

EMBRAPA

702
5465

05465
1981
FL-PP-05465

CENTRO DE PESQUISA AGROPECUÁRIA DO TRÓPICO ÚMIDO

INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DA MADEIRA NA FABRICAÇÃO
DA CELULOSE E DO PAPEL.

CÉLIO FRANCISCO MARQUES DE MELO
Trabalho apresentado no Seminário
interno do CPATU.

13-10-81.

BELEM - PARÁ
1981

Folha 5

INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DA MADEIRA NA FABRICAÇÃO
DA CELULOSE E DO PAPEL

Célio Francisco Marques de Melo*

Nos seus albores a indústria papeleira limitava-se a utilizar, como matéria prima celulósica, o algodão e o linho. Em consequência da pressão de demanda, evoluiu para a polpagem de plantas **anuais**, resíduos de agricultura e de madeiras oriundas de coníferas e também de madeiras duras de folhosas.

No momento, as principais matérias primas fibrosas que estão sendo usadas na obtenção de polpas e pastas para papel, são as seguintes:

- | | |
|------------------|--|
| - Palha de arroz | - Papelão corrugado |
| - Esparato | - Papéis finos |
| - Bagaço de cana | - Papelão corrugado, papel de embalagem |
| - Bambu | - Papel de embalagem, escrever e impressão |
| - Madeira | - Praticamente todos os tipos de papel. |

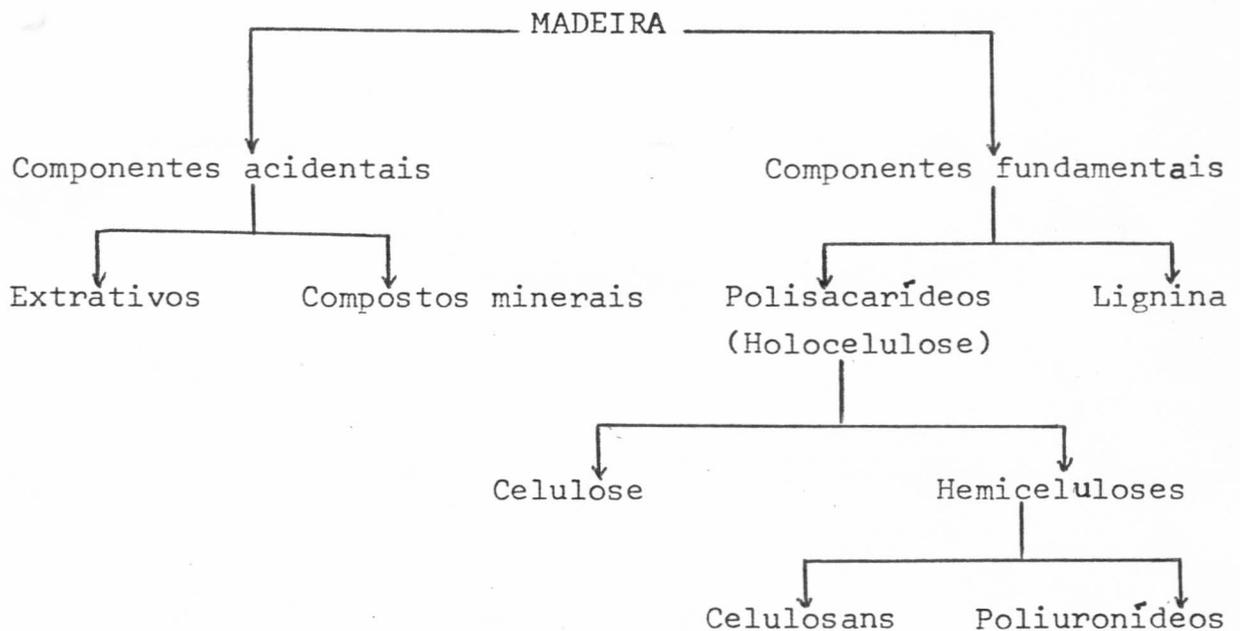
A madeira representa, sem dúvida alguma, a mais importante matéria prima utilizada na obtenção de celulose, chegando a

* Químico Industrial, Pesquisador do CPATU

contribuir com mais de 95% de toda a celulose disponível no mercado internacional.

