

UMA DISCUSSÃO TEÓRICO-PRÁTICA SOBRE POLPAS DE EUCALIPTO PARA A FABRICAÇÃO DE PAPEL "TISSUE"

Edvins Ratnieks
Celso Foelkel

RIOCELL S.A.
Guaíba - RS
Brasil

Sumário

Procuram-se demonstrar as variáveis que intrinsecamente associam-se ao comportamento das fibras do eucalipto frente à fabricação de papéis "tissue". Discutem-se quais variáveis são desejáveis no processo e como obter o máximo do recurso fibroso. Tecem-se considerações acerca da adequação necessária do processo de fabricação. Mostram-se evidências e fotomicrografias relevantes para explicar alguns fenômenos. Recomendam-se as variáveis para compor uma especificação de polpa de eucalipto para fabricação de "tissue".

Introdução

Em um mercado competitivo a qualidade dos produtos "tissue" é uma necessidade para obter uma posição mercadológica forte. Ao mesmo tempo, a eficiência de máquina e os custos de produção devem ser controlados. Máquinas "tissue" modernas podem atingir altas velocidades, o que significa que os papeleiros interessados em melhorar o desempenho de máquinas mais antigas confrontam-se com altos custos na modernização de suas máquinas. Este aumento de produção é atingido pela instalação de uma nova caixa de entrada, prensa, capota, etc. Estas melhorias levam a um incremento de velocidade e consumo de energia. Uma alternativa ao investimento maciço é a alteração da especificação das matérias-primas. No entanto, a mudança da composição da receita fibrosa nem sempre condiciona sistematicamente a uma mudança na qualidade do produto final, mas sempre condiciona mudanças no processo de produção. O ganho obtido por mudanças de receita é moderado em relação aos ganhos resultantes de investimentos em modernização tecnológica. Mesmo assim deve ser entendido e respeitado que as variações positivas são de menor escala em relação a novas tecnologias de produção, mas os erros de especificação de polpas facilmente anulam ganhos do uso destas tecnologias.

Atributos necessários para papéis "tissue"

A obtenção de papéis "tissue" macios e volumosos é determinante para classificar estes papéis da linha higiênica para banheiro e facial como de elevada qualidade. As fibras do eucalipto, por suas características desejáveis, tem contribuído para obter tais padrões elevados de maciez e volume.

Historicamente, os esquemas típicos de avaliação destas propriedades na planta industrial consistem de análises de espessura, gramatura e tração nas bobinas e produtos finais. Avaliações subjetivas de maciez são também empregadas periodicamente. Estas avaliações baseiam-se na existência de correlação inversa entre maciez e a resistência à tração e de correlação direta da maciez e do volume específico.

"Trabalho apresentado no 29^o Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, realizado em São Paulo - SP - Brasil, de 04 a 08 de novembro de 1996".

Os trabalhos de Hollmark, 1983, são críticos para o estabelecimento das bases para a percepção de maciez com fundamentação científica. A maciez é denominada maciez ao tato e pode ser subdividida em maciez superficial e maciez pelo volume. A maciez superficial é a sensação relacionada com a suave fricção dos dedos sobre a superfície do papel. A maciez pelo volume é a percepção relacionada ao ato de amarrotar o papel entre os dedos. Além do mais, existem alguns atributos visuais que completam as sensações subjetivas de maciez. Entre estes fatores subjetivos estão os detalhes de gofragem. Nesta área existem reais possibilidades de ganhos visuais e de agradabilidade.

Tecnicamente, a maciez ao tato pode ser medida por meio de medições físicas bem definidas. Alguns outros atributos são adicionados e completam um conjunto de medidas que podem determinar as propriedades para o desenvolvimento de um novo produto. A Tabela I abaixo (adaptada de Greenfield, 1994) resume os atributos medidos e métodos disponíveis:

Tabela I - Atributos e métodos para o desenvolvimento de um produto "tissue"

| Atributo | Método de medição |
|----------------------|--|
| "Sensitivo" | |
| Formação | testador de formação (ótico ou de massa) |
| Corpo | espessura ou volume específico |
| Maciez superficial | teste de maciez superficial (testes STFI ou Kato Tech KES-FB4) |
| Maciez pelo volume | teste de maciez por volume (testes STFI ou Kato Tech KES -FB1, -FB2, -FB3) |
| "Suficiência" | |
| Resistência | Resistência à tração, ao estouro |
| Absorção de água | Tempo de absorção de gota (TAPPI T-432) |

A propriedade de absorção em um "tissue" é governada pela superfície química de suas fibras. O fabricante deve balancear os seguintes elementos para obter a absorção ótima:

- matérias-primas fibrosas
- química da água branca
- aditivos

A absorção de água deve ser discutida sob forma de velocidade de absorção e capacidade de absorção, sendo a primeira a mais importante (Hollmark, 1983). Uma toalha de cozinha deve ter alta velocidade de absorção, mantendo ainda assim uma mínima capacidade de absorção, a qual auxiliaria obter uma superfície seca ao final da tarefa. Pela limitação de escopo deste trabalho, discutiremos os aspectos ligados às matérias-primas fibrosas quanto à velocidade de absorção. Os fatores que controlam a velocidade de absorção de fibras tem duas origens: topoquímicas e estruturais. Na fabricação de papéis "tissue" estes fatores tem influência e devem ser controlados, como descrito a seguir:

1º. As fibras contribuem para a absorção do produto final por sua composição química, distribuição de componentes químicos, dimensões e propriedades mecânicas. Cada polpa tem comportamento característico frente ao pH, sendo o meio neutro de menor absorção de água e o meio alcalino fraco de melhor absorção. Componentes tais como extrativos podem tornar as fibras hidrofóbicas, especialmente por transformações termoplásticas. Carboidratos e ligninas modificadas presentes de forma geral tem caráter hidrofílico.

2º. Quanto a dimensões de fibras, pode-se intuitivamente demonstrar que uma

boa velocidade de absorção de água associa-se a uma porosidade adequada para satisfazer a força de coesão do líquido a ser absorvido, de forma que nem a gravidade seja capaz de removê-lo (que é o caso de alta porosidade), nem tenha a velocidade de penetração dificultada (no caso de baixa porosidade). Entenda-se que a porosidade de uma folha é determinada pelo tamanho dos espaços vazios na rede fibrosa, governados pelas dimensões das fibras presentes, pela sua estrutura de parede, grau de resistência ao colapsamento e de ligação interfibras.

Gerenciamento do material fibroso na estocagem, preparo de massa e parte úmida da fabricação

As condições de estocagem da polpa tais como tempo, temperatura, umidade podem causar fenômenos de envelhecimento, pois esta deixa migrar extrativos hidrofóbicos para a superfície das fibras. Isto determina menor molhabilidade, interferindo na absorção de água. Em presença de alguns metais, os extrativos podem causar auto-colagem.

O refino deve ser usado com cuidado, pois reduz a porosidade dos papéis rapidamente. Na faixa prática de refino para "tissue" este efeito só é importante se for objetivo obter-se um $\Delta^{\circ}SR > 10$. Em casos de máquinas antigas que necessitam de resistência úmida alta para satisfazer o seu andamento, torna-se crítico o compromisso entre qualidade final do papel e nível de produção atingido. Neste caso, o uso de fibras longas refinadas tem valor para prover resistência úmida.

A formação geralmente é de menor importância para estes papéis. Entretanto, existem algumas limitações devido a variações localizadas de resistência causadas por variações de gramatura e por consequência de crepagem posterior. Existem formas de contornar tais fatores sem que seja necessário trabalhar a formação de folha através dos materiais fibrosos empregados. O uso de marcas de tela, ligantes em pontos localizados, ou impressão de padrões permite que as fibras fiquem ligadas entre duas áreas reforçadas. É fundamental que as fibras usadas tenham um baixo grau de colapsamento a úmido, pois do contrário a folha filtra menos na máquina, as fibras empacotam mais e a folha tem menor porosidade e maciez finais, mesmo tendo um elevado volume específico inicial. Isto ocorre principalmente com o uso de fibras nunca antes secas, que perdem facilmente suas propriedades iniciais no simples manuseio fabril (estocagem, bombeio, agitação, desagüamento). Tais efeitos negativos podem ser suplantados pelo uso de receitas destas fibras de baixa rigidez (mas hidrofílicas) associadas com fibras mecânicas (ou de alto rendimento) em pequenas quantidades, pois estas causam aspereza. Estas serviriam de suporte filtrante para fibras hidrofílicas cuja deficiência é o colapsamento. Outras formas de contornar o problema de colapsamento intensivo não desejado podem passar pelo método de preparação das fibras durante a obtenção da polpa. A remoção controlada de hemiceluloses, obtida normalmente por drastificação das condições de cozimento auxilia substancialmente neste sentido. Uma característica afetada por esta drastificação no processo de cozimento é o peso da fibra, diminuindo o "coarseness" e aumentando por consequência a população fibrosa.

