

Efeito do Teor de Hemiceluloses na Qualidade do Papel Produzido com Fibra de Eucalipto

Ofélia Anjos¹, António Santos², Rogério Simões²

¹Escola Superior Agrária de Castelo Branco, Quinta da Senhora de Mércules, Apartado 119, 6001 – 909 CASTELO BRANCO, Portugal

²Unidade de Materiais Têxteis e Papeleiros, Universidade da Beira Interior, 6201-001 COVILHÃ, Portugal

Resumo. Este estudo analisa o efeito do teor de hemiceluloses das pastas de eucalipto nas características do papel produzido. Para o efeito, utilizaram-se aparas industriais de *Eucalyptus globulus*, com massa volúmica básica de $536 \pm 4 \text{ kg/m}^3$. As aparas crivadas foram sujeitas ao processo kraft, convencional e modificado, para a produção das respectivas pastas cruas com teores de hemiceluloses diferentes. Os cozimentos realizaram-se num digestor descontínuo de circulação forçada, com 1000g de madeira. A pasta crua foi submetida a um branqueamento ECF com dióxido de cloro, segundo uma sequência de cinco estágios (D₀E₁D₁E₂D₂). As duas pastas, convencional e modificada, apresentaram teores de hemiceluloses da ordem dos 19% e 14%, respectivamente.

Posteriormente, a pasta branca foi caracterizada em termos biométricos e papeleiro. Para este fim, a pasta foi refinada em PFI (ISO 5264/2-79) a diversas revoluções e com uma carga específica de bordo de 2 Nmm^{-1} , tendo-se contabilizado o consumo de energia. Caracterizou-se a suspensão fibrosa e o potencial papeleiro. Para um dado número de revoluções em PFI, a resistência à drenagem, a densidade e a resistência à tracção das folhas aumentam com o incremento do teor de hemiceluloses. Assim, para produzir papéis com a mesma densidade, as pastas com menor teor de hemiceluloses requerem mais energia de refinação.

Palavras-chave: *Eucalyptus globulus*, hemiceluloses, fibras, propriedades papeleiras.

INTRODUÇÃO

A avaliação do potencial papeleiro da madeira baseia-se na medição de parâmetros determinantes do rendimento em pasta e outros factores do processo, tais como o consumo de reagentes ou de energia, assim como das propriedades das pastas e do papel produzido. Os parâmetros mais usados na previsão do potencial da madeira são a densidade da madeira, a composição química (teor em lenhina, celulose, hemiceluloses e extractivos) e os parâmetros anatómicos, que englobam a estereologia e a biometria das fibras.

O teor de polissacarídeos, que inclui a celulose e as hemiceluloses, pode representar entre 60 e 80 % da massa de material lenhocelulósico livre de extractivos (Fengel e Wegener, 1989) e constitui um indicador importante do rendimento em pasta. No entanto, o rendimento em pasta também varia com a razão entre os teores de celulose e hemiceluloses na madeira.

Por outro lado, o comportamento das fibras no processo de refinação depende das suas características físicas e químicas. Vários autores (Molin e Teder, 2002; Hiltunen, 2000) têm vindo a analisar esta temática. O comportamento diferenciado de pastas da mesma espécie na refinação está usualmente associado às características biométricas das fibras e/ou aos teores de hemiceluloses (Anjos *et al.*, 2004).

Com o presente trabalho, pretende-se dar continuidade ao estudo do comportamento das pastas de *E. globulus* com diferentes teores de hemiceluloses.

MATERIAL E MÉTODOS

Neste estudo utilizaram-se aparas industriais de *Eucalyptus globulus*, com massa volúmica básica de $536 \pm 4 \text{ kg/m}^3$. As aparas crivadas foram sujeitas ao processo kraft para a produção das respectivas pastas cruas com teores de hemiceluloses diferentes. Para a obtenção das pastas, realizaram-se dois cozimentos num digestor descontínuo de circulação forçada, com 1000g (base seca) de madeira, de acordo com as condições operatórias apresentadas na Tabela 1. No caso do cozimento modificado, a meio do processo realizou-se a substituição da lixívia.

