# INFLUÊNCIA DOS FINOS DA REFINAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE PASTAS KRAFT DE *E. globulus*

**Paulo J. Ferreira**[1], Ricardo A. Henriques[2], M.Margarida Figueiredo[3]

## RESUMO

Com o objectivo de contribuir para um melhor conhecimento do potencial papeleiro das pastas kraft de *E. globulus* foi estudada a influência dos finos resultantes da refinação (finos secundários) nas correspondentes propriedades papeleiras. Para o efeito utilizou-se uma pasta comercial crua, à qual se removeram os finos primários e que se submeteu depois a refinação laboratorial usando níveis crescentes de energia de refinação. Nas pastas não refinada e refinadas foi medido o teor de finos e foram realizados os testes de drenabilidade e físico-mecânicos convencionais. Retiraram-se depois os finos secundários das pastas refinadas e repetiram-se estas medições. Os resultados evidenciam a influência dos finos na retenção de água e nas propriedades papeleiras, e mostram que o efeito dos finos secundários é mais acentuado do que o esperado tendo em conta apenas o incremento no teor de finos com a refinação.

**Palavras Chave:** *E. globulus*, finos primários e secundários, propriedades papeleiras.

## INTRODUÇÃO

A forte influência dos finos na formação e nas propriedades do papel é amplamente reconhecida. Porque possuem uma elevada capacidade de intumescimento e porque preenchem os espaços e exercem um efeito de ponte entre as fibras, os finos prejudicam a drenabilidade das pastas, o que é crítico na formação e na secagem, mas também facilitam a aproximação e a ligação entre as fibras, originando por isso folhas mais densas, com melhor distribuição de tensões e, consequentemente, com maiores resistências mecânicas. Além disso, os finos influenciam as propriedades ópticas do papel e, devido à sua elevada superfície específica, apresentam uma grande afinidade às cargas adicionadas no processo, afectando assim toda a química da parte húmida (Paavilainen, 1990; Moss e Retulainen, 1996; Görres *et al.*, 1996; Luukko e Paulapuro, 1999; Rundlöf *et al.*, 2000; Liu *et al.*, 2001).

Nas pastas para papel distinguem-se dois tipos de finos: *i)* os primários, formados durante o destroçamento e o cozimento da madeira, os quais

[1] Professor Auxiliar; Dep. Eng. Química - Univ. de Coimbra; Tel: 239.798.747, Fax: 239.798.703; E-mail: paulo@eq.uc.pt.
[2] Engº; Dep. Eng. Química - Univ.de Coimbra; Tel: Tel: 239.798.7007, Fax: 239.798.703;
[3] Professora Catedrática; Dep. Eng. Química - Univ. de Coimbra; Tel: 239.798.739, Fax: 239.798.703; E-mail: mmf@eq.uc.pt.

compreendem fibras curtas e pedaços de fibras e de vasos, células de parênquima e outras células do xilema; e *ii)* os secundários, que podem ser fragmentos lamelares da lamela média e da parede das fibras e ainda extremidades de fibras, fibrilas e microfibrilas, resultantes do corte, da fricção e da compressão das fibras durante a refinação. De um modo geral, nas pastas químicas predominam sobretudo os finos de estrutura fibrilar, com maior potencial de ligação do que os de estrutura lamelar, enquanto nas pastas mecânicas, naturalmente com maior quantidade de finos, se encontra material dos dois tipos (Mark, 1984; Clark, 1985; Laivins e Scallan, 1996; Luukko e Paulapuro, 1999).

Dos muitos estudos realizados, a maioria tem incidido na caracterização morfológica e na influência dos finos das pastas mecânicas, sendo mais reduzida a informação relativa aos finos das pastas químicas, em especial das pastas *kraft* de folhosas. Por outro lado, a abordagem seguida tem sido sempre a de considerar o efeito conjunto dos finos primários e secundários. No entanto, não obstante ser diminuta a fracção de finos gerados durante a refinação das pastas químicas, a sua influência é significativa, como já foi demonstrado pelos autores num estudo anterior envolvendo pastas *kraft* de *E. globulus* produzidas em laboratório (Ferreira *et al.*, 2000). O objectivo do trabalho agora apresentado é o de aprofundar o estudo então iniciado, utilizando uma pasta comercial crua e aplicando maiores energias de refinação. Pretende-se assim contribuir para um maior conhecimento do efeito da refinação na produção de finos e sobre o efeito destes finos nas propriedades das pastas químicas.

