

## CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA POLPA CELULÓSICA DE EUCALIPTO E AS PROPRIEDADES ÓPTICAS E FÍSICO-MECÂNICAS DO PAPEL

Antônio José Vinha Zanuncio<sup>1</sup>, Jorge Luiz Colodette<sup>2</sup>, Rubens Chaves de Oliveira<sup>2</sup>

**Resumo:** Conhecer as características químicas da polpa celulósica é fundamental no processo de fabricação do papel. Este trabalho teve como objetivo correlacionar as características químicas da polpa celulósica com as ópticas e físico-mecânicas do papel. As propriedades ópticas e físico-mecânicas do papel, a composição polissacarídica das polpas branqueadas e os ácidos hexenurônicos foram determinados. O teor de xilanas mostrou  $r = -0,3411$  para o índice de tração;  $r = 0,3307$  para o rasgo;  $r = 0,5587$  para a resistência à passagem de ar e  $r = 0,4504$  para a opacidade. O teor de glicanas mostrou  $r = 0,2534$  para o índice de tração;  $r = -0,3950$  para o índice de rasgo;  $r = -0,078$  para a resistência à passagem de ar e  $r = 0,5870$  para a opacidade. Os ácidos hexenurônicos mostraram  $r = -0,2517$  para o índice de tração;  $r = -0,2433$  para o de rasgo;  $r = 0,2028$  para a resistência à passagem de ar e  $r = -0,7245$  para a opacidade. As comparações amostradas não foram significativas e, por isto, as características químicas da polpa celulósica não influenciam as propriedades ópticas e físico-mecânicas do papel.

**Palavras-chave:** ácido hexenurônico; celulose; glicana; xilana.

## CHEMICAL CHARACTERISTICS OF EUCALYPTUS PULP AND OPTICAL AND PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF THE PAPER

**Abstract:** Understanding the chemical characteristics of the pulp is crucial in the process of papermaking. This study aimed to correlate the chemical characteristics of the pulp with the optical and physical-mechanical properties of paper. The optical and physical-mechanical properties of the paper, the polysaccharide composition of pulp bleached and hexenuronic acids were determined. The content of xylan showed  $r = -0.3411$  for the index of traction,  $r = 0.3307$  for the tear index,  $r = 0.5587$  for resistance to the passage of air and  $r = 0.4504$  for opacity. The content of glycans showed  $r = 0.2534$  for tensile index,  $r = -0.3950$  for the tear,  $r = -0.078$  for the resistance to the passage of air and  $r = 0.5870$  for opacity. Hexenuronic acids

---

<sup>1</sup> Engenheiro Florestal, UFV. Mestrando em Ciência e Tecnologia da Madeira, Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais, Brasil, <ajvzanuncio@yahoo.com.br>.

<sup>2</sup> Engenheiro Florestal, Professor titular do Departamento de Engenharia Florestal. Centro de Ciências Agrárias. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brasil, <colodette@ufv.br, rchaves@ufv.br>.

showed  $r = -0.2517$  for the index of traction,  $r = -0.2433$  for the tear,  $r = 0.2028$  for resistance to the passage of air and  $r = -0.7245$  for opacity. Comparisons sampled were not significant and, therefore, the chemical characteristics of the pulp does not influence the optical and physical-mechanical properties of paper.

**Keywords:** hexenuronic acids; cellulose, glycan; xylan.

## 1 INTRODUÇÃO

Principal componente da parede celular dos vegetais, a celulose aparece, principalmente, sob a forma de fibras (TRUGILHO et al., 1996), sendo um polissacarídeo constituído por unidades monoméricas de *D*-glicose unidas por ligações tipo  $\beta$  (1-4) (SJÖSTRÖM, 1993), com partes amorfas, carbonos 2, 4, 6 e cristalinas, carbonos 1,3,5 na sua estrutura (MORAIS et al., 2005). O conjunto de moléculas de celulose agregadas forma microfibrilas em que regiões organizadas (cristalinas) se alternam com regiões desorganizadas (amorfas). As microfibrilas se agrupam formando as fibrilas e essas constituem as fibras, que garantem resistência à tração e a insolubilidade da celulose a maioria dos solventes.

