

(12) PEDIDO INTERNACIONAL PUBLICADO SOB O TRATADO DE COOPERAÇÃO EM MATÉRIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organização Mundial da Propriedade Intelectual
Secretaria Internacional



(43) Data de Publicação Internacional
14 de Junho de 2012 (14.06.2012)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicação Internacional

WO 2012/076933 A1

(51) Classificação Internacional de Patentes :
D21C 9/00 (2006.01) **D21B 1/36** (2006.01)

Rua da Lapa, lote 1, r/c esq., P-3850-081 Albergaria-a-Velha (PT).

(21) Número do Pedido Internacional :
PCT/IB2010/055737

(74) Mandatário : **VIEIRA PEREIRA FERREIRA, Maria Silvina**; Clarke, Modet & Co., Rua Castilho, 50-9º, P-1269-163 Lisboa (PT).

(22) Data do Depósito Internacional :
10 de Dezembro de 2010 (10.12.2010)

(81) Estados Designados (*sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção nacional existentes*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Língua de Depósito Internacional : Português

(84) Estados Designados (*sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção regional existentes*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Europeu (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,

(26) Língua de Publicação : Português

(30) Dados Relativos à Prioridade :
105422 9 de Dezembro de 2010 (09.12.2010) PT

(71) Requerente (*para todos os Estados designados, exceto US*) : **UNIVERSIDADE DE AVEIRO [PT/PT]**; Campus Universitário de Santiago, P-3810-193 Aveiro (PT).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Requerentes (*para US únicamente*) :
VICTOROVITCH EVTYUGIN, Dmitry [PT/PT]; Rua da Lagoinha, nº 46, P-3830-031 Ílhavo (PT).
ALEXANDRE SARAIVA, Jorge Manuel [PT/PT]; Rua da Escola, nº 9, P-3830-076 Ílhavo (PT). **BASTOS FIGUEIREDO DOS SANTOS, Andreia Filipa** [PT/PT];

(Continua na página seguinte)

(54) Title : MODIFIED CELLULOSE PULPS, A METHOD OF HIGH PRESSURE PROCESSING FOR PREPARING SAME AND USES THEREOF

(54) Título : PASTAS CELULÓSICAS MODIFICADAS, MÉTODO DE PREPARAÇÃO POR PROCESSAMENTO POR ALTA PRESSÃO E RESPECTIVAS APLICAÇÕES

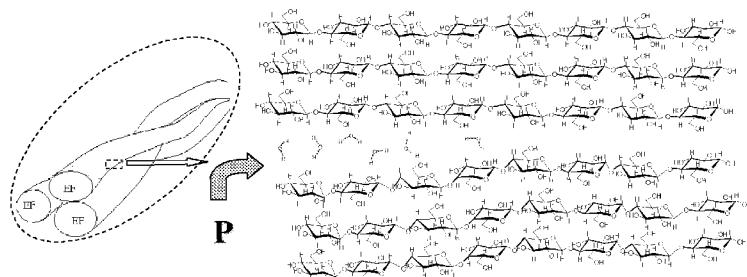


Figura 3

WO 2012/076933 A1

(57) Abstract : The present invention relates to a method for modifying the properties of cellulose pulps. Said method consists of modifying the properties of cellulose pulps by means of cold/hot processing with the application of high hydrostatic pressure (100-1000 MPa) at temperatures between 0-100°C for a time period of between 1-75 minutes (or possibly longer). Said method can be used for any type of cellulose pulp, preferably in aqueous medium, with a consistency in the range of 0.1-40.0%. In treated pulps, the cellulose undergoes structural changes and amorphous cellulose accessibility increases. Said method improves pulp hydration due to the incorporation of water molecules which bind strongly to the cellulose. When previously dried pulps are processed, the swelling capability of said pulps is restored and problems relating to hornification are reduced. The structural changes that occur to the cellulose increase intrinsic fibre strength, and the hydration that occurs improves fibre flexibility, elasticity and bonding ability. The physical properties of the processed pulps are significantly improved, without decreasing the bulk of same. Consequently, it is possible to produce pulps with modified and improved properties, for various uses, particularly as raw material for the paper industry or as an excipient for the chemical, food and pharmaceutical industries.

(57) Resumo :

(Continua na página seguinte)



SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, **Publicado:**
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— *com relatório de pesquisa internacional (Art. 21(3))*

A presente invenção refere-se ao processo de modificação das propriedades de pastas celulósicas. O processo consiste na modificação das propriedades de pastas celulósicas através do processamento a frio/quente por alta pressão hidrostática (100-1000 MPa) a temperaturas entre 0-100° C durante um intervalo de tempo entre 1-75 minutos (podendo ser superior). O processamento aplica-se a qualquer tipo de pasta celulósica, preferencialmente em meio aquoso, com consistência na gama de 0,1-40,0%. As pastas tratadas sofrem alterações estruturais ao nível da celulose e aumento da acessibilidade da celulose amorfa. Este processo melhora a hidratação da pasta, pois incorpora moléculas de água fortemente ligadas à celulose. O processamento de pastas previamente secas restaura a sua capacidade de intumescimento, diminuindo os problemas de hornificação. As alterações estruturais da celulose aumentam a força intrínseca da fibra, e a hidratação confere-lhe maior flexibilidade, elasticidade e capacidade de ligação. As propriedades físicas das pastas processadas melhoraram significativamente, sem diminuir o índice de mão. É assim possível produzir pastas com propriedades diferentes e melhoradas, para diversas aplicações, nomeadamente como matéria-prima para a indústria papeleira ou como excipiente nas indústrias química, alimentar e farmacêutica.