Gerenciamento do material fibroso na parte seca da fabricação

Algumas das propriedades mais importantes do "tissue" são produzidas na parte seca da máquina. As três operações que afetam o produto final são a crepagem, a calandragem, e o bobinamento. O processo de crepagem produz o volume específico, o alongamento e a maciez, acompanhando-se o declínio importante da resistência à tração. A calandragem melhora a maciez superficial e diminui o volume específico, uniformizando-o. Isto é devido ao rompimento de ligações interfibras durante a compressão e fricção, com afrouxamento da rede fibrosa. O resultado é também diretamente correlacionado com a perda de resistência à tração a seco. O bobinamento deve preservar as propriedades e produzir rolos uniformes.

A crepagem possui dois parâmetros que interagem: a geometria de crepe e a pega sobre o cilindro "yankee". A geometria da lâmina de crepe afeta as propriedades e a estrutura da folha. Em pequenos ângulos de lâmina o crepe é fino, tornando-se mais grosso com o aumento do ângulo. Isto resulta em espessura de folha maior com o aumento do ângulo, enquanto a resistência à tração decresce. A resistência à tração decresce principalmente na direção longitudinal da máquina de papel. A lâmina de crepagem ajustável é uma ferramenta excelente para ajustar a qualidade de produto: maciez superficial versus maciez devida ao volume específico.

A adesão da folha sobre o "yankee" afeta as propriedades do papel. A adesão forte resulta em um produto com crepe fino. A adesão baixa dá um produto com crepe mais grosso e maior volume específico. A baixa adesão também resultará em melhor resistência à tração e alongamento, enquanto a adesão forte gera o oposto.

A calandragem melhora a maciez, mas reduz a espessura. É importante melhorar a maciez tanto quanto possível sem perder o perfil de espessura da folha.

Um papel macio com baixa resistência e alto volume específico deve ser bobinado cuidadosamente de modo a preservar as propriedades conseguidas na crepagem e calandragem. Outro objetivo é manter o volume específico médio tão elevado quanto possível.

No trabalho visando otimizar a maciez e encontrar o melhor compromisso entre diferentes propriedades do papel, deve-se considerar a eficiência de máquina. Uma mudança de processo que melhora a qualidade de produto quanto a sua maciez pode tornar a máquina mais difícil de manter em produção elevada.

Aceita-se que a crepagem é determinada por um balanço delicado entre as superfícies do secador e a lâmina crepadora. A formação de crepe uniforme é fundamental, senão ocorrem variações incontroláveis no produto final, expressos pela absorção de água, espessura, resistência à tração e alongamento. A adesão elevada pode causar crepe intermitente, arrancamento de fibras, geração de pó e inclusive quebras de folha. A adesão excessiva pode causar a passagem da folha por baixo da lâmina crepadora. A baixa adesão determina baixa frequência de crepe, ou mesmo separação da folha antes de chegar na lâmina (Winslow, 1971; Honkamaa, 1977).

A adesão no cilindro "yankee" é determinada por uma camada orgânica fina acumulada rapidamente sobre a superfície do cilindro. Esta camada é composta de pequenos fragmentos fibrosos imersos em um filme, o que determina elevada lisura do cilindro. A camada fina é predominantemente composta por hemicelulose associada com pequenas quantidades de lignina, celulose, extrativos e finos. Materiais tais como resinas não são comuns em filmes normais, podendo ocorrer somente quando a adesividade é excessiva. A adesividade origina-se a partir de três fontes possíveis (Fuxelius, 1967; Nordman, 1977):

1º. Água branca, cuja evaporação no cilindro forma película adesiva.

2º. Fragmentos fibrosos, que aderem sobre o cilindro.

3º. Transferência termoplástica de hemicelulose para a superfície do cilindro.

Os fatores associados à hemicelulose podem ser quanto a sua qualidade, como quanto a quantidade presente na matéria-prima fibrosa. No caso de quantidade, a ordem crescente de teores de hemicelulose no material fibroso corresponde a maior adesão nas seguintes matérias fibrosas: *mecânica* ~ *sulfato* < *sulfito de alto rendimento* < *semiquímica*.

Uma correlação importante reside no teor de ácidos glicurônicos e açúcares simples. Seu teor tem correlação direta com adesão. A extração de hemicelulose em meio alcalino permite sua avaliação de maneira simples (Fuxelius, 1967). Outros fatores de influência sobre a adesão estão na preparação de massa. O tempo de desintegração e o refino tem efeitos distintos. A maior residência na desintegração causa menor tendência a adesão no "yankee", enquanto o aumento do grau de refino determina liberação de hemiceluloses (Sidaway, 1985), liberação de finos e fibrilas, bem como flexibilização de

fibras com aumento de sua área de ligação. Estes fatores do refino determinam adesividade maior (Lindström, 1992).

Na fabricação do "tissue" a partir de materiais fibrosos nunca secos anteriormente a tendência de adesão no "yankee" é muito maior do que aqueles materiais fibrosos secos e enfardados (polpas de mercado). Acredita-se que as hemiceluloses não se reidratam completamente na operação de desintegração industrial de fardos secos (fenômeno de histerese). A solubilidade de hemiceluloses em meio aquoso depende de:

- pH do meio,
- teor de grupos ácidos nos carboidratos da polpa,
- teor de lignina residual da polpa,
- aditivos químicos presentes no meio,
- tipo de matéria-prima fibrosa empregada,
- forma de fabricação da polpa.

Considera-se que o controle do teor de hemicelulose na água branca de processo tem valor, especialmente se existe registro histórico. Valores típicos estão na faixa de 30-70 mg/L. Valores muito baixos associam-se com quebras freqüentes na máquina. A dureza da água também tem importância, sendo a faixa ótima situada entre 90-125 mg/L, expressos como carbonato de cálcio. Tal fenômeno está associado com o fato de que a troca de íons nos grupos acídicos da polpa (celulose ou hemicelulose) determina distintos níveis de resistência mecânica (Ratnieks e Martins, 1992; Scallan e Grignon, 1979).

A rigidez da fibra tem sido aceita como uma variável de influência sobre a crepagem. Um exemplo prático extremo pode ser descrito no uso de pastas termomecânicas. Elas possuem fibras rígidas, o que determina a necessidade de elevada adesão no cilindro para obter crepe comparável ao obtido com fibras convencionais (Sundholm, 1980). Tais relações determinam que cada receita de matéria fibrosa deve ter conhecida a melhor relação entre a adesão folha/cilindro secador e a manutenção da coesão da folha.

Outros fatores governam a ação de crepagem (Oliver, 1980):

- Adesão controlada por aditivos (Furman e Su, 1993).
- Adesão uniforme controlada pelas variáveis do sistema.
- Regulagem da lâmina crepadora.

