

LABORATÓRIO TECNOLÓGICO II

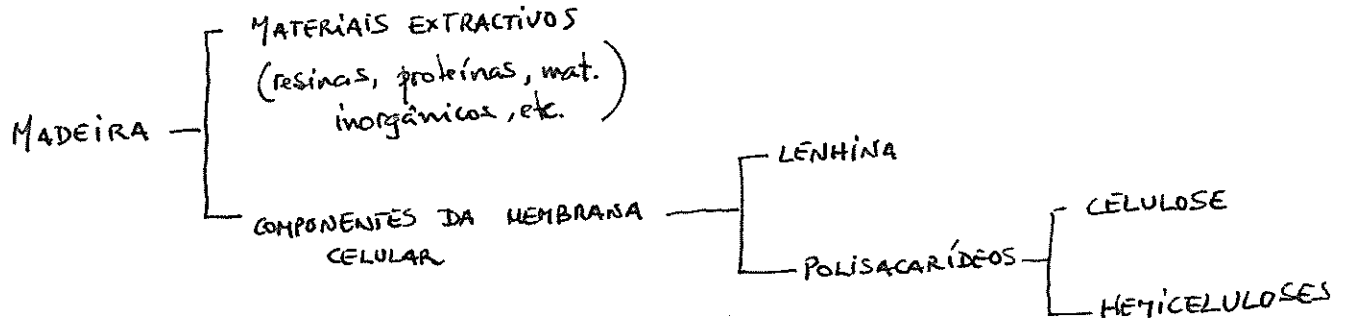
(A)

O curso de Laboratório Tecnológico II consiste essencialmente na aplicação prática de algumas técnicas laboratoriais à caracterização química de pastas celulósicas. Esta caracterização baseia-se na determinação de parâmetros físico-químicos, e encontra-se regulamentada por normas, aprovadas por organismos nacionais (IPQ) e internacionais. Estas normas destinam-se a assegurar a reprodutibilidade entre laboratórios.

Para melhor compreendermos o objetivo destas normas é conveniente relembrar alguns conceitos básicos de química da celulose.

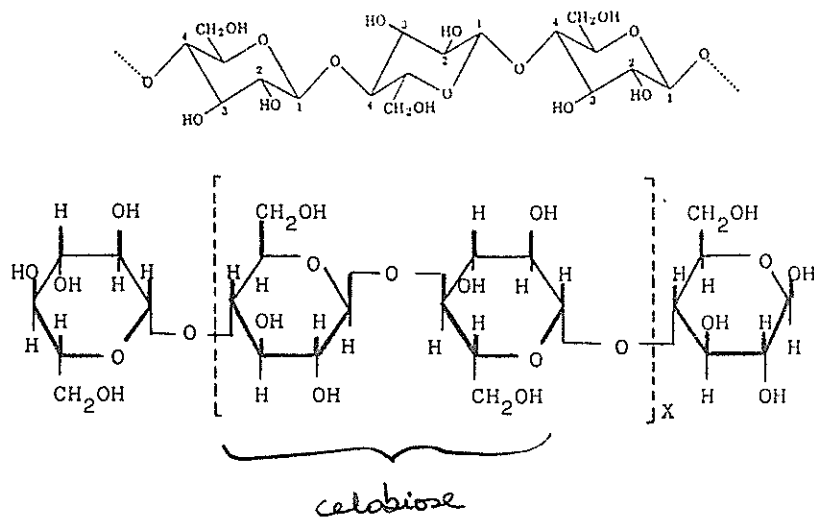
CELULOSE

A celulose é o constituinte principal da membrana celular das plantas, contribuindo com cerca de 50% para a massa total da madeira. Esta, por sua vez, apresenta a seguinte constituição:

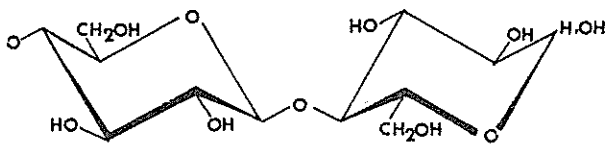


A celulose, por hidrólise, dá apenas D-glucose, enquanto os hemiceluloses, por hidrólise, dão outros tipos de açúcares (pentoses, hexoses, etc.)

