neste caso, parte das regiões cristalinas que foram atingidas pelo álcali não se reordena após sua eliminação (o que causa a queda no índice de cristalinidade), enquanto parte se reordena formando a estrutura da celulose II.

Na concentração de 250 g/L de álcali ocorre a transformação praticamente completa de celulose I para II. Observou-se aumento no índice de cristalinidade e na espessura dos cristalitos em relação aos tratamentos anteriores, para os quais houve transformação polimórfica parcial. Nesta concentração praticamente toda a estrutura cristalina da celulose I foi incorporada por íons sódio e pares iônicos hidratados, que interagem com as hidroxilas da celulose, destruindo as interações hidrogênio intra e intermoleculares e gerando uma maior mobilidade das cadeias.<sup>3,20,21</sup> Após a lavagem e eliminação do álcali a estrutura da celulose II foi formada, sendo que a ordenação ocorreu em maior extensão, aumentando o índice de cristalinidade. Destaca-se que o aumento do índice de cristalinidade e na espessura dos cristalitos a valores até superiores ao da celulose de origem, após completa mercerização ou após polpação alcalina, já foi reportado na literatura.<sup>6,17,22,23</sup>

Estes resultados indicam que a concentração de 80 g/L de álcali no CCE é a ideal, já que garante obtenção de material livre de celulose II e purificado (extração de 54% dos carboidratos de cadeias curtas e 31% de queda no teor de pentosanas, ver Figuras 1 e 2).

Através da medida da viscosidade intrínseca foram avaliadas modificações ocorridas no comprimento médio das regiões cristalinas em função da concentração alcalina no CCE (Figura 5).



**Figura 5.** Viscosidade intrínseca da celulose após hidrólise ácida em função da concentração de álcali efetivo no CCE (g/L como NaOH)

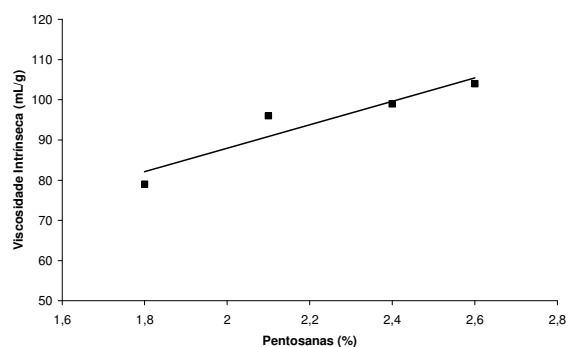
Observou-se que houve uma diminuição na viscosidade intrínseca até utilização de 150 g/L de álcali.

Como exposto anteriormente, até utilização de 80 g/L de álcali no CCE houve aumento no índice de cristalinidade. Pelos estudos de difração de raios-X a possibilidade de ordenação lateral foi eliminada, já que a espessura dos cristalitos permaneceu constante (Figura 4). A queda na viscosidade intrínseca também elimina a possibilidade de ter ocorrido ordenação longitudinal de regiões não cristalinas. Portanto, concluiu-se que o aumento observado no índice de cristalinidade está relacionado à eliminação de material não cristalino da polpa, como os carboidratos de cadeias curtas (celulose degradada e pentosanas) que foram dissolvidos, ou ainda, à degradação das próprias cadeias de celulose que fazem parte destas regiões não cristalinas, através de degradação oxidativa.<sup>24</sup> Isso resultou no aumento relativo de regiões cristalinas em relação as não cristalinas. Este material apresenta, portanto, as características químicas necessárias para o mercado ao qual se destina e não deve apresentar diminuição em sua acessibilidade.