Uma visão dos resultados obtidos na otimização de "tissues"

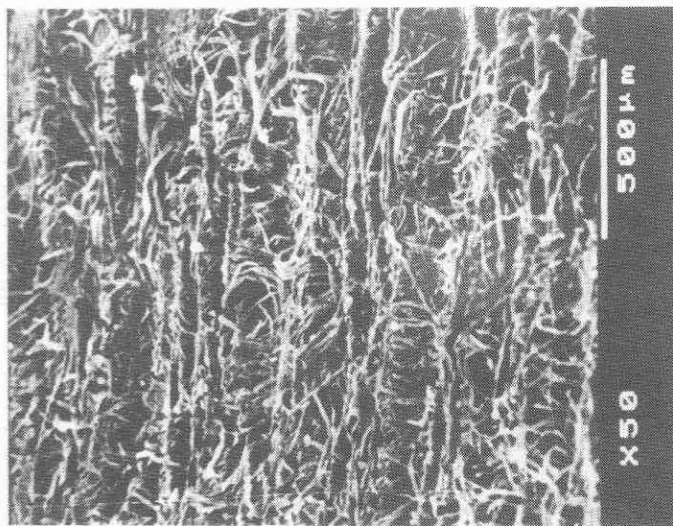
Os esforços para atingir elevada qualidade de produção de papéis "tissue" tem reflexos consideráveis nas percepções do consumidor final e na competitividade do produto. Muitos dos aspectos discutidos na fundamentação teórico-prática deste trabalho podem ter seus resultados observados em fotografias ao nível microscópico da superfície dos papéis, pelo uso de microscópio eletrônico de varredura. Dentro de um projeto de avaliação de papéis "tissue" de mercado em nosso Centro Tecnológico, avaliamos uma seleção de papéis produzidos com diferentes tecnologias, matérias-primas fibrosas e origens. Estes papéis tinham uma classificação arbitrária de maciez crescente de 0-100. Nas Fotomicrografias 1, 2, 3 produzidas em preparações e ajustes de microscópio semelhantes, selecionamos papéis da linha de toalete, com alguns comentários relativos às qualidades e defeitos apresentados.

Como examinar polpas de distintas origens mas de mesmo tipo?

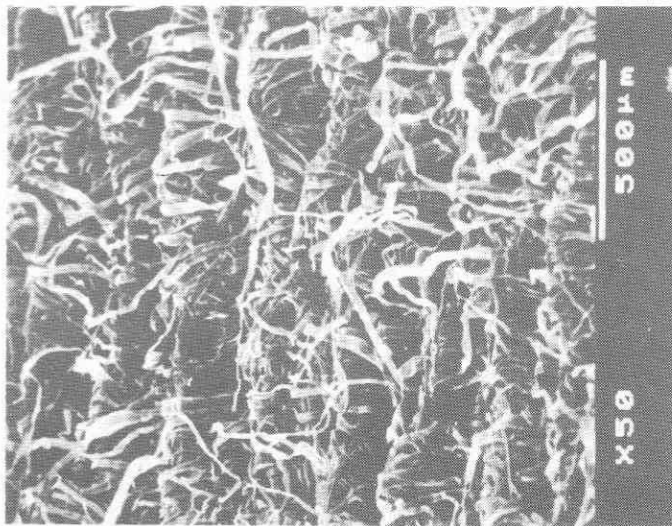
A investigação sistemática e extensiva de bancos de dados de polpas mostra que para muitas marcas diferentes dentro de um tipo de polpa, existem correlações e mesmo falta de correlação de várias propriedades. Sempre que for possível entender tais situações, é possível otimizar a qualidade e a produtividade, tendo em vista a melhor combinação de variáveis desejadas.



Fotomicrografia 1 - papel higiênico brasileiro, linha "popular", 1 folha, composição fibrosa mista, grau de maciez = 0, crepe raro e irregular, elevado colapsamento e ligação interfibras.



Fotomicrografia 2 - papel higiênico brasileiro, boa qualidade, 2 folhas, 100% fibras virgens de eucalipto, grau de maciez = 30, frequência de crepe fino regular, presença de regiões com muitas ligações interfibras.



Fotomicrografia 3 - papel higiênico norte-americano, boa qualidade, 1 folha, grau de maciez = 70, frequência de crepe grosso elevada, fibras superficiais soltas.

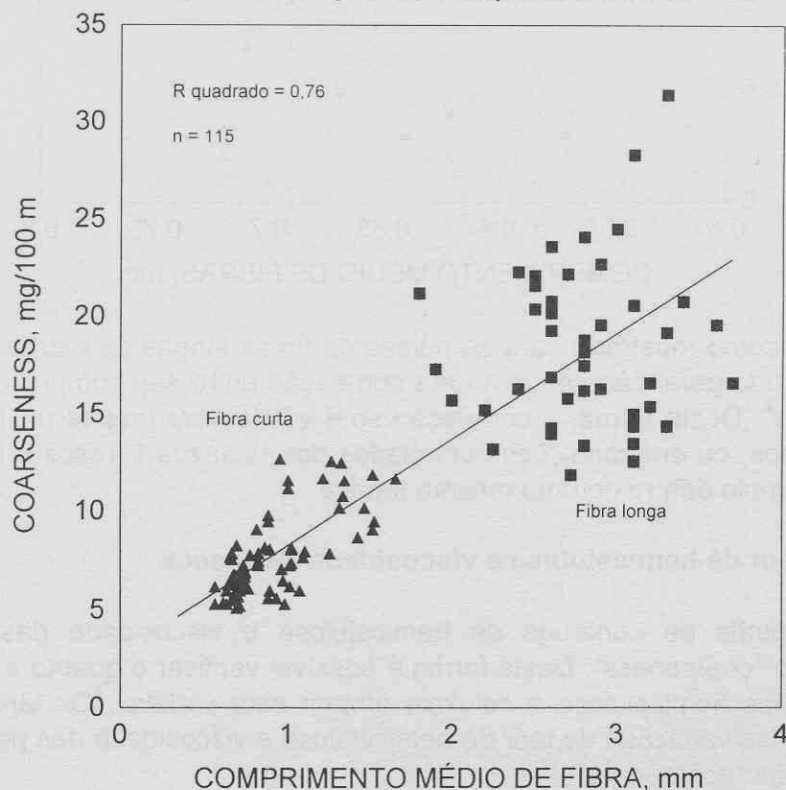
Variáveis candidatas para correlação e especificação de polpas para fabricação de papéis "tissue"

Este estudo foi realizado pela avaliação de 115 amostras de polpas de mercado de fibras obtidas no mercado mundial. Destas, foram selecionadas de 30 amostras de polpas de eucalipto ao nível internacional, a partir de 1993. Algumas origens foram repetidas, por serem tipos diferentes do mesmo fabricante. São polpas rotuladas como TCF, ECF etc. Com base no conhecimento de necessidades da fabricação de "tissue", revisadas sumariamente neste trabalho, bem como na experiência nacional e internacional obtida junto a clientes e parceiros da Empresa elaboramos um estudo dirigido de variáveis candidatas a compor uma especificação para este segmento de papéis.

"Coarseness" e comprimento de fibras

Fibras com paredes mais espessas drenam mais facilmente e tem redes fibrosas mais fracas. Elas formam folhas mais volumosas, mais porosas e mais ásperas. Isto deve-se ao fato das fibras terem paredes mais espessas, menor população fibrosa por massa de polpa e menor superfície específica para ligações interfibras. Além do mais, o "coarseness" de polpas químicas depende do "coarseness" do tipo de madeira e do rendimento da polpação. Para um dado tipo de madeira, o rendimento de polpação diminui o "coarseness", devido à remoção dos constituintes da parede fibrosa, o que por sua vez deteriora a resistência mecânica da polpa. É de se esperar que em celuloses de mercado, o comprimento de fibras e o rendimento na polpação e branqueamento sejam aproximadamente constantes. Fábricas baseadas em espécies de madeira com "coarseness" similares podem facilmente controlar a estabilidade desta variável. O Gráfico 1 abaixo mostra a relação de "coarseness" com o comprimento de fibras de 115 amostras de polpas de mercado.

Gráfico 1 - "Coarseness" de 115 amostras de polpas do mercado mundial de fibras curtas e longas (eucalipto, fibras curtas mistas, bambu, bagaço e coníferas) pelos processos kraft e sulfito, como função do comprimento médio de fibras.