## PARTE EXPERIMENTAL

Na execução deste trabalho utilizou-se uma pasta comercial crua, maioritária mas não exclusivamente constituída por fibras de *E. globulus*, recolhida na linha de pasta à saída do lavador-adensador. Além da medição da drenabilidade da pasta segundo o método Schopper-Riegler (ISO 5267/1), foram feitas folhas laboratoriais (ISO 5269/1), por forma a quantificar as propriedades estruturais, ópticas e de resistência mecânica convencionais. Assim, seguindo os procedimentos padrão, foram medidos o índice de mão (ISSO 536), a resistência ao ar (método Gurley, ISO 5636/5), o coeficiente específico de dispersão de luz, CEDL (ISO 2471) e as resistências à tracção (ISO 1924/2), ao rebentamento (ISO 2758) e ao rasgamento (ISO 1974).

Procedeu-se depois à determinação do teor de finos da pasta crua, usando para o efeito o separador *Dynamic Paper Chemistry Jar*$^{tm}$ (DPCJ$^{tm}$) e calculando a diferença entre a massa de material inicial e a massa de material retido (Tappi T 261 cm-94). Dada a diversidade na forma e na estrutura dos finos não existe consenso quanto ao tamanho abaixo do qual se considera que o material fibroso são finos: em alguns casos admite-se que finos são todo o material que passa através de uma malha de 100 *mesh* (150 µm) (Silveira *et al.*, 1996; Johnston *et al.*, 1997); noutros casos usa-se uma malha de 200 *mesh* (75 µm) (Mark, 1984; Görres *et al.*, 1996; Laivins e Scallan, 1996), e noutros ainda distinguem-se diferentes tipos de finos procedendo à sua

separação em várias classes de tamanho, com malhas desde 100 até 400 *mesh* (Luuko e Paulapuro; 1999; Liu *et al.*, 2001). Neste trabalho, e como é recomendado pela norma acima referida, foi utilizada uma teia com malha de 200 *mesh*, pela qual praticamente não passam fibras (Mark, 1984) e que é considerada também mais adequada do que a malha de 100 *mesh* para pastas de fibra curta. Importa referir que 90 a 95% (em número) do material não retido na malha de 200 *mesh* tem comprimento (medido no Kajaani) inferior a 200 µm, como foi demonstrado num estudo anterior (Ferreira, 2000).

A fim de obter pasta sem finos primários suficiente para os ensaios subsequentes, e uma vez que no DPCJ$^{tm}$ se processam muito pequenas quantidades de material, recorreu-se ao classificador Bauer-McNett (Tappi 233 cm-82), usado também por muitos autores para a separação de finos (Laivins e Scallan, 1996; Luukko e Paulapuro, 1999; Carvalho *et al.*, 2001) eliminando-se igualmente todo o material que passou na malha de 200 *mesh*. Em parte da pasta assim obtida foi medida a drenabilidade e foram feitos os testes físico-mecânicos já indicados, e a restante pasta, após desintegração (ISO 5263) foi sujeita a refinação no refinador laboratorial PFI (ISO 5264/2), usando-se dois niveis de refinação: 2000 e 4000 revoluções. Obtiveram-se assim duas pastas refinadas, apenas com finos secundários, também caracterizadas do ponto de vista do teor de finos e das propriedades papeleiras. Nestas duas pastas removeram-se depois os finos secundários, no Bauer-McNett, para se poder avaliar a qualidade das pastas refinadas mas isentas de finos. Foram assim analisadas, no conjunto, seis pastas, conforme se indica na Tabela 1:

Tabela 1 – Pastas analisadas.