D E S C R I Ç Ã O

"PASTAS CELULÓSICAS MODIFICADAS, MÉTODO DE PREPARAÇÃO POR PROCESSAMENTO POR ALTA PRESSÃO E RESPECTIVAS APLICAÇÕES"

Domínio da Invenção

A presente invenção diz respeito ao processamento de pastas celulósicas por alta pressão hidrostática para modificação das suas propriedades, o que poderá ter diversas aplicações.

Este tipo de processamento permite, entre outros efeitos, incorporar moléculas de água fortemente ligadas à estrutura da celulose, conferindo propriedades diferentes e únicas às pastas celulósicas, que podem ter aplicações quer na produção de papel com propriedades melhoradas e diferentes, quer na obtenção melhorada de produtos derivados da modificação química da celulose.

Concretamente, o invento apresenta um método que consiste na modificação das propriedades de pastas celulósicas através do processamento a frio/quente por alta pressão hidrostática (entre 100-1000 MPa, mas podendo ser superior), a temperaturas entre 0 e 100°C durante até 75 minutos (podendo ser superior), aplicável a qualquer tipo de pastas celulósicas com consistência entre 0,1 e 40%, preferivelmente em meio aquoso, mas não só.

Estado da técnica

A tecnologia de alta pressão tem vindo a ser aplicada na produção de materiais compósitos, cerâmicos e metálicos (US 3,286,337), plásticos e diamante artificial, sendo na actualidade uma tecnologia em expansão que atraiu a atenção da indústria alimentar para processar e preservar alimentos (US 2004/0058041; US 3,407,721; US 5,213,029; US 6,217,435 B1; US 5,932,272).

Esta técnica, que opera correntemente a pressões entre 100 e 1000 MPa, tem vindo a ser utilizada comercialmente para

modificar a textura e controlar a actividade microbiana e enzimática em alimentos, sem alterar as suas propriedades nutricionais e organolépticas.

A celulose é o polímero mais abundante na Natureza, podendo ser usado no seu estado natural ou após modificação química num vasto leque de aplicações. A madeira é uma das principais fontes industriais de celulose, que pode ser utilizada sob a forma de pasta celulósica para a indústria papeleira ou como matéria-prima para a indústria química. No entanto, na indústria papeleira, durante o processo de secagem da pasta, a celulose sofre rearranjos estruturais ao nível das moléculas presentes nas fibrilas e nas zonas de agregação interfibrilar, fazendo com que ocorram um conjunto de alterações ao nível das suas propriedades físico-químicas. Como consequência, a superfície das fibras celulósicas colapsa, ocorrendo uma diminuição substancial da sua capacidade de intumescimento e uma perda de flexibilidade. Este fenómeno é conhecido como hornificação e é responsável por deteriorar a acessibilidade da celulose face à água e outros reagentes químicos, assim como por diminuir drasticamente as propriedades papeleiras das pastas e fibras recicladas. Uma parte destas alterações são irreversíveis, isto é, as propriedades iniciais de intumescimento das fibras não são recuperadas após o seu re-humedecimento e refinação. Este é um dos principais problemas que ocorrem na química e tecnologia da celulose, e que não se encontra ainda resolvido, causando custos significativos à indústria papeleira e a outras indústrias. A alteração das propriedades das pastas celulósicas pelo método proposto no invento, nomeadamente pelo efeito de hidratação (incorporação de moléculas de água) tem também aplicações ao nível da reactividade química da mesma, com elevado potencial para inúmeras aplicações.

Descrição

A presente invenção tem como objectivo a modificação das pastas celulósicas através do processamento por alta pressão hidrostática e oferece inúmeras potencialidades não só para a indústria da pasta e papel, mas também para aquelas indústrias que utilizam a celulose como matéria-prima em reacções de modificação para a obtenção de novos produtos baseados em celulose, como a produção de celulose microcristalina.

O tratamento por alta pressão hidrostática das pastas promove o acréscimo dos cristalitos de celulose, através da cocristalização e recristalização parcial dos domínios paracristalinos na superfície das fibrilas elementares. Este fenómeno é responsável pelo aumento da largura média de cristalito (parâmetro d002, Tabela 1 e Figura 1). A reordenação dos segmentos paracristalinos da superfície das fibrilas elementares causa o aumento do grau de cristalinidade das cadeias de celulose.

