



UNIVERSIDADE DE COIMBRA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDOS DE PASTAS *KRAFT* DE
Eucalyptus globulus:
CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E
APTIDÃO PAPELEIRA**

Paulo Jorge Tavares Ferreira

Coimbra
2000

Agradecimentos

Só com a valiosa contribuição de diversas pessoas e instituições que comigo colaboraram nos últimos anos e com a ajuda daqueles que, desde sempre, participaram na minha formação pessoal e profissional, foi possível a concretização do trabalho aqui apresentado. A todos, sem excepção, quero prestar o meu tributo e manifestar o meu apreço e o mais sincero reconhecimento, permitindo-me todavia invocar os que nesta caminhada estiveram mais próximos, a quem agradeço em particular.

Desde logo à Professora Doutora Margarida Figueiredo, minha orientadora, pela supervisão científica, pelas pertinentes sugestões, pelo espírito crítico, pelo rigor na análise de todos os detalhes e também pela cuidada e constante revisão do texto. Ainda uma palavra muito especial, penhor da minha grande estima, pela sua disponibilidade incondicional (tantas vezes com sacrifício da vida pessoal e quando outras solicitações, porventura menos penosas, lhe eram dirigidas), pelo incentivo persistente, pela partilha das dificuldades, dúvidas e dissabores, e pelo entusiasmo que permanentemente soube transmitir, mesmo nos momentos de maior adversidade. Desenvolver este trabalho, assim como tantos outros, sob a sua orientação, constituiu para mim um privilégio único, porque sempre existiu um ambiente de confiança, franqueza, amizade e cumplicidade mútuas, que muito deve à generosidade que coloca em tudo o que se empenha.

Também ao Engenheiro Alexandre Martins, porque em boa hora me endereçou o desafio para a realização deste trabalho, numa área que sabe desde cedo me ter interessado, e porque ajudou a gizar grande parte do seu conteúdo. A ele devo igualmente a partilha de conhecimentos válidos, a disponibilidade de alguns meios experimentais e, com ênfase na fase final do trabalho, a paciência para participar em difíceis mas frutuosas discussões e o tempo despendido na revisão de determinadas partes do texto, mais carentes de uma visão baseada no saber adquirido no decurso de uma longa actividade industrial.

À Professora Doutora Graça Carvalho, que me acompanhou em grande parte do projecto, pela profícua permuta de conhecimentos, pelos ensinamentos detalhados e pela minúcia na avaliação de todas as questões que lhe coloquei. Pese embora a divergência em muitas situações, pude sempre contar com a sua pronta colaboração, como se do seu trabalho se tratasse, e sinto-me enriquecido por nos havermos amparado em alturas de maior desânimo, sempre num espírito de sã camaradagem.

Ao Professor Doutor António Portugal, porque de forma desinteressada me auxiliou no tratamento estatístico dos resultados, em sucessivas e cansativas reuniões, com a eficácia e a paciência que o caracteriza. Grato lhe estou pelo alento que procurou incutir neste percurso e pela amizade que tenho por certa.

Aos membros da Comissão Científica do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, por me terem concedido dispensa de serviço docente, primeiro ao abrigo do Estatuto da Carreira Docente Universitária e depois como bolsheiro de PRODEP (Acção 5.2, Concurso Público nº 1/96).

Aos colegas do Departamento de Engenharia Química que sempre se interessaram pelo desenrolar deste trabalho e pela minha actividade científica e académica no geral, que contribuíram com opiniões de grande acuidade e que compreenderam as minhas ausências e a menor atenção por mim dispensada à vida do Departamento. Em especial, agradeço a atenção e o incentivo manifestados pelo Professor Doutor Lélío Quaresma Lobo, pela Professora Doutora Graça Rasteiro e pelo Professor Doutor Nuno Oliveira.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Química que, directa ou indirectamente, concorreram para a prossecução deste trabalho, ao nível do apoio administrativo, do apoio da biblioteca e do centro de cálculo automático e do apoio à execução da actividade experimental.

Aos Engenheiros Dolores Ferreira e Paulo Mendes de Sousa, do RAIZ – Instituto de Investigação da Floresta e Papel, pelo acolhimento com que sempre me brindaram, pelas produtivas conversas que encetámos e sobretudo pelas inúmeras facilidades concedidas, tanto para a realização dos ensaios que só no laboratório deste Instituto podiam ser feitos quanto para a recolha de informação na sua vasta biblioteca. Dos seus valiosos préstimos é testemunha este trabalho.

Também ao pessoal técnico do RAIZ, e especificamente aos Senhores Licínio Rodrigues, José Carlos Teixeira e Manuel Martins, pela ajuda inestimável, pelos úteis ensinamentos e pelo óptimo ambiente que me proporcionaram durante tantos dias de intenso trabalho.

À Dra. Julieta Sansana, da Soporcel, pelas facilidades concedidas no acesso ao equipamento laboratorial, e aos técnicos analistas João Patrão e Carlos Cruto, porque não só me acolheram afavelmente num estágio de curta duração que efectuei no Laboratório Central da fábrica, como me acompanharam na execução dos ensaios no analisador Kajaani, chegando mesmo a efectuar alguns ensaios a meu pedido. A eles manifesto o meu apreço pessoal, que sabem ser de longa data. Ainda na Soporcel, ao Engenheiro José Maria Ataíde, que me facultou alguma bibliografia, e à Engenheira Filomena Henriques, do Centro de Documentação e Informação, que sempre respondeu de forma simpática e expedita a todos os meus pedidos.

Ao Professor Doutor Rui Proença, da Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra, por me ter permitido utilizar os serviços de microscopia confocal do IBILI – Instituto Biomédico de Investigação da Luz e da Imagem – não fosse a sua pronta colaboração e não teria sido possível estudar fibras de pastas kraft de eucalipto recorrendo, pela primeira vez em Portugal, a esta técnica. Contudo, a tarefa só foi levada a bom porto com o esforço e a dedicação dos Mestres José Ribau e Jorge Reis, que incansavelmente analisaram as nossas amostras – a ambos os meus sinceros agradecimentos.

À Professora Doutora Helena Figueiredo e às Técnicas do Instituto de Histologia e Embriologia, também da Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra, pelo precioso auxílio na preparação dos cortes histológicos de fibras de pastas kraft, com uma paciência e um cuidado extremos.

Aos estudantes finalistas Nuno Natividade, Sandra Matos, Susana Cunha, Helena Vaz e Ricardo Fernandes – se os ajudei na disciplina de Seminário ou nos estágios PRODEP, também a sua colaboração foi imprescindível para a concretização da componente experimental deste trabalho, prestando-lhes aqui homenagem pela dedicação, pelo empenho, pela seriedade e pela lealdade com que assumiram essa colaboração.

Ao Engenheiro Norberto Sousa, a quem recorri para o tratamento de grande parte das imagens apresentadas ao longo do texto, porque o fez com um brio e um rigor notáveis, confiando eu que assim possa ter contribuído para tornar menos pesado o aspecto gráfico da dissertação.

Algumas palavras são devidas ao Engenheiro Pedro Nuno Simões, meu colega, em sinal do meu grande respeito e estima pessoal. Nestes anos em que, por força das circunstâncias, nos aproximámos e nos apoiámos, quantas vezes em tempos de desalento, descobri nele um Amigo peculiar, atento, perspicaz, inteligente, compreensivo, e de fortes convicções e valores. Sempre esteve disponível e sempre estará, eu sei. Por tudo isto, obrigado, Pedro!

A finalizar, agradeço aos Mestres que ao longo da minha vida se empenharam na minha formação, alguns deles infelizmente já desaparecidos, e cuja conduta e exemplo tomei como referência.

E aos familiares e amigos que se preocuparam, que questionaram, que compreenderam e que não permaneceram indiferentes ao caminho palmilhado – saber do seu interesse, apoio e amizade, foi sempre um estímulo e um bálsamo.

A todos, o mais sentido Bem Hajam!

Resumo

No panorama da indústria nacional, a indústria papelreira distingue-se pela enorme contribuição para a economia do país, sendo especialmente significativa a de produção de pastas branqueadas de eucalipto pelo processo *kraft*, incorporando fundamentalmente fibras de *E. globulus*, pastas essas de qualidade excepcional, sobretudo, mas não exclusivamente, para o fabrico de papéis de impressão e escrita. Perante um cenário de aumento do consumo deste tipo de papéis, pelo menos nos próximos cinco anos, e numa altura em que são feitos esforços de investigação ao nível do melhoramento genético e dos aspectos tecnológicos por forma a poderem ser utilizadas, com igual sucesso, fibras celulósicas com origem noutras espécies de eucalipto e, principalmente, noutros géneros de árvores, é fundamental investir num conhecimento mais aprofundado das fibras de *E. globulus*, em especial no que diz respeito ao modo como respondem às várias etapas do processo de fabrico de pasta e de papel, a fim de, actuando sobre estas, se poder otimizar o desempenho daquelas.

