

Alterações no refino e o teor de hemicelulose da polpa

*Edvins Ratnieks**

RIOCELL S.A.

Sinopse

Testes industriais com diferentes espécies de madeiras, procedimentos de cozimento e branqueamento tem demonstrado alterar o teor de hemicelulose da polpa kraft. O decréscimo do conteúdo de hemicelulose abaixo de um nível crítico para algumas polpas de folhosas testadas causam alterações substanciais no consumo de energia de refino. A quantidade de hemicelulose também ajuda a explicar o comportamento de algumas polpas de mercado quanto a alguns dos aspectos que as diferenciam. O uso de espécies florestais com baixo potencial papelero acarreta mau desempenho no refino, pois o seu teor de hemicelulose é mascarado por material degradado.

Abstract

Industrial testing of distinct wood species, cooking and bleaching procedures have demonstrated that the hemicellulose content of the kraft pulp alters to some extent, according to the specific strategy utilized. The uncontrolled decrease of hemicellulose amount below a critical level will determine high energy consumption at the refining stage for hardwood pulps. The amount of hemicellulose may also explain the behavior of some market pulps regarding distinctive properties they present. The utilization of wood species of poor papermaking potential determines bad refining behavior, due to the presence of degraded carbohydrates that hinder the true evaluation of the amount of hemicellulose.

1. Introdução

O papel das hemiceluloses nas fibras com habilidade papelera é um assunto clássico. Descrições genéricas de sua importância na preparação de massa e influência nas propriedades finais do papel podem ser encontradas na literatura (CASEY, 1981).

As hemiceluloses são aqueles materiais na madeira ou polpa celulósica que são quimicamente extraíveis, sendo normalmente constituídos por açúcares poliméricos com algum grau de ramificação. São geralmente solúveis em água após extração e são fortemente hidrofílicos devido à presença de grupos hidroxila primários e secundários (DICKEY, 1960). As polpas celulósicas diferem no seu conteúdo de hemicelulose e na sua constituição química.

O teor de hemiceluloses de uma polpa é um indicador das diferenças químicas que se originam de uma árvore, e é afetado pelo processo de polpação utilizado. Muitas correlações tem sido feitas entre os constituintes químicos de uma polpa, incluindo o conteúdo e inclusive a composição de uma mistura conhecida como "hemicelulose" com as propriedades físicas do papel. Frequentemente relata-se que polpas que desenvolvem resistências mais rapidamente durante o refino são aquelas com maior teor de hemicelulose. Para uma dada espécie, a maior remoção

* EDVINS RATNIEKS atua como consultor junto ao Centro Tecnológico da RIOCELL S.A., para desenvolvimento de produtos e refinação da polpa celulósica.

de hemiceluloses durante o processo de polpação caracteriza o maior número de fibras por unidade de peso da polpa, e vice-versa, quanto maior o conteúdo de hemiceluloses, menor a quantidade de fibras. Neste sentido, o alto conteúdo de hemicelulose favorece a ligação entre fibras, enquanto o menor conteúdo de hemicelulose favorece propriedades não dependentes de ligação, tais como opacidade e resistência ao rasgo.

As hemiceluloses são móveis durante o processo de polpação, especialmente em meio alcalino (YLNER & ENSTRÖM, 1957). Neste caso, a hemicelulose residual na polpa produzida é aquela que era inacessível ao processo de cozimento, ou reprecipitou em alguma etapa de produção.

Sugere-se que durante a etapa de refinação os polímeros de hemicelulose antes da dissolução estejam encapsulados na parede celular. Devido à elevada repulsão eletrostática entre o polímero solúvel e a parede celular, este pode ser liberado para a fase líquida externa assim que ação das lâminas refinadoras afrouxa a estrutura da fibra (LINDSTRÖM et alii, 1978). O estudo da liberação de hemiceluloses durante a refinação de polpas de *Eucalyptus* mostrou que o processo de liberação de carboidratos solúveis passa por um máximo na fase inicial do refino, decrescendo logo após, e por fim crescendo novamente com elevadas aplicações de energia de refinação (SIDAWAY, 1988). Este efeito pode ser explicado por existirem quantidades apreciáveis de hemicelulose que se liberam no meio aquoso externo assim que se inicia o refino. A medida que a ação de refino aumenta a superfície específica das fibras, ocorre a readsorção do material anteriormente liberado. Nos estágios iniciais não havia área superficial suficiente para readsorção. Em estágios mais avançados do refino, parece que a gradual re-elevação de material solubilizado é devida ao aumento desproporcional entre as novas superfícies de adsorção criadas e a liberação de material polimérico solúvel.

As hemiceluloses podem ser imaginadas favorecer a ligação entre fibras de duas formas. Ao contribuir para a plasticidade da parede fibrosa, as hemiceluloses podem permitir que as superfícies de celulose conformem-se mais facilmente. Além do mais, sendo móveis, as hemiceluloses podem contribuir para prover mais ligações do tipo ponte de hidrogênio por unidade de área do que as superfícies de celulose (MILICHOVSKY, 1990). O fato de hemiceluloses ligarem-se na superfície de celulose é comprovado por estudos de adsorção (RUSSO & THODE, 1960).

A importância da hemicelulose no desenvolvimento de propriedades de resistência é bem reconhecido e correlaciona-se com fibrilação. Os finos porventura gerados pela ação de refino são um fator importante no desenvolvimento de resistência à tração, e esta ação está ligada à hemicelulose (RYS, 1961).

É razoavelmente aceito que o aumento do teor de hemicelulose nas polpas aumenta a resistência das ligações por unidade de área. Este aumento não é feito pelo incremento da resistência individual das ligações, mas sim pelo aumento de número de ligações. Em outras palavras, a hemicelulose age como adesivo dentro das fibras, bem como interfibras. Quando ela é amolecida, pode ocorrer a fibrilação. Se a hemicelulose é removida, passam a ocorrer espaços ociosos entre fibrilas, que causam maior espalhamento de luz na parede da fibra.