Tabela 1 – Condições de cozimento

	Cozimento Standard	Cozimento Modificado
Carga alcalina activa (NaOH)	20,6	[OH ⁻]= 0,75 M
Sulfidez	25,0	[HS ⁻]= 0,13 M
Relação líquido/madeira	4:1	8:1
Tempo até à temperatura máxima	90 min	90 min
Tempo à temperatura máxima	90 min	60 min
Temperatura máxima	160 °C	160 °C

O material cozido foi desintegrado e lavado, tendo-se obtido pasta crua, que foi submetida a um branqueamento ECF com dióxido de cloro, segundo uma sequência de cinco estágios (D₀E₁D₁E₂D₂). Posteriormente, a pasta branca foi caracterizada em termos biométricos e papeleiros. Para este fim, a pasta foi refinada em PFI (ISO 5264/2-79) a diversas revoluções e com carga específica de bordo 2 Nmm^{-1} , tendo-se contabilizado também o consumo de energia. Foram produzidas folhas isotrópicas (SCAN-C 26:76 e SCAN-M 5:76), que foram caracterizadas em termos de propriedades estruturais, mecânicas e ópticas. Os dados experimentais obtidos foram tratados estatisticamente, nomeadamente através da análise de variância, usando o programa Statistics ® e Excel 2000 ®.

RESULTADOS E DISCUÇÃO

Transformação da madeira em pasta

Em função das condições de cozimento aplicadas, obtiveram-se pastas com as características que constam da Tabela 2.

Tabela 2 – Caracterização do processo de cozimento e das pastas obtidas

	Cozimento Standard	Cozimento Modificado
Consumo de AE, %	16,1	----
Rendimento em pasta, %	50,1	45,1
Incozidos, %	1,7	0,9
Índice kappa	17	15
Viscosidade pasta crua, cm ³ /g	993	1013
Viscosidade pasta branqueada, cm ³ /g	772	898
Teor de celulose, %	81,1	85,7
Teor de hemicelulose, %	18,9	14,3

Analisando os valores da Tabela 2, verifica-se que no cozimento modificado se obteve um rendimento em pasta inferior (5%) ao do cozimento standard, o que se traduziu, como era de esperar, numa diminuição do teor de hemiceluloses na pasta. A diminuição do teor de hemiceluloses é acompanhada por um aumento da viscosidade das pastas branqueadas.

Caracterização do material fibroso

Nas duas pastas branqueadas, e para todos os níveis de refinação, determinou-se a distribuição do comprimento dos elementos fibrosos, a largura das fibras, a massa linear e a curvatura. Na Tabela 3 apresentam-se os valores médios para as duas pastas branqueadas, sem refinação (0 revoluções) e com refinação (500, 2500, 4500 revoluções).

Tabela 3 – Características biométricas das pastas

	Ref.	Largura das fibras (µm)	Comprimento ponderado em comprimento (mm)	Massa linear (100mg/m)	Curvatura (%)
Cozimento standard	0	15,6	0,703	9,5	6,6
	500	15,7	0,715	8,9	5,4
	2500	15,9	0,703	9,2	5,3
	4500	15,8	0,693	9,3	6,5
Cozimento Modificado	0	15,1	0,688	8,5	7,8
	500	15,2	0,709	8,2	6,5
	2500	15,4	0,697	8,7	6,6
	4500	15,4	0,689	8,7	6,9

Pela análise da Tabela 3, pode observar-se que a refinação em PFI tem um efeito muito limitado sobre o comprimento médio das fibras. A pasta proveniente do cozimento modificado apresenta valores médios ligeiramente inferiores, o que hipoteticamente se pode atribuir a uma maior extracção de hemiceluloses da parede celular. A massa linear das fibras resultantes do cozimento modificado é significativamente inferior à das fibras produzidas pelo cozimento convencional, o que é consistente com a maior remoção de hemiceluloses no cozimento modificado.

Avaliação do potencial papeleiro

As folhas produzidas a partir das duas pastas e para os diferentes níveis de refinação, foram posteriormente analisadas em termos das suas características óptico-estruturais e físico-mecânicas. Na Figura 1 encontra-se representada a evolução do grau Shopper Riegler das pastas em função da energia de refinação.