O presente trabalho tem como objectivo primordial relacionar as características (morfológicas e químicas) das fibras de pastas *kraft* de um mesmo clone de *E. globulus* com a sua aptidão papelreira, tendo em conta o efeito das condições de cozimento aplicadas para as produzir. Foram por isso utilizadas pastas obtidas com distintas condições de sulfidez e alcalinidade do licor, e de temperatura e tempo de cozimento (as quais apresentavam uma variação relativamente alargada de viscosidade intrínseca, de teor de pentosanas e de grau de deslenhificação). Para cumprir o objectivo enunciado houve necessidade de relacionar os parâmetros do cozimento com a morfologia das fibras (designadamente com o comprimento, com as dimensões transversais e com os graus de curvatura), de avaliar as alterações das fibras com a refinação, ainda ao nível da morfologia, de relacionar essas alterações com as condições de cozimento, e também de investigar a forma como a morfologia e as características químicas se repercutem na refinabilidade das pastas e nas propriedades do produto final.

Dado ser imprescindível, para a concretização do trabalho, efectuar medições de dimensões tão reduzidas como as referidas, e obter resultados o mais fiáveis possível – o que é tanto mais importante quanto não se detectaram diferenças significativas na morfologia das fibras pelo facto de terem sido obtidas com condições de cozimento diversas, contrariamente ao sucedido com as correspondentes características químicas – foi igualmente desenvolvido todo um trabalho de comparação e validação de técnicas de medição, cujo desempenho foi

exaustivamente estudado. Utilizaram-se assim técnicas convencionais normalmente usadas na indústria em ensaios de rotina, como a do Kajaani, entre outras, e técnicas mais sofisticadas, como a microscopia confocal, relativamente pouco divulgada no estudo de fibras. Ainda na perspectiva de avaliar o significado das diferenças dos resultados entre as várias pastas, estes foram analisados com base num aturado tratamento estatístico que incluiu a determinação de médias, desvios padrão, coeficientes de variação, análise de variância e limites de reprodutibilidade.

Assim, no que respeita aos comprimentos, para a medição dos quais se confirmou ser o Kajaani o analisador automático mais adequado para fibra curta, verificou-se que estes não são afectados pelas condições de cozimento. No entanto, nada se pôde concluir quanto ao *coarseness* nem quanto ao grau de curvatura das fibras, uma vez que as técnicas disponíveis não se mostraram suficientemente sensíveis para a sua medição. Também apesar das várias tentativas para determinar o teor de finos (quer em massa quer em número), os resultados acabaram por não ser utilizados dadas as limitações associadas aos métodos de medição. Quanto à secção recta das fibras, além das dimensões transversais, como a largura e a espessura da parede, foram quantificados vários outros parâmetros, como por exemplo o índice de colapso, importante para estimar a sua conformabilidade. Ao invés do ocorrido com o comprimento, os parâmetros transversais, não obstante terem sido analisados num número reduzido de pastas, mostraram-se dependentes das condições de cozimento.

Já no que se refere ao efeito da refinação, quer o decréscimo no comprimento das fibras, quer o aumento detectado ao nível da espessura da sua parede, variaram de pasta para pasta, o que foi explicado com base nas diferenças ao nível químico das pastas não refinadas (reflectindo assim a influência das condições de cozimento).

Ao comparar o desempenho papelheiro das várias pastas (em termos de propriedades estruturais, ópticas e de resistência mecânica), antes e após a refinação, e, conseqüentemente, a sua refinabilidade (aqui entendida como o modo como as pastas incorporam os efeitos desta operação), encontraram-se diferenças significativas. Sendo o comprimento médio das fibras das pastas não refinadas idêntico, e não havendo informação disponível quanto ao grau de curvatura das fibras nem quanto às dimensões transversais da maioria das pastas, tais diferenças foram interpretadas apenas em função das características químicas das pastas, essas sim com diferenças substanciais de pasta para pasta, tendo o estudo dos efeitos isolados da viscosidade intrínseca, do teor de pentosanas e de lenhina residual, revelado ser a primeira a que mais variações induz, na gama de valores estudados. Apesar de não terem sido medidos outros parâmetros, constatou-se serem de facto aquelas características os factores determinantes no desenvolvimento das propriedades papelheiras, pois que pastas com viscosidade idêntica, conteúdo de pentosanas idêntico e teor de lenhina residual também idêntico, mas obtidas em condições de cozimento díspares, exibiram igual comportamento.

Abstract

In the scenery of the Portuguese industry, that of pulp and paper, and in particular the one involving the production of kraft pulps from *E. globulus*, plays a prominent role. As a matter of fact, the corresponding bleached pulps have been considered of very good quality mostly (though not exclusively) for the production of writing and printing papers. Taking into consideration the predicted increment in the consumption of this type of paper, at least for the next five years, and the good progress achieved with the genetic and technological research presently under development (which enable the use of fibres other than those from eucalyptus trees to make similar papers), it is fundamental to invest in a deeper knowledge of the *E. globulus* fibres. Indeed, it is crucial to thoroughly investigate the way these fibres respond to the various stages of the papermaking process, in order to optimize their potential.

The main goal of the present work is to relate the morphological and chemical characteristics of the fibres of *E. globulus* kraft pulps to their papermaking potential, considering the influence of the corresponding cooking conditions. For this, pulps produced with different sulphidities, alkali charges and cooking temperatures and times (which led to a relatively broad range of pulp intrinsic viscosity, pentosan content and degree of delignification) were analysed in order to:

- relate the cooking parameters to fibre length, cross sectional dimensions, curl index and fines content;
- evaluate the effect of beating in fibre morphology;
- study the way both fibre morphology and chemical characteristics affect the beatability of pulps and their handsheet properties.

To achieve these objectives it was necessary to measure very small dimensions as accurately as possible. Thus, a meticulous work of comparison and validation of the available measuring techniques was developed, whose performance was thoroughly studied. To evaluate the significance of the differences among the pulps, the results were analysed using several statistical parameters. Conventional techniques, such as that of the Kajaani, usually employed in industry for fibre length routine measurements, and also other techniques, more sophisticated, such as confocal microscopy used for the measurement of cross section dimensions, were utilised.

With respect to fibre length, to which measurement the Kajaani was confirmed to be the most adequate automatic fibre analyser, it was found that this parameter was not affected by the cooking conditions. Nevertheless, regarding coarseness and curl index, no definite conclusions could be withdrawn since the available techniques were not sensitive enough for the measurement of these parameters. Also despite the various attempts to determine the fines content (in weight as well as in number), the results turned out not to be used due to limitations associated to the measuring methods.

As for the cross section, besides transverse dimensions such as fibre width and wall thickness, other parameters were quantified, as for example the collapse index, relevant to estimate fibre conformability. Unlike length, and despite the reduced number of pulps studied, the transverse parameters were found to be dependent on the cooking conditions.

With regard to beating, it was found a decrease in fibre length, as expected, and an increase in fibre wall thickness, their extension varying from pulp to pulp. This variation, that reflects the cooking conditions, were explained in terms of the pulps chemical characteristics. Concerning the changes in structural, optical and mechanical properties of the handsheets due to beating, significant differences were detected between the various pulps. Being the average fibre length identical for all non-refined pulps, and since no other parameters were available, the different behaviours could only be explained in terms of their diverse chemical characteristics, namely the intrinsic viscosity, the pentosan content and the degree of delignification. The results revealed that, for the prevailing operating conditions, the handsheet properties are mostly affected by the pulp intrinsic viscosity. Additionally, it was confirmed that the chemical characteristics under investigation are determinant to evaluate the pulps papermaking potential – in fact, pulps with identical viscosity and pentosan and lignin contents, though resultant from distinct cooking conditions, exhibited similar paper properties.