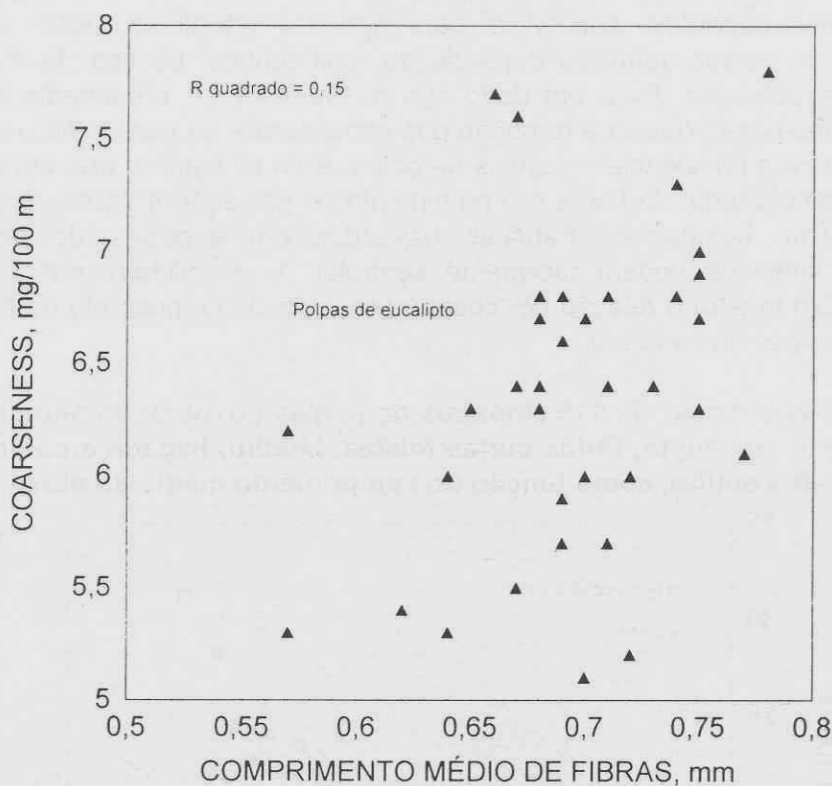


Pode-se compreender deste gráfico que para um desejado comprimento de fibra existe uma variação apreciável de “coarseness”, representado pela dispersão transversal dos dados em relação à curva de regressão obtida.

Obviamente, uma dada polpa não pode ser escolhida somente por seu “coarseness” e comprimento de fibra. É possível provar no laboratório que a correlação existe (Seth, 1991). Assim, é possível também a interpretação que as polpas de fibras longas de mercado analisadas possuem ampla gama desta variável, devido a elevada dispersão observada para este grupo. No mesmo gráfico, de forma relativa, isto não pode ser afirmado para fibras curtas.

Visto ser de interesse a discussão acerca das polpas de eucalipto, no Gráfico 2 isolam-se as polpas de eucalipto com relação ao “coarseness” e ao comprimento médio ponderado de fibras.

Gráfico 2 - “Coarseness” de polpas de eucalipto em função do comprimento médio ponderado de fibras.



Da mesma forma como mostrado para as polpas de fibras longas de mercado, as fibras de eucalipto de modo geral não seguem uma correlação entre seu comprimento de fibra e seu “coarseness”. Desta forma, a correlação só é válida para grupos muito diferentes de recursos fibrosos, ou em condições controladas dos recursos fibrosos e de processo industrial, por exemplo dentro de uma mesma fábrica.

“Coarseness”, teor de hemicelulose e viscosidade intrínseca

Plotaram-se os perfis de conteúdo de hemicelulose e viscosidade das polpas de eucalipto frente ao “coarseness”. Desta forma é possível verificar o quanto a variação do teor de constituintes hemicelulose e celulose afetam esta variável. Os Gráficos 3 e 4 mostram que amplas variações do teor de hemicelulose e viscosidade das polpas afetam pouco os valores de “coarseness”.

Gráfico 3 - "Coarseness" de polpas de eucalipto, como função do teor de hemicelulose, pela análise de solúveis em álcali a 5% (S-5%).

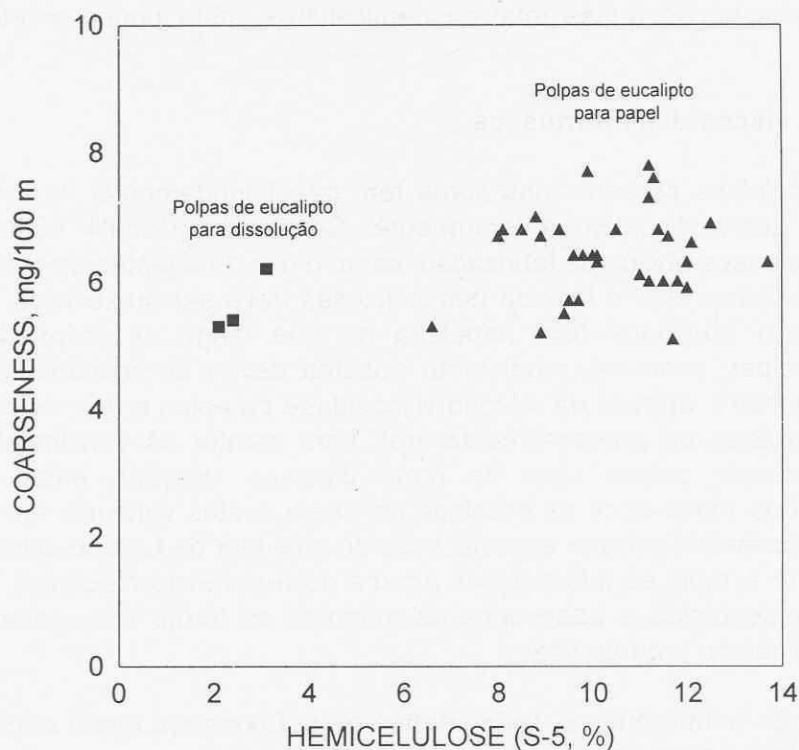
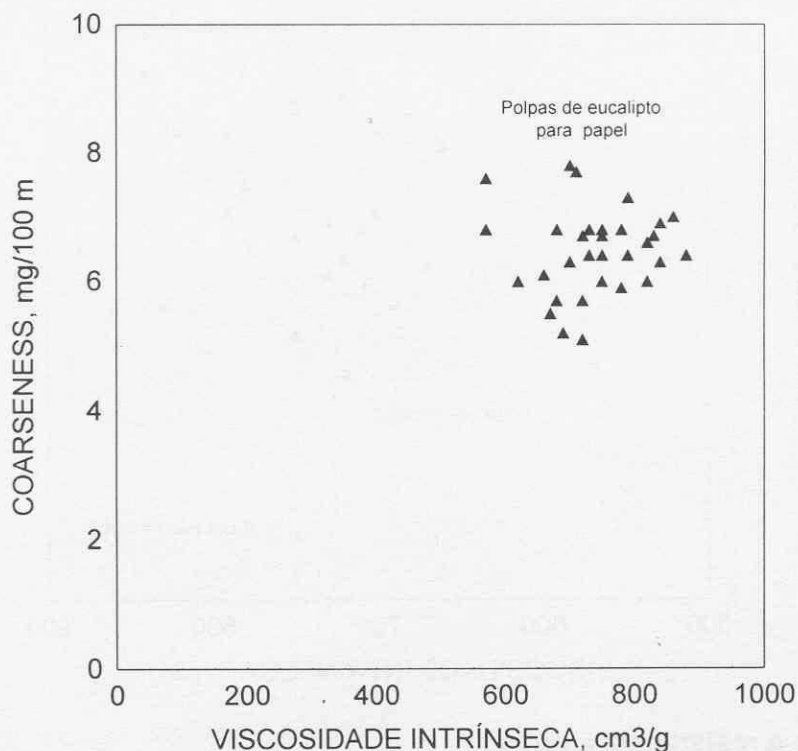


Gráfico 4 - "Coarseness" de polpas de eucalipto, como função da viscosidade intrínseca



Para reforçar a análise foram incluídas amostras de polpas de eucalipto de mercado para dissolução. Estas polpas sofrem um processo drástico de pré-hidrólise ácida precedente à polpação kraft de modo remover a maior parte das hemiceluloses da madeira, com

redução importante do rendimento industrial. Isto demonstra que a seleção de polpas adequadas para fabricação de papéis "tissue" dentro de um conjunto de polpas provenientes da mesma essência florestal não pode ser realizada pelo "coarseness" das fibras. Mesmo a remoção quase total da hemicelulose afeta pouco a relação com o "coarseness".