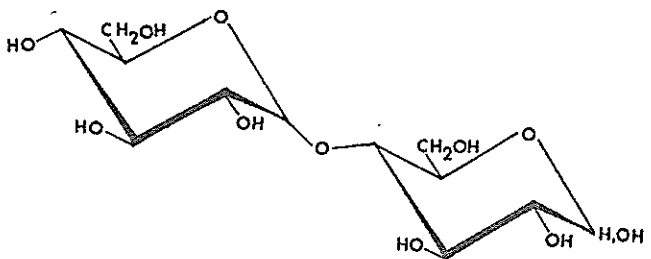
A celulose é, assim, um polissacarídeo constituído por um único tipo de unidade de açúcar, a D-glucose. A sua estrutura resulta de uma condensação destes monossacarídeos, através de ligações β-glicosídicas, formando cadeias extremamente longas. Preparados de celulose em solução podem atingir 150 a 1250 unidades de celobiose, mas estas cadeias são muito mais pequenas que a celulose nativa de onde são obtidas:



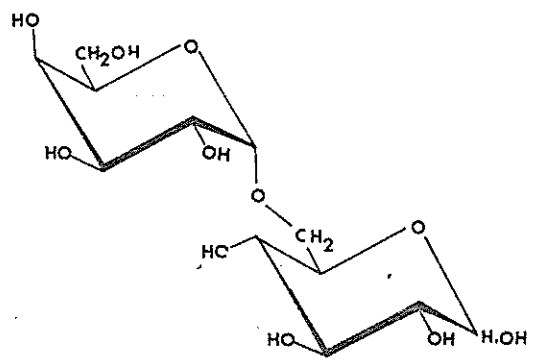
As hemiceluloses, por um lado, são constituídas por vários tipos de açúcares, além de terem uma cadeia mais curta. Na figura seguinte encontram-se alguns exemplos destes açúcares.



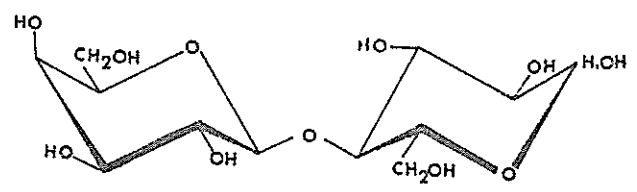
Celobiose



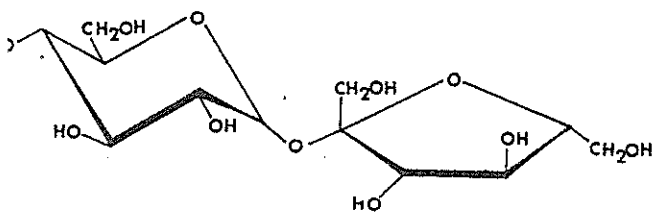
Maltose



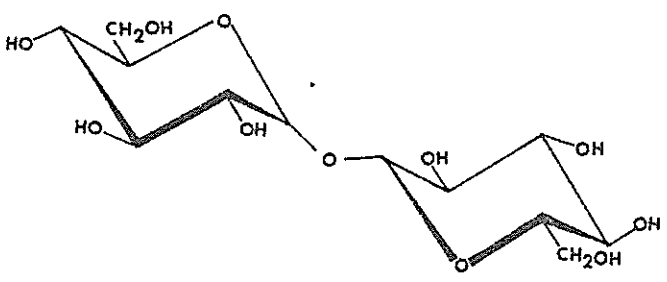
Melibiose



Lactose

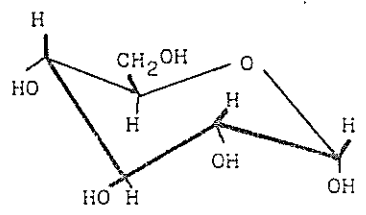


Sacarose

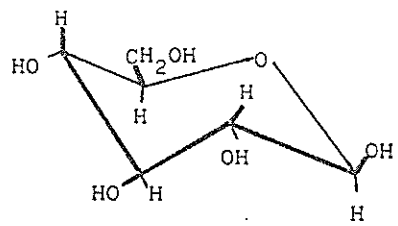


alpha, alpha'-Trealose

Na forma beta-D-glucose todos os grupos hidroxila estão situados no plano equatorial, em relação ao anel