Índice

Resumo	xv
Índice	xix
Lista de Figuras	xxiii
Lista de Tabelas	xxix
Lista de Símbolos e Abreviaturas	xxxiii

Parte I:

1. Introdução	3
1.1. Da história e do fabrico do papel	3
1.2. Importância e panorama actual do sector da pasta e do papel na indústria nacional	7
1.3. Da dissertação	10
1.3.1. Motivação	10
1.3.2. Conteúdo e enquadramento temático	12
1.3.3. Objectivos	13
1.3.4. Organização do texto	13
2. Matéria Prima	17
2.1. A madeira e as fibras	18
2.1.1. Anatomia da madeira	18
2.1.2. Desenvolvimento da árvore	24
2.1.3. Composição química da madeira	27
2.1.4. Estrutura da fibra	36
2.1.5. Ligação entre as fibras na formação do papel	42
2.2. Variabilidade da matéria prima	47
2.2.1. Introdução	47
2.2.2. Variabilidade na árvore	48
2.2.3. Variabilidade entre árvores	54

2.3. Características das fibras e propriedades papelarias	61
2.3.1. Introdução	61
2.3.2. Modelos matemáticos	66
2.3.3. Comprimento das fibras e propriedades papelarias	69
2.3.4. Dimensões transversais das fibras e propriedades papelarias	77
2.3.5. Outros parâmetros físicos	82
2.3.6. Composição química e propriedades papelarias	84
2.4. Vantagens competitivas do eucalipto	92
2.4.1. Introdução	92
2.4.2. O eucalipto e as restantes folhosas	96
2.4.3. A <i>E. globulus</i> e as restantes espécies do género <i>Eucalyptus</i>	99
3. Cozimento kraft e Refinação	103
3.1. Cozimento kraft	104
3.1.1. Descrição do processo	104
3.1.2. Influência do cozimento nas características químicas das pastas	110
3.1.3. Influência do cozimento na morfologia das fibras	113
3.2. Refinação	116
3.2.1. O princípio da refinação	116
3.2.2. Efeitos da refinação	118
3.2.3. Avaliação do grau de refinação de uma pasta	122
3.2.4. Equipamento de refinação	123
3.2.5. Factores que influenciam a refinação	125
 Parte II	
4. Metodologia Experimental	131
4.1. Preparação das pastas para análise	132
4.1.1. Selecção da matéria prima	132
4.1.2. Cozimentos laboratoriais e selecção das pastas para análise	133
4.1.3. Refinação laboratorial	135
4.2. Caracterização das pastas	138
4.2.1. Drenabilidade das pastas	139
4.2.2. Ensaios físicos (propriedades papelarias)	142
4.2.3. Finos: separação e teor de finos	147
4.2.4. Fibras: comprimento, grau de curvatura, dimensões transversais e <i>coarseness</i>	155

5. Métodos de caracterização dimensional de fibras	159
5.1. Comprimento das fibras	159
5.1.1. Introdução	159
5.1.2. Técnicas para a medição do comprimento das fibras	160
5.1.3. Distribuições de comprimentos e comprimentos médios	166
5.1.4. Parte experimental	170
5.1.5. Resultados	183
5.2. Curvatura das fibras	190
5.2.1. Introdução	190
5.2.2. Índices de curvatura	191
5.2.3. Parte experimental	193
5.2.4. Resultados	195
5.2.5. Conclusões	199
5.3. Dimensões e parâmetros transversais das fibras	200
5.3.1. Introdução	200
5.3.2. Relação entre dimensões e parâmetros transversais	201
5.3.3. Técnicas para a medição das dimensões transversais	207
5.3.4. Parte experimental	209
5.3.5. Resultados	215

Parte III

6. Influência do cozimento kraft e da refinação na morfologia das fibras	221
6.1. Influência do cozimento	221
6.1.1. Comprimento das fibras	221
6.1.2. Dimensões transversais das fibras	227
6.2. Influência da refinação	231
6.2.1. Selecção do nível de refinação	231
6.2.2. Comprimento das fibras	236
6.2.3. Dimensões transversais das fibras	242
7. Influência da morfologia e das características químicas das fibras nas propriedades papelarias	247
7.1. Introdução	248
7.2. Influência da morfologia	257

7.3. Influência das características químicas	263
7.3.1. Viscosidade Intrínseca	263
7.3.2. Teor de pentosanas	268
7.3.3. Teor de lenhina residual	274
8. Conclusões	283
Referências bibliográficas	289
 Apêndices	
I. Resultados da medição da drenabilidade das pastas	307
I.1. Pastas não refinadas e refinadas a 2000 revoluções PFI	307
I.2. Pastas do cozimento 2 – pasta não refinada e pastas refinadas a vários níveis de refinação	313
II. Resultados da medição das propriedades papelieras das pastas	315
II.1. Pastas não refinadas e refinadas a 2000 revoluções PFI	315
II.2. Pastas do cozimento 2 – pasta não refinada e pastas refinadas a vários níveis de refinação	332
III. Resultados da medição do teor de finos das pastas	337
III.1. Percentagem mássica de finos	337
III.2. Percentagem numérica de finos	341
IV. Resultados da medição do <i>coarseness</i> das fibras	345
V. Resultados da medição do comprimento das fibras	347
V.1. Pastas não refinadas e refinadas a 2000 revoluções PFI	347
V.2. Pastas do cozimento 2 – pasta não refinada e pastas refinadas a vários níveis de refinação	353
VI. Resultados da medição do grau de curvatura das fibras	355
VII. Efeito da viscosidade intrínseca das pastas na sua drenabilidade e nas propriedades papelieras	359

Lista de Figuras*

Capítulo 1 – Introdução:

Fig. 1.1 – Espécime de papel chinês, de 137 d.C.

Fig. 1.2 – Organização da dissertação: sequência e relação dos diferentes componentes.

Capítulo 2 – Matéria Prima:

Fig. 2.1 – Secção transversal do tronco de uma árvore adulta.

Fig. 2.2 – Representação esquemática das células do lenho de uma folhosa.

Fig. 2.3 – Cortes histológicos do lenho da *E. globulus*, obtidos por microscopia óptica.

Fig. 2.4 – Efeito da idade da árvore no comprimento médio das fibras de folhosas e resinosas.

Fig. 2.5 – Secção transversal do lenho de duas espécies de eucalipto com diferente distribuição de vasos no lenho inicial e no lenho final.

Fig. 2.6 – Representação esquemática dos cortes longitudinais do tronco de uma árvore.

Fig. 2.7 – Estrutura da molécula de celulose, com a unidade repetitiva central (celobiose).

Fig. 2.8 – Estrutura química simplificada de algumas hemiceluloses.

Fig. 2.9 – Principais unidades precursoras provavelmente envolvidas na síntese da lenhina das folhosas e das resinosas.

Fig. 2.10 – Representação esquemática das microfibrilas de celulose na parede celular.

Fig. 2.11 – Representação esquemática da parede celular de uma fibra do lenho adulto.

Fig. 2.12 – Associação de celulose, hemiceluloses e lenhina numa macrofibrila da parede celular (segundo Fengel).

Fig. 2.13 – Representação esquemática da ultra-estrutura de uma fibra (segundo Kerr e Goring).

Fig. 2.14 – A – Fibrilação externa; B – Efeito do intumescimento na fibrilação interna; C – Fibrilação interna.

Fig. 2.15 – Mecanismo de ligação entre as fibras.

Fig. 2.16 – Tipos de ligação de uma fibra (modelo ideal).

* Não estão incluídas as figuras dos Apêndices.

Fig. 2.17 – Relação entre o valor da área de ligação relativa (RBA) e a percentagem de ocorrência dos vários estados de ligação das fibras.

Fig. 2.18 – Diagrama do tronco de uma árvore com as três direcções de análise do padrão de variação.

Fig. 2.19 – Variação da composição química de uma árvore de *E. globulus*.

Fig. 2.20 – Modelo simplificado da variação do comprimento das fibras no tronco de uma árvore adulta.

Fig. 2.21 – Factores que afectam as propriedades do papel.

Fig. 2.22 – Influência das propriedades da matéria prima nas propriedades do papel ao longo do ciclo de fabricação.

Fig. 2.23 – Influência do comprimento de fibras com o mesmo *coarseness* nas propriedades do papel.

Fig. 2.24 – Relação entre o *coarseness* e o comprimento de traqueídeos de coníferas.

Fig. 2.25 – Relação entre o índice de tracção e o comprimento médio das fibras pesado em comprimento.

Fig. 2.26 – Relação entre a espessura da parede das fibras e o seu *coarseness*.

Fig. 2.27 – Efeito do colapso das fibras na área de ligação relativa (RBA).

Fig. 2.28 – Relação entre a massa volúmica básica da madeira, o índice de Runkel e a espessura da parede das fibras no género *Eucalyptus*.