De uma maneira geral, a madeira tanto de folhosas como de coníferas, apresentam em torno de 50% de carbono, 6% de hidrogênio e 44% de oxigênio, desprezando-se os resíduos, teores de nitrogênio e compostos minerais determinados como cinzas (BARRICHELO, 1972).

Qualitativamente uma madeira pode ser considerada como sendo constituída de acordo com o exposto a seguir:



COMPONENTES ACIDENTAIS

São compostos químicos orgânicos e inorgânicos não essenciais para a estrutura das paredes celulares e lamela média. Usualmente podem ser removidos com um solvente apropriado sem afetar a estrutura física da madeira.

Os principais componentes acidentais da madeira são os extrativos e os compostos minerais.

Extrativos

Os extratos da madeira encontram-se associados aos compostos da parede celular ou ao lúmen da célula. Sua quantidade varia desde 3% até 8%. Os extratos pertencem a diferentes grupos químicos: ácidos graxos, fenóis, taninos, terpenos, resinas, açúcares, alcalóides, etc. Todos eles influem nas propriedades da madeira (SANDERMANN, 1968).

Compostos Minerais

Os compostos minerais na madeira, geralmente se apresentam na forma de carbonatos, fosfatos, oxalatos e sulfatos. Principalmente de cálcio, potássio e magnésio, embora ferro, sódio, alumínio e manganês estejam sempre presentes. É comum também encontrar-se sílica (CASEY, 1960).

COMPONENTES FUNDAMENTAIS

São aqueles que aparecem em toda e qualquer madeira e sem os quais a mesma perde sua identidade. Na quase totalidade estes constituintes são de natureza orgânica e não podem ser removidos pela ação de solventes sem que haja destruição da estrutura física da madeira.

Os principais componentes fundamentais são os Polissacarídeos ou Holocelulose e Lignina (BARRICHELO, 1976).

Celulose

A celulose é o principal componente das paredes das células dos vegetais e o mais abundante composto de carbono que ocorre na natureza.

Nos vegetais superiores a celulose aparece principalmente sob a forma de fibras ao lado de outros componentes.

A forma mais pura de celulose é obtida do linter do algodão submetido a cuidadoso tratamento de purificação. O material assim obtido serve como celulose padrão e apresenta cerca de 99,8% de pureza.

Quando a celulose padrão é analisada apresenta 44,44% de Carbono, 6,22% de Hidrogênio e 49,34% de Óxigênio. Esta combinação percentual corresponde a fórmula molecular $C_6H_{10}O_5$ cujo peso molecular é 162.

A fórmula química mais geral da celulose é $(C_6H_{10}O_5)_n$ onde n é o grau de polimerização. Este grau de polimerização é um múltiplo de 162 e varia com a matéria prima, tipo de isolamento, purificação, etc., desde 2.000 até 10.000.

Existem 3 tipos de celulose: a alfa celulose, a beta celulose e a gama celulose.

Alfa celulose é o termo usado para definir a verdadeira celulose contida nas plantas em termos de solubilidade em álcalis. Considera-se a alfa celulose como sendo a fração de celulose insolúvel em solução de hidróxido de sódio a 17,5% a 20°C. Beta celulose é a fração de celulose solúvel nas condições acima descritas mas que precipita quando acidificada. Acredita-se que a beta celulose não existe na madeira mas que é formada pela quebra da celulose durante a polpagem. Gama celulose é a fração solúvel em álcalis fortes e que não precipita por neutralização (COLL, 1962).

No caso de polpas químicas de madeira, a alfa celulose indica a quantidade normal de celulose; a beta celulose mede a degradação da celulose e a gama celulose dá uma indicação da hemicelulose natural.