Quando somente regiões amorfas foram atingidas pelo álcali, a princípio não seria esperado que a viscosidade intrínseca fosse alterada, já que esta é uma medida indireta do comprimento das regiões cristalinas.<sup>8</sup> Entretanto,

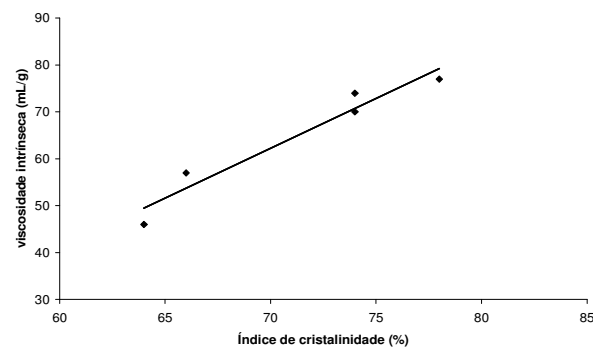
diminuições no valor de viscosidade intrínseca não estão somente associadas à queda no comprimento das regiões cristalinas, mas também, como recentemente determinado, à eliminação de xilanas.<sup>25</sup> A dependência da viscosidade intrínseca com o teor de xilanas é atribuída a uma proteção que essas pentosanas ofereceriam as regiões não cristalinas durante a hidrólise ácida. Assim, os valores de viscosidade intrínseca não devem ser utilizados para obtenção de valores absolutos do comprimento das regiões cristalinas em polpas que contenham xilanas, já que resultam em valores maiores do que os verdadeiros.

No presente trabalho, a causa da queda na viscosidade intrínseca até utilização de 80 g/L de álcali no CCE só poderia estar associado a eliminação de pentosanas. A Figura 6 mostra que, de fato, há uma alta correlação entre o teor de pentosanas e a viscosidade intrínseca.



**Figura 6.** Correlação entre pentosanas e viscosidade intrínseca. CCE realizado com até 80 g/L de álcali efetivo. (R = 0,9438)

A partir da utilização de 90 g/L de álcali o teor de pentosanas fica em torno de 1,5 % para todas as amostras e a viscosidade intrínseca passa a apresentar uma boa correlação com as modificações ocorridas nas regiões cristalinas.



**Figura 7.** Correlação entre índice de cristalinidade e viscosidade intrínseca. CCE realizado com álcali efetivo em concentração a partir de 90 g/L. (R = 0,9707)

O aumento no valor de viscosidade intrínseca está associado ao aumento longitudinal das regiões cristalinas. A amostra tratada com 250 g/L de álcali, para qual a mercerização foi praticamente completa, apresentou um aumento no valor de viscosidade intrínseca em relação às amostras parcialmente mercerizadas (Figura 5). Este resultado também comprova que ocorre reorganização em maior extensão no sentido longitudinal das microfibrilas quando as cadeias de celulose ganham mobilidade suficiente para ser ordenarem na estrutura da celulose II.

A princípio pretendia-se utilizar este método como uma alternativa para o monitoramento da transformação de celulose I em celulose II. No entanto, o ideal seria que o valor de viscosidade intrínseca fosse o mesmo entre a amostra original e aquela tratada pelo CCE, cujas regiões cristalinas ainda não tivessem sido modificadas. No caso do algodão, que não possui pentosanas, a viscosidade limite muda significativamente somente a partir do ponto em que as regiões cristalinas começam a ser atingidas pela solução alcalina e inicia-se a transformação de celulose I para II.<sup>8</sup> No presente trabalho, devido a dependência da viscosidade intrínseca com o teor de pentosanas na amostra, houve modificação mesmo quando não havia celulose II no material estudado.

Assim, concluiu-se que este método não é sensível a pequenas modificações nas regiões cristalinas de amostras que possuam diferentes quantidades de pentosanas.

## CONCLUSÕES

O estudo desenvolvido neste trabalho permitiu concluir que 80 g/L é a concentração ideal de álcali no CCE já que somente as regiões não cristalinas da polpa são afetadas com a eliminação de 54% de carboidratos de cadeias curtas, sendo de 31% a eliminação de pentosanas. Essa diminuição em material amorfo seria responsável pelo aumento relativo no índice de cristalinidade, o que não deve comprometer a acessibilidade da polpa frente a solventes, catalisadores e reagentes. O método de monitoramento da mercerização através da viscosidade intrínseca após hidrólise ácida não se mostrou sensível o suficiente para detecção de pequenas frações de celulose II em material parcialmente mercerizado, devido a dependência com o teor de pentosanas da polpa.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos colegas da Bahia Pulp que colaboraram na realização dos

testes e análises, principalmente à equipe da Qualidade Industrial.