É lógico esperar que existe um teor ótimo de hemicelulose no qual ocorrerá o máximo desenvolvimento de resistência à tração. Isto pode ser explicado pelo fato que determinada área de ligação interfibras potencial depende da quantidade total de hemicelulose presente. Um fator que pode afetar tal raciocínio é a forma que tal hemicelulose está ocorrendo, ou seja, qual o seu grau de polimerização, ramificação ou oxidação. O conteúdo ótimo de hemicelulose depende também do tipo de madeira usado e do processo de cozimento.

Devido à variabilidade biológica que está intrinsicamente ligada à utilização de essências vegetais como fonte de celulose para a fabricação de papel, é comum encontrarem-se indagações de qual seria, por exemplo, a quantidade mínima aceitável para prover necessidades papeleiras. Outras questões estão ligadas à mistura de espécies de um mesmo gênero, por exemplo *Eucalyptus*, como causadoras de alterações na quantidade de hemicelulose na polpa celulósica produzida.

Este estudo está baseado em análise de diversas polpas kraft de *Eucalyptus* de mercado selecionadas dentro do programa de avaliação que a RIOCELL realiza no seu Centro de Tecnologia. Foram também selecionadas algumas amostras industriais de testes realizados com diferentes composições de madeira, e que resultaram em condições alteradas no conteúdo de hemicelulose. O objetivo é demonstrar as implicações que algumas decisões ao nível estratégico florestal ou industrial podem acarretar.

2. Materiais e métodos

Para o estudo em planta piloto de refino foram utilizados fardos de polpa branqueada de fibra curta kraft obtidos no mercado internacional. Estas compreenderam tipicamente tres polpas de mercado brasileiras, numeradas 1, 2, 3. Também foram estudadas duas polpas ibéricas, numeradas 4, 5. Todas são comercializadas como polpas kraft branqueadas de eucalipto.

Algumas outras polpas produzidas industrialmente na RIOCELL em caráter experimental foram introduzidas como forma de verificar alguns efeitos de misturas de madeira ou de teores de hemicelulose alterados. Sempre que as amostras de polpas experimentais são referidas, o número associado a uma letra significam respectivamente a proporção volumétrica de madeira (%) e a letra inicial do nome da madeira. Assim, por exemplo, a sigla 87,5E/12,5A, denomina uma polpa kraft branqueada produzida a partir de uma mistura de 87,5% de *Eucalyptus* spp. e 12,5% de *Acacia mearnsii*.

Todas as polpas foram desintegradas a 9% de consistência em um repolpador BELOIT-JONES TRIDYNE. Esta unidade tem um propulsor de 560 mm acionado por um motor de 56 kW.

As polpas foram processadas em refinador BELOIT-JONES 24" DD-4000. O refinador é acionado por motor de 400 kW e possui mecanismo variador hidráulico de velocidade em torque constante. As medições de potência de refino são obtidas por meio de um sensor de torque acoplado ao eixo do refinador com o devido condicionamento do sinal para leitura em painel de controle.

Os refinamentos foram realizados no modo convencional para refino em duplos discos, com alimentação "duo-flo".

O padrão de discos utilizado foi de 2,5 mm de largura de barra, 2,5 mm de largura de fenda, 5° de ângulo de refino, e 6 mm de profundidade de fendas. Os discos montados tinham 508 mm de diâmetro.

O sistema de refino é provido de tubulações, bombas e tanques. O fluxo de massa é medido através de medidor magnético instalado na entrada do refinador.

As polpas foram desintegradas em bateladas de 500 kg AD no repolpador. A massa era então bombeada a um dos tanques de estocagem onde a consistência era ajustada para cerca de 4,5% de consistência e pH 7 antes do refino.

Os refinamentos foram realizados pelo bombeamento em fluxo variável (e portanto energia específica variável) através do refinador, mantendo a potência constante (e portanto a carga específica de lâminas constante). A carga específica de lâminas foi mantida em 0,8 Ws/m, enquanto a energia específica líquida de refino foi variada na faixa de 0 a 100 kW.h/t.

As amostras obtidas foram analisadas conforme normas TAPPI como segue:

- Handsheet Forming for Physical Testing - T227
- Physical Testing - T220
- Alkali Solubility of Pulps - T235

Utilizada a solubilidade em álcali 5%, s-5 como indicador do conteúdo de hemicelulose em polpa kraft. Existem outras formas de avaliar hemicelulose.

3. Resultados

O teor de hemicelulose, conforme medido pela solubilidade da polpa em álcalis, é característico para polpas kraft de acordo com a madeira que é usada para a polpação. A *Tabela 1* abaixo mostra o grau de variabilidade possível de encontrar em algumas polpas não-branqueadas depuradas de folhosas obtidas em laboratório com número kappa entre 14-18.

Tabela 1

Grau de variabilidade do teor de hemicelulose após a polpação kraft de diversas espécies de *Eucalyptus* e *Acacia*.

Polpa kraft não branqueada	Teor de hemicelulose, s-5, %	Referência Bibliográfica
<i>E. saligna</i>	11-12	RT 240 (1988)
<i>E. grandis</i>	9,5-12	RT 257 (1988)
<i>E. globulus</i>	12,5	RT 255 (1988)
<i>E. maidenii</i>	11	RT 416 (1991)
<i>A. mearnsii</i>	14-15	MARTINS (1983)

* RT refere-se a "relatório técnico" do acervo tecnológico da Empresa

Este trabalho de investigação tecnológica teve por base o conhecimento prévio de diversos fatores que afetam a polpação kraft e sua influência no produto final. Investigações acerca do teor mínimo de hemicelulose aceitável, para obter qualidades papeleiras regulares foram conduzidas extensivamente em diversas polpas branqueadas de *Eucalyptus* (NT 117, 1987). A remoção acentuada pode ocorrer em condições de drastificação e variação dos pontos de adição de álcali em digestor contínuo, com conseqüências sobre a qualidade da polpa kraft branqueada (RATNIEKS, 1991, 1992)

As amostras de polpas kraft branqueadas e declaradas como misturas foram produzidas industrialmente na RIOCELL, sendo parte de experimentos em programas de melhoramento de produção. Em hipótese alguma representam o produto regular da Empresa, tanto nas misturas, como nos teores de hemicelulose. As amostras foram aquelas disponíveis nestes experimentos, bem como os teores de hemicelulose foram aqueles que tinham interesse para demonstrar sua ação nas propriedades analisadas.