Fig. 2.29 – Influência da viscosidade da pasta (pastas *kraft* de eucalipto) nas resistências mecânicas do papel.

Fig. 2.30 – Variação do rendimento do cozimento *kraft* de *E. globulus* em função do teor de lenhina e hidratos de carbono da madeira.

Fig. 2.31 – Relação entre a resistência à tracção e a resistência ao rasgamento.

Fig. 2.32 – Pastas *kraft* de folhosas: A – Desenvolvimento da resistência à tracção com a refinação; B – Variação da resistência ao rasgamento com o desenvolvimento da resistência à tracção.

Fig. 2.33 – Pastas *kraft* de folhosas: A – Índice de tracção em função da massa volúmica aparente; B – Coeficiente específico de dispersão de luz em função do índice de tracção.

Capítulo 3 – Cozimento e Refinação – operações fundamentais no ciclo de fabricação do papel:

Fig. 3.1 – Diagrama do processo de cozimento *kraft*.

Fig. 3.2 – Relação entre a espessura das fibras de *P. radiata* antes e após o cozimento *kraft*.

Fig. 3.3 – Princípio geral de operação dos refinadores.

Fig. 3.4 – Efeitos primários da refinação.

Fig. 3.5 – Refinadora Holandesa – modelo Jones-Bertram.

Fig. 3.6 – Refinadores industriais. A – Refinador cónico; B – Refinador de discos.

Fig. 3.7 – Curvas de refinação para as propriedades estruturais, ópticas e de resistência mecânica mais comuns.

Capítulo 4 – Metodologia experimental:

Fig. 4.1 – Representação esquemática dos componentes principais de um refinador PFI.

Fig. 4.2 – Representação esquemática do trabalho experimental desenvolvido.

Fig. 4.3 – Representação esquemática dos componentes principais de um aparelho de medição do grau Schopper-Riegler.

Fig. 4.4 – Representação esquemática do separador de finos *Dynamic Paper Chemistry Jartm* (DPCJtm).

Fig. 4.5 – Relação entre a percentagem mássica de finos (fracção P200) separados no DPCJtm e a drenabilidade das pastas medida pelo grau Schopper-Riegler (°SR).

Fig. 4.6 – Variação, com a refinação, da percentagem mássica de finos (fracção P200) separados no DPCJtm.

Fig. 4.7 – Relação entre a percentagem numérica e a percentagem mássica de finos.

Fig. 4.8 – A – Relação entre o teor de finos e a drenabilidade das pastas; B – Relação entre o teor de finos e o coeficiente específico de dispersão de luz.

Capítulo 5 – Métodos de caracterização dimensional de fibras:

Fig. 5.1 – Técnicas e aparelhos para a medição do comprimento das fibras (de pastas).

Fig. 5.2 – Representação esquemática de um classificador Bauer-McNett.

Fig. 5.3 – Distribuições fraccionais do comprimento das fibras (resultados do Kajaani FS-200 para a pasta do cozimento 2, com finos).

Fig. 5.4 – Imagens relativas a uma pasta *kraft* de *E. globulus* não refinada (pasta do cozimento 1) no microscópio óptico.

Fig. 5.5 – Processamento da imagem de uma fibra de uma pasta *kraft* de *E. globulus* não refinada no microscópio óptico, com o *software* de morfometria CUE-2 da Olympus.

Fig. 5.6 – Representação esquemática de uma fibra para o cálculo do comprimento específico e da largura específica, W_w , com o *software* de morfometria CUE-2 da Olympus.

Fig. 5.7 – Resultados da medição do comprimento das fibras da pasta do cozimento 1, não refinada, obtidos por microscopia de luz com análise automática de imagem.

Fig. 5.8 – Componentes do analisador Galai CIS-100 para a medição de fibras.

Fig. 5.9 – Representação esquemática do analisador de fibras *Fiber Quality Analyzer* (FQA).

Fig. 5.10 – Representação esquemática da determinação do “esqueleto” da fibra pelo *software* do analisador de fibras *Fiber Quality Analyzer* (FQA).

Fig. 5.11 – Representação esquemática do analisador de fibras Kajaani FS-200.

Fig. 5.12 – Comparação das distribuições do comprimento das fibras da pasta do cozimento 1, antes e após refinação a 2000 rev. PFI.

Fig. 5.13 – Comparação das distribuições do comprimento das fibras da pasta do cozimento 1, não refinada e após remoção dos finos, dadas por diferentes equipamentos.

Fig. 5.14 – Comparação entre os valores do comprimento médio das fibras das pastas de todos os cozimentos indicados na Tabela 4.3 (não refinadas e após remoção dos finos).

Fig. 5.15 – Comparação entre os valores do comprimento médio das fibras das pastas de todos os cozimentos indicados na Tabela 4.3 (não refinadas, com finos).

Fig. 5.16 – Distribuições do comprimento e comprimentos médios das fibras da pasta do cozimento 1, não refinada, antes e após remoção dos finos numa malha de 200 *mesh*.

Fig. 5.17 – Representação esquemática de uma fibra e das dimensões para o cálculo da curvatura e do índice de *curl*.

Fig. 5.18 – Diferença entre índice de *curl* e curvatura.

Fig. 5.19 – Índices de curvatura das pastas dos cozimentos da Tabela 4.3, com finos e não refinadas.

Fig. 5.20 – Distribuição fraccional do índice de *curl* e médias numéricas do comprimento e do índice de *curl* das fibras da pasta do cozimento, com finos e não refinada.

Fig. 5.21 – Índice de *curl* ponderado em comprimento das pastas dos cozimentos da Tabela 4.3, com finos, não refinadas e refinadas.

Fig. 5.22 – Relação entre o índice de *curl* e o comprimento das fibras das pastas dos cozimentos da Tabela 4.3, com finos e não refinadas.

Fig. 5.23 - Imagens obtidas por microscopia de luz convencional, com a mesma ampliação, do corte transversal das fibras de uma árvore do clone de *E. globulus*.

Fig. 5.24 – Representação esquemática da secção transversal de uma fibra e algumas das correspondentes dimensões.

Fig. 5.25 – Representação esquemática da secção recta de uma fibra, após aquisição da imagem por microscopia, e metodologia seguida pelo *software* de morfometria CUE-2 da Olympus para o cálculo da espessura da parede.

Fig. 5.26 - Medição da espessura da parede numa fibra de pasta *kraft* por microscopia óptica de luz.

Fig. 5.27 – Imagens de cortes histológicos de fibras de *E. globulus* obtidas por microscopia de luz convencional.

Fig. 5.28 - O princípio da microscopia confocal.

Fig. 5.29 - Análise de uma fibra por microscopia confocal.

Fig. 5.30 – Processamento da imagem binarizada da secção recta de uma fibra.

Fig. 5.31 – Imagens binarizadas da secção recta de fibras em que existem partes da parede em contacto.

Fig. 5.32 - Valores da espessura da parede das fibras da pasta do cozimento 14, não refinada.

Capítulo 6 – Influência do cozimento kraft e da refinação na morfologia das fibras:

Fig. 6.1 – Distribuições numéricas (frequência fraccional) do comprimento das fibras das pastas não refinadas dos cozimentos 3 e 14.

Fig. 6.2 – Representação do comprimento médio das fibras das pastas não refinadas em função do Factor H, do índice de sulfureto, da temperatura e da viscosidade intrínseca.

Fig. 6.3 – Representação do comprimento médio das fibras das pastas não refinadas, com *IK* próximo de 15, em função da viscosidade intrínseca e do Factor H.

Fig. 6.4 – Distribuições numéricas do comprimento das fibras da pasta do cozimento 2, não refinada e refinada a diferentes níveis no refinador PFI.

Fig. 6.5 – Evolução do comprimento médio das fibras da pasta do cozimento 2 com a refinação.

Fig. 6.6 – Distribuições numéricas do comprimento das fibras da pasta do cozimento 2, não refinada e refinada a diferentes níveis no refinador PFI (pastas sem finos).

Fig. 6.7 – Evolução do teor de finos da pasta do cozimento 2 com a refinação.

Fig. 6.8 – Resultados dos testes físico-mecânicos da pasta do cozimento 2, não refinada e refinada a diferentes níveis no refinador PFI.

Fig. 6.9 – Representação do módulo da variação percentual do comprimento das fibras com a refinação, em função da viscosidade intrínseca e do teor de pentosanas das pastas não refinadas.

Fig. 6.10 – Representação do módulo da variação percentual do comprimento das fibras com a refinação, em função da viscosidade intrínseca e do teor de pentosanas das pastas não refinadas com *IK* na vizinhança de 10 e com *IK* na vizinhança de 15.