Com estreita relação com a celulose na parede celular. As polioses (hemiceluloses) são polissacarídeos com baixo peso molecular, associadas à celulose nos tecidos das plantas e constituídas por pentoses, hexoses, ácidos urônicos e desoxi-hexoses (FENGEL; WEGNER, 1984; D'ALMEIDA, 1988).

Associados às xilanas, os ácidos urônicos estão presentes, em sua maioria, na forma de ácido 4-*O*-metilglicourônico (MaGlcA's). A estrutura dos ácidos urônicos é convertida em ácido hexenurônico através da via  $\beta$ -eliminação durante o processo de polpação alcalina. Esse último não reage em meio alcalino, o que afeta negativamente o desempenho da pré- $O_2$  (DAHLMAN et al., 1996). Contudo protegem as xilanas contra reações de despolimerização terminal (JIANG et al., 2000).

A resistência à tração é relacionada à durabilidade e utilidade do papel, para embalagem e outros usos sujeitos à força de tensão direta. No caso de papéis de impressão, a resistência à tração indica a probabilidade de ruptura quando sujeitos à tensão durante o processo de impressão (D'ALMEIDA, 1988). Esta propriedade depende do grau de ligação entre fibras, geralmente mostrando maiores índices nas polpas com mais fibras por grama. Isso comprova que esta característica proporciona maior número de contato, o que aumenta o número de ligações (SANTOS, 2002). A opacidade é a propriedade relacionada à quantidade de luz transmitida através do papel (D'ALMEIDA, 1988), relacionada ao teor de finos e

desejada para produção de papéis para impressão (CASTANHO; OLIVEIRA, 2000). Índice de rasgo é o trabalho necessário para rasgar o papel, a determinada distância após o rasgo ter sido iniciado por meio uma faca adaptada ao aparelho (D'ALMEIDA, 1988). Por fim, a resistência à passagem de ar mensura a resistência da folha à passagem do mesmo (D'ALMEIDA, 1988).

Vários testes foram aplicados para se avaliar as propriedades químicas das polpas. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi averiguar como os teores de glicanas, xilanas e ácido hexenurônicos da polpa celulósica influenciam no índice de tração, rasgo, opacidade e resistência à passagem de ar do papel.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de polpa de eucalipto foram branqueadas pela sequência DualDEopDP, que consiste em uma etapa com dióxido de cloro quente (Dual), uma extração com oxigênio e peróxido pressurizado (Eop), um estágio de dioxidação (D) e, por fim, um estágio de peroxidação (P). As 11 amostras de diferentes procedências de polpa foram obtidas do laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

As análises experimentais do papel foram realizadas conforme procedimentos e metodologias padronizadas pelas normas técnicas da “Technical Association of Pulp and Paper Industry” - TAPPI (1992) (Tabela 1).

**Tabela 1.** Testes realizados nas polpas celulósicas de eucalipto.

**Table 1.** Tests made with eucalyptus cellulosic pulp.

Análises	Metodologia
Formação de folhas laboratoriais	T 205 sp-95
Gramatura de papéis	T 220 sp-96
Ácidos hexenurônicos	Vuorinen (1996)
Polissacarídeos	T 249 cm-85
Opacidade	T 519 om-96
Espessura de folhas de papéis	T 411 om-97
Resistência ao rasgo (Elmendorf)	T 414 om-98
Resistência à tração	T 494 om-96
Resistência à passagem de ar	T 536 om-96

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises químicas da polpa celulósica mostraram valores de 83,3 a 85,2% para o teor de glicanas; 13,6 a 14,1% para as xilanas e 2,9 a 11,2% e mmol/kg para os HexAs (Tabela 2).

**Tabela 2.** Caracterização polissacarídica e teor de ácidos hexenurônicos (HexA's) das polpas branqueadas pela sequência DualDEopDP, expressa em percentagem base peso seco da polpa.  
**Table 2.** Polysaccharides characterization and levels of hexenuronic acids (HexA's) of bleaching pulp by the sequence of DualDEopDP expressed in percentage of dry weight of the pulp.