As principais misturas estudadas consistiram de proporções controladas de *Eucalyptus* spp. (principalmente *E. saligna* e *E. grandis*) e *Acacia mearnsii*. O principal motivo de escolha de tal seleção está no fato de que *Acacia* sp. possui quantidade elevada de hemicelulose na polpa produzida, enquanto polpas de *E. grandis* tem quantidades reduzidas, conforme a procedência utilizada.

Uma comparação com polpas de mercado, tanto brasileiras como ibéricas permitiria comparações e conclusões desejáveis acerca da influência do teor de hemicelulose. Estas estão identificadas sómente por números, conforme declarado na metodologia.

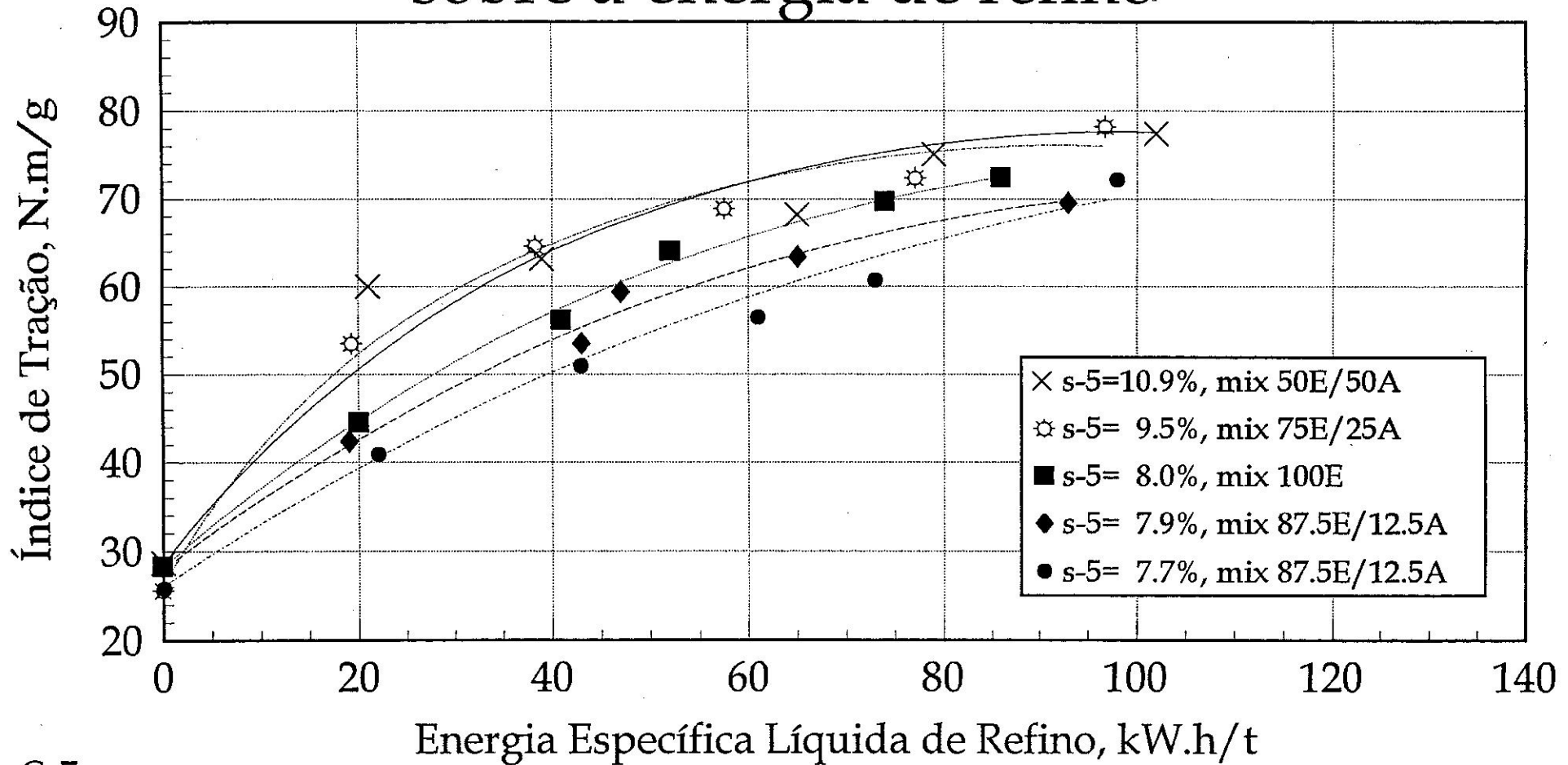
A discussão dos resultados principalmente com base nas propriedades de resistência à tração e opacidade, deve-se à sensibilidade que elas tem em relação ao teor de hemicelulose na polpa.