Capítulo 7 – Influência da morfologia e das características químicas das fibras nas propriedades papeleiras:

Fig. 7.1 – Propriedades físico-mecânicas das folhas laboratoriais: A – Relação entre a opacidade e o coeficiente específico de dispersão de luz; B – Relação entre o índice de rebentamento e o índice de tracção.

Fig. 7.2 – Relação entre o índice de mão e a resistência ao ar *Gurley*.

Fig. 7.3 – Relação do coeficiente específico de dispersão de luz com a resistência ao ar *Gurley* e com o índice de mão.

Fig. 7.4 – Relação do índice de tracção com a resistência ao ar *Gurley* e com o índice de mão.

Fig. 7.5 – Relação do índice de *stiffness* com o índice de tracção e do índice de rasgamento com o índice de tracção.

Fig. 7.6 – Relação entre a resistência de *zero-span* (a seco) e o índice de tracção.

Fig. 7.7 – Relação da drenabilidade das pastas, quantificada pelo grau Schopper-Riegler (°SR), com a resistência ao ar *Gurley* e com o índice de mão.

Fig. 7.8 – Relação da drenabilidade das pastas, quantificada pelo grau Schopper-Riegler ($^{\circ}\text{SR}$), com o coeficiente específico de dispersão de luz (A) e com o índice de tracção (B).

Fig. 7.9 – Diferença da drenabilidade ($^{\circ}\text{SR}$) e de algumas propriedades físico-mecânicas das pastas não refinadas e refinadas a 2000 rev. PFI (cozimento 8 e cozimento 14).

Fig. 7.10 – Variação da drenabilidade ($^{\circ}\text{SR}$) e de algumas propriedades físico-mecânicas das pastas não refinadas e refinadas, em função da sua viscosidade intrínseca.

Fig. 7.11 – Estudo do efeito da viscosidade intrínseca na drenabilidade ($^{\circ}\text{SR}$) e em algumas propriedades físico-mecânicas das pastas do cozimento 1 e do cozimento 2, quando refinadas a 2000 rev. PFI.

Fig. 7.12 – Variação da drenabilidade ($^{\circ}\text{SR}$) e de algumas propriedades físico-mecânicas das pastas não refinadas e refinadas, em função do seu teor de pentosanas (em base pasta).

Fig. 7.13 – Variação do teor de pentosanas das pastas não refinadas com o valor da viscosidade intrínseca.

Fig. 7.14 – Estudo do efeito do teor de pentosanas na drenabilidade ($^{\circ}\text{SR}$) e em algumas propriedades físico-mecânicas das pastas do cozimento 5 e do cozimento 2, quando refinadas a 2000 rev. PFI..

Fig. 7.15 – Estudo do efeito do teor de pentosanas na drenabilidade ($^{\circ}\text{SR}$) e em algumas propriedades físico-mecânicas das pastas do cozimento 12 e do cozimento 9, quando refinadas a 2000 rev. PFI.

Fig. 7.16 – Variação da drenabilidade ($^{\circ}\text{SR}$) e de algumas propriedades físico-mecânicas das pastas não refinadas e refinadas, em função do índice $kappa$.

Fig. 7.17 – Estudo do efeito do teor de lenhina na drenabilidade ($^{\circ}\text{SR}$) e em algumas propriedades físico-mecânicas das pastas do cozimento 6 e do cozimento, quando refinadas a 2000 rev. PFI.

Fig. 7.18 – Estudo do efeito do teor de lenhina na drenabilidade ($^{\circ}\text{SR}$) e em algumas propriedades físico-mecânicas das pastas do cozimento 3 e do cozimento, quando refinadas a 2000 rev. PFI.

Fig. 7.19 – Diferença da drenabilidade ($^{\circ}\text{SR}$) e de algumas propriedades físico-mecânicas das pastas não refinadas e refinadas a 2000 rev. PFI (cozimento 1 e cozimento 8).

Lista de Tabelas*

Capítulo 1 – Introdução:

Tab. 1.1 – Área florestada nacional.

Tab. 1.2 – Produção de pasta para papel em Portugal .

Capítulo 2 – Matéria Prima:

Tab. 2.1 – Percentagens, relativas ao volume total de madeira, dos vários tecidos do lenho de árvores adultas para as espécies mais comuns do género *Eucalyptus*.

Tab. 2.2 – Composição química média de folhosas e resinosas, em percentagem ponderal.

Tab. 2.3 – Composição química da madeira de árvores adultas de algumas espécies do género *Eucalyptus*, em percentagem ponderal.

Tab. 2.4 – Espessura da lamela média e das várias camadas da parede da fibra.

Tab. 2.5 – Padrão de variação axial no lenho da *E. globulus* Labill. de cultivo nacional.

Tab. 2.6 – Valores médios de alguns parâmetros morfológicos de resinosas e folhosas.

Tab. 2.7 – Valores médios de alguns parâmetros morfológicos dos géneros eucalipto, bétula, faia e pinheiro.

Tab. 2.8 – Valores médios de alguns parâmetros morfológicos de várias espécies de eucalipto.

Tab. 2.9 – Variabilidade de alguns parâmetros morfológicos da madeira da *E. globulus* nacional.

Tab. 2.10 – Variabilidade da média da composição química da madeira da *E. globulus* nacional.

Tab. 2.11 – *Coarseness* de fibras de pastas *kraft* separadas no classificador Bauer-McNett.

Tab. 2.12 – Propriedades físico-mecânicas de pastas comerciais.

Tab. 2.13 – Variação do rendimento em pasta de cozimentos *kraft* em função do teor de celulose da madeira, para diferentes espécies de eucalipto e para árvores de *E. globulus* de diferentes locais.

Tab. 2.14 – Composição química e propriedades físico-mecânicas (massa volúmica aparente (MVA) e índice de tracção) de pastas *kraft* de eucalipto (refinadas).

* Não estão incluídas as tabelas dos Apêndices.

Tab. 2.15 – Principais aplicações das pastas de eucalipto e requisitos gerais dos respectivos papéis e cartões em termos de propriedades físico-mecânicas.

Tab. 2.16 – Comparação de algumas propriedades físico-mecânicas de pastas *kraft* branqueadas de eucalipto.

Capítulo 3 – Cozimento e Refinação – operações fundamentais no ciclo de fabricação do papel:

Tab. 3.1 – Classificação dos processos de produção de pasta.

Tab. 3.2 – Variação da composição química das fibras de *E. globulus* com o cozimento *kraft*, conduzido de modo a atingir um índice *kappa* igual a 15.

Tab. 3.3 – Relação entre as condições operatórias do cozimento *kraft* (em laboratório) e as características químicas das pastas não branqueadas de *E. globulus*.

Capítulo 4 – Metodologia experimental:

Tab. 4.1 – Dimensões e massa volúmica básica (de quatro árvores de *E. globulus*, geneticamente idênticas e com a 10 anos de idade.

Tab. 4.2 – Caracterização química da mistura de aparas.

Tab. 4.3 – Cozimentos de *E. globulus*: condições de cozimento e características químicas das pastas *kraft*, não branqueadas.

Tab. 4.4 - Pastas não refinadas: casos em que os valores do °SR de duas pastas vão ser tratados como sendo diferentes.

Tab. 4.5 – Pastas refinadas a 2000 revoluções no refinador laboratorial PFI: casos em que os valores do °SR de duas pastas vão ser tratados como sendo diferentes.

Tab. 4.6 – Propriedades papeleiras medidas nas folhas laboratoriais, unidades, equipamento e normas utilizadas.

Tab. 4.7 – Dados relativos às propriedades papeleiras medidas: número de folhas laboratoriais utilizadas e número de medições efectuadas para obter o valor médio.

Tab. 4.8 – Distribuição de comprimentos da fracção P200 da pasta não refinada do cozimento 2.

Capítulo 5 – Métodos de caracterização dimensional de fibras:

Tab. 5.1 – Comprimentos médios das fibras, pesados em número e em comprimento, de algumas das pastas da Tabela 4.3, após remoção dos finos.

Tab. 5.2 – Índice de *curl* das fibras das pastas sem finos dos cozimentos 1, 5 e 13.

Tab. 5.3 – Média da espessura da parede das fibras das pastas não refinadas e refinadas dos cozimentos 8 e 14.

Tab. 5.4 – Média da largura (ou diâmetro) das fibras das pastas não refinadas e refinadas dos cozimentos 8 e 14.