Simultaneamente, o processamento por alta pressão hidrostática provoca a hidratação das pastas, forçando a incorporação de moléculas de água que ficam fortemente ligadas às regiões amorfas e inacessíveis da estrutura da celulose, e que são removidas apenas a temperaturas superiores a 300°C. Desta forma, a hidratação das pastas promovida pela alta pressão hidrostática faz com que as fibras recuperem alguma da sua capacidade de intumescimento, originando a diminuição dos efeitos da hornificação nas pastas secas e conferindo maior flexibilidade e elasticidade às fibras. Não é conhecido nenhum outro processo que possa causar este efeito, que se deve à particularidade do modo de funcionamento da tecnologia de alta pressão hidrostática, nomeadamente às elevadas forças físicas que a mesma exerce nos produtos processados. Sendo assim, o tratamento por alta pressão hidrostática alarga as áreas de utilização de pastas celulósicas que tenham sido submetidas a secagem (incluindo pastas recicladas) e altera as propriedades das pastas nunca secas.

Após tratar pastas celulósicas por alta pressão, obtém-se folhas de papel com maior índice de mão (volume por unidade de peso de papel) e melhores propriedades de resistência físico-mecânica, comparativamente às folhas obtidas a partir de pastas não processadas. Isso permite obter papéis com propriedades mais robustas e diversificadas para a utilização do consumidor final (Figura 2), actualmente impossíveis de obter pelos métodos industriais correntes ou descritos na literatura científica.

É de salientar ainda que após a hidratação a reactividade da pasta celulósica aumenta, devido ao aumento da sua acessibilidade para a interacção com reagentes químicos, possibilitando novas e melhoradas reacções químicas.

Estas alterações estruturais e de hidratação podem ser utilizadas para a modificação química de celulose para diversas aplicações. Como exemplo, a hidrólise com ácido sulfúrico diluído das pastas submetidas ao processamento por alta pressão hidrostática, permite hidrolisar mais rapidamente e em maior extensão as partes amorfas da celulose, comparando com a celulose de pastas não processadas por alta pressão hidrostática, quer em pastas previamente secas quer em pastas nunca secas. Assim, o processamento por alta pressão hidrostática permite obter novos produtos como celulose microcristalina, proporcionando não só produtos com diferente granulometria de partículas, mas também com maior grau de cristalinidade da celulose, com aplicações, por exemplo como matéria-prima para a indústria papeleira ou como excipiente nas indústrias química, alimentar e farmacêutica.

O método de modificação de pastas celulósicas objecto deste invento e abaixo descrito pode ser aplicado a pastas secas/nunca secas, sujeitas ou não a refinação.

1. Processamento por alta pressão hidrostática:

Antes do tratamento por alta pressão hidrostática, as pastas celulósicas são intumescidas em água durante 0,5-24h, preferencialmente sob agitação moderada, de modo a obter suspensões com consistência entre 0,1-40,0%. Após o intumescimento, as suspensões das pastas são processadas a frio ou quente por alta pressão hidrostática (entre 100-1000 MPa, mas podendo ser superior) a temperaturas entre 0 e 100°C durante até 75 minutos (podendo ser superior). O processamento por alta pressão hidrostática pode ser realizado com as pastas em recipientes de tamanho e geometria variados ou em massa.

O processamento por alta pressão é aplicável a qualquer tipo de pastas celulósicas com consistência entre 0,1 e 40,0%, preferivelmente em meio aquoso, mas não só. As etapas para que esta modificação ocorra envolvem:

1^a etapa: intumescimento das pastas celulósicas em água durante 0,5-24h, preferencialmente sob agitação moderada, de modo a obter suspensões com consistências variadas; e

2^a etapa: após o intumescimento, as suspensões das pastas são processadas a frio ou quente por alta pressão hidrostática (entre 100-1000 MPa, mas podendo ser superior) a temperaturas entre 0 e 100°C durante até 75 minutos (podendo ser superior).

O tratamento por alta pressão hidrostática das pastas promove o aumento do tamanho dos cristalitos de celulose, através da cocristalização e recristalização parcial dos domínios paracristalinos na superfície das fibrilas elementares, provocando o aumento da largura média de cristalito da celulose (parâmetro d002), assim como o aumento do seu grau de cristalinidade. Simultaneamente, a hidratação forçada causada pelos

tratamentos por alta pressão hidrostática, promove a incorporação de moléculas de água que ficam fortemente ligadas às regiões amorfas da celulose, aumentando a sua acessibilidade para a interacção com reagentes químicos. Desta forma, relativamente à pasta actualmente presente no mercado, as alterações estruturais sofridas pela pasta tratada por alta pressão fazem com que apresente cristalitos mais largos, com maior grau de cristalinidade, e as suas fibras apresentam maior capacidade de absorção de água, assim como flexibilidade e elasticidade acrescidas. Devido ao aumento das propriedades mecânicas, é necessária uma menor quantidade de pasta celulósica para atingir a mesma resistência no papel, o que implica uma poupança de matéria-prima. Todas estas alterações fazem com que a pasta tratada se torne uma excelente matéria-prima não só para a produção de papel com propriedades melhoradas, mas também para outras aplicações, como novos materiais e para reacções de modificação química da celulose, com variadas possíveis aplicações.

2. Hidrólise ácida

As vantagens anteriormente apresentadas associadas às alterações estruturais e de hidratação das pastas celulósicas permitem melhorar a rapidez e extensão das reacções de modificação química da celulose, para diversas aplicações. Por exemplo, se após processamento a alta pressão hidrostática das pastas (pelo método acima referido) se proceder à sua hidrólise com ácido sulfúrico diluído, é possível hidrolisar mais rapidamente e em maior extensão as partes amorfas da celulose, comparando com a celulose de pastas não processadas por alta pressão

hidrostática, quer em pastas previamente secas quer em pastas nunca secas.