Amostra	Glicanas (%)			Xilanas (%)			HexAs, mmol/kg		
	Média	DP	CV	Média	DP	CV	Média	DP	CV
1M	83,3	6,54	7,85	14,1	1,67	11,84	9,0	1,15	12,78
2M	84,2	7,82	9,29	13,7	1,45	10,58	9,3	0,96	10,32
3M	84,1	9,13	10,86	13,8	1,17	8,48	11,2	1,42	12,68
4M	84,7	8,14	9,61	13,9	1,19	8,56	5,6	0,67	11,96
5M	85,1	7,69	9,04	13,8	1,48	10,72	10,6	1,03	9,72
6M	84,5	9,12	10,79	14,0	1,45	10,36	10,1	1,16	11,49
7M	83,9	7,44	8,87	14,1	0,93	6,60	3,3	0,29	8,79
8M	84,0	8,98	10,69	14,0	0,95	6,79	5,1	0,47	9,22
9M	84,5	7,5	8,88	13,9	1,49	10,72	7,9	0,91	11,52
10M	83,9	6,78	8,08	14,1	1,01	7,16	8,2	1,23	15,00
11M	85,2	7,89	9,26	13,6	1,29	9,49	2,9	0,11	3,79

DP= Desvio padrão; CV= Coeficiente de variação.

Os testes físico-mecânicos e ópticos do papel variaram de 16,54 a 24,28 N.m/g para o índice de tração; 1,02 e 5,33 mN.m<sup>2</sup>/g para o de rasgo; 0,40 e 0,77 s/100cm<sup>3</sup> para a resistência à passagem de ar e 78,85 e 82,18 % para opacidade (Tabela 3).