Tab. 5.5 – Alguns parâmetros morfológicos da secção recta das fibras das pastas não refinadas e refinadas dos cozimentos 8 e 14.

Capítulo 6 – Influência do cozimento kraft e da refinação na morfologia das fibras:

Tab. 6.1 - Variação radial do comprimento das fibras na madeira (à altura do peito), medida por microscopia óptica de luz, e correspondente média ponderada tendo em atenção a posição radial.

Tab. 6.2 – Matriz dos coeficientes de correlação linear, para um total de treze cozimentos, envolvendo o comprimento médio das fibras, a alcalinidade activa e índice de sulfureto do licor de cozimento, a temperatura final e tempo do cozimento, o factor H, o teor de pentosanas em base pasta, a viscosidade intrínseca e o índice *Kappa* das pastas não refinadas (com finos).

Tab. 6.3 – Matriz dos coeficientes de correlação linear para os oito cozimentos com *IK* próximo de 15, envolvendo o comprimento das fibras, o índice de sulfureto do licor de cozimento, a temperatura final do cozimento, o factor H e a viscosidade intrínseca das pastas não refinadas (com finos).

Tab. 6.4 - Variação radial da espessura da parede das fibras na madeira, medida por microscopia óptica de luz, e correspondente média ponderada.

Tab. 6.5 – Média da espessura da parede das fibras das pastas não refinadas dos cozimentos 8 e 14.

Tab. 6.6 – Alguns parâmetros morfológicos da secção recta das fibras das pastas não refinadas dos cozimentos 8 e 14.

Tab. 6.7 – Variação percentual do comprimento médio das fibras das pastas com finos, pesado em número e em comprimento, ao serem refinadas até 2000 revoluções PFI.

Tab. 6.8 – Variação percentual do teor de finos das pastas ao serem refinadas até 2000 revoluções PFI.

Tab. 6.9 - Estudo do efeito da viscosidade intrínseca na variação do comprimento médio das fibras das pastas com finos, ao serem refinadas até 2000 revoluções PFI.

Tab. 6.10 - Estudo do efeito do teor de pentosanas na variação do comprimento médio das fibras das pastas com finos, ao serem refinadas até 2000 revoluções PFI.

Tab. 6.11 - Estudo do efeito do teor de lenhina residual na variação do comprimento médio das fibras das pastas com finos, ao serem refinadas até 2000 revoluções PFI.

Tab. 6.12 - Variação do comprimento médio das fibras das pastas com finos, ao serem refinadas até 2000 revoluções PFI.

Tab. 6.13 – Variação percentual de alguns parâmetros morfológicos da secção recta das fibras das pastas com finos dos cozimentos 8 e 14, ao serem refinadas até 2000 revoluções PFI.

Capítulo 7 – Influência da morfologia e das características químicas das fibras nas propriedades papelarias:

Tab. 7.1 – Matriz dos coeficientes de correlação linear, para um total de 28 cozimentos, envolvendo o grau Schopper-Riegler, o logaritmo da resistência ao ar *Gurley*, o índice de mão, o coeficiente específico de dispersão de luz, o índice de tracção, o índice de *stiffness*, o índice de rasgamento e a resistência de *zero-span* (a seco).

Tab. 7.2 – Valores relativos ao tratamento dos resultados da drenabilidade e de algumas propriedades papelarias de todas as pastas não refinadas.

Tab. 7.3 – Valores relativos ao tratamento dos resultados da drenabilidade e de algumas propriedades papelarias de todas as pastas refinadas.

Tab. 7.4 – Coeficientes de correlação linear entre o comprimento médio das fibras, pesado em comprimento, a drenabilidade e alguma propriedades físico-mecânicas das pastas não refinadas.

Tab. 7.5 – Dimensões transversais das fibras, drenabilidades das pastas e algumas propriedades papelarias das pastas dos cozimentos 8 e 14.

Tab. 7.6 – Características químicas das pastas representadas na Figura 7.11 para estudar o efeito da viscosidade intrínseca na sua drenabilidade e nas propriedades papelarias.

Tab. 7.7 – Características químicas das pastas representadas na Figura 7.14 para estudar o efeito do teor de pentosanas na sua drenabilidade e nas propriedades papelarias.

Tab. 7.8 – Características químicas das pastas representadas na Figura 7.15 para estudar o efeito do teor de pentosanas na sua drenabilidade e nas propriedades papelarias.

Tab. 7.9 – Características químicas das pastas representadas nas Figuras 7.17 e 7.18 para estudar o efeito do teor de lenhina residual na sua drenabilidade e nas propriedades papelarias.

Tab. 7.10 – Características químicas das pastas representadas na Figura 7.19.

Lista de Símbolos e Abreviaturas*

<i>a.C.</i> – Antes de Cristo	
<i>A</i> – Área de superfície	[L ²]
<i>AA</i> – Carga alcalina activa	(%, como Na ₂ O)
<i>ACT</i> – Actividade	(%)
<i>AE</i> – Carga alcalina efectiva	(%, como Na ₂ O)
<i>A_l</i> – Área projectada do lúmen das fibras	[L ²]
<i>A_p</i> – Área projectada	[L ²]
<i>AR</i> – <i>Aspect Ratio</i>	
<i>A_w</i> – Área da secção recta da parede das fibras	[L ²]
<i>c</i> – <i>Coarseness</i> das fibras	[M.L ⁻¹]
<i>cit.</i> – citado em	
<i>C</i> - Curvatura	
<i>CCD</i> – <i>Charge Coupled Device</i> (câmara de vídeo)	
<i>CEDL</i> – Coeficiente específico de dispersão de luz	[L ² .M ⁻¹]
<i>CLSM</i> – <i>Confocal Laser Scanning Microscopy</i>	
<i>CV</i> – Coeficiente de variação	(%)
<i>d_a</i> – Diâmetro esférico equivalente baseado na área projectada	[L]
<i>d.C.</i> – Depois de Cristo	
<i>df</i> – Graus de liberdade	
<i>d_{Fe}</i> – Diâmetro de Feret	[L]
<i>dg</i> – Decigrex	[M.L ⁻¹]
<i>d_l</i> – Diâmetro do lúmen das fibras (diâmetro interno das fibras)	[L]
<i>d_o</i> – Diâmetro externo das fibras	[L]
<i>d₅₀</i> – Mediana da distribuição de diâmetros	[L]
<i>DAP</i> – Diâmetro à altura do peito	[L]
<i>EDXA</i> – <i>Energy Dispersive X-ray Analysis</i>	
<i>ESEM</i> – <i>Environmental Scanning Electron Microscopy</i>	
<i>F_{crit}</i> – Valor tabelado de f-Fischer	
<i>F_{exp}</i> – Valor experimental de f-Fischer	
<i>F_t</i> – Factor de rasgamento	[L ²]
<i>FQA</i> – <i>Fiber Quality Analyzer</i>	

* Ao longo do texto nem sempre é usado o Sistema Internacional de unidades para algumas (poucas) grandezas, tendo-se antes optado por respeitar as unidades que, na indústria de pasta e papel, lhes são correntemente associadas e, por isso, mais perceptíveis para a maioria dos utilizadores.

I_c – Índice de <i>curl</i>	
$I_{c,l}$ – Média ponderada em comprimento do índice de <i>curl</i>	
$I_{c,n}$ – Média aritmética do índice de <i>curl</i>	
I_{col} – Índice de colapso	
I_k – Índice de <i>kink</i>	[L ⁻¹]
IK – Índice <i>Kappa</i>	
I_L – Índice de Luce	
I_m – Índice de mão	[L ³ .M ⁻¹]
I_M – Índice de Muhlsteph	
I_R – Índice de Runkel	
IS – Índice de sulfureto	(%)
K_t – Constante de rasgamento (função do tipo de pasta)	
L – Comprimento das fibras	[L]
L' – Distância entre os extremos de uma fibra	[L]
L_{av} – Comprimento médio	[L]
L_l – Comprimento médio ponderado em comprimento	[L]
L_n – Comprimento médio aritmético	[L]
L_s – Comprimento específico	[L]
L_w – Comprimento médio ponderado em massa	[L]
M – Massa de madeira seca	[M]
n/n – Percentagem em base numérica	(%)
N – Número total de fibras	
p – Probabilidade de erro	
P – Perímetro	[L]
P_c – Perímetro central da parede da fibra	[L]
PCA – Principal Componente Analysis	
P_e – Perímetro externo da parede da fibra	[L]
$PENTM$ – Teor de pentosanas em base madeira	(%)
$PENTP$ – Teor de pentosanas em base pasta	(%)
PFI – Designação do refinador laboratorial utilizado	
P_l – Perímetro do lúmen da fibra	[L]
PLS – Partial Least Squares	
$P200$ – Fração de material não retida numa malha com abertura de 200 <i>mesh</i>	
r – Limite de repetibilidade	
$rev.$ – Revoluções	
rpm – Rotações por minuto	[T ⁻¹]
R – Raio de curvatura	[L]
R^2 – Coeficiente de determinação	