O *Gráfico I* demonstra o efeito combinado de misturas de madeiras e diferentes teores de hemicelulose na relação entre o índice de tração e a energia de refino. Não pode-se concluir diretamente destes dados qual o efeito isolado de cada variável, misturas ou quantidade de hemicelulose. Pode-se verificar que entre o teor mais elevado de hemicelulose testado (10,9%) e o imediatamente inferior (9,5%) não existe diferença no comportamento ao refino, mesmo em misturas de madeiras significativamente diferentes. Ao se descer a níveis de 8% no teor de hemicelulose, aparece um primeiro acréscimo substancial de energia de refino para atingir um determinado índice de tração. Estes acréscimos de energia mantêm-se substanciais para teores de hemicelulose levemente inferiores a 8%, como mostrado para valores de 7,9% e 7,7%, de certa forma parecendo independentes das misturas de madeiras usadas para obter as polpas. Esta independência pode ser presumida pela sensibilidade das polpas com teor de hemicelulose 7,9% e 7,7% que são de mesma composição.

Os *Gráficos II e III* demonstram que mesmo as diferentes proporções de espécies testadas ou teores de hemicelulose não afetam propriedades do refino, tais como as relações entre a resistência à tração e a drenabilidade ou o volume específico das polpas refinadas, tornando inúteis inferências nestes aspectos.

Gráfico I

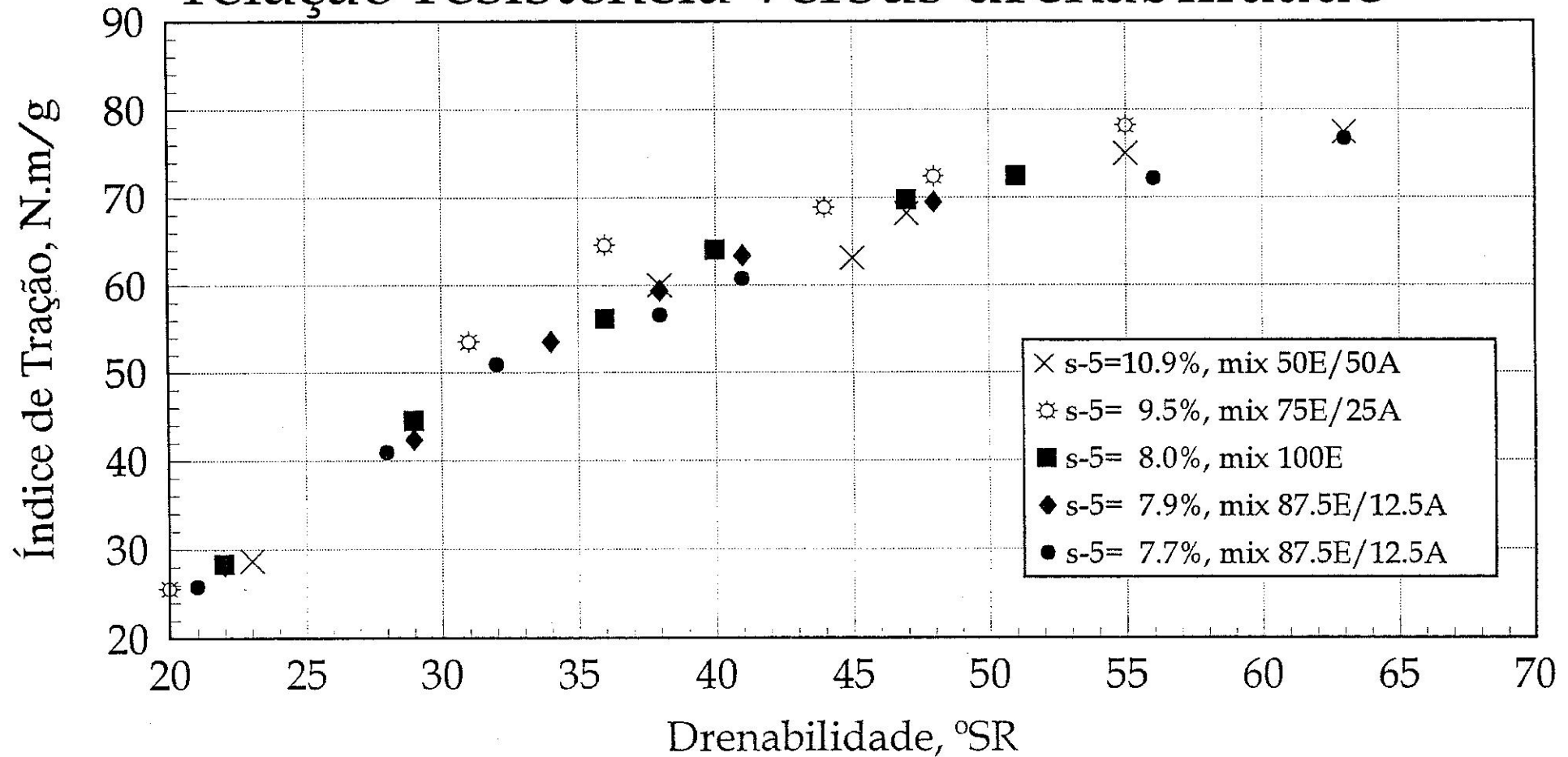
Efeito de mistura de madeiras e teor de hemicelulose sobre a energia de refino