Hemiceluloses

As hemiceluloses são os principais polissacarídeos não celulósicos presentes na madeira. As hemiceluloses diferem da celulose pelo fato de serem solúveis em solução de álcalis diluídos e em água quente, após a separação dos outros componentes da madeira, além de serem hidrolizados por ácidos diluídos a quente em pentoses e hexoses.

As hemiceluloses ocorrem em íntima associação com a celulose e se localizam nas paredes celulares (principalmente na parede primária) bem como na lamela média (traços).

Uma classificação, algumas vezes usada, separa as hemiceluloses em dois grupos:

Celulosans

Inclui todas as hemiceluloses que são formadas por açúcares simples como as hexoses (mananas, galactanas, glicanas) e as pentosanas (xilanas e arabanas).

Nas madeiras duras predominam as xilanas que são formadas por açúcares de 5 carbonos. As xilanas também estão presentes nas madeiras moles mas existem, também, quantidades consideráveis de hexosanas.

Poliuronídeos

São hemiceluloses que contêm grandes quantidades de ácidos hexurônicos, alguns grupos metoxil e acetil e alguns grupos livres de ácidos carboxílicos.

Os poliuronídeos estão fortemente associados com a lignina embora existem algumas associações com a celulose.

Lignina

A lignina é o terceiro componente fundamental da madeira em importância, ocorrendo entre 15 e 35% sobre o peso seco da madeira. Localiza-se principalmente na lamela média onde é depositada durante a lignificação do tecido vegetal. Quando o

processo da lignificação é completado geralmente coincide com a morte da célula formando o que se denomina tecido de resistência. Daí, a lignina ser um produto final do metabolismo da planta.

A lignina também é um polímero que ao contrário da celulose é:

- a) Predominantemente um composto aromático
- b) Altamente irregular na sua constituição e estrutura molecular
- c) Composto que apresenta tendência a reações secundárias de condensação o que dificulta, sobre maneira, os estudos de sua estrutura e traz problemas para seu isolamento, e deslignificação da madeira para a produção de celulose.

INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA NA QUALIDADE DA CELULOSE E DO PAPEL

Os Extrativos

A presença de resina na madeira causa sérios problemas principalmente em polpas sulfito e pasta mecânica, uma vez que se deposita sobre a tela da máquina formadora impedindo, dessa maneira, um desaguamento satisfatório.

Muitas vezes a estocagem da madeira reduz a quantidade de extrativos. O armazenamento da madeira na forma de cavacos por duas semanas equivale a um envelhecimento por seis meses a um ano na forma de toras.

Os taninos, além de alterarem a cor da celulose obtida, podem causar sérios problemas de corrosão em tubulações das fábricas, pelo fato de atacarem o ferro. Um aumento muito grande na viscosidade do licor negro, resultante dos processos Kraft, como decorrência da presença de tanino na madeira de Eucalipto, tem sido evidenciado por alguns autores, causando dificuldades

na recuperação de produtos químicos.

Todas as madeiras contêm uma pequena percentagem de corantes orgânicos. Esses corantes são responsáveis pelo escurecimento da polpa quando exposta ao ar. A maioria desses corantes é removida quando a polpa é branqueada.

OS COMPOSTOS MINERAIS,

Normalmente não causam dificuldades na obtenção da celulose. Contudo, se um teor de sílica elevado for determinado, isso poderá desgastar rapidamente os refinadores e a tela formadora, uma vez que a sílica age como um esmeril.

A CELULOSE

Se o teor de celulose em uma espécie vegetal é elevado, deve-se esperar um bom rendimento. Contudo, se o teor for alto e o rendimento baixo, isso pode indicar a presença, na madeira, de muito C_6 que não é celulose. O fato poderá ser comprovado pelo teor de pentosanas que deve ser reduzido.

AS HEMICELULOSES

Existe uma controvérsia muito grande com relação à presença de hemicelulose na polpa. Alguns autores acham que se deve preservar toda a hemicelulose na polpa uma vez que, além de aumentar o rendimento, influi positivamente na resistência do papel (fiber-to-fiber bond). Outros acham que o teor de hemicelulose deve ser controlado a nível desejado.