| | | |
|---|---|---|
| Pasta **não refinada** | P0C | Com finos (primários) |
| | P0S | Sem finos (primários) |
| Pasta **refinada** (**2000** rev.) | P2C | Com finos (secundários) |
| | P2S | Sem finos (secundários) |
| Pasta **refinada** (**4000** rev.) | P4C | Com finos (secundários) |
| | P4S | Sem finos (secundários) |

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 encontram-se os valores do teor de finos das pastas, verificando-se que cerca de 10% de material corresponde aos finos já existentes antes da refinação e que, para os níveis de energia utilizados, os finos formados durante a refinação equivalem a não mais do que 5% da massa de todo o material fibroso (no entanto, como foi demonstrado num outro trabalho (Ferreira *et al.*, 2000), a correspondente percentagem numérica é consideravelmente superior, o que resulta do facto de os finos secundários serem de tamanho bastante reduzido).

Tabela 2 – Teor de finos das pastas (finos separados no DPCJ$^{tm}$).

| | Teor de finos (%, w/w) | |
|---|---|---|
| **Pasta** | **Primários** | **Secundários** |
| P0C | 9,67 | 0 |
| P2C | 0 | 2,28 |
| P4C | 0 | 4,69 |

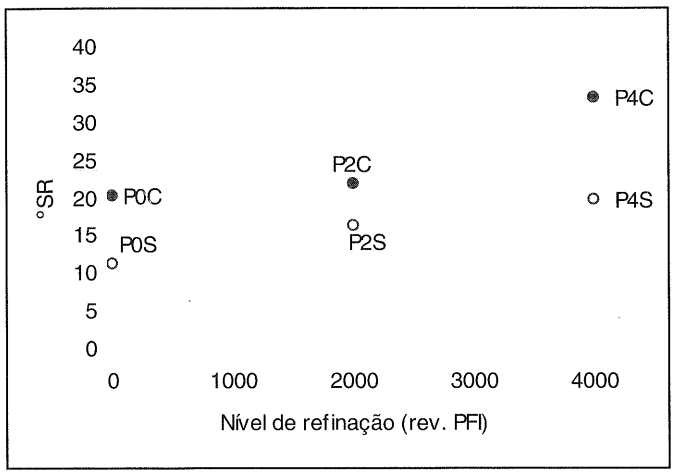
Sendo que nas pastas não refinadas não existem finos secundários, os resultados anteriores evidenciam uma relação linear entre o teor destes finos e o grau de refinação das pastas, expressa na relação:

$$\text{Teor de finos (\%, w/w)} = -\ 0{,}02 + 1{,}17 \times 10^{-3}\ B \qquad (r = 0{,}9999)$$

onde B é o número de revoluções aplicadas no refinador PFI. Admitindo que o teor de finos primários não é afectado pela refinação, é também de esperar uma relação linear entre o teor total de finos (primários + secundários) e o grau de refinação das pastas, como já foi aliás detectado noutros estudos semelhantes (Henriques, 1999; Ferreira, 2000).

Na Figura 1 representam-se os valores da drenabilidade das pastas, quantificada através do grau de Schopper-Riegler (°SR), sendo clara a influência dos finos na retenção de água: por um lado, quando os finos são removidos das pastas, o valor do °SR diminui bastante; por outro, a sua variação com a refinação é bastante menos acentuada nas pastas isentas de finos do que nas pastas com finos, conforme já referido por outros autores (Astals i Coma, 1988; Paavilainen, 1990). Estes resultados estão de acordo com a elevada afinidade dos finos à água e com o facto de preencherem os espaços entre as fibras, dificultando assim o escoamento de fluidos através da estrutura fibrosa.