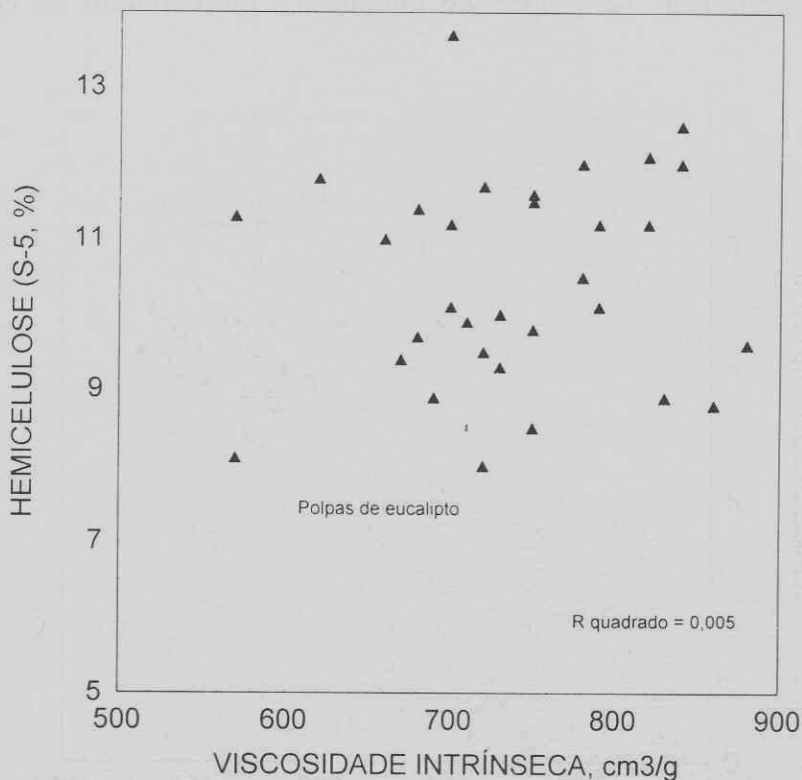
Hemicelulose e viscosidade intrínseca

O teor de hemicelulose presente nas fibras tem papel fundamental na crepagem dos papéis "tissue", como discutido anteriormente. Seria inútil discutir esta variável se considerássemos casos óbvios de fabricação, como o uso de agentes de adesão.

É importante mencionar que o teor de hemiceluloses deve ser preservado na polpação kraft, pois tanto a qualidade final papelreira no que tange às propriedades físico-mecânicas das polpas, como seu rendimento industrial devem ser mantidos elevados.

O Gráfico 5 demonstra, através da relação viscosidade da polpa e teor de hemicelulose, o grau de seletividade do processamento kraft para manter os constituintes da fibra. Existem no mercado polpas com as mais diversas relações entre estas duas propriedades, o que torna difícil as escolhas por meio destas variáveis em conjunto ou isoladas. Seria necessário possuir especificação de qual teor de hemicelulose satisfaria a adesão no cilindro e maiores informações acerca da resistência mecânica que a polpa deveria ter na parte úmida e parte seca da máquina de forma conjugada, para obter resultados sinérgicos no produto final.

Gráfico 5 - Teor de hemicelulose, pela análise de solúveis em álcali a 5% (S-5%), de polpas de eucalipto como função da viscosidade intrínseca

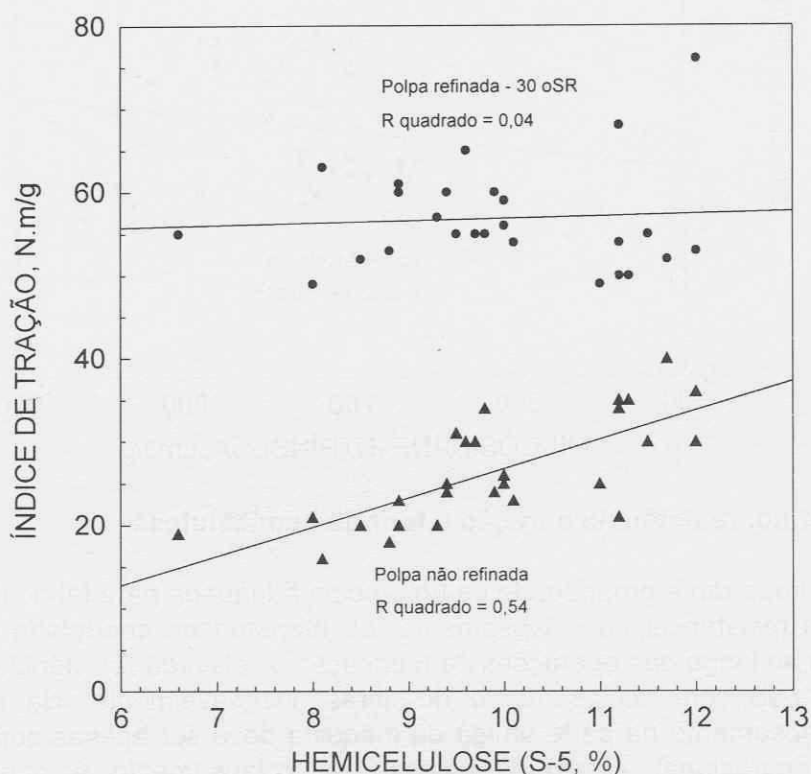


Hemicelulose e resistência à tração

Como demonstrado no Gráfico 6, o teor de hemicelulose e a resistência à tração ao nível não refinado possuem uma correlação importante. Assim como o teor de hemicelulose adequado determina a operação do cilindro "yankee" e crepagem, a resistência à tração

deve ser suficiente para prover resistência úmida na máquina e também prover mínima resistência do produto final. Valores de resistência a tração elevados na matéria-prima determinam papéis menos macios, mais densos, independentemente da tecnologia empregada na produção. A correlação positiva encontrada para ambas variáveis no nível não refinado pode auxiliar na escolha de polpas de mercado de forma coerente. As polpas ao nível refinado perdem esta correlação. A melhor explicação é o poder de ligação interfibras ao nível não refinado depender fortemente das hemiceluloses depositadas na superfície das fibras, muito mais que da capacidade de colapsamento intrínseca das fibras. Ao nível refinado, a capacidade de colapsamento de fibras é aumentada, passa a ocorrer maior migração de hemiceluloses da parede das fibras para fora e assim a correlação desaparece.

Gráfico 6 - Resistência à tração inicial (não refinada) e refinada até 30 °SR de polpas de eucalipto como função do teor de hemicelulose, pela análise de solúveis em álcali a 5% (S-5%).

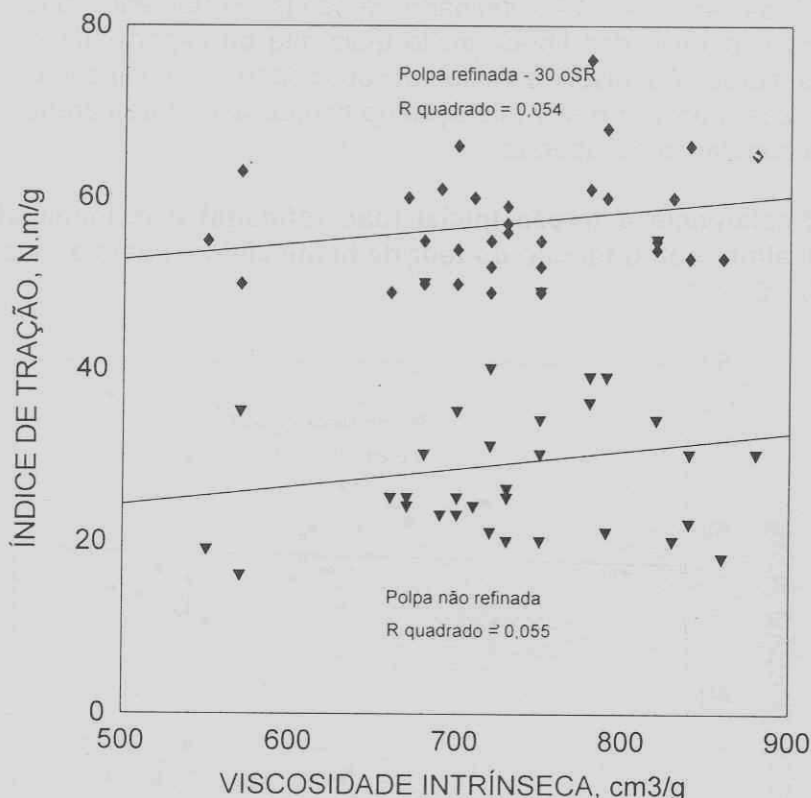


Índice de tração e viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca de uma polpa expressa o grau de polimerização das cadeias da substância química celulose presentes nesta polpa. Durante o processamento kraft é importante controlar a seletividade dos processos de polpação e branqueamento. A viscosidade de alguma forma ainda é um processo rápido para acessar tal informação. Na polpa finalmente processada o valor de viscosidade pode informar o grau de degradação polimérica que esta polpa tem. Os estudos clássicos desta relação indicam que a perda de resistência mecânica da polpa somente acentua-se abaixo de um determinado grau de viscosidade. Um estudo laboratorial realizado para eucalipto mostra que à exceção da resistência ao rasgo, as demais propriedades alteram-se de forma importante somente abaixo de viscosidades intrínsecas de $550 \text{ cm}^3/\text{g}$ (D'Almeida, 1986). O Gráfico 7 abaixo, para polpas comerciais, confirma que os fabricantes de polpa de eucalipto respeitam esta faixa e que a correlação é fraca para selecionar celuloses, pois o decréscimo de resistência mecânica dentro da faixa das polpas comerciais é muito

pequeno. É interessante citar que esta correlação não identifica a variação que o teor de hemiceluloses determina nas polpas não refinadas, como discutido anteriormente.