**Tabela 3.** Caracterização das propriedades ópticas e físico-mecânicas do papel.  
**Table 3.** Characterization of optical and physical-mechanical properties of paper.

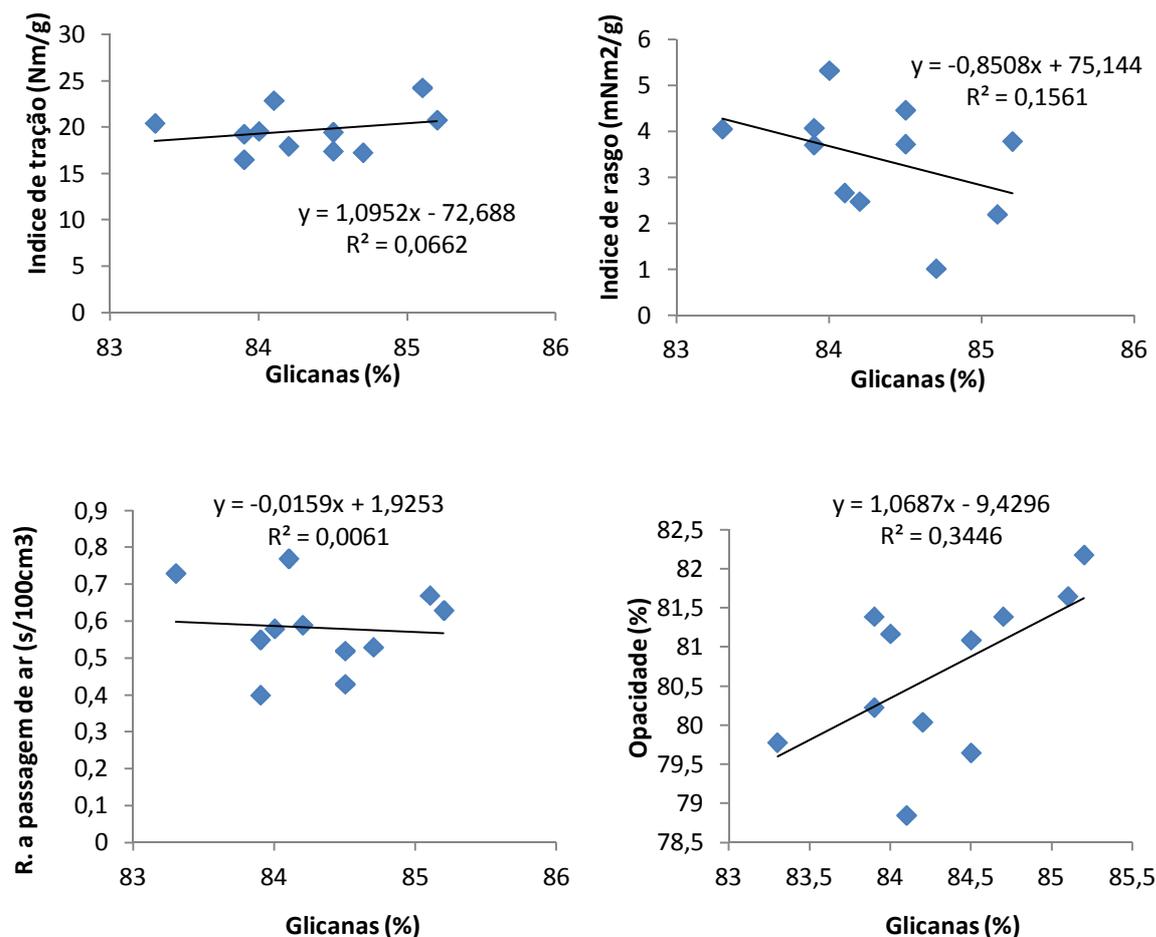
Amostra	Índice de tração (N.m/g)			Índice de rasgo (mN.m <sup>2</sup> /g)		
	Média	DP	CV	Média	DP	CV
1M	20,46	1,58	7,72	4,06	0,440	10,83
2M	17,98	1,32	7,34	2,48	0,198	7,98
3M	22,90	2,53	11,05	2,67	0,239	8,95
4M	17,29	2,12	12,26	1,02	0,014	1,37
5M	24,28	1,98	8,15	2,20	0,312	14,18
6M	17,45	1,72	9,86	3,73	0,41	10,99
7M	19,29	1,66	8,61	3,71	0,254	6,85
8M	19,58	1,33	6,79	5,33	0,433	8,12
9M	19,49	1,76	9,03	4,47	0,298	6,67
10M	16,54	1,87	11,31	4,08	0,352	8,63
11M	20,81	1,44	6,92	3,79	0,432	11,40