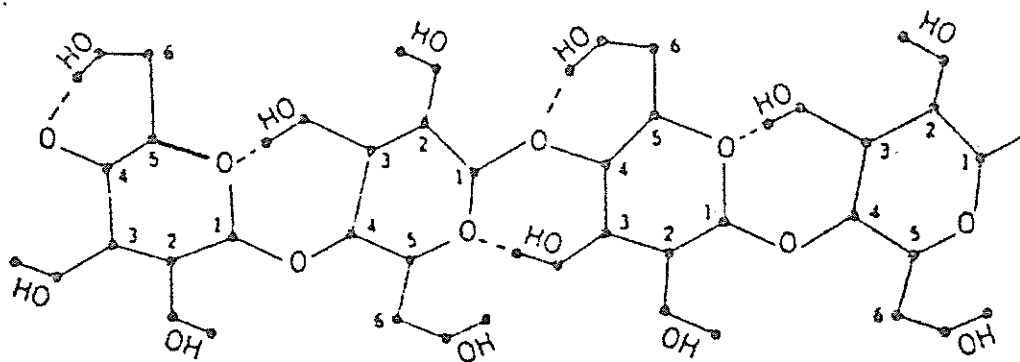


alpha-D-glucopiranososa



beta-D-glucopiranososa

A estrutura macromolecular da celulose é bastante estável, pois podem existir ligações do tipo pontes de hidrogénio, inter e intramoleculares, como se pode observar na figura seguinte:



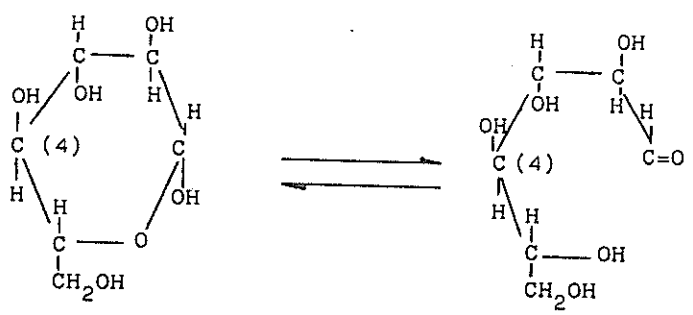
Esta estabilidade leva a que a celulose apresente baixa solubilidade na maioria dos solventes. Assim, é insolúvel em água, e em solventes orgânicos neutros, como o benceno, CCl_4 , etc. É praticamente insolúvel a frio em soluções alcalinas diluídas, que contudo podem inchá-la e celulose. Em soluções concentradas pode no entanto ser hidrolisada e posteriormente solubilizada. As soluções ácidas diluídas, a frio, não têm grande ação sobre a celulose, porém soluções concentradas provocam hidrólise e solubilização da celulose.

Conveniente referir que existem solventes específicos para a celulose, como a cuproetileno diamina (CED), que agem por formação de complexos.