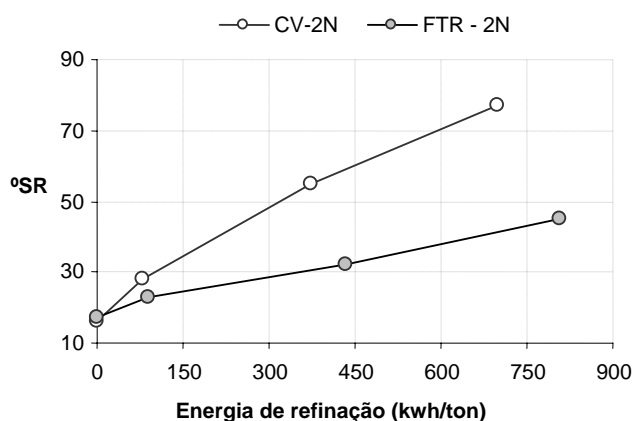


Figura 1 - Evolução do grau Shopper Riegler em função da energia de refinação, para a pasta convencional (CV-2N) e modificada (FTR-2N)

As fibras das pastas com menor teor de hemiceluloses (FTR-2N) apresentam, para todos os níveis de refinação, um menor valor de °SR devido à menor hidratação, decorrente do menor teor de hemiceluloses. Na Figura 2 apresenta-se a variação da massa volúmica em função da energia de refinação. Para além da evolução esperada com a refinação, verifica-se que para o mesmo nível de tratamento mecânico, as folhas produzidas com fibras com menor teor de hemiceluloses apresentam valores de massa volúmica bastante inferiores aos observados para as folhas produzidas com fibras do cozimento convencional. Este comportamento é consistente com a correspondente evolução do °SR, ilustrado na figura 1.

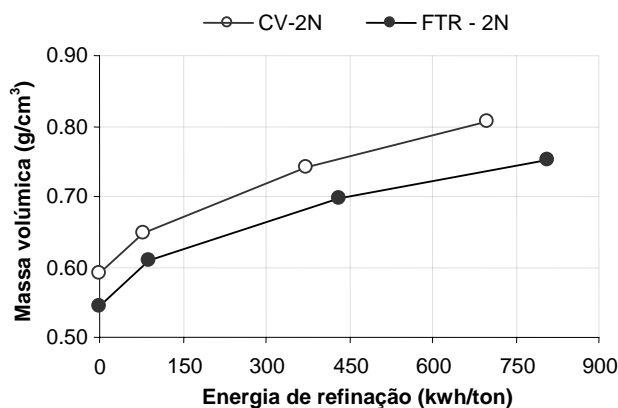


Figura 2 - Evolução da massa volúmica das folhas em função da energia de refinação

Pela análise da Tabela 4, verifica-se também que as propriedades das duas pastas são estatisticamente diferentes; o efeito é altamente significativo, embora só explique 7,7% da variação total observada, devido ao facto do efeito dos níveis de refinação se sobrepor ao anterior.

Tabela 4 - Análise de variância da massa volúmica das folhas, para os dois cozimentos (C) e para os diferentes níveis de refinação (N)

Origem da variação	G.L.	Q.M.	F	Sig.	Var (%)
C	1	0,0298	69,4	***	7,7
N	3	0,1678	390,75	***	87,8
C x N	3	0,00014	0,32	n.s.	0,0
Resíduo	72	0,00043			4,5

G.L. – graus de liberdade; Q.M. – Quadrado médio; Sig. – nível de significância;
 Var (%) – Variância esperada expressa em % da variância total.
 C – Tipo de cozimento; N- Nível de refinação

Os valores de permeabilidade ao ar (Figura 3), além de evidenciarem o efeito da energia total de refinação, mostram que as folhas produzidas a partir de fibras com menor teor de hemiceluloses são mais permeáveis, para todos os níveis de refinação. Estes resultados estão de acordo com os correspondentes valores da densidade das folhas.

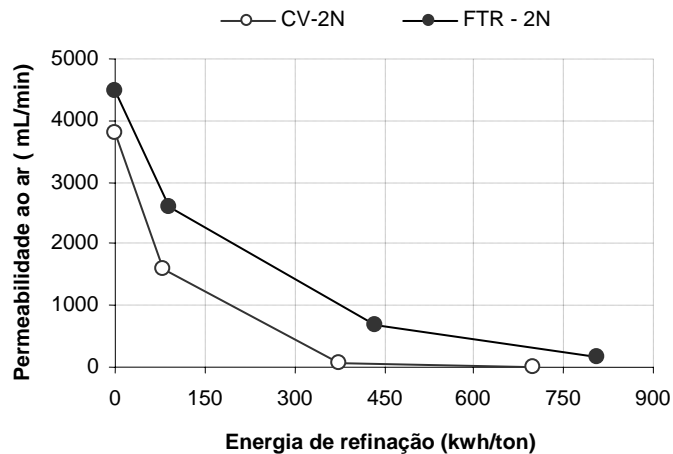


Figura 3 - Variação da permeabilidade ao ar das folhas em função da energia total de refinação

A análise de variância dos dados da permeabilidade evidenciam de novo o efeito dominante da refinação (tabela 5).