Gráfico 7 - Resistência à tração inicial (não refinada) e refinada até 30 °SR de polpas de eucalipto como função da viscosidade intrínseca.



Energia de refino, resistência à tração e teor de hemicelulose

Talvez a mais importante propriedade de uma polpa adequada para fabricação de papéis "tissue" seja a resistência ao colapsamento, ou manutenção controlada da rigidez da parede fibrosa ao longo das operações de fabricação. A elevada resistência mecânica de papéis associa-se com colapsamento de fibras, invariavelmente. Na fabricação de "tissue", o colapsamento na parte úmida da máquina deve ser apenas suficiente para a continuidade operacional. Qualquer excesso de colapsamento é danoso para as propriedades do produto final. Algumas polpas colapsam mesmo antes de refinar, pelo simples bombear, transportar e agitar em tanques. Uma das formas de selecionar polpas para colapsamento é pela medição da energia necessária para refinar a polpa em um moinho de laboratório. O Gráfico 8 informa como se desenvolve a resistência à tração em função do número de revoluções no moinho PFI. Quanto maior a energia de refino, maior a resistência da polpa em colapsar. Visto existir correlação positiva importante entre a tração ao nível não refinado e o teor de hemicelulose, usam-se estas variáveis para demonstrar a energia de refino como variável para especificação de papéis.

Pelo Gráfico 8 conclui-se que é possível associar a tração inicial de uma polpa à forma que ela refina, e portanto, o quanto resiste ao colapsamento. A definição de valores numéricos para tais variáveis que combinem-se com a melhor operação de máquina de papel é ferramenta de especificação valiosa.

Como demonstrado anteriormente, a tração inicial da polpa correlaciona-se com o teor de hemicelulose. Logo, deve ter correlação com a energia de refino, e portanto com a resistência ao colapsamento. O Gráfico 9 confirma a relação existente entre as variáveis

mencionadas. Tal conjunto de variáveis tem relação também com o conjunto de necessidades de uma máquina "tissue".

Gráfico 8 - Energia de refino expressa pelo número de revoluções no moinho laboratorial PFI como função da resistência à tração inicial de polpas de eucalipto

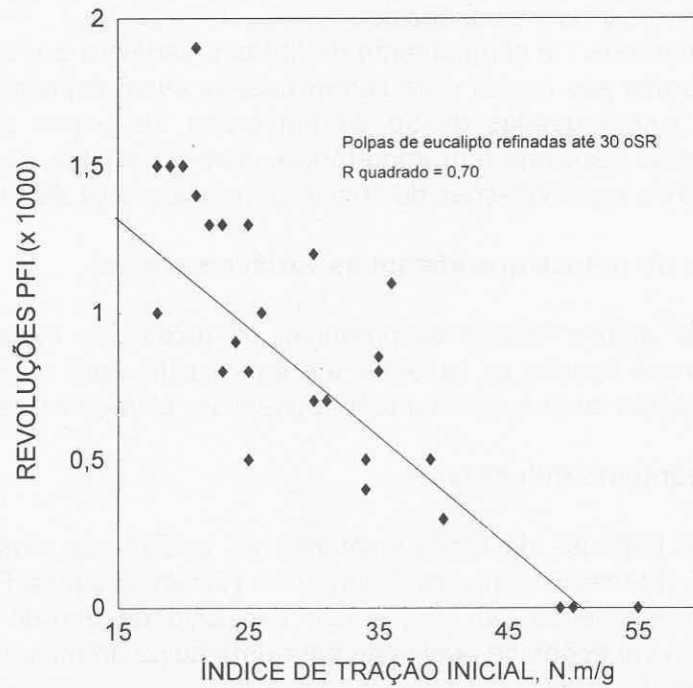
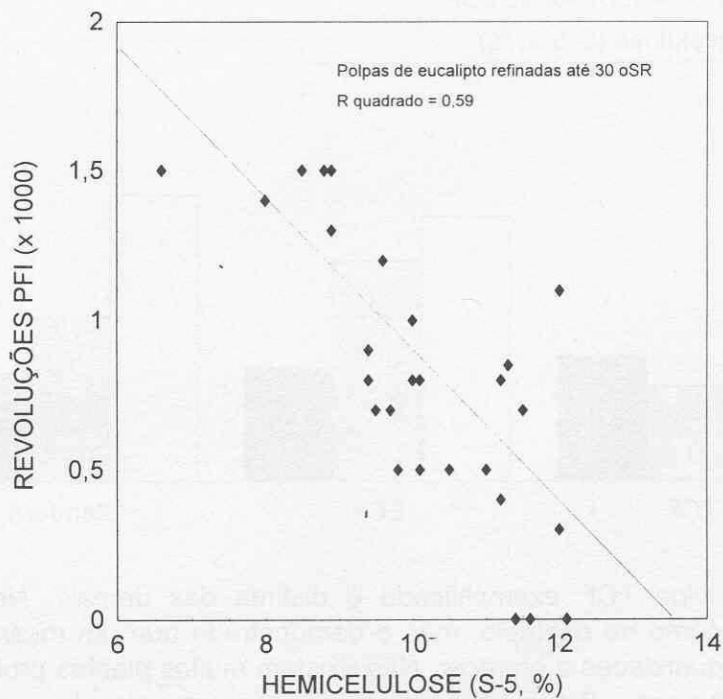


Gráfico 9 - Energia de refino expressa pelo número de revoluções no moinho laboratorial PFI como função do teor de hemicelulose, pela análise de solúveis em álcali a 5% (S-5%), de polpas de eucalipto.



Desta forma, variáveis como resistência à tração inicial, teor de hemicelulose e energia de refino são candidatas para as especificações de matérias-primas fibrosas para fabricação de "tissue". Outras variáveis que se associam por correlação com tração, tais como o estouro e o volume específico também poderiam ser usados. Não é objeto deste estudo exaurir as combinações de propriedades. Existem variáveis muito fortes como candidatas para selecionar polpas de mercado, tais como a medida de rigidez flexural de fibras, mas o equipamento é pouco conhecido.

A viscosidade, o "coarseness", o comprimento de fibras e variáveis correlacionadas, tais como a população fibrosa são fracas para serem usadas como especificação e podem causar confusão ao serem usadas dentro de um grupo de polpas de mesmo tipo. Reconhece-se que estas variáveis tem importância, mas na análise de espectro mais estrito, não nos limites de especificações de polpas comerciais, cuja dispersão é ampla.