Amostra	Opacidade (%)			Resistência à passagem de ar (s/100cm <sup>3</sup> )		
	Média	DP	CV	Média	DP	CV
1M	79,78	5,54	6,94	0,73	0,043	5,89
2M	80,04	6,27	7,83	0,59	0,065	11,02
3M	78,85	4,22	5,35	0,77	0,056	7,27
4M	81,39	5,13	6,30	0,53	0,071	13,40
5M	81,65	5,99	7,34	0,67	0,024	3,58
6M	79,65	5,76	7,23	0,43	0,029	6,74
7M	81,39	7,79	9,57	0,55	0,032	5,82
8M	81,17	6,28	7,74	0,58	0,043	7,41
9M	81,09	8,73	10,77	0,52	0,059	11,35
10M	80,23	7,26	9,05	0,40	0,013	3,25
11M	82,18	7,46	9,08	0,63	0,057	9,05

DP= Desvio padrão; CV= Coeficiente de variação.

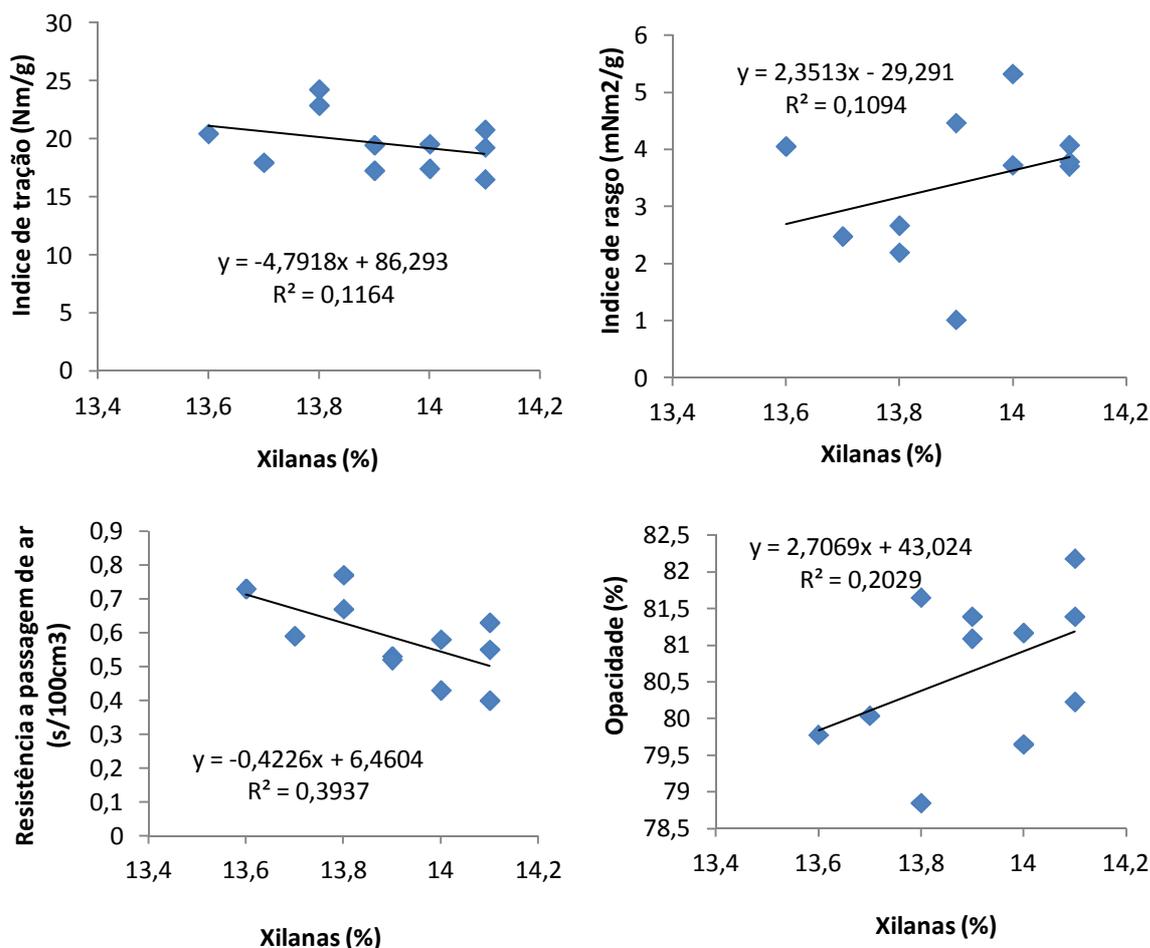
O teor de carboidratos da polpa celulósica variou de 83,3 a 85,2% para as glicanas. Sendo superiores a valores entre 80,8 e 83,4% para polpas de eucalipto provenientes de diversos clones branqueados por Ferreira et al. (2006b). O teste de correlação entre o teor de glicanas e os principais testes físicos-mecânicos e ópticos mostrou  $r = 0,2534$  e  $r^2 = 0,06622$  para o índice de tração;  $r = -0,3950$  e  $r^2 = 0,156$  para o de rasgo;  $r = -0,078$  e  $r^2 = 0,0061$  para a resistência à passagem de ar e  $r = 0,5870$  e  $r^2 = 0,3445$  para a opacidade, sendo que nenhuma destas correlações foi significativa (Figura 1).