S-5.prs

Gráfico II

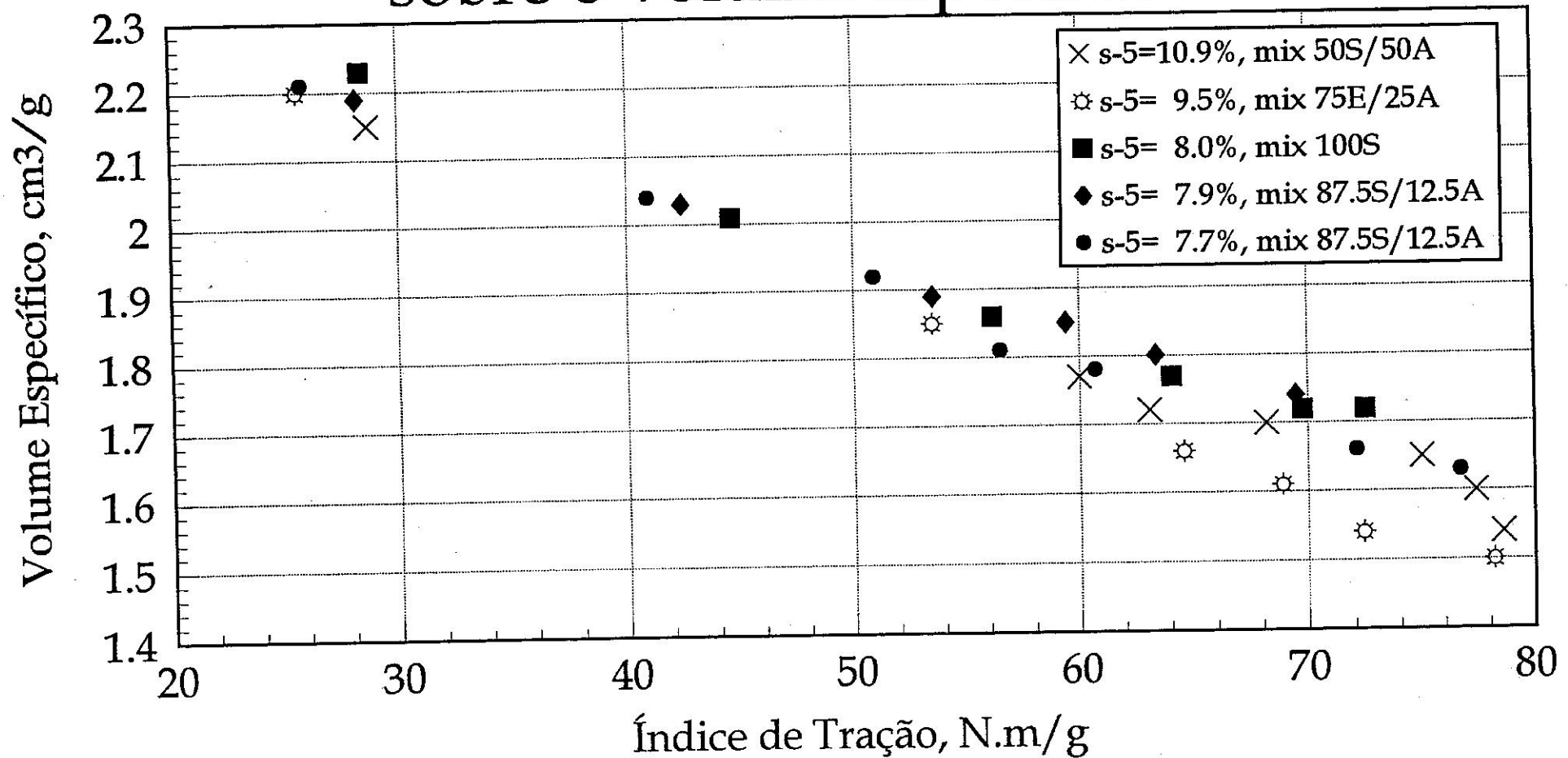
Efeito de mistura de madeiras e teor de hemicelulose na relação resistência versus drenabilidade



S-5.prs

Gráfico III

Efeito de mistura de madeiras e teor de hemicelulose sobre o volume específico



S-5.prs

O *Gráfico IV* mostra o comprometimento do teor de hemicelulose de todas as polpas estudadas em relação à energia de refino. Para valores de hemicelulose superiores a 9% as polpas de qualquer origem não apresentam nenhuma diferenciação quanto à energia de refino. Esta parece ser a quantidade limitante para obter-se o maior número possível de ligações entre fibras. Teores inferiores de hemicelulose determinam substanciais demandas de energia de refino, especialmente abaixo de 8%, quando então a demanda atinge valores que são o dobro da energia usualmente necessária.

A utilização de espécies de *Eucalyptus* com baixo potencial para a polpação kraft pode também alterar o consumo energético na refinação. A *Tabela 2* demonstra que o uso de uma mistura de madeiras onde exista a presença de material com tal característica, torna a avaliação do teor de hemicelulose incoerente. No caso demonstrado, a introdução de *E. tereticornis* na mistura gerou elevação substancial na energia de refinação, apesar da sua polpa ter um teor de hemicelulose presumivelmente adequado. Tal incoerência entre o teor de hemicelulose, conforme analisado pela solubilidade em álcali, e a introdução de espécie de eucalipto de difícil polpação, é atribuída à solubilização acentuada de outros carboidratos não-hemicelulose pré-existentes ou então gerados por necessidade de drastificação das condições de processamento industrial.

Tabela 2

Efeitos das misturas de madeiras e teor de hemicelulose sobre a energia de refino quando se adiciona espécie de *Eucalyptus* com baixo potencial papeleiro.

Energia interpolada para índice de tração constante de 65 N.m/g.

	Energia Específica Líquida, kW.h/t	Δ%
Mistura 50E/50A, s-5= 10,9%	42	referência
Mistura 62,5E/12,5T/25A, s-5= 10,0%	76	81
Mistura 100E, s-5= 8,0%	58	38

E= mistura de *E. saligna* e *E. grandis*; T= *E. tereticornis*; A= *Acacia mearnsii*

A avaliação do efeito do teor de hemicelulose e misturas de madeira sobre a opacidade das polpas mostra forte variação, conforme esperado (*Gráfico V*). No entanto, a inversão da posição entre as curvas com teor de hemicelulose mais baixo (8%, 7,9%), mostra neste caso, que há efeito da composição da mistura de madeira utilizada preponderando sobre o teor de hemicelulose, o que não foi o caso ao demonstrar-se o efeito sobre a energia de refino. Há indicações de que a opacidade é afetada mesmo por pequenas quantidades de uma madeira que intrinsecamente possui mais hemicelulose. Neste caso específico, a mistura de *Eucalyptus* ssp. com 8% de hemicelulose é nitidamente mais opaca. A curva com teor de hemicelulose de 7,7% e mesma composição de madeira que a de teor de hemicelulose 7,9 não foi mostrada, pois ambas tem comportamento semelhante.