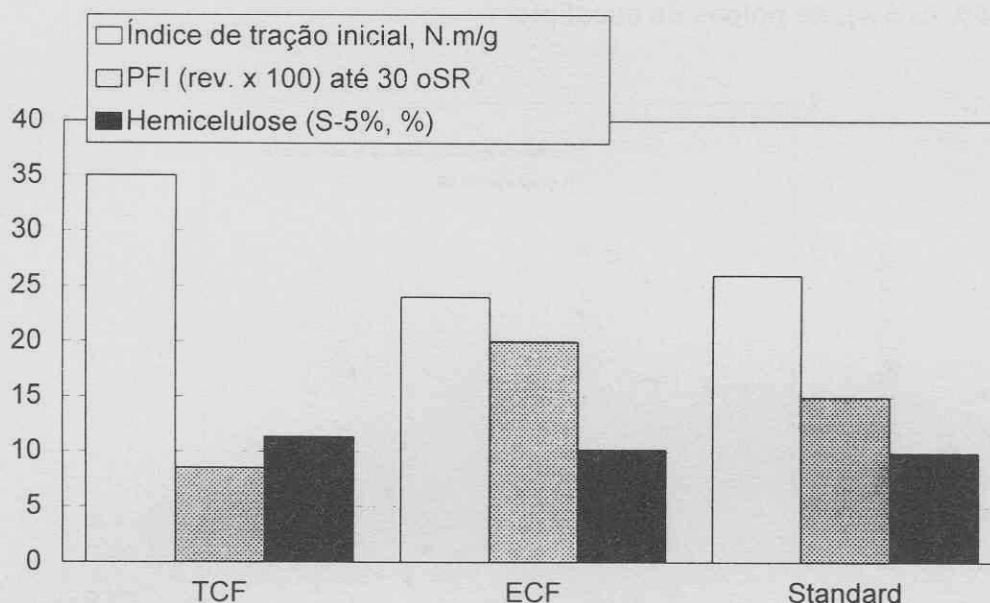
Fatores de produção de polpas que afetam as variáveis eleitas

Passaremos a discutir alguns fatores de produção de polpa que afetam e ajudam a entender alguns aspectos ligados às variáveis até aqui eleitas para especificação. Pelo grau de importância destes fatores, eles também podem ser elementos de especificação.

Métodos de branqueamento industrial

Existem hoje distintos métodos de branqueamento. As polpas são classificadas como STD (Standard), ECF (Elemental Chlorine Free), TCF (Totally Chlorine Free) de acordo como o uso de cloro elementar ou não, e uso exclusivo de dióxido de cloro. Tais estratégias determinam variações de qualidade para uma polpa de mesma origem, como exemplificado na Figura 1.

Figura 1 - Métodos de branqueamento industrial e as variáveis para especificação de polpas



É notável que a polpa TCF exemplificada é distinta das demais. Nem sempre as variações ocorrem como no exemplo, mas é demonstrado que um mesmo produtor de polpa tem distintas qualidades a oferecer. Não existem muitas plantas produzindo os três tipos de polpas no mercado. É difícil generalizar o acima demonstrado.

Grau de secagem das polpas

O grau de secagem de polpas talvez seja o exemplo mais dramático de diferenças de desempenho. As polpas secas enfardadas tem teor de secos maior que 80% e as polpas nunca secas tem teor de secos menor que 80%. Devido ao fenômeno de histerese, polpas secas tem padrões de tração inicial menor, energia de refino maior (potencial de colapsamento de fibras menor), embora tenham o mesmo teor de hemicelulose, vistos na Tabela 2, conforme Ratnieks e Mora, 1993.

É comum encontrarem-se no mercado polpas úmidas com características gerais excelentes, por exemplo, com elevado volume específico inicial. Geralmente estas polpas não suportam nem mesmo o bombeamento e estocagem industrial. Seu grau de colapsamento é muito intenso, dispensando até a refinação. Tais polpas não geram bons resultados finais na fabricação de papéis "tissue". Seu uso deve ser controlado.

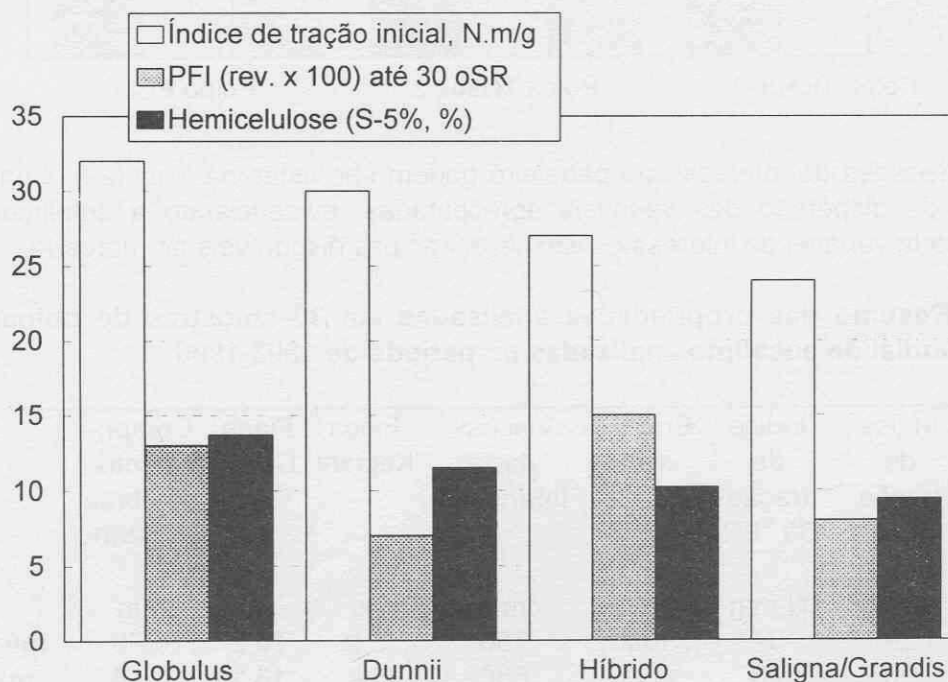
Tabela 2 - Diferenças da mesma polpa de mercado antes de enfardar e depois do enfardamento. Testada em volume específico de 1,7 cm³/g (refino industrial) conforme Ratnieks e Mora, 1993.

| | Polpa nunca seca | Polpa seca |
|-------------------------|------------------|------------|
| Drenabilidade, °SR | 33 | 42 |
| Índice de tração, N.m/g | 68 | 64 |
| Energia Líquida, kW.h/t | 51 | 97 |

Espécies florestais usadas na fabricação de polpa

As espécies florestais usadas na polpação kraft podem causar diferenças que devidamente observadas podem ser especificadas com vantagem. Na Figura 2 exemplificamos o efeito de espécies em algumas polpas de mercado usando *E. globulus*, *E. grandis*/*E. saligna*, Híbrido *urophylla*/*grandis*, *E. dunnii*.

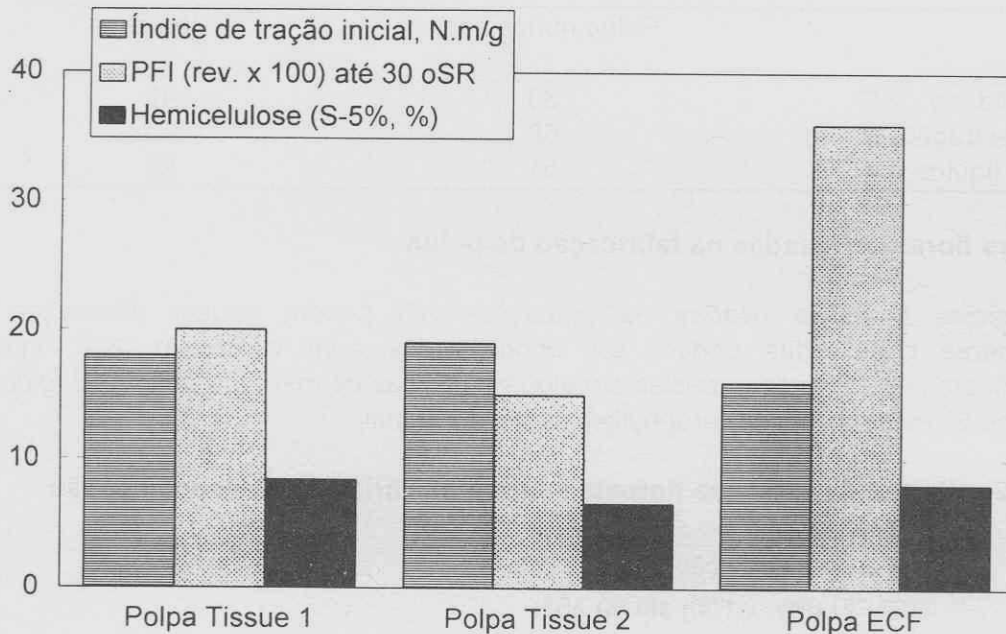
Figura 2 - Efeitos de espécies florestais sobre as variáveis de especificação



Drastificação do cozimento kraft

A drastificação do cozimento kraft produz polpas com menor rendimento de cozimento. Esta estratégia tem sido propositalmente utilizada para produzir algumas polpas ECF e TCF de mercado quando existem restrições na disponibilidade de produtos químicos no branqueamento sem cloro. É também uma forma de diminuir o teor de hemicelulose, diminuir as resistências mecânicas, melhorar o volume específico, aumentar a necessidade de energia de refino, diminuir a colapsabilidade de fibras, enfim, gerar especificações para papéis "tissue" sob encomenda. Máquinas modernas, que procuram na polpa de eucalipto os atributos de maciez e volume específico, com o mínimo de colapsamento de fibras, tem especificado valores de tração inicial na faixa de 20 N.m/g, teor de hemicelulose de 8% (expressos pelo S-5%), como mostrado na Figura 3. Ainda na mesma figura, mostramos uma polpa ECF obtida por drastificação da digestão kraft devido a limitação de químicos do branqueamento.