Após processamento por alta pressão hidrostática e secagem, a pasta é intumescida em água (em concentrações variáveis, tipicamente 5% m/m). A hidrólise ácida ocorre sob refluxo, na presença de ácido sulfúrico diluído com concentração entre 1,0 e 2,0M, preferencialmente 1,8 M, durante um intervalo de tempo compreendido entre 0,5-5h. Após a reacção e arrefecimento, a mistura é filtrada e lavada com água destilada até obter uma pasta com pH próximo de 7. De seguida a pasta é seca na estufa a 105°C até peso constante.

A presente invenção propõe um processo que consiste na modificação das propriedades de pastas celulósicas através do processamento por alta pressão hidrostática, aplicável a qualquer tipo de pastas preferivelmente em meio aquoso, mas não só, com consistência entre 0,1 e 40,0%. As pastas assim tratadas sofrem alterações estruturais ao nível da celulose (aumento da largura média de cristalito), aumento da acessibilidade da celulose amorfa e incorporação de moléculas de água ligadas à celulose, o que melhora a hidratação das pastas. O processamento de pastas previamente secas restaura a sua capacidade de intumescimento, diminuindo os problemas de hornificação. As alterações estruturais da celulose aumentam a força intrínseca da fibra, e a hidratação confere-lhe flexibilidade, elasticidade e capacidade de ligação, melhorando as suas propriedades físicas, sem diminuir o índice de mão. O invento permite produzir pastas com propriedades diferentes, para diversas aplicações, como na produção de papel com diferentes e melhoradas características, em reacções de modificação química melhoradas da celulose, bem como para outras aplicações.

Os resultados sem precedentes alcançados com o processamento por alta pressão das pastas celulósicas, fazem com que esta invenção possa ser aplicada:

i. À indústria papeleira - a ocorrência de hornificação após secagem das pastas é um dos motivos para que seja necessário recorrer à sua refinação. No entanto, esta etapa representa gastos energéticos significativos numa unidade fabril, que serão significativamente diminuídos com o tratamento por alta pressão hidrostática das pastas. Esta aplicação deve-se ao facto dos tratamentos por alta pressão hidrostática reduzirem significativamente os problemas de hornificação, devido à incorporação de moléculas de água que ficam fortemente ligadas à estrutura da celulose e aí permanecem mesmo após a secagem das pastas. Esta hidratação confere também muita flexibilidade às fibras, fazendo com que as suas propriedades de resistência mecânica sejam bastante superiores às das pastas não tratadas. A hidratação das pastas reflecte-se também em termos de poupança de matéria-prima: torna-se possível obter papéis com melhores propriedades físicas e ópticas utilizando menor quantidade de fibras.

ii. À indústria química especializada em produtos à base de celulose - o aumento do tamanho de cristalito e o aumento do grau de cristalinidade após tratamento por alta pressão hidrostática, aliados ao aumento da acessibilidade da celulose amorfa face ao ataque de reagentes químicos, são factos que fazem com que a celulose processada por alta pressão hidrostática, reúna um conjunto de características únicas, que a tornam um melhor reagente para sofrer reacções de modificação química na indústria de transformação de celulose em geral.

Sumário da Invenção

A presente invenção refere-se a um processo de modificação de pastas celulósicas que compreende os seguintes passos:

- a) desintegração e intumescimento da pasta com água durante 0,5 h a 24 h, sob agitação;
- b) processamento da pasta por alta pressão hidráulica de preferência entre 100-1000 MPa que leva à incorporação de moléculas de água fortemente ligada em locais inacessíveis de polissacarídeos.

Numa realização preferencial o passo b) ocorre a temperaturas entre 0-100°C durante um intervalo de tempo variável entre 1-75 minutos.

Numa outra realização preferencial o processo é aplicável a qualquer pasta celulósica com consistência na gama de 0,1-40,0%, sendo ainda aplicável a pastas secas ou nunca secas, sujeitas ou não a refinação.

A presente invenção refere-se ainda as pastas celulósicas modificadas que são obtidas pelo processo descrito anteriormente.

As pastas celulósicas da presente invenção são utilizadas como pastas papeleiras ou para o fabrico de produtos para as indústrias química, alimentar, farmacêutica e de biotecnologia.

Exemplos

Para uma mais fácil compreensão da invenção descrevem-se de seguida exemplos de realizações preferenciais do invento, as quais, contudo, não pretendem limitar o objecto da presente invenção.

Resultados obtidos para dois tipos de pastas (sulfito ácido e kraft, de entre os vários estudados):

Para este exemplo o processamento foi efectuado a uma pressão de 400 MPa, durante 10 min a 20°C, com uma pasta com consistência de 5% (m/m).

Para comparação, apresentam-se também os resultados referentes a pastas não processadas.