Gráfico IV

Influência do teor de hemicelulose sobre a energia de refino

(resistência à tração= 65 N.m/g)

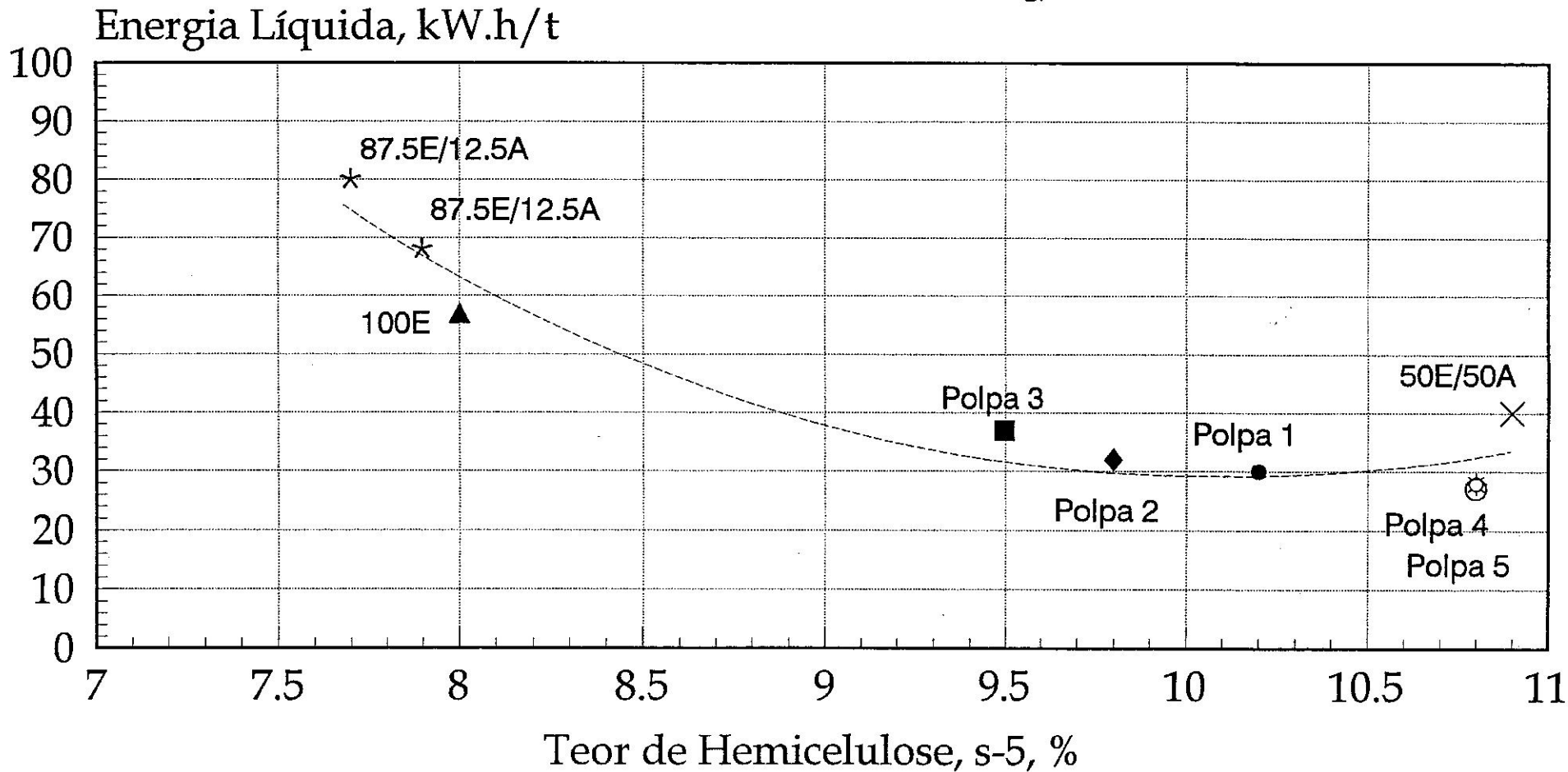


Gráfico V