**Figura 1.** Correlação entre a porcentagem de glicanas e os principais testes físicos-mecânicos e ópticos do papel.

**Figure 1.** Correlation between glycan percentage and the main physical and mechanical properties of paper.

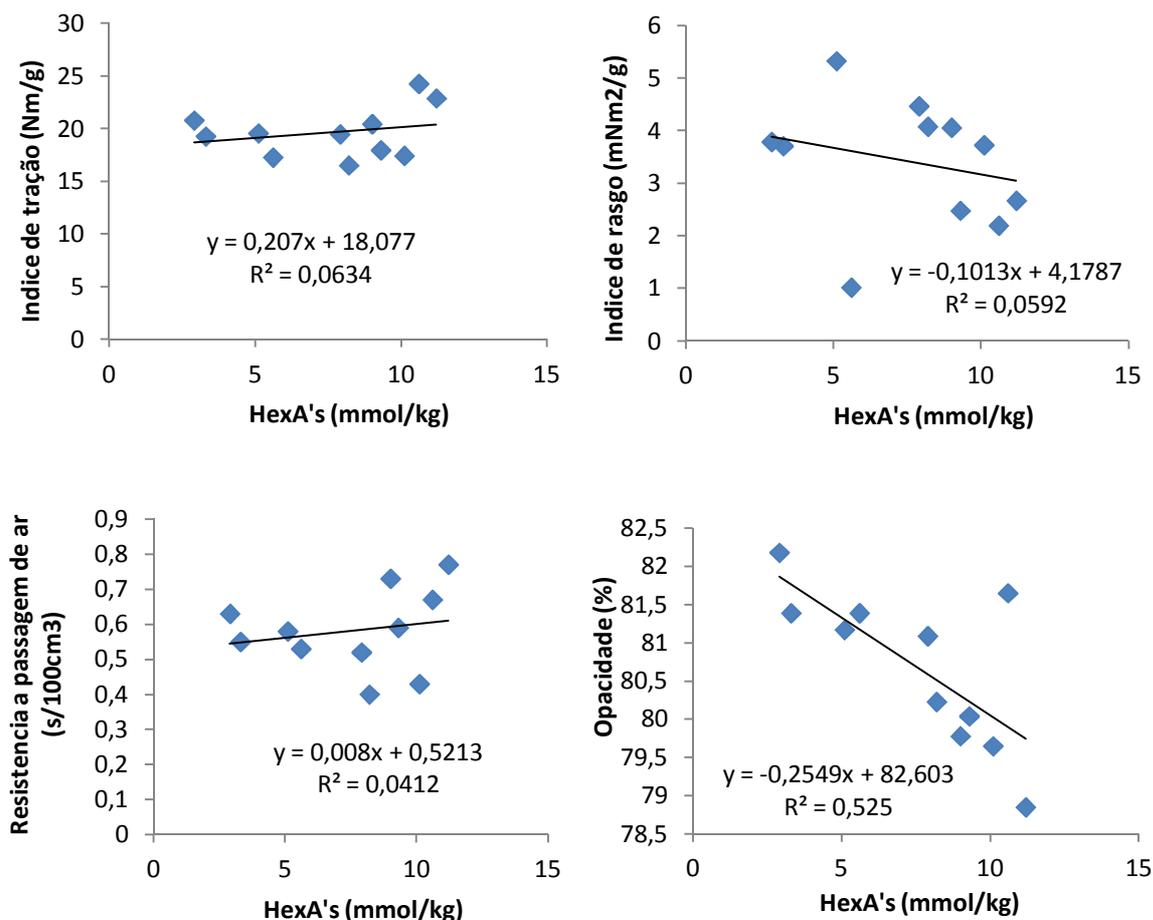
O teor de xilanas variou de 13,6 a 14,1%, semelhante aos intervalos de 10,8 a 18,6%; 12,0% a 14,7% e aos 12,6 a 15% estipulado para polpa de madeira branqueada ou não e de diversas espécies de eucalipto (GOMIDE et al., 2005; MOKFIENSKI et al., 2008; FERREIRA et al., 2006a, 2006b). Isso sugere que a proporção de xilanas no material não se altera durante o processo produtivo. O teste de correlação mostrou  $r = -0,3411$  e  $r^2 = 0,1163$  para o índice de tração,  $r = 0,3307$  e  $r^2 = 0,1163$  para o índice de rasgo,  $r = 0,5587$  e  $r^2 = 0,3121$  para a resistência à passagem de ar e  $r = 0,4504$  e  $r^2 = 0,2029$  para a opacidade, sendo que nenhuma destas correlações foi significativa (Figura 2).