R_0 – Factor de reflectância da folha sobre um fundo negro	(% ISO)
R_{oo} – Factor de reflectância intrínseco	(% ISO)
RT – Rendimento total	(%)
s – Desvio padrão amostral	
s^2 – Variância amostral	
S – Número médio de fibras sobrepostas numa folha de papel	
SEM – <i>Scanning Electron Microscopy</i>	
SF – <i>Shape Factor</i>	
$^{\circ}SR$ – Grau Schopper-Riegler	
SS_a – Soma dos quadrados dos desvios entre amostras	
SS_t – Soma dos quadrados dos desvios totais	
SS_w – Soma dos quadrados dos desvios entre réplicas de uma amostra	
t – Tempo	[T]
t_s – Valor tabelado de t-Student	
T – Espessura da parede das fibras	[L]
TEM – <i>Transmission Electron Microscopy</i>	
TOT – <i>Time-of-Transition Theory</i>	
v – Volume de filtrado	[L ³]
$vd.$ – vide	
V – Volume de licor	[L ³]
$VISC$ – Viscosidade intrínseca da pasta	[L ³ ·M ⁻¹]
w – Gramagem da folha de papel	[M·L ⁻²]
w/w – Percentagem em base mássica	
W – Largura das fibras	[L]
W_{av} – Largura média das fibras	[L]
W_l – Largura do lúmen	[L]
W_p – Largura projectada	[L]
WRV – <i>Water Retention Value</i>	%
W_s – Largura específica	[L]
Z – <i>Zero-span</i>	[L]

Símbolos gregos:

α - (1 – grau de confiança/100)	
ρ – Massa volúmica da parede	[M·L ⁻³]
σ – Coesividade da folha	[M·L ⁻²]
θ - Temperatura	[θ]
μ - Limites do intervalo de confiança da média	

1. Introdução

O propósito fundamental do Capítulo 1 é o de expor alguns tópicos da presente dissertação relevantes para a sua leitura e entendimento, designadamente os relacionados com a motivação que conduziu ao desenvolvimento de todo o trabalho, com o enquadramento deste no contexto dos estudos em curso no Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, e ainda com os objectivos que se pretende atingir com a sua execução.

Antes, porém, e numa perspectiva de introduzir o tema da dissertação, é feita uma pequena referência à história do papel, ao seu peso na sociedade actual, ao processo de fabrico e ao panorama da indústria de pasta e papel em Portugal, sendo então apresentados alguns indicadores que atestam a importância que este sector assume na economia do país. A encerrar o capítulo indica-se a forma como todo o texto está organizado, julgando-se assim facilitar a sua consulta.

1.1 – Da história e do fabrico do papel

No mundo actual, a importância do papel e seus derivados, nas mais diversas formas, é por demais relevante, com impacto em todos os domínios de actividade: desde logo no registo e difusão da informação, pese embora a influência crescente dos meios electrónicos que concorrem para o mesmo fim (os quais aliás têm contribuído, pelo contrário, para o incremento do consumo do papel dito de “escritório”, dado o incremento exponencial da informação gerada e circulante); também como componente de vários tipos de materiais de embalagem, e ainda como material de construção (em especial nas sociedades orientais) e como constituinte de papéis decorativos e de produtos de higiene e de uso doméstico. Entretanto, é notório o desenvolvimento acelerado de novos tipos de papel, destinados a segmentos específicos de mercado, ao mesmo tempo que recrudescer o interesse pelos papéis à base de fibra têxtil e se acentuam os esforços na aplicação crescente de papéis reciclados.

Este cenário justifica que, segundo os mais recentes dados disponíveis, relativos ao ano de 1998, o consumo de papel e cartão tenha atingido a cifra de 298524 mil toneladas a nível mundial e de 87287 mil toneladas na Europa, quedando-se Portugal por um valor em torno das 950 mil toneladas, correspondendo a um dos mais baixos consumos per capita dos países ditos desenvolvidos (96 kg) (James *et al.*, 1999).

A invenção e o desenvolvimento de materiais de suporte para escrita processaram-se ao longo do tempo em diversas regiões do globo, com a contribuição de vários povos,

acompanhando e promovendo a evolução da escrita. No antigo Egito, já em 3000 a.C., era o papiro o material utilizado, obtido a partir de tiras muito finas do caule da planta do mesmo nome. Noutras zonas a norte da região equatorial usavam-se produtos similares obtidos por prensagem e martelagem da massa fibrosa do interior da casca de algumas plantas lenhosas, como as figueiras (processo que ainda hoje é usado em certas zonas da Ásia Central). Estando longe de satisfazer, por se deteriorar com a água e se tornar quebradiço com a secagem, o papiro, usado durante longo tempo no mundo mediterrânico, foi gradualmente substituído pelo pergaminho, fabricado com peles de animais, normalmente de ovelha e cabra (menos frágil, e mais macio duradouro). Embora os egípcios se servissem de peles para escrever desde 2000 a.C., o pergaminho, envolvendo processos aperfeiçoados de curtimento e branqueamento das peles, só começou de facto a ser usado a partir de 500 a.C., generalizando-se o seu consumo dois séculos antes da era cristã, até se tornar, no século IV, o principal material de escrita na Europa. A última aplicação do papiro foi numa bula papal de 1022 (Santos e Falcão, 1980; McMurtrie, 1982; URL:<http://www.celipa.pt>).

A grande contribuição para o avanço da tipografia deve-se contudo ao papel, cuja invenção se situa no ano 105 d.C, na China, onde até então se usava o bambu e a seda, e é atribuída a Ts'ai Lun, da corte do imperador Ho Ti. O seu fabrico baseava-se então em desperdícios têxteis (trapos), casca de árvores e cânhamo, moídos e cozidos em meio alcalino.

Figura 1.1 – Espécime de papel chinês, de 137 d.C. (McMurtrie, 1982).

No século V o uso do papel estava já generalizado a toda a China, tendo-se então iniciado a sua difusão para o Ocidente: Índia (Caxemira, séc. VI), Médio Oriente (Bagdade, em 793), Egito (em 900) e Marrocos (cerca de 1100, em Fez), chegando finalmente à Europa (o documento mais antigo em papel é uma escritura em latim e árabe, de 1109). Em 1150 os muçulmanos promoveram a construção de um moinho de papel em Espanha, mas o primeiro moinho da cristandade foi construído em Itália, por volta de 1270. Em 1348 fabricava-se também papel em França, em 1390 na Alemanha, em 1494 em Inglaterra e apenas em 1690 no Novo Mundo. Em Portugal, onde o papel começou a ser usado como substituto do pergaminho no início do século XIV, por determinação de D. Dinis, foi instalado em 1411 um engenho de fazer papel na margem do rio Lis, em Leiria. Contudo, face à escassez deste material, a maioria era importado, sobretudo de França, e só no final do século XVII se instalaram novos engenhos (a fábrica da Lousã, de 1716, tornou-se o primeiro fornecedor da tipografia dos jesuítas do Colégio das Artes, em Coimbra) (Santos e Falcão, 1980; McMurtrie, 1982; Celipa, URL:<http://www.celipa.pt>).

Nestes engenhos os trapos eram desfeitos em água, colocando-se a pasta resultante numa cuba, onde era manualmente agitada até atingir uma consistência adequada para ser retida por um molde – uma teia de arame mergulhada perpendicularmente na pasta e depois colocada na horizontal e agitada de modo a promover o cruzamento e a ligação das fibras. Seguia-se o escoamento da água, a colocação da folha assim formada sob um tecido de lã e,

por repetição do processo, a construção de uma pilha de folhas que era depois prensada. As folhas eram então separadas dos tecidos, novamente prensadas de ambos os lados e depois penduradas a secar (em grupos, a fim de não enrugarem). Para melhorar a qualidade e a aparência do papel, em termos de acabamento superficial, opacidade e resistência, adicionavam-se já agentes de colagem e de retenção. Durante muito tempo fabricado manualmente, a produção do papel em grande escala surgiu com a Revolução Industrial e a mecanização do processo, de início em França e de seguida em Inglaterra por Henry Foudrinier, com a alteração principal ao nível da teia de arame – agora uma teia rolante sobre qual se fazia passar a pasta (McMurtie, 1982).