Na Tabela 1 apresentam-se os parâmetros da rede cristalina da celulose de ambas as pastas, antes e após tratamento por alta pressão hidrostática. Os parâmetros *a* e *b* correspondem à dimensão da célula unitária dos eixos *a* e *b* representados na Figura 1, respectivamente; *c* representa a altura média de cristalito, γ representa o ângulo monoclinico formado e d_{002} a largura média de cristalito no plano de rede 002. A largura média do cristalito aumenta com o processamento por alta pressão hidrostática, sendo este efeito mais significativo para a pasta kraft.

Tabela 1: Comparação dos parâmetros da rede cristalina da celulose nas pastas kraft e sulfito, processadas e não processadas por alta pressão hidrostática.

Pasta	<i>a</i> (\pm 0,02 nm)	<i>b</i> (\pm 0,02 nm)	<i>c</i> (\pm 0,02 nm)	γ (\pm 0,1 deg.)	d_{002} (\pm 0,1nm)
Sulfito	0,801	0,790	1,033	93,3	4,9
Sulfito + alta pressão	0,800	0,788	1,033	93,6	5,2
Kraft	0,800	0,787	1,034	93,0	5,3
Kraft + alta pressão	0,797	0,787	1,034	93,2	5,9

As principais diferenças observadas nos parâmetros de cristalito de celulose ocorrem ao nível da largura média de cristalito, d_{002} . As alterações obtidas, para as mesmas condições de operação, dependem do tipo de pasta em questão (pasta submetida a cozimento sulfito ou kraft). Para toda a gama de parâmetros testada o aumento da largura média de

cristalito verificado para pastas sulfito variou entre 1-10%, enquanto para pastas kraft o aumento variou entre 1-20%.

Na Tabela 2 apresentam-se as alterações ocorridas ao nível da fracção cristalina da celulose presente nas pastas sulfito ácido e kraft, antes e após tratamento por alta pressão hidrostática, sendo evidente o aumento do grau de cristalinidade, índice de cristalinidade, e parâmetro de cristalinidade da celulose das pastas, causado pelo processamento por alta pressão hidrostática.

Tabela 2: Grau de cristalinidade, GC, índice de cristalinidade, IC, e parâmetro de cristalinidade, PC, da celulose presente nas pastas antes e após processamento por alta pressão hidrostática, obtidos por Raio-X, ^{13}C RMN e FTIR, respectivamente.

Pasta	GC ($\pm 0,3\%$)	IC ($\pm 1\%$)	PC ($\pm 1\%$)
Sulfito	70,8	50	55
Sulfito + alta pressão	73,0	52	60
Kraft	72,7	45	53
Kraft + alta pressão	76,5	50	58

O aumento do grau de cristalinidade pode variar entre 1,0 e 7,0% (determinado por difracção de Raios-X).

Na Tabela 3 encontra-se evidenciado o efeito que a etapa de secagem exerce sobre o grau de hornificação de uma pasta, sendo que o processamento por alta pressão hidrostática permite reduzir a hornificação da pasta seca a 140°C (temperatura à qual ocorre a secagem de pastas na indústria papeleira), para valores próximos dos exibidos pela pasta seca ao ar. No entanto, este valor está sobreestimado porque a hornificação é calculada através da comparação da

capacidade de absorção de água de uma pasta nunca seca e seca e, neste caso, não é possível contabilizar a água que após processamento a alta pressão hidrostática fica fortemente ligada à estrutura da celulose e que só se consegue libertar da celulose a temperaturas muito elevadas, como se referiu acima. Desta forma, a redução da ocorrência do efeito de hornificação da celulose da pasta processada por alta pressão hidrostática será ainda maior que o valor apresentado.

Tabela 3: Efeitos das diferentes condições de secagem e do tratamento a alta pressão hidrostática na hornificação sofrida por uma pasta sulfito.

Pasta sulfito	Hornificação (%)
Nunca seca	0
Seca ao ar	37
Seca a 140°C	43
Seca a 140°C e tratada a alta pressão	36

Na Figura 2 está representado o comportamento mecânico de folhas de papel produzidas a partir de uma pasta sulfito ácido seca, com e sem tratamento por alta pressão hidrostática, sendo evidente que o processamento por alta pressão aumenta as propriedades de resistência mecânica (resistência à tracção, ao rasgamento, ao rebentamento e à tracção zero span), como resultado da incorporação de moléculas de água fortemente ligadas à estrutura da celulose, que para além de conferirem maior flexibilidade às fibras, provocam a diminuição dos efeitos provocados pela hornificação.

Após tratamento a alta pressão hidrostática é possível obter folhas de papel com propriedades de resistência mecânica acrescidas. Observaram-se aumentos na resistência à tracção entre 20-40%, na resistência ao rebentamento entre 40-60% e na resistência à tracção zero span entre 10-20%. Relativamente à resistência ao rasgamento, o aumento verificado variou de 80 a 300%.

O processamento por alta pressão hidrostática permite realizar hidrolise química da celulose mais rapidamente e também de modo mais extenso, resultando em maior quantidade de celulose hidrolisada.

Na Tabela 4 é apresentado um exemplo dos resultados obtidos para o grau de cristalinidade e largura média de cristalito, d_{002} , da celulose após a hidrólise. Estes dois parâmetros aumentam com o pré-processamento por alta pressão hidrostática.

Tabela 4: Comparação da largura média de cristalito, d_{002} , e grau de cristalinidade, GC, da celulose presente numa pasta após hidrólise.