A verdade é que muito pouca coisa se sabe a respeito da estrutura das hemiceluloses. Sabe-se, no entanto, que as celulosans estão fortemente associadas com a celulose na madeira e que não são facilmente removidas por álcalis. Os poliuronídeos, por outro lado, estando associados a lignina, são facilmente eliminados durante o cozimento. As hemiceluloses são responsáveis pela perda da brancura das polpas com a idade e aumen-

tam a resistência à tração e estouro.

A LIGNINA

É considerada como sendo o componente mais indesejável nas polpas celulósicas uma vez que só transmite propriedades negativas ao papel.

A lignina torna a fibra mais rígida, diminui as resistências, aumenta a opacidade do papel e é responsável pelas colorações amareladas resultantes da reação com a anilina, em papéis e jornais feitos com pasta mecânica.

Madeiras com altos teores de lignina fornecem baixo rendimento, além de consumirem elevadas quantidades de reagentes químicos durante o cozimento.

OS COMPONENTES ESTRUTURAIS DA MADEIRA

Fibras e Traqueóides

As fibras são células existentes somente em madeiras de folhosas, constituindo geralmente a maior parte de seu lenho e com função única de sustentação. Os traqueóides são células alongadas e estreitas, de extremos mais ou menos pontiagudos e que apresentam em suas paredes pontuações areoladas através das quais se faz a passagem de líquido de célula para célula.

Os traqueóides caracterizam madeiras de coníferas (RICHTER & BURGER, 1974).

Parênquima

O termo parênquima se aplica a um tecido composto de células vivas de morfologia e fisiologia variáveis, porém com membranas de forma poliédrica e relacionado com atividade vegetativa da planta (ESAU, 1959).

As folhosas apresentam parênquima axial em quantidade muito maior do que as coníferas.

Vasos

É um conjunto axial de células sobrepostas (elementos vasculares) formando uma estrutura tubiforme contínua de comprimento indeterminado. Ocorrem basicamente em folhosas e constituem por isto, o principal elemento de diferenciação entre estas e as coníferas.

INFLUÊNCIA DOS COMPONENTES ESTRUTURAIS DA MADEIRA NA QUALIDADE DA CELULOSE E DO PAPEL

As fibras e os traqueóides podem ser divididos em dois tipos principais: o tipo plano e o tubular, embora entre estes dois tipos existam uma grande quantidade de termos intermediários.

As fibras tipo plano são as constituídas por lúmen grande e parede fina e as do tipo tubular por lúmen pequeno e parede muito espessa.

Quando se efetua um cozimento de madeira e se elimina a lignina, as fibras do tipo plano se achatam e as do tipo tubular guardam sua forma. Desse modo, as fibras de parede espessa e lúmen pequeno produzem papeis de pouca densidade e de alta opacidade. A solidez desse papel não é alta já que a superfície de contato entre as fibras é pequena.

Por outro lado, as fibras de parede delgada e lúmen grande, após o cozimento se achatam, e, na formação do papel, recaem uma sobre as outras, mantendo uma superfície de contato muito grande. Como não há muito ar entre as fibras o papel obtido não mostra grande opacidade, é mais ou menos transparente.

RELAÇÃO DAS FIBRAS E TRAQUEÓIDES COM A RESISTÊNCIA DO PAPEL

Os diversos ensaios físico-mecânicos do papel podem ser relacionados com algumas características das fibras de acordo com o esquema abaixo:

Resistência ao rasgo	peso específico	- direta
	espessura da parede	- direta
	comprimento da parede	- direta
	% de celulose	- direta
	idade	- direta
Resistência ao estouro	Comprimento relativo	- direta
	espessura da parede	- inversa
	peso específico	- inversa
	comprimento da fibra	- nenhuma
	% de pentosanas	- direta
Resistência a dobras	idade	- nenhuma
	espessura da parede	- inversa
	peso específico	- inversa
Resistência à tração	comprimento da fibra	- nenhuma
	coeficiente de flexibilidade	- direta