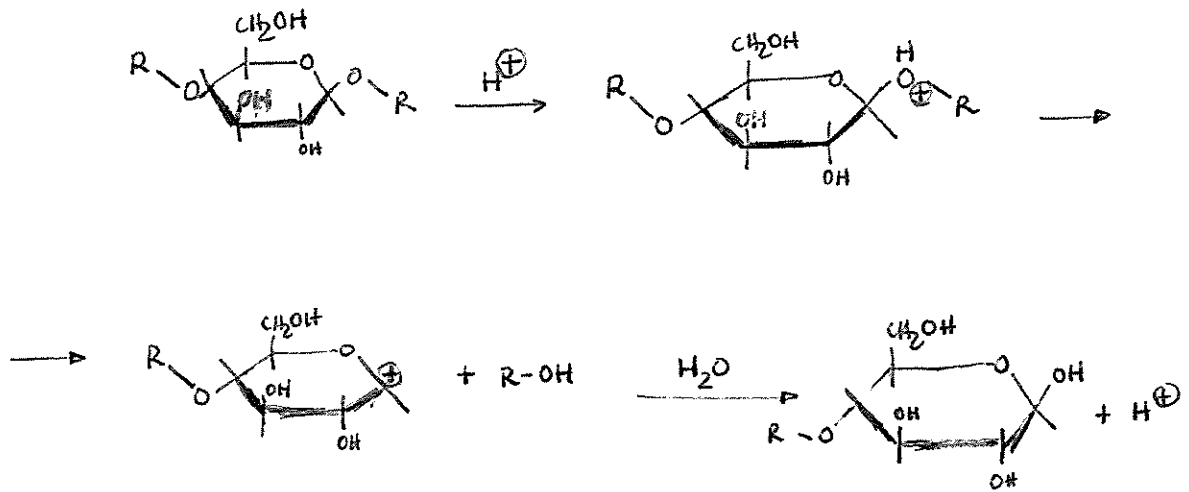
A celulose reage com oxidantes fortes, podendo ocorrer

a formação de grupos carbonílicos. A acção de halogénios (como, por exemplo, no branqueamento de pastas) pode degradar igualmente a celulose.

Vimos então que a celulose pode ser hidrolisada por acção de ácidos e bases fortes. Estas reacções podem ocorrer durante os tratamentos a que é sujeita no fabrico de pastas, e devem ser consideradas prejudiciais. Podem conduzir à formação de grupos terminais com propriedades redutoras. A formação destes grupos, aldeídos, pode compreender-se tendo em conta que a glucose é uma mistura em equilíbrio de forma piramónica (anel) e de forma aldídica (anel aberto), como mostra a figura seguinte:



O mecanismo da hidrólise ácida da celulose é em termos simplificados, o seguinte:



A extensão da degradação sofrida pode ser medida pelo Índice de cobre (de que falaremos adiante!). Outra medida da degradação sofrida pela celulose é a viscosidade, pois se houver diminuição do tamanho das cadeias, a viscosidade também diminui (menor tamanho do soluto!). Estes dois métodos são bastante importantes na caracterização de pastas celulósicas.

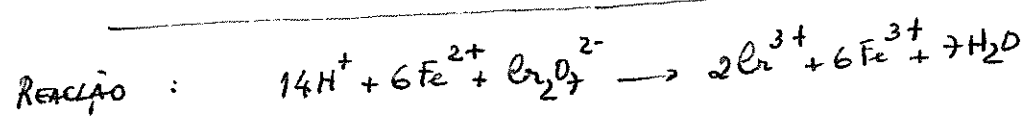
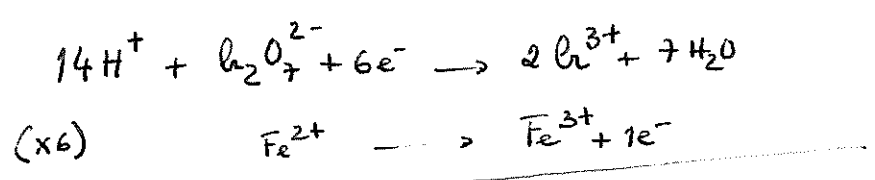
Outros parâmetros importantes, e que dependem do tamanho das cadeias macromoleculares, são por exemplo, a resistência à tração, e a solubilidade em soluções alcalinas, factores importantes na preparação de derivados celulósicos.

Vamos agora fazer alguns comentários breves aos trabalhos práticos a realizar no laboratório.

1. Determinação da solubilidade de pastas em soluções de NaOH a 10 e 18% (p/p)

Neste trabalho determina-se a quantidade de celulose que solubiliza em NaOH, sendo um método importante para a caracterização de pastas. É contudo evidente que não solubiliza apenas celulose, como também outras espécies de cadeia mais curta.