Pasta sulfito	d_{002} (nm)	GC (%)
Nunca seca hidrolisada durante 3h	5,4	76,6
Seca a 140°C hidrolisada durante 3h	5,3	76,9
Seca a 140°C, tratada a alta pressão e hidrolisada durante 3h	5,6	78,7

Descrição das Figuras

Para uma mais fácil compreensão da invenção juntam-se em anexo as figuras, as quais, representam realizações preferenciais do invento que, contudo, não pretendem, limitar o objecto da presente invenção.

Na Figura 1 está representado o difractograma de raio-X da pasta sulfito ácido, com a representação dos respectivos halos amorfos e cristalinos. Projecção da célula unitária da celulose com as respectivas dimensões e planos de rede.

Na Figura 2 está representado o comportamento mecânico de folhas de papel produzidas a partir de uma pasta sulfito ácido seca a 140°C, com e sem tratamento por alta pressão hidrostática.

Referências

Patentes:

- US 4,385,172; 05/1983; Yasnovsky et al.; Prevention of hornification of dissolving pulp.
- US 6,393,977 B1; 05/2002; Ernest A. Voisin; Apparatus for pressure treating shellfish.
- US 5,932,272; 10/1968; Pierre Carvallo; Hydrostatic pressure type continuous sterilizing and cooling apparatus.
- US 5,213,029; 05/1993; Hideki Yutaka; Apparatus for treating food under high pressure.
- US 5,658,610; 08/1997; Carl Bergman et al.; Method and device in high-pressure treatment of liquid substances.
- US 6,110,516; 08/2000; Dallas G. Hoover et al.; Process for treating foods using saccharide esters and superatmospheric hydrostatic pressure.

US 6,217,435 B1; 04/2001; Ernest A. Voisin; Process of elimination of bacteria in shellfish, of shucking shellfish and an apparatus therefor.

US 2004/0058041 A1; 03/2004; Kevin S. Greenwald; Food processing apparatus, method of preserving a food product and preserved food product.

US 3,286,337; 11/1966; Charles Sauve; Processes for shaping metals under high hydrostatic pressure.

US 3,329,535; 07/1967; Paul H. Langer et al.; Pressure treatment of superalloys and method of making turbine blade therefrom.

US 5,932,272; 08/1999; Alois Raemy et al.; Process for preparing a food gel.

Artigos:

Chen D, Guo Y, Huang RB, et al.; Pretreatment by ultra-high pressure explosion with homogenizer facilitates cellulose digestion of sugarcane bagasses; Bioresource Technology (2010), 101 (14): 5592-5600.

Kumar S, Gupta R, Lee YY, et al; Cellulose pretreatment in subcritical water: effect of temperature on molecular structure and enzymatic reactivity; Bioresource Technology (2010), 101 (4): 1337-1347.

As reivindicações seguintes representam adicionalmente realizações preferenciais da presente invenção.

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1. Processo de modificação de pastas celulósicas **caracterizado por** compreender os seguintes passos:
 - c) desintegração e intumescimento da pasta com água durante 0,5 h a 24 h, sob agitação;
 - d) processamento da pasta por alta pressão hidrostática de preferência entre 100-1000 MPa que leva à incorporação de moléculas de água fortemente ligada em locais inacessíveis de polissacarídeos.
2. Processo de modificação de pastas celulósicas de acordo com a reivindicação anterior **caracterizado por** ser aplicável a qualquer pasta celulósica com consistência na gama de 0,1-40,0%.
3. Processo de modificação de pastas celulósicas de acordo com as reivindicações 1-2 **caracterizado por** o passo b) ocorrer a temperaturas entre 0-100°C durante um intervalo de tempo variável entre 1-75 minutos.
4. Processo de modificação de pastas celulósicas de acordo com as reivindicações 1-3 **caracterizado por** ser aplicado a pastas secas ou nunca secas, sujeitas ou não a refinação.
5. Pastas celulósicas modificadas **caracterizadas por** serem obtidas pelo processo descrito nas reivindicações 1-4.
6. Utilização das pastas celulósicas descritas na reivindicação anterior e obtidas pelo processo descrito nas reivindicações 1-4 **caracterizadas**

por serem utilizadas como pastas papeleiras ou para o fabrico de produtos nas indústrias química, alimentar, farmacêutica e de biotecnologia.