**Figura 2.** Correlação entre a porcentagem de xilanas e os principais testes físico-mecânicos e ópticos do papel.

**Figure 2.** Correlation between xylan percentage and the main physical and mechanical properties of paper.

O teor de ácidos hexenurônicos variou de 2,9 a 11,2 mmol/kg, muito inferior aos 39,9 a 49,6 mmol/kg para a polpa não branqueada (MOKFIENSKI et al., 2008), estando, contudo dentro do limite relatado para diversas espécies de eucalipto e para polpa branqueada ou não de 0,5 a 70 mmol/kg (WALLIS et al., 1996; COLODETTE et al., 2001; COSTA; COLODETTE, 2002; GOMIDE et al., 2000). Isto demonstra que grande parte dos ácidos hexenurônicos é removida durante o processo de branqueamento. A correlação mostrou  $r = -0,2517$  e  $r^2 = 0,063$  para o índice de tração;  $r = -0,2433$  e  $r^2 = 0,059$  para o de rasgo;  $r = 0,2028$  e  $r^2 = 0,041$  para a resistência à passagem de ar e  $r = -0,7245$  e  $r^2 = 0,525$  para a opacidade sendo que nenhuma destas correlações foi significativa (Figura 3).



**Figura 3.** Correlação entre o teor de ácidos hexenurônicos (HexA's) e os principais testes físicos-mecânicos e ópticos do papel.

**Figure 3.** Correlation between hexenuronic acids (HexA's) and the main physical and mechanical properties of paper.

O índice de tração mostrou variação de 16,54 a 24,28 N.m/g para as polpas, inferiores à variação de 22,4 a 39,8 observada por Mokfienski et al. (2008). Os valores do índice de tração mostraram queda na mistura de *Eucalyptus* ssp. e *Pinus taeda* com o aumento da proporção dessa última espécie nas misturas (BASSA et al., 2007).

Os valores do índice de rasgo entre 1,02 e 5,33 mN.m<sup>2</sup>/g, foram inferiores à variação de 3,4 a 8,1 encontrados por Mokfienski et al. (2008). Comparando com polpas de outras espécies madeiras, a literatura mostra 13,9mN. m<sup>2</sup>/g para a polpa celulósica de *Pinus taeda* (BASSA et al., 2007). Isso pode ser explicado pelo menor comprimento das fibras das espécies de eucalipto em relação aos traqueídeos do *P. taeda* que, por sua vez, têm maior resistência ao alongamento devido à sua maior resistência individual.

A opacidade correlacionou-se, positivamente, com o teor de glicanas e xilanas e, negativamente, com o teor de ácidos hexenurônicos. As amostras 4M, 5M e 6M apresentaram maior teor de glicanas, as 1M, 6M, 7M, 8M e 10M maior teor de xilanas e as 4M, 7M, 8M e 9M menor teor de ácidos hexenurônicos. Outros fatores podem influenciar na opacidade, como por exemplo o caso de polpas resultantes de madeiras com maior densidade possuem maior opacidade quando refinadas que aquelas de baixa densidade (QUEIROZ et al., 2004). Os valores para as polpas variaram de 78,85 a 82,18%, semelhantes aos 73,5 a 81,7 para aquelas de eucalipto (MOKFIENSKI et al., 2008), evidenciando que o procedimento DualDEopDP é semelhante ao O-D-(PO)-D para avaliar esse parâmetro.

Alta resistência à tração e boa opacidade são necessários para fabricação de papéis de impressão e escrita, embora a melhoria de uma dessas duas propriedades implica, geralmente, piora de outra.

A resistência à passagem de ar variou de 0,40 a 0,77 s/100cm<sup>2</sup> para polpa, menor que os 0,2 a 4,2 de polpas branqueadas pela sequência O-D-(PO)-D (MOKFIENSKI et al., 2008), sugerindo que a resistência à passagem de ar é maior com a seqüência DualDEopDP do que com a O-D-(PO)-D.

#### 4 CONCLUSÕES

Nenhuma correlação avaliada mostrou significância, contudo, as comparações opacidade x glicanas, opacidade x ácidos hexenurônicos e resistência à passagem de ar x xilanas apresentaram maior coeficiente de correlação. Com base nesses dados, os estudos posteriores podem considerar um maior número de repetições a fim de aumentar a precisão do experimento e verificar os resultados. No presente trabalho, as características químicas da polpa celulósica de eucalipto branqueadas pela sequência DualDEopDP não influenciaram nas propriedades ópticas e físico-mecânicas do papel.