A celulose solubilizada é determinada por oxidação com excesso de dicromato. O dicromato que não reage é depois titulado com Fe²⁺. As reacções envolvidas são:



2. Determinação da fracção de pastas insolúvel em NaOH

Neste trabalho determina-se precisamente a fracção que não solubiliza em NaOH, podendo considerar-se um trabalho complementar do anterior. Apenas envolve a pesagem da amostra inicial e da fracção insolúvel.

3. Determinação dos α , β e γ celuloses em pasta

(H)

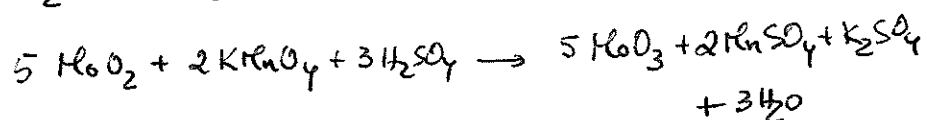
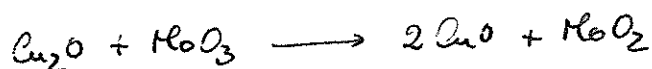
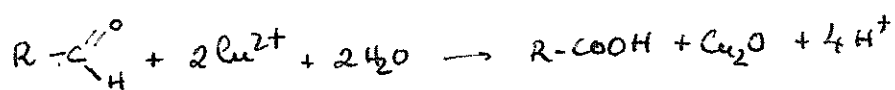
A divisão da pasta celulósica nestas três frações é puramente empírica. A fração α , de peso molecular mais elevado é aquela que é insolúvel em hidróxido de sódio e 17.5%. A fração de hemiceluloses é aquela que dissolve, e de peso molecular menor. Pode ainda ser dividida nas frações β e γ . As técnicas envolvidas são as mesmas dos trabalhos anteriores.

4. Determinação do índice de cobre

Consiste na medida da capacidade redutora da celulose, e define-se como a massa em gramas de cobre reduzido, em solução alcalina, ao estado cúprico, por 100g de celulose seca.

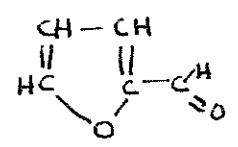
Este método pretende dar uma medida da degradação sofrida pela celulose, por hidrólise ou oxidação, pois as celuloses degradadas contêm maior número de grupos redutores.

O grupo funcional $\begin{array}{c} \text{C}=\text{H} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ (ver figura atrás) reduz o Cu(II) a Cu(I) . As reacções envolvidas são:



5. Determinação do índice de furfural

A molécula de furfural é a seguinte:



O furfural é obtido por acção de um ácido (HCl) sobre o material celulósico, e provem essencialmente de:

- a) pentoses
- b) ácidos urónicos
- c) a celulose em si, embora em pequena quantidade

Este método serve essencialmente para medir a quantidade de pentoses existente numa pasta. O furfural é determinado por precipitação com 2,4-dinitrofenilhidrazina.

6. Viscosidade

A viscosidade é uma medida da resistência de um fluido ao escoamento. Neste caso proporciona uma medida da rotura das cadeias celulósicas. Quanto mais baixa a viscosidade das suas soluções, menor o tamanho das cadeias.

A medida é efectuada sobre soluções de celulose em CED, que, como vimos, é um óptimo solvente para a celulose.

Bibliografia consultada

Assumpção, R.M.V., "Curso de Fabricação de Celulose - Química da Madeira e da Celulose", ABCP

Vários autores, "Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica", 2ª ed
SENAI e IPT, S. Paulo, 1988

Stuiven, J.G. et al., "Algodon y Celulosa", IPC, Terrassa, 1987

Leitão, M.L.P., "Tese de Doutorado", Coimbra, 1983

Smith, E.L., et al., "Principles of Biochemistry - General Aspects".
International Student Edition, McGraw-Hill, 7ª ed, 1983