Figura 3 - Drastificação do cozimento e as variáveis de especificação. As polpas denominadas "Tissue" são produzidas especialmente para o mercado.



Outras propriedades de interesse ao papelheiro podem ser vistas na Tabela 3. Constam informações da dispersão das variáveis apresentadas, evidenciando a amplitude de busca para cada variável de interesse, visto serem polpas disponíveis no mercado.

Tabela 3 - Resumo das propriedades analisadas em 30 amostras de polpas de mercado mundial de eucalipto analisadas no período de 1993-1996

| Coarse-ness | Índice de tração inicial | Índice de tração 30 °SR | Energia PFI 30 °SR | Viscosidade intrínseca | Finos Kajaani | Finos DPCJ | Comprimento de fibras Kajaani | |
|-------------|--------------------------|-------------------------|--------------------|------------------------|---------------|------------|-------------------------------|--------------|
| mg/100 m | N.m/g | N.m/g | rev. | cm ³ /g | % | % | mm | |
| 6,4 | 29 | 57 | 1000 | 730 | 3,9 | 10,2 | 0,70 | média |
| 7,8 | 55 | 76 | 3600 | 880 | 5,4 | 13,1 | 0,78 | max |
| 5,1 | 16 | 49 | 0 | 550 | 2,6 | 6,5 | 0,64 | min |

São mostrados dados de teores de finos, medidos conforme o método do Kajaani FS 100, especificados como todo material com características dimensionais menores que 0,25 mm. Publicam-se também os dados de finos conforme DPCJ (vaso dinâmico de drenagem) especificando finos que passam na tela de 200 mesh sob agitação.

Não foram encontradas correlações entre finos e demais variáveis que caracterizam as polpas de eucalipto de mercado. O que existe é uma certa amplitude de variação desta variável nas polpas analisadas. Não é possível avaliar neste trabalho o que esta dispersão de dados representa para a fabricação de papéis.

Conclusões

As muitas variáveis envolvidas na produção de um papel "tissue" não permitem que se tenham especificações universais para a matéria-prima fibrosa. Entretanto, é possível definirem-se indicadores tais como o a energia de refino em um nível constante de uma propriedade física da polpa, representando a colapsabilidade de fibras, o teor de hemicelulose correlacionável com a operação do "yankee" ou a resistência à tração mínima para andamento ótimo da máquina, maximizando maciez e corpo do papel. Tais indicadores possibilitam com razoável precisão a escolha de polpas que possam melhorar o desempenho operacional e de produto.

Convém lembrar que as variáveis do processo de fabricação exercem uma influência decisiva na especificação. Desta forma pode-se inferir que a melhor especificação é aquela que melhor se adapta para determinada máquina e produto final desejado. Se o fabricante desconhecer estas ferramentas básicas aqui discutidas, fica difícil especificar e mesmo entender as variações que ocorrem em seu produto, processo e matérias-primas. Esperamos que este trabalho de escopo amplo possa ter trazido contribuição ao setor papeleiro nacional.

Agradecimentos

Agradecemos a Per-Åke Elisson, então estudante da Universidade de Gotemburgo, Suécia, por gentilmente produzir as fotomicrografias. Bem como por sua participação ativa no projeto acerca de propriedades de "tissues", desenvolvido em 1993.

Descrição de materiais e métodos

Foram coletadas amostras de polpas de mercado selecionadas pela sua consistência de qualidade. O conjunto analisado pode não ser representativo do universo de polpas de mercado de eucalipto, pois este não é um estudo de competitividade ao nível mundial. As amostras de polpa foram analisadas dentro do período de 1993-96, num total de 115 polpas. As análises selecionadas para este estudo foram a resistência à tração e refino no moinho PFI, conforme normas ISO pertinentes. Os teores de finos, comprimento de fibras, "coarseness" foram analisados conforme manual de operação do equipamento Kajaani FS 100. O teor de finos DPCJ (Dynamic Paper Chemistry Jar) foi determinado conforme seu manual de operação. Os papéis "tissue" de mercado foram preparados por secagem em ponto crítico e fotografados em microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM 330 em 50 aumentos, 30 kV e inclinação de 60°.

Referências bibliográficas

- D'ALMEIDA, M. L. O. Viscosidade de uma pasta celulósica e a resistência do papel formado. *O Papel*, São Paulo, v.47, n.8, p.39-42, ago. 1986.
- FURMAN, G. S., SU, W. A review of chemical and physical factors influencing Yankee dryer coatings. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, Stockholm, v.8, n.1, p.217-222, apr. 1993.

- FUXELIUS, K. Pappersbanans Adhesion till MG-cylindern vid torrkräpning. *Svensk Papperstidning*, Stockholm, v.70, p.164, 1967.
- GREENFIELD, S. H. Testing in the crumple zone. *World Paper*, Tonbridge, v.219, n.3, p.28-29, mar.1994.
- HOLLMARK, H. Evaluation of tissue paper softness. *Tappi Journal*, Atlanta, v.66, n.2, p.97-99, feb. 1983.
- HONKAMAA, J. Faktoren die Adhäsion der Bahn am Zylinder Beeinflussen. *Wochbl. Papierfabrik*, v.105, n.10, p.360-362, may 1977.
- LINDSTRÖM, T. Chemical factors affecting the behaviour of fibres during papermaking. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, Stockholm, v.7, n.4, p.181-192, dec. 1992.
- MARK, R. E. (ed.) *Handbook of Physical and Mechanical Testing of Paper and Paperboard*. New York, Marcel Dekker, 1983. Cap. 11 e 20.
- NORDMAN, L., UGGLA, R. Adhesion between fibre webs and metals surfaces during drying. In: FIBRE-WATER INTERACTIONS IN PAPERMAKING: transactions of the Symposium held at Oxford: september 1997. London, British Paper and Board Industry Federation, 1978. 999p. p.459-473.
- OLIVER, J. F. Dry-creping of tissue paper - a review of basic factors. *Tappi Journal*, Atlanta, v.63, n.12, p.91-95, dec. 1980.
- QUALITY quest at the dry end. *World Paper*, Tonbridge, v.219, n.3, p.37-38, mar. 1994.
- RATNIEKS, E., MARTINS, M. A. L. Eucalyptus refining and white water quality, In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 25., 1992, São Paulo. *Anais...* São Paulo, ABTCP, 1992, 1061p., p.695-705.
- RATNIEKS, E., MORA, E. How the dryness of pulp influences the stock preparation. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 26., 1993, São Paulo. *Anais...* São Paulo, ABTCP, 1993, 889 p., p.715-731.
- SCALLAN, A. M., GRIGNON, J. The effect of cations on pulp and paper properties. *Svensk Papperstidning*, Stockholm, v.82, p. 40-47, feb. 1979.
- SETH, R. S. Fibre Quality Factors in Papermaking - I The Importance of Fibre Length and Strength. In: MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM, 1990. *Proceedings...* 1990. p.125-141.
- SETH, R. S. Fibre Quality Factors in Papermaking - II The Importance of the Coarseness. In: MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM, 1990. *Proceedings...* 1990. p.143-161.
- SIDAWAY, S. Startling variations in eucalyptus pulps. *Paper*, Tonbridge, v.204, n.10, p.28-29, mar. 1985.
- WINSLOW, A. E., SPICER, J. C. Canadian Patent 880,203. (Sept. 7, 1971).