#### 6 REFERÊNCIAS

BASSA, A. G. M. C; JUNIOR, F. G. S; SACON, V. M. Misturas de madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Pinus taeda* para produção de celulose kraft através do Processo Lo-Solids®. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 75, n.1, p.19-29, set. 2007.

CASTANHO, C. G.; OLIVEIRA, R. C. Estudos de aproveitamento de rejeito fibroso industrial da polpação kraft de eucalipto na produção de papéis reciclados. In:

CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 33., 2000, São Paulo.  
**Anais...**São Paulo: ABTCP, 2000.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; GLEYSYS, K.; KOGAN, J.; JAASKELEINEN, A. S.; ARGYROPOULOS, D. Yield and bleachability of hardwood Kraft and softwood Kraft polysulphide pulps. **Pulp and Paper**, Canada, v.102, n.9, p.269-272, 2001.

DAHLMAN, O.; MORCK, R.; LARSSON, P. T. Effects of TCF-bleaching on hemicelluloses. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington. Proceedings. Washington: Tappi, 1996. p. 371-376.

D'ALMEIDA, M. L. O. Composição química dos materiais lignocelulósicos. In: D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2.ed., São Paulo: IPT, 1988. p. 45-106.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood, chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Waster & Grugter, 1984, 613p.

FERREIRA, C. R.; MOACYR FANTINI JUNIOR, M.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, L. G.; CARVALHO, A. M. M. L.; Avaliação tecnológica de clones de eucalipto: parte 1 - Qualidade da madeira para produção de celulose Kraft. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v.70, n.1, p.161-170, abril 2006a.

FERREIRA, C. R.; JUNIOR, M. F.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; GOMIDE, J. L. Avaliação tecnológica de clones de eucalipto: parte 2 – Qualidade da celulose branqueada Kraft para papel de imprimir e escrever. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v.71, n.1, p.9-18, agosto 2006b.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; GIRARD, R.; ARGYROPOULOS, D. Fatores que afetam a branqueabilidade de polpa kraft de *Eucalyptus 2*: influência de parâmetros da polpação. **O Papel**, São Paulo, v.12, p.61-70, 2000.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; MUDADO, C. M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, v.29, n.1, p. 129-137, jan./fev. 2005.

JIANG, Z.; VAN LIEROP, B. V.; BERRY, R. Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry. **Tappi Journal**, Atlanta, v.83, n.1, p.167-175, 2000.

MOKFIENSKI, A.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; CARVALHO, A. M. L. A importância relativa da densidade de madeira e do teor de carboidratos no rendimento de polpa e na qualidade do produto. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v.18, n.3, p.407-419, jul-set, 2008.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E A.; MELO, D. C. Análise da madeira de *Pinus oocarpa*, parte I – Estudos dos constituintes moleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, Viçosa, v.29, n.3, p.461-470, 2005.

QUEIROZ, S. C. S; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; Influência da densidade básica da madeira na qualidade da polpa kraft de clones híbridos de *Eucalyptus grandis* w. Hill ex Maiden x *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake. **Revista Árvore**, Viçosa, v.28, n.6, p.901-909, 2004.

SANTOS, C. R. **Qualidade da madeira e sua influência nas características de papéis imprimir & escrever e tissue**. 2002. 45p. Monografia (Pós-graduação Lato Sensu em Tecnologia de Celulose e Papel) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2002.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. New York, Academic Press, Inc., 2<sup>a</sup> ed., 1993. 293p.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY-TAPPI. **TAPPI test methods**: 1992-1993. Atlanta, 1992.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MENDES, L.M. Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*. **Revista Cerne**, Lavras, v.2, n.1, p. 83-93, 1996.

VUORINEN, T.; BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; TENKANEN, M.; FAGERSTRÖM, P. Selective hydrolysis of hexenuronic acid and its application in ECF and TCF bleaching kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington. **Anais...**, Washington: TAPPI, 1996. p. 43-51.

WALLIS, A. F. A.; WEARNE, R. H.; WRIGHT, P. J. Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps. **Appita Journal**, v.49, n.4, p-258- 262, 1996.