É também claro, na Figura 1, que a influência dos finos secundários na drenabilidade das pastas é superior ao que a sua percentagem mássica faria supor, porquanto a redução do °SR ao serem removidos é semelhante à encontrada com a remoção dos finos primários, não obstante a percentagem mássica destes ser bastante maior. A justificação para este comportamento reside naturalmente na estrutura dos finos secundários: como já foi adiantado, não só é elevado o seu número, por terem um tamanho reduzido, como são predominantemente de natureza fibrilar, promovendo mais eficazmente do que os finos primários a aproximação e a ligação das fibras.




| Pasta | °SR |
|---|---|
| P0C | 20,5 |
| P0S | 11,5 |
| P2C | 22,0 |
| P2S | 16,5 |
| P4C | 33,5 |
| P4S | 20,0 |

Figura 1 – Variação da drenabilidade das pastas, avaliada pelo grau Schopper-Riegler (°SR), com a refinação PFI (o – pastas sem finos; • – pastas com finos).

Na Tabela 3 encontram-se os resultados da medição das propriedades estuturais, ópticas e de resistência mecânica das seis pastas estudadas, aos quais correspondem os gráficos da Figura 2.

Tabela 3 – resultados dos ensaios físico-mecânicos das pastas.

| | Pasta | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Propriedades** | P0C | P0S | P2C | P2S | P4C | P4S |
| Índice de mão ($cm^3/g$) | 1,522 | 1,894 | 1,414 | 1,460 | 1,299 | 1,366 |
| Resistência ao ar (Gurley, s/100 ml) | 1,7 | 0,7 | 2,2 | 1,2 | 7,8 | 2,8 |
| CEDL* ($m^2/kg$) | 30,7 | 34,1 | 23,6 | 25,3 | 21,4 | 35,1 |
| Índice de tracção (N.m/g) | 49,7 | 31,8 | 83,1 | 68,9 | 92,6 | 76,3 |
| Índice de rebentamento ($kPa.m^2/g$) | 2,5 | 1,3 | 5,4 | 4,1 | 6,5 | 4,8 |
| Índice de rasgamento ($mN.m^2/g$) | 5,9 | 4,9 | 9,9 | 9,0 | 8,8 | 9,5 |

* CEDL – Coeficiente específico de dispersão de luz.

Desde logo, a evolução com a refinação das propriedades das pastas com finos (representadas com o sinal • na Figura 2) está de acordo com o esperado. Assim, a diminuição progressiva do índice de mão e do grau de dispersão de luz (Figura 2-A e 2-C), bem como o aumento acentuado da resistência ao ar (Figura 2-B) são o reflexo da formação de uma matriz fibrosa mais compacta, devida aos ganhos de flexibilidade e de colapsabilidade das fibras, com a consequente diminuição da porosidade e do número de interfaces fibra/ar, e igualmente devida à formação de finos com a refinação.