## REFERÊNCIAS

- 1 SIXTA, H. **Handbook of Pulp**. Weinheim: Wiley-VCH. v 2, 2006. 1352p.
- 2 WILSON, J. D.; TABKE, R. S. Influences of hemicelluloses on acetate processing in high catalyst systems. **Tappi**, 57, 8, 77-80, 1974
- 3 KRASSIG, H. A. **Cellulose - structure, accessibility and reactivity**. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1992. 176p.
- 4 KROON-BATENBRUG, L. M. J.; KROON, J. The crystal and molecular structures of cellulose I and II. **Glycoconjugate J.**, 667-690, 1997.
- 5 RITCHER, G. A. Influence of cellulose properties on Acetylation behavior. **Tappi**, 40, 6, 429-441, 1957.
- 6 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.
- 7 RAMOS, L. A.; TONELLI, E. C.; LIMA, A. Influência do estágio CCE na estrutura cristalina da celulose. In: **39º Congresso e Exposição Internacional de Celulose e Papel**. São Paulo, ABTCP-TAPPI, 2006. p. 1-9. CD-ROM
- 8 GLEGG, R. E.; INGERICK, D.; PARMETER, R. R.; SALZER, J. S. Acetylation of cellulose I and II studied by limiting viscosity and X-ray diffraction. **J. Polym. Sci. A-2**, 6, 745-773, 1968.
- 9 SHIBAZAKI, H.; KUGA, S.; OKANO, T. Mercerization and acid hydrolysis of bacterial cellulose. **Cellulose**, 4, 75-87. 1997.
- 10 TAPPI 223 cm-01
- 11 TAPPI 235 cm - 00
- 12 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.
- 13 AWADEL-KARIM, S.; NAZHAD, M. M.; PASZNER, L. Factors Affecting Crystalline Structure of Cellulose during Solvent Purification Treatment. **Holzforschung**, v. 53, p. 1-8, 1999.
- 14 POUGET, J. P.; JÓZEFOWICZ, M. E.; EPSTEIN, J. A.; TANG, X.; MAcDIARMID, A.G. X-ray Structure of Polyaniline. **Macromolecules**, v. 24, p. 779-789, 1991.

- 
- 15 BUSCHLE-DILLER, G.; ZERONIAN, S.H. Enhancing the Reactivity and Strength of Cotton Fibers. **J. Appl. Polym. Sci.**, 45, 967-979, 1992.
  - 16 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.
  - 17 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.
  - 18 SCAN CM-15:99. Viscosity in cupriethylenediamine solution, 1-8. 1999.
  - 19 FOEKEL, C. E. B.; MARENGO, J. V.; MENDONÇA, C. A. A.; BRAGA, C. A.; DILÉLIO, F. R. B. Acerca da solubilidade em álcalis de materiais celulósicos. I. Madeiras de eucalipto e da acácia negra e polpas comerciais de fibras curtas. Congresso ABCP, **Anais.**, São Paulo: ABCP, 1980, 298 p 43-53.
  - 20 KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive Cellulose Chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH, Volume 2, 1998. 389 p.
  - 21 KAMIDE, K.; OKAJIMA, K.; KOWSAKA, K. Dissolution of natural cellulose into aqueous alkali solution: Role of supermolecular structure of cellulose. **Polym. J.** 24, 1, 71-88, 1992.
  - 22 HULT, E.-L.; LARSSON, P. T.; IVERSEN, T. Cellulose fibril aggregation – an inherent property of kraft pulps. **Polymer**, 42, 3309-3314, 2001.
  - 23 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.
  - 24 KNILL, C. J.; KENNEDY, J. F. Degradation of cellulose under alkaline conditions. **Carbohydr. Polym.**, 51, 281-300, 2003.
  - 25 HÅKANSSON, H.; AHLGREN, P.; GERMGÅRD, U. The degree of disorder in hardwood kraft pulps studied by means of LODP. **Cellulose**, 12:327-335, 2005.