Efeito de mistura de madeiras e teor de hemicelulose sobre a opacidade

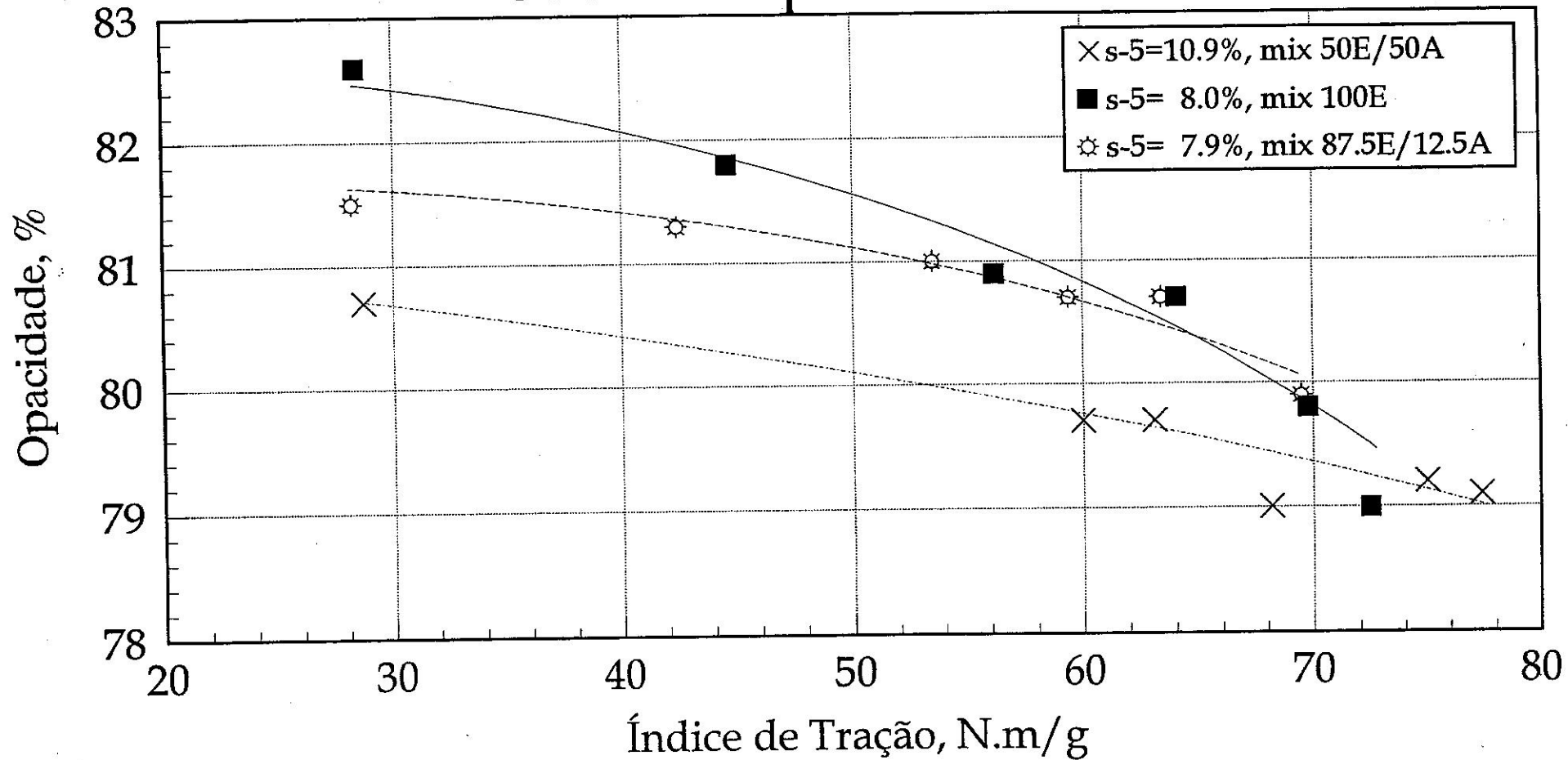
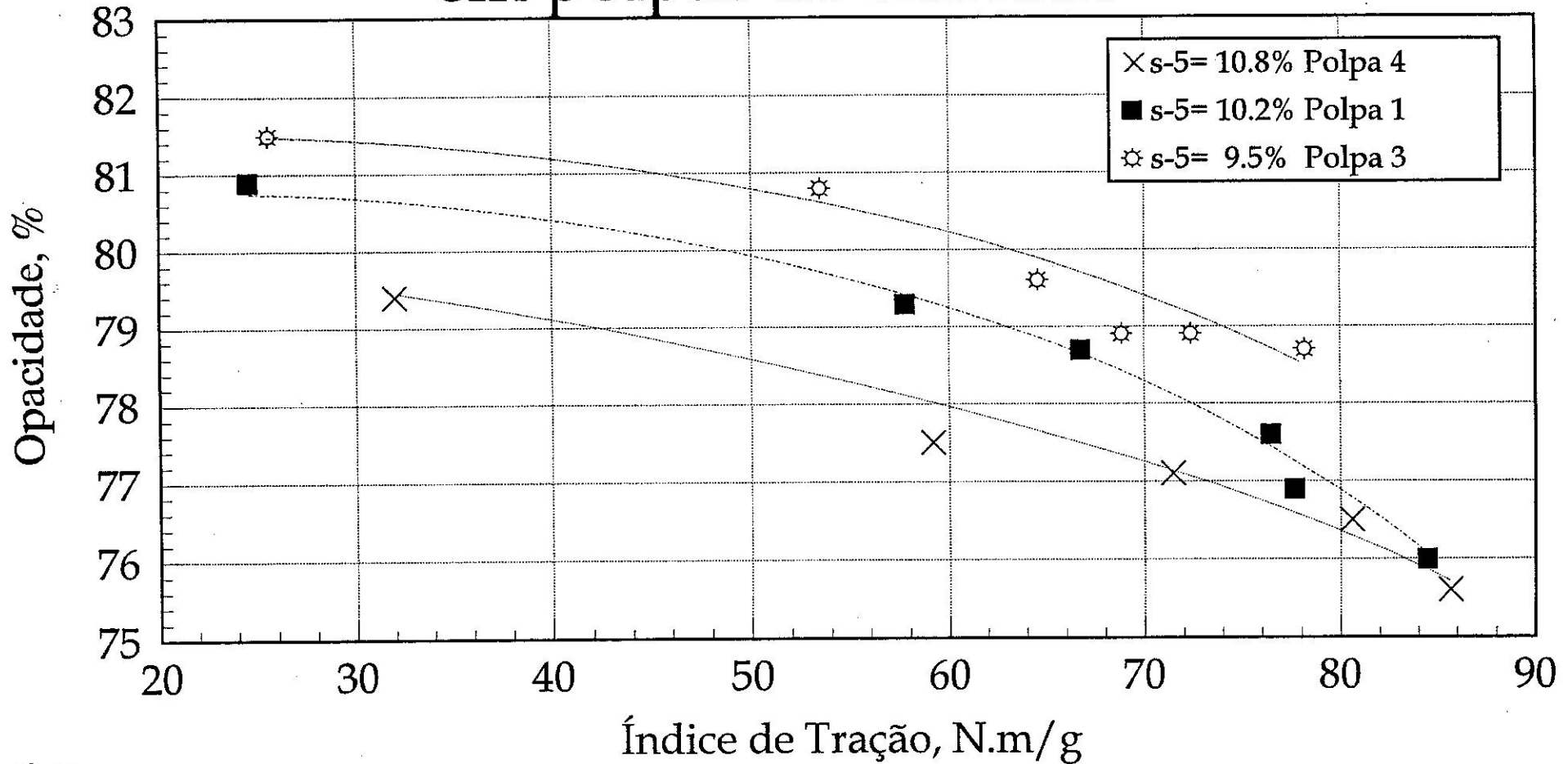