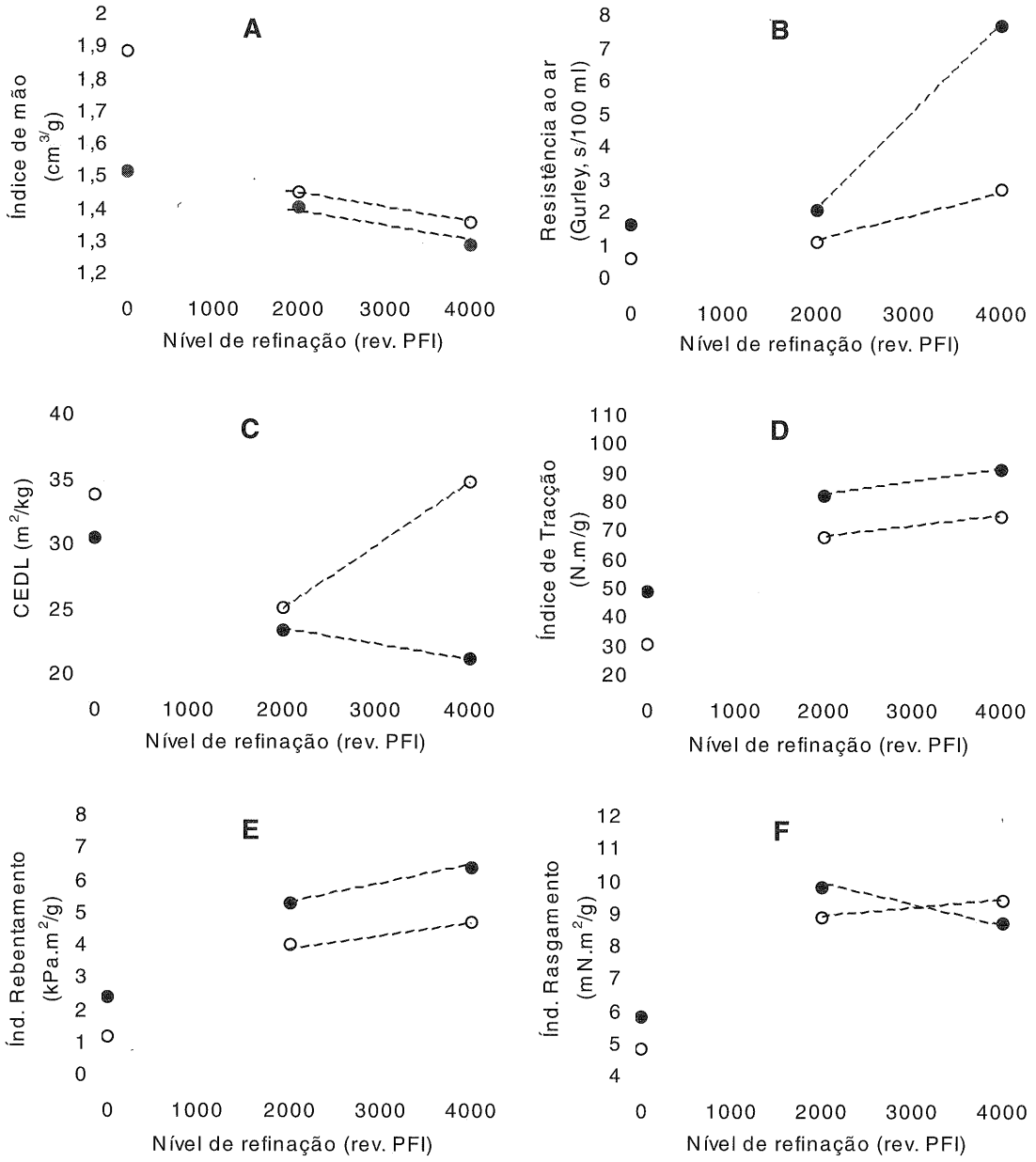



Figura 2 – Variação das propriedades físico-mecânicas das pastas com a refinação PFI (o – pastas sem finos; • – pastas com finos).

Por sua vez, as resistências à tracção e ao rebentamento (Figura 2-D e 2-E) aumentam devido ao aumento da área de contacto entre as fibras e do número de ligações na folha. Todavia, este aumento atenua-se a partir das 2000 rev. PFI, porque o incremento da ligação entre as fibras é contrariado pela redução da sua resistência intrínseca quando sujeitas a refinação mais prolongada. No que diz respeito à resistência ao rasgamento (Figura 2-F), existe uma fase inicial em que esta aumenta porque, quando a ligação das fibras ainda não é muito forte, é mais fácil rasgar a folha por quebra das ligações (*fiber failure*) do que por ruptura das fibras (*fiber failure*). A partir do momento em que a ligação das fibras se torna consideravelmente mais intensa a situação inverte-se, e

como então a resistência intrínseca das fibras está a diminuir devido à refinação, o esforço de rasgamento começa a decrescer (Seth e Page, 1985).

Para avaliar a influência dos finos devem comparar-se na Figura 2 os valores das pastas com finos (•) e os das pastas sem finos (o), encontrando-se unidos a tracejado os valores das pastas refinadas sem finos primários. Os finos contribuem para o aumento da densidade da folha (o índice de mão decresce, Figura 2-A), tornando-a mais compacta, pois não só preenchem espaços entre as fibras como promovem a sua aproximação. Contudo, essa contribuição é substancialmente menor no caso dos finos secundários do que no caso dos finos primários (pasta não refinada) devido ao seu peso reduzido na massa total de material fibroso.