Tabela 5 - Análise de variância da permeabilidade ao ar das folhas, para os dois cozimentos referente à totalidade das amostras

Origem da variação	G.L.	Q.M.	F	Sig.	Var (%)
C	1	4,94E+06	265,44	***	9,0
N	3	2,34E+07	1255,85	***	84,9
C x N	3	671881	36,09	***	4,8
Resíduo	72	18617,1			1,4

G.L. – graus de liberdade; Q.M. – Quadrado médio; Sig. – nível de significância;
 Var (%) – Variância esperada expressa em % da variância total.
 C – Tipo de cozimento; N- Nível de refinação

A brancura e a opacidade das folhas diminuem com a refinação, em consequência da diminuição do coeficiente específico de difusão de luz com a refinação; ao longo da refinação, as fibras colapsam em extensão crescente e estabelecem maior número de ligações entre elas, subtraindo área superficial para a difusão de luz.

Propriedades físico-mecânicas das pastas

Na Figura 4 está representada a evolução do índice de resistência à tracção das folhas de papel, para os dois tipos de cozimento e para os diferentes graus de refinação. Para um dado nível de refinação, as folhas das pastas obtidas através do cozimento convencional são mais resistentes, sobretudo porque estão mais consolidadas (ver figura 2). Na figura 5 representa-se o índice de tracção em função da massa volúmica das folhas, que mostra que existe uma forte correlação entre estas duas propriedades. A análise da variância do índice de tracção (tabela 6) mostra que 86,5% da variação total é devida à refinação e 11% é atribuída às diferenças entre as pastas.

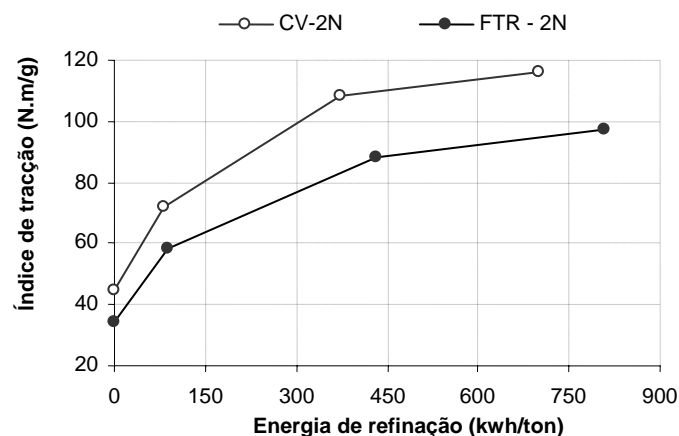


Figura 4 - Variação do Índice de tração das folhas em função da energia total de refinação

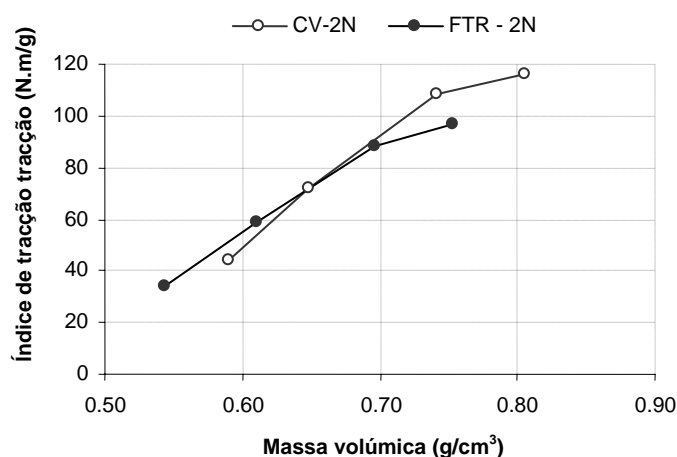


Figura 5 - Variação do índice de tração das folhas em função da massa volúmica

Para o *E. globulus* a resistência à tração aumenta ao longo de todo o ciclo de refinação, evidenciando o elevado potencial das fibras. Resultados semelhantes foram observados por Colodotte *et al.* (2002) em folhas de *E. grandis*.