Gráfico VI

Efeito do teor de hemicelulose sobre a opacidade em polpas de mercado



S-5.prs

O *Gráfico VI* mostra o comportamento da opacidade de algumas polpas de mercado selecionadas. As polpas 1 e 3 são brasileiras, enquanto a polpa 4 é ibérica. Neste caso, pode-se concluir pela flagrante diferença entre opacidades das polpas. A polpa 2, brasileira, não incluída no gráfico, tem comportamento semelhante à polpa 1 apresentada. A polpa 5, ibérica, não apresentada, tem semelhança com a polpa 4.

Existe uma correlação inversa entre a opacidade e a quantidade de hemicelulose das polpas testadas, conforme mostrado na *Tabela 3* abaixo.

Tabela 3

Efeito do teor de hemicelulose sobre a opacidade em polpas de mercado, comparadas contra polpa experimental com $s-5 = 8\%$.

Opacidade interpolada para dois níveis de índice de tração = 35 e 65 N.m/g.

Nível de resistência à tração, N.m/g	Opacidade, %	
	35	65
s-5 = 10,8% Polpa 4	79,3	77,6
s-5 = 10,2% Polpa 1	80,6	78,8
s-5 = 9,5% Polpa 3	81,4	79,8
s-5 = 8,0% Mistura 100E	82,3	80,4

E= mistura de *E. saligna* e *E. grandis*

Alterações substanciais, tais como a introdução de grandes proporções de outros gêneros florestais na polpação pode vir a afetar esta correlação. Este é o caso, ao se compararem polpas com mesmo teor de hemicelulose, polpa 4 e polpa 50E/50A, mas completamente distintas quanto às espécies florestais utilizadas (*Tabela 4*).

Tabela 4

Efeito das espécies florestais sobre a opacidade em polpa de *Eucalyptus* de mercado, comparada contra polpa experimental com 50% de *A. mearnsii*.

Opacidade interpolada para dois níveis de índice de tração = 35 e 65 N.m/g.

Nível de resistência à tração, N.m/g	Opacidade, %	
	35	65
s-5 = 10,8% Polpa 4	79,3	77,6
s-5 = 10,9% Polpa 50E/50A	80,6	79,6

4. Conclusões

Sempre que ocorrer o abaixamento do teor de hemicelulose abaixo de um nível crítico de aproximadamente 9%, as polpas testadas passam a demandar maiores quantidades de energia de refinação que rapidamente atingem valores até o dobro da energia usualmente demandada.

O uso de essências florestais com potencial papelheiro inferior pode acarretar igualmente demandas de energia de refino elevadas, independentemente do teor de hemicelulose da polpa ser elevado.

É possível manipular variáveis tais como a opacidade da polpa kraft desde que se conheçam as contribuições relativas das espécies florestais envolvidas e do processamento industrial.

5. Referências bibliográficas

- CASEY, James P. *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, 1980. v.2 p.940-44.
- DICKEY, E.E. *Tappi Journal*, vol.43, n.9, p.195A, 1960.
- EQUIPE DTA. *Projeto Bra-45 E. maidenii vs. E.saligna*. Guaíba, RIOCELL/DTA, 1991. 12F. (Nota Técnica 416/91)
- EQUIPE DEAPRO. *Avaliação da s-5 mínima para a especificação da polpa papel branqueada*. Guaíba, RIOCELL/SPQ, 1987. 16f. (Nota Técnica 117/87)
- KLINGSTEDT, F.W. *Svensk Papperstidning*, vol.40, p.412, 1937.
- LINDSTRÖM, T. et alii. *Svensk Papperstidning*, v.81, n.12, p.397, sep. 1978.
- MARTINS, M.A.L. *Estudo tecnológico da polpação kraft de Acacia mearnsii de wild*. Viçosa, UFMG, 1983. (Tese do Curso de Ciência Florestal)
- MILICHOVSKY, M. *Tappi Journal*, v.73, n.9, p.221, oct. 1990.
- RATNIEKS, E. *Efeito do s-5 sobre o refino da polpa*. Guaíba, RIOCELL/DTA, 1992. 11F. (Nota Técnica 556/92)
- RATNIEKS, E. *Refinação industrial de polpa branqueada produzida a partir de cozimento prolongado (extended cooking in CD₃)* Guaíba, RIOCELL/DTA, 1991. 10f. (Nota Técnica 416/91)
- RIOCELL; FLORESTAL GUAÍBA; EMBRAPA (PR). *Análise tecnológica da madeira e polpa kraft de tres procedências de Eucalyptus saligna*. Guaíba, RIOCELL/SPQ, 1988. 39f. (Relatório Técnico 240/88)
- _____. *Análise tecnológica da madeira e polpa kraft de Eucalyptus globulus*. Guaíba, RIOCELL/SPQ, 1988. 34f. (Relatório Técnico 255/88)
- _____. *Análise tecnológica da madeira e polpa kraft de Eucalyptus grandis*. Guaíba, RIOCELL/SPQ, 1988. 40f. (Relatório Técnico 257/88)
- RUSSO, V., THODE, E.F. *Tappi Journal*, vol.43, n.3, p.209, 1960.
- RYS, L.J. *Southern Pulp Paper Mfr.* v.24, n.1, p.74,76,78,80,101, 1961.
- SIDAWAY, S. *Tappi Journal*, v.71, n.12, p.50, dec 1988.
- YLNER, S., ENSTRÖM, B. *Svensk Papperstidning*. vol.60, n.15, p.549, 1957.