Na Figura 2-B é visível a forte influência dos finos secundários na resistência ao ar. À semelhança da drenabilidade das pastas (Figura 1), o escoamento de ar através da matriz fibrosa é altamente afectado pela presença deste tipo de finos, de tal modo que, ao serem removidos, o aumento da resistência ao ar com a refinação é muito atenuado. Além disso, e como se conclui do declive das duas rectas do gráfico, o aumento do efeito dos finos secundários com a refinação é maior do que o que seria de esperar atendendo apenas ao aumento na massa destes finos (de 2,3 para 4,7% w/w), o que encontra explicação na sua forte contribuição para a aproximação e o estabelecimento de ligações entre as fibras, tornando a folha mais "fechada".

Pela mesma razão, também o coeficiente específico de dispersão de luz (CEDL, Figura 2-C) é altamente dependente da presença dos finos, os quais, nas pastas químicas, fazem diminuir o número de interfaces disponíveis para dispersar a luz (Luukko e Paulapuro, 1999). De notar que, tal como com a resistência ao ar, a influência dos finos secundários nesta propriedade óptica aumenta muito com a refinação, ao ponto de se detectar, nas pastas em estudo, uma inversão no declive da recta que une os valores das pastas refinadas com finos quando estes lhes são retirados. Para maiores energias de refinação, e na ausência de finos que exerçam um efeito de ponte e de ligação, o CEDL aumenta devido à maior fibrilação externa e à criação de mais superfícies livres.

Os finos participam também no aumento das resistências à tracção e ao rebentamento (Figura 2-D e 2-E) na medida em que, promovendo as ligações, facilitam a distribuição das tensões exercidas. No entanto, o seu efeito é, de um modo geral, menos acentuado do que o exercido nas propriedades ópticas e estruturais, não sendo mesmo visível um aumento da influência dos finos secundários com a progressão da refinação e com o consequente aumento do teor de finos (em cada gráfico as linhas são paralelas). Tal indicia que existe um limite para a contribuição das ligações induzidas por estes finos naquelas resistências mecânicas.

Quanto à resistência ao rasgamento (Figura 2-F), verifica-se que é incrementada quer pelos finos primários quer pelos secundários nos níveis mais baixos de refinação, sendo prejudicada pela presença dos finos secundários quando a acção da refinação é mais intensa. Este facto justifica-

se atendendo ao comportamento, já atrás referido, da resistência ao rasgamento ao longo da refinação: existe um nível de refinação em que esta resistência é máxima, nível esse a partir do qual ela diminui porque a ligação das fibras atinge um valor que faz com que seja mais fácil rasgar a folha por ruptura das fibras do que por ruptura das ligações. Ora, não existindo finos, a intensidade da ligação entre as fibras é menor e consequentemente o nível de refinação para o qual se atinge o máximo de resistência ao rasgamento e a curva sofre inversão é superior. O que os valores da Figura 2-F denotam é que, no caso das pastas sem finos, esse nível de refinação ainda não foi alcançado, contrariamente ao sucedido nas pastas com finos, pelo que as duas linhas se cruzam.