Tabela 6 - Análise de variância do índice de tração médio das folhas, para os dois cozimentos referente à totalidade das amostras

Origem da variação	G.L.	Q.M.	F	Sig.	Var (%)
C	1	4820	265,6	***	11,0
N	3	18891	1041,1	***	86,5
C x N	3	105,7	5,8	**	0,8
Resíduo	72	18,2			1,7

G.L. – graus de liberdade; Q.M. – Quadrado médio; Sig. – nível de significância; Var (%) – Variância esperada expressa em % da variância total.
C – Tipo de cozimento; N- Nível de refinação

Na figura 6 representa-se o índice de rasgamento em função do índice de tração para as duas pastas. Os resultados mostram a tendência esperada para as pastas de fibra curta, não se diferenciando o comportamento das duas pastas nesta representação; isto é, os pontos constituem uma só linha de tendência.

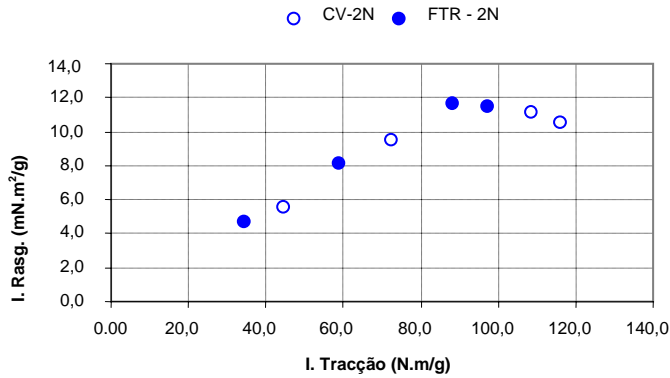


Figura 6 - Variação do índice de rasgamento das folhas em função do índice de tracção

O índice de rasgamento é determinado pela resistência intrínseca das fibras, pela resistência das ligações entre as fibras, pelo comprimento das fibras e pelo número de fibras envolvidas no ensaio, entre outros factores. A pasta com teor de hemiceluloses superior (18,9 %) apresenta menor número de fibras por grama, o que afecta de forma negativa o índice de rasgamento destes papéis a uma dada densidade. No entanto a um dado índice de tracção, não existem diferenças significativas (figura 6). O menor rasgamento exibido por estes papéis para níveis de índice de tracção muito elevados é normal e não revela inferior performance, face aos papéis produzidos a partir da pasta com menor teor de hemiceluloses (14,3%). Para maiores diferenças nos teores de hemiceluloses pode fazer sentir-se o efeito. De facto, Molin *et al.* (2002), trabalhando com pinho nórdico, referem que existe um efeito significativo na relação entre o índice de tracção e o índice de rasgamento quando se varia o teor de hemiceluloses nas pastas. Para teores de hemiceluloses elevados (22%), face a teores de 10%, o índice de tracção é de 92 e 71 Nm/kg, respectivamente para as duas pastas, enquanto que o rasgamento varia inversamente, 14,2 e 33,0 mNm²/g.

Na Figura 7 está representada a variação do índice de tracção zero-span, seco e húmido, para as amostras estudadas. A análise de variância dos dados (Tabela 7) mostra que não há diferenças estatisticamente significativas entre as duas pastas no que respeita à resistência intrínseca das fibras. Para além disso, o nível de refinação afecta positivamente, de forma ligeira, a resistência intrínseca das fibras em estado seco. Este resultado reflecte um fenómeno conhecido, relacionado com a maior capacidade que as fibras ganham nas fases iniciais da refinação para suportar cargas exteriores. Os resultado da tabela 7 mostram ainda a grande variabilidade do ensaio e/ou a influência de factores não considerados sobre a medida.

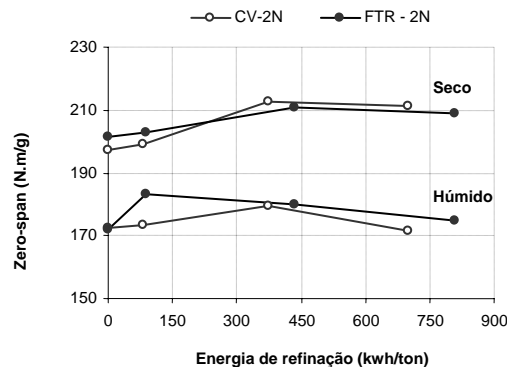


Figura 7 - Variação do índice de tracção zero-span das folhas em função da energia de refinação

Tabela 7 - Análise de variância do índice de tracção zero-span das folhas, para os dois cozimentos referente à totalidade das amostras