Segundo BARRICHELO (1976), o comprimento relativo precisa, ainda, de maiores informações para se poder relacioná-lo com as propriedades do papel, mas parece que o mesmo possui um amplo espectro de variação porque na maioria dos casos fibras mais longas são também mais largas. Observa-se, contudo, que em estudo realizado no antigo IPEAN com 23 espécies ocorrentes na Amazônia, o comprimento relativo dessas espécies variou desde 21,7 para a Imbaúba até 82,0 para a Munguba com valores intermediários bem diversos (MELLO, 1971).

O coeficiente de flexibilidade avalia a capacidade de flexão da fibra e com isso a possibilidade de ligação inter-fibras.

Admite-se que quando a fração parede de um material fibroso é maior que 40% este não fornecerá celulose de qualidade satisfatória visto que as fibras serão extremamente rígidas, pouco flexíveis e haverá dificuldade de ligação entre as mesmas.

Parênquima

Madeiras que apresentam parênquima abundante produzem baixo rendimento, consomem elevados teores de reagentes químicos no cozimento e elevam o grau de moagem.

Via de regra, as células parenquimáticas devem ser eliminadas antes do cozimento, como no caso do bagaço de cana e de palmeiras (McCLOSKEY & SUÁREZ, s.d.) (MELO, 1971, 1973).

Vasos

Os vasos exercem influência na qualidade superficial do papel e facilitam a penetração do licor nos cavacos.

OUTRAS CARACTERÍSTICAS

Nós

Normalmente os nós não são digeridos no processo de cozimento e permanecem na polpa na forma de rejeitos.

Umidade

O teor de água na madeira, na maioria dos casos, reduz a capacidade do digestor diminuindo o rendimento de produção e reduz o teor de sólidos na lixívia preta, ocasionando uma sobrecarga dos evaporadores e um aumento no consumo de vapor.

Estocagem

Algumas espécies quando estocadas durante longo tempo, podem ser atacadas por microrganismos causando degradação da celulose e das hemiceluloses.

REFERÊNCIAS

1. BARRICHELO, L.E.G. A madeira das espécies de Eucalipto como matéria prima para a indústria de celulose e papel. Série Divulgação. PRODEPEF, 13, 1976. 145 p.
2. _____. Química da madeira. Piracicaba, ESALQ, 1972. 40p. (mimeografado).
3. CASEY, J.P. Pulp and paper chemistry and chemical technology 2. ed. New York, John Wiley, 1960. v. 1.
4. COSTA COLL, T. Manual del fabricante de papel. 3 ed. Barcelona, Bosch, 1962. 710 p.
5. ESAU, K. Anatomia vegetal. Barcelona, Omega, 1959. 729 p.
6. MELO, C.F.M. de; GUIMARÃES, M.C. de F. & SOUZA, H.B. de. O "Matã-Matã", "pracaxi" e "Umiri" como fontes de celulose e papel. Bol. Téc. IPEAN, 57: 1-22, 1973.
7. _____.; SOUZA, H.B. de & LOUREIRO, M.R.C. O "Parã-parã" e o "Amã-pã" como fontes de celulose para papel. Série Tecnologia IPEAN, 2, (3), 1971. 24p.
8. McCLOSKE, J.T. & SUAREZ, F. Processo PEADCO: preparo das fibras do bagaço desmedulamento por via úmida, lavagem por flutuação da medula por meio de água, cozinhamento com desfibramento da massa quente em alta consistência. São Paulo, PEADCO, s.d. p. irreg.
9. HICHTER, H.G. & BURGER, L.M. Anatomia da madeira. Curitiba, Setor de Ciências Agrárias. Departamento de Engenharia e Tecnologia Rural, 1974. 80 p.
10. SANDERMANN, H.W. Las industrias químicas de la madera. Turrialba, IICA, 1968. 88 p.