## CONCLUSÕES

O estudo desenvolvido visou avaliar a influência dos finos gerados durante a refinação (finos secundários) nas propriedades papeleiras de uma pasta kraft constituída principalmente por fibras de *E. globulus*. Os finos foram quantificados após separação numa malha de 200 *mesh*, tendo-se obtido um teor de finos (em massa) da pasta não refinada (finos primários) de cerca de 10%, e uma relação linear entre o teor de finos secundários e a energia de refinação (expressa em revoluções PFI). Os resultados mostram a grande influência dos finos secundários no arranjo da matriz fibrosa, afectando designadamente a drenabilidade, a resistência ao ar e a dispersão de luz, pois contribuem para a formação de uma folha mais fechada. A densidade das folhas não é tão influenciada porque a massa destes finos, não obstante serem numerosos, é reduzida. Os finos secundários favorecem também as resistências mecânicas das folhas, mas a influência é menor do que no caso das propriedades estruturais, porque a contribuição da força das ligações em que participam os finos secundários para a resistência global da matriz é reduzida. Os resultados obtidos mostram ainda que os finos secundários fazem diminuir a energia de refinação necessária para se atingir o máximo valor da resistência ao rasgamento.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao RAÍZ - Instituto de Investigação da Floresta e Papel, e à Soporcel, todo o apoio prestado na realização deste trabalho.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Astals i Coma, F. (1988) – Naturaleza, efectos y medida del refinado, *Últimos avances en la tecnologia del refinado*, Universidad Politecnica de Cataluña, Escuela Tecnica Superior de Inginieros Industriales de Terrassa, 43-72.
2. Paavilainen, L. (1990) – Importance of particle size – fibre length and fines – for the characterization of softwood kraft pulp, *Paperi ja Puu – Paper and Timber*, 72 (5): 516-526.

3. Luis, I., Figueiredo, M. M., Martins, A. A. Carvalho, M. G. (2001) – Influência do teor de finos nas propriedades papeleiras de pastas *kraft* de *Eucalyptus globulus*, Proc. *Tecnicelpa XVIII Encontro Tecnicelpa.*
4. Clark, J. d'A. (1985) – Pulp technology and treatment for paper, 2nd ed., Miller Freeman Publications, San Francisco.
5. Ferreira, P. J., Martins, A. A., Figueiredo, M. M. (2000) – Primary and secondary fines from Eucaliptus globulus kraft pulps: characterisation and influence, *Paperi Ja Puu - Paper and Timber*, 82 (6):403-408.
6. Ferreira, P. J. (2000) – Estudos de pastas *Kraft* de *Eucalyptus globulus*: Características estruturais e aptidão papeleira, Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra.
7. Görres, J., Amiri, R., Wood, J. R., Karnis, A. (1996) – Mechanical pulp fines and sheet structure, *Journal of Pulp and Paper Science*, 22 (12): J491-J496.
8. Henriques, R. A. (1999) – Estudos da refinabilidade das pastas de *Eucalyptus globulus*, Relatório de Seminário I e II, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
9. Johnston, R. E., Li, M., Waschl, R. (1997) – Eucalypt fibre size fractions: modelling and measuring their effect on sheet properties, *Appita Journal*, 50 (4): 307-318.
10. Laivins, G. V., Scallan, A. M. (1996) – The influence of drying and beating on the swelling of fines, *Journal of Pulp and Paper Science*, 22 (5): J178-J184.
11. Liu, X. A., Whiting, P., Pande, H., Roy, D. N. (2001) – The contribution of different fractions of fines to pulp drainage in mechanical pulps, *Journal of Pulp and Paper Science*, 27 (4): 139-143.
12. Luukko, K., Paulapuro, H. (1999) – Mechanical pulp fines: effect of particle size and shape, *Tappi Journal*, 82 (2): 95-101.
13. Mark, R. E. (1984) – Structure and structural anisotropy, Mark, R. E. (Ed.), *Handbook of physical and mechanical testing of paper and paperboard*, Vol. 2., Marcel Dekker, New York; Basel, 273-378.
14. Moss, P. A., Retulainen, E. (1997) – The effect of fines on fibre bonding: cross-sectional dimensions of TMP fibres at potential bond sites, *Journal of Pulp and Paper Science*, 23 (8): J382-J387.
15. Rundlöf, M., Htun, M., Höglund, H., Wăgberg, L.. (2000) – The importance of the experimental method when evaluating the quality of fines of mechanical pulps, *Journal of Pulp and Paper Science*, 26 (9): 301-316.
16. Seth, R. S., Page, D. H. (1985) – Fiber properties and tearing resistance, *Tappi Journal*, 68 (2): 103-107.
17. Silveira, G., Zhang, X., Berry, R., Wood, J. R. (1996) – Location of fines in mechanical pulp handsheets using scanning electron microscopy, *Journal of Pulp and Paper Science*, 22 (9): J315-J320.