	Origem da variação	G.L.	Q.M.	F	Sig.	Var (%)
Zero span seco	C	1	2,45	0,8716	***	0
	N	3	650,1	0,0003	n.s.	23,3
	C x N	3	47,81	0,6695	***	0
	Resíduo	72	91,79			76,7
Zero span húmido	C	1	32,89	0,4373	n.s.	0
	N	3	242,17	0,0060	**	12,2
	C x N	3	192,19	0,0182	**	17,9
	Resíduo	72	53,92			69,9

G.L. – graus de liberdade; Q.M. – Quadrado médio; Sig. – nível de significância; Var (%) – Variância esperada expressa em % da variância total.
C – Tipo de cozimento; N- Nível de refinação

A coesão interna das folhas é superior para as pastas com maior teor de hemiceluloses (Figura 8). A tabela de análise de variância mostra que 7,1% da variação é atribuída ao tipo de pasta, enquanto que o nível de refinação é responsável por 85,0% da variação medida.

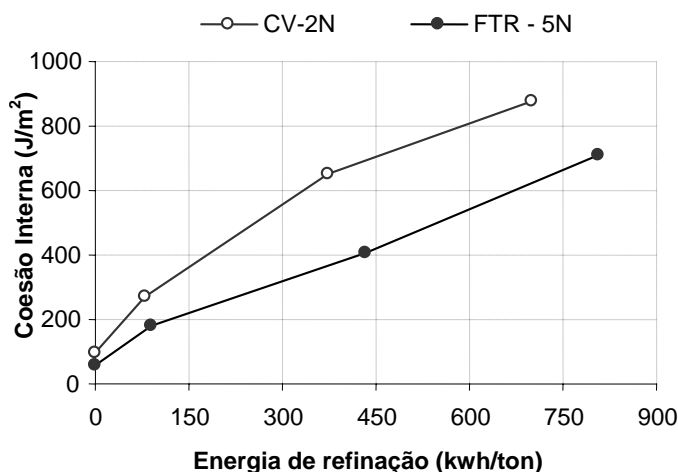


Figura 8 - Variação da coesão interna das folhas em função da energia total de refinação

Tabela 8 - Análise de variância da coesão interna das folhas, para os dois cozimentos referente à totalidade das amostras

Origem da variação	G.L.	Q.M.	F	Sig.	Var (%)
C	1	349272	62.79	***	7,1
N	3	2080000	373.23	***	85,0
C x N	3	46083	8.28	***	3,3
Resíduo	72	5563			4,6

G.L. – graus de liberdade; Q.M. – Quadrado médio; Sig. – nível de significância; Var (%) – Variância esperada expressa em % da variância total.
C – Tipo de cozimento; N- Nível de refinação

CONCLUSÕES

A pasta com menor teor de hemiceluloses refina muito mais lentamente que a que contém maior teor de hemiceluloses. A resistência à drenagem, a densidade e o índice de tracção aumentam com o incremento do teor de hemiceluloses, qualquer que seja o número de

revoluções no PFI considerado. Para produzir papéis com a mesma densidade, as pastas com menor teor de hemiceluloses requerem mais energia de refinação, o que constitui uma desvantagem económica. No entanto, na gama de hemiceluloses estudada, o desempenho mecânico (rasgamento/tracção) das duas pastas é relativamente semelhante.

BIBLIOGRAFIA

- Anjos O.; A. Santos; R. Simões, 2004 - Influence of the hemicelluloses content on the paper quality produced with *Eucalyptus globulus* Fibres. In *Proceedings of Progress in Paper Physics Seminar 2004*, Norway, Trondheim, 21 a 24 de Junho, p. 50-52.
- Colodette, J.; L. Gomide; R. Girard; A. Jääskeläinen; D. S. Argyropoulos, 2002 - Influence of pulping conditions on eucalyptus kraft pulp yield, quality, and bleachability. *TAPPI Journal* 1(1): 14-20.
- Fengel, D.; G. Wegener, 1989 - Wood chemistry ultrastructure reactions. Walter de Gruyter. Berlin.
- Hiltunen, E., 2000 - Papermaking properties of pulp in *Pulp and paper testing*, Vol 17, Papermaking Science and Technology, Fapet Oy, Helsinki, Finland.
- Molin, U.; A. Teder, 2002 - Importance of cellulose/hemicellulose-ratio for pulp strength, *NPPR J.*, Vol 17, p.1-14.