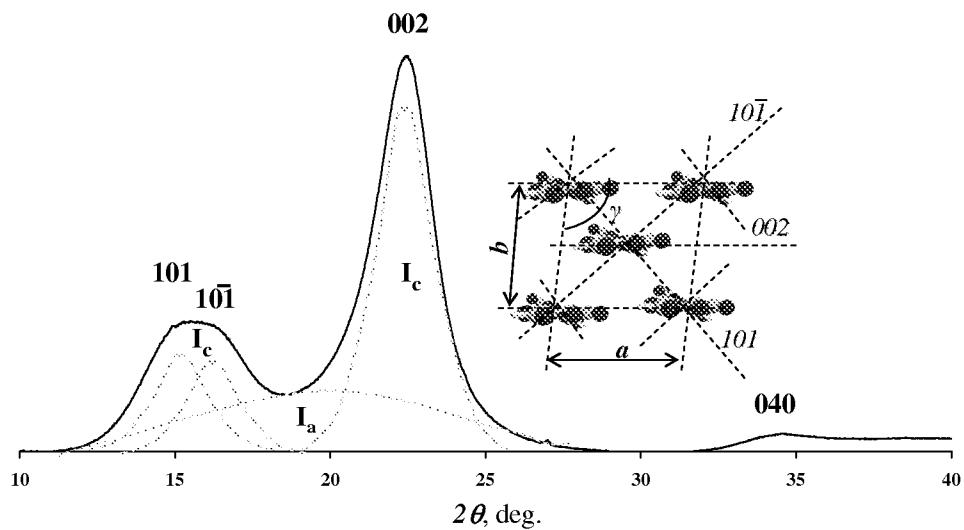


Figura 1

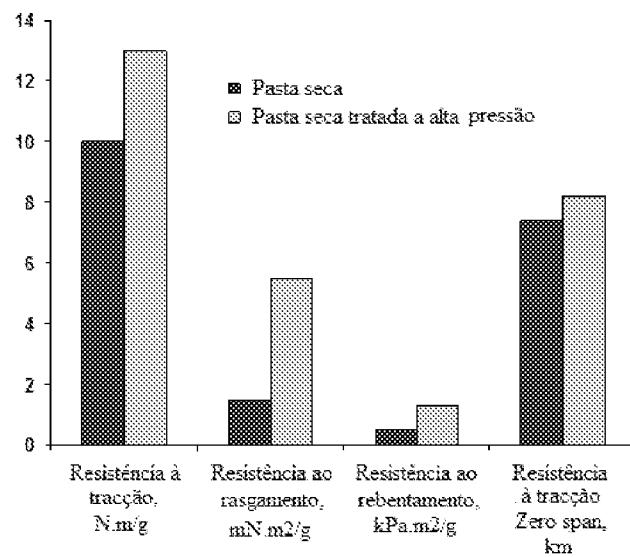


Figura 2

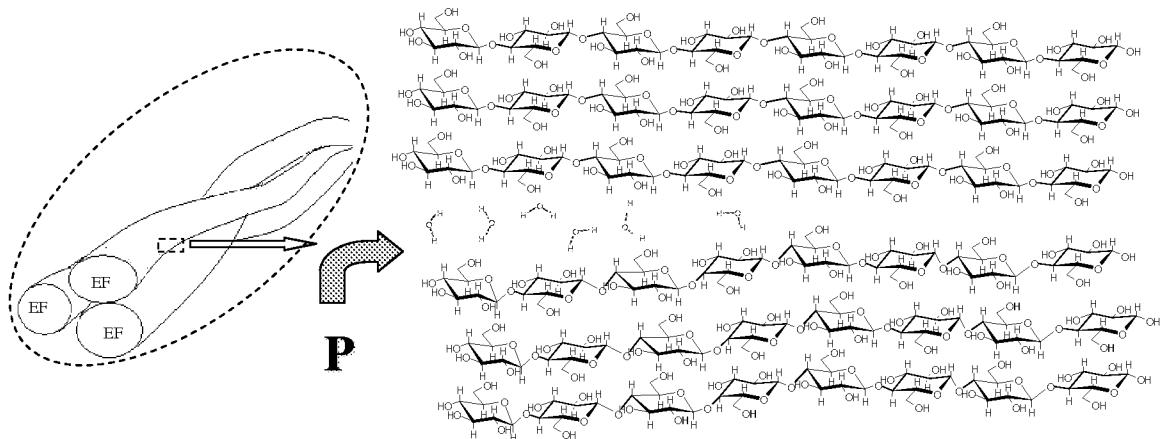


Figura 3

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Depósito internacional Nº
PCT IB2010 055737

A. CLASSIFICAÇÃO DO OBJETO

INV. D21C9/00 D21B1/36

De acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC) ou conforme a classificação nacional e IPC

B. DOMÍNIOS ABRANGIDOS PELA PESQUISA

Documentação mínima pesquisada (sistema de classificação seguido pelo símbolo da classificação)

D21C D21B

Documentação adicional pesquisada, além da mínima, na medida em que tais documentos estão incluídos nos domínios pesquisados

Base de dados eletrônica consultada durante a pesquisa internacional (nome da base de dados e, se necessário, termos usados na pesquisa)

EPO-Internal

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
X	WO 2007/054610 AI (KEMIRA OYJ [FI]; MLLYMAEKI VESA [FI] ; AKSELA REIJO [FI]) 18 Maio 2007 (2007-05-18) paragrafo[0050] - paragrafo [0067] ; revindicações 1-18; exemplos 1-11	1-6
X	US 2005/051286 AI (CARELS JEFFREY R [US] ET AL) 10 Março 2005 (2005-03-10) paragrafos [0080] , [0083] , [0155] ; revindicações 1-20	1-6
A	US 2010/032110 AI (STATON VERNON E [US] ET AL) 11 Fevereiro 2010 (2010-02-11) Todo o documento	1-6

Documentos adicionais estão listados na continuação do Quadro C

Ver o anexo de família da patentes

* Categorias especiais dos documentos citados:

- "A" documento que define o estado geral da técnica, mas não é considerado de particular relevância.
- "E" depósito ou patente anterior, mas publicada após ou na data do depósito internacional.
- "L" documento que pode lançar dúvida na(s) reivindicação(ões) de prioridade ou na qual é citado para determinar a data de outra citação ou por outra razão especial (como especificado).
- "O" documento referente a uma divulgação oral, uso, exibição ou por outros meios.
- "P" documento publicado antes do depósito internacional, porém posterior a data de prioridade reivindicada.
- "T" documento publicado depois da data de depósito internacional, ou de prioridade e que não conflita com o depósito, porém citado para entender o princípio ou teoria na qual se baseia a invenção.
- "X" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada nova e não pode ser considerada envolver uma atividade inventiva quando o documento é considerado isoladamente.
- "Y" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada envolver atividade inventiva quando o documento é combinado com um outro documento ou mais de um, tal combinação sendo óbvia para um técnico no assunto.
- "&" documento membro da mesma família de patentes.

Data da conclusão da pesquisa internacional

21 September 2011

Data do envio do relatório de pesquisa internacional:

10/10/2011

Nome e endereço da ISA/

**European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk**

Nº de fax: **Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016**

Funcionário autorizado

Karlsson, Lennart

Nº de telefone:

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Depósito internacional Nº
PCT/IB2010/055737

Categoria*	Citação do documento com indicação de partes relevantes, quando apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
A	EP 2 236 545 AI (OMYA DEVELOPMENT AG [CH]) 6 Outubro 2010 (2010-10-06) paragrafo [0035] - paragrafo [0045] ; revindicações 1-17	1-6
A	EP 2 196 579 AI (BORREGAARD IND [NO]) 16 Junho 2010 (2010-06-16) Todo o documento	1-6
A	US 2004/054331 AI (HAMILTON WENDY L [US] ET AL) 18 Março 2004 (2004-03-18) Todo o documento	1-6
A	US 2007/119557 AI (MUNSTER HEINRICH [AT]) 31 Maio 2007 (2007-05-31) Todo o documento	1-6

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL
Informação relativa a membros da família da patentes

Depósito internacional Nº
PCT/IB2010/055737

WO 2007054610	AI 18-05-2007	BR PI0618527 A2 06-09-2011
		CA 2627265 AI 18-05-2007
		CN 101305127 A 12-11-2008
		EP 1954872 AI 13-08-2008
		JP 2009516086 A 16-04-2009
		KR 20080083114 A 16-09-2008
		US 2010006245 AI 14-01-2010
US 2005051286	AI 10-03 -2005 NO	
US 2010032110	AI 11 -02 -2010 NO	
EP 2236545	AI 06-10-2010 AR 075961	AI 11 -05 -2011
	WO 2010115785	AI 14-10-2010
	UY 32532	A 29 -10-2010
EP 2196579	AI 16-06-2010 NO	
US 2004054331	AI 18-03 -2004 NO	
US 2007119557	AI 31 -05 -2007 NO	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2010/055737

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. D21C9/00 D21B1/36
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D21C D21B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/054610 A1 (KEMIRA OYJ [FI]; MYLLYMAEKI VESA [FI]; AKSELA REIJO [FI]) 18 May 2007 (2007-05-18) paragraph [0050] - paragraph [0067]; claims 1-18; examples 1-11 -----	1-6
X	US 2005/051286 A1 (CARELS JEFFREY R [US] ET AL) 10 March 2005 (2005-03-10) paragraphs [0080], [0083], [0155]; claims 1-20 -----	1-6
A	US 2010/032110 A1 (STATON VERNON E [US] ET AL) 11 February 2010 (2010-02-11) the whole document ----- -/-	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

21 September 2011

10/10/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Karlsson, Lennart

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/IB2010/055737

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 236 545 A1 (OMYA DEVELOPMENT AG [CH]) 6 October 2010 (2010-10-06) paragraph [0035] - paragraph [0045]; claims 1-17 -----	1-6
A	EP 2 196 579 A1 (BORREGAARD IND [NO]) 16 June 2010 (2010-06-16) the whole document -----	1-6
A	US 2004/054331 A1 (HAMILTON WENDY L [US] ET AL) 18 March 2004 (2004-03-18) the whole document -----	1-6
A	US 2007/119557 A1 (MUNSTER HEINRICH [AT]) 31 May 2007 (2007-05-31) the whole document -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2010/055737

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO 2007054610	A1 18-05-2007	BR CA CN EP JP KR US	PI0618527 A2 2627265 A1 101305127 A 1954872 A1 2009516086 A 20080083114 A 2010006245 A1		06-09-2011 18-05-2007 12-11-2008 13-08-2008 16-04-2009 16-09-2008 14-01-2010
US 2005051286	A1 10-03-2005		NONE		
US 2010032110	A1 11-02-2010		NONE		
EP 2236545	A1 06-10-2010	AR WO UY	075961 A1 2010115785 A1 32532 A		11-05-2011 14-10-2010 29-10-2010
EP 2196579	A1 16-06-2010		NONE		
US 2004054331	A1 18-03-2004		NONE		
US 2007119557	A1 31-05-2007		NONE		