Entretanto, o incremento acentuado do consumo de papel no período da Reforma conduziu à escassez gradual da principal matéria prima, os trapos, tendo o período entre 1840 e 1880 sido caracterizado pela emergência dos processos de produção baseados em pastas químicas e mecânicas de madeira. De 1860 a 1950 assistiu-se ao aperfeiçoamento tecnológico dos processos e ao aumento dos ritmos de produção, e desde 1950 têm ocorrido mudanças sem precedentes ao nível da introdução de novos processos (as pastas termo-mecânicas e químico-termo-mecânicas) e de novos aditivos, ao nível da automatização das técnicas, e ao nível da inclusão na actividade das preocupações de natureza ambiental (passando-se aos circuitos fechados e ao tratamento e controlo mais apertados dos efluentes líquidos e das emissões gasosas) (Santos e Falcão, 1980; Celpa, URL:<http://www.celpa.pt>).

Actualmente, as principais etapas no fabrico do papel com base em fibras celulósicas são, após a recepção da madeira (Fengel *et al.*, 1984; Hortal e Pastor, 1987; Kline, 1990; Smook, 1990; Celpa, 1998):

- o destroçamento e redução a aparas;
- a separação das fibras da matéria lenhosa para a formação da pasta, separação essa que pode ocorrer por diversos meios:
 - por cozimento químico¹, o mais frequente a nível mundial, originando as pastas químicas, e que predominantemente se realiza em meio alcalino ou em meio ácido. No primeiro caso destacam-se ainda o cozimento pela soda, onde o reagente activo é o hidróxido de sódio, e o cozimento pelo sulfato (abordado com algum detalhe na secção 3.1), onde os reagentes activos são o hidróxido e o sulfureto de sódio; no segundo caso usa-se um licor de ião bissulfito – é o cozimento pelo sulfito, nas suas diversas formas. O rendimento destes processos varia entre 40 e 60%, pois além de removerem a maior parte da lenhina, causam a perda de cerca de 10% de celulose de 50% de hemiceluloses, mas não danificam muito as fibras e por isso originam papéis com boas resistências (se bem que nas pastas pelo sulfito a resistência das fibras seja perto de 50% inferior à das pastas pelo sulfato);

¹ Embora para referir o tratamento químico da madeira pudessem ser usados os sinónimos *coçção* ou *digestão*, em vez de *cozimento*, optou-se neste trabalho por este último termo por ser o recomendado pela norma NP 582 como tradução para o termo inglês *cooking*, além de ser o mais divulgado na indústria nacional de pasta e papel.

- por tratamento mecânico, no qual as pastas são obtidas por intensa acção mecânica de desfibrção, de modo a libertar as fibras; nos processos termo-mecânicos as estilhas de madeira são previamente amolecidas por vapor antes de passar a um refinador pressurizado. Nestes casos o rendimento atinge os 95% mas, em resultado de um elevado grau de danificação das fibras e do ainda elevado teor de lenhina residual, as pastas formam papéis com baixas resistências;
- por tratamento químico-termo-mecânico, processo semelhante ao anterior mas no qual, antes da refinação, as fibras são sujeitas a tratamento químico. As pastas são chamadas químico-termo-mecânicas ou semi-químicas.
- a lavagem e a crivagem da pasta crua, seguida do branqueamento no caso da produção de pastas branqueadas, por oxidação e dissolução dos grupos cromóforos, associados à lenhina residual. Neste processo sucedem-se etapas de oxidação normalmente com dióxido de cloro, oxigénio, peróxido de hidrogénio ou ozono, e de extracção, com hidróxido de sódio.

Numa fábrica não integrada a pasta segue depois para a máquina de pasta, onde é formada a folha que, uma vez seca, é cortada, embalada em fardos e enviada para o mercado (pasta de mercado); pelo contrário, numa unidade em que a pasta é directamente incorporada na produção de papel, ao branqueamento sucedem-se ainda as seguintes etapas:

- a refinação, a etapa mais importante na produção de papel, por induzir nas fibras as alterações estruturais necessárias ao incremento da capacidade para estabelecerem ligações entre si e formar folhas com maiores resistências mecânicas (esta operação será analisada em pormenor na secção 3.2);
- a mistura da pasta de material fibroso com diversos aditivos (cargas minerais, agentes de retenção e de colagem, amido, branqueadores ópticos), com o objectivo de aumentar a qualidade do papel no que diz respeito às propriedades de superfície, ópticas e de resistência, sendo a natureza e quantidade desses aditivos condicionada pelos requisitos específicos do produto final. Eventualmente nesta etapa podem adicionar-se outros tipos de fibras, como por exemplo fibras longas, no caso das pastas de fibra curta, a fim de melhorar as resistências mecânicas;
- a formação da folha, etapa na qual a suspensão final, com uma concentração de 0,5 a 1% (w/w), passa para a máquina de papel, sendo a parte sólida numa teia e a maior parte da água drenada; segue-se a sua prensagem, secagem e calandragem, visando esta a uniformização da superfície e o controlo da espessura. A folha resultante é por último enrolada em bobines para transformação em folhas ou venda directa no mercado.

A importância de cada uma das fases consideradas e os detalhes operacionais a elas associados dependem, naturalmente, da matéria prima em causa e, sobretudo, das características que se pretende obter no produto final – entre o papel de impressão e escrita,

por exemplo, e o papel para usos higiénico são substanciais as diferenças em termos de resistências, opacidade e lisura superficial, o que implica para cada um a selecção adequada das fibras e dos processos de transformação.

1.2 – Importância e panorama actual do sector da pasta e do papel na indústria nacional

Portugal é um país com forte tradição na indústria de pasta e papel, tendo sido o primeiro a nível mundial a arrancar com a produção de pastas químicas de eucalipto, com uma unidade de pasta pelo sulfito em 1923, à qual se juntou em 1957 uma unidade de pasta pelo sulfato. Na verdade, para a imposição das pastas de eucalipto no mercado internacional como pastas de elevada qualidade, a qual ocorreu na segunda metade do século XX, muito contribuiu a indústria nacional, suportada na aptidão florestal do país – 35,8% da sua área total é coberta por floresta, distribuída como se indica na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Área florestada nacional (Celpa, URL:<http://www.celpa.pt>).

	× 10 ³ ha	% do território nacional
Área florestada total	3210	36,1
Floresta de Pinheiro	1027	11,5
Floresta de Sobreiro	725	8,2
Floresta de Eucalipto	586	6,6
Floresta de Azinheira	479	5,4
Outros	393	4,4

Enquanto o pinheiro se destina fundamentalmente às serrações e à indústria de mobiliário e construção civil, sendo os resíduos depois usados na indústria de painéis de madeira, já o eucalipto é consumido quase exclusivamente na indústria de celulose.

Das sete unidades de produção de pasta existentes em Portugal saíram, em 1998, 1708 mil toneladas de pasta, número que testemunha bem a importância do país na cena internacional, pois corresponde a 4% da produção europeia e a perto de 1% da produção mundial (ocupando a 16ª posição no *ranking* dos países produtores). Para 1999, as estimativas disponíveis apontam para um nível de produção de 1750 mil toneladas, 34% das quais para

integrar na produção de papel (valor semelhante ao de 1998). A maioria da pasta produzida em Portugal é pasta de eucalipto branqueada, pelo sulfato, como se pode confirmar na Tabela 1.2, sendo o segundo produtor mundial deste tipo de pasta, a seguir ao Brasil, e à frente de outros países abastecedores do mercado em menor escala, como Marrocos, a África do Sul e os países da Oceânia (Clarke *et al.*, 1997; Cotterill e Macrae, 1997; Celpa, 1998; James *et al.*, 1998; Kenny *et al.*, 1998).

Tabela 1.2 – Produção de pasta para papel em Portugal (dados de 1998, James *et al.*, 1998).

Tipo de pasta		× 10 ³ ton	%
De eucalipto pelo sulfato	Branqueada	1303	76,3
	Crua	54	3,1
De eucalipto pelo sulfito	Branqueada	83	4,9
	Crua	1	0,06
De pinho pelo sulfato	Branqueada	0	0
	Crua	267	15,6

Conforme se especifica na secção 2.4, as pastas de eucalipto branqueada, pelo sulfato, são de qualidade superior sobretudo para o fabrico de papéis de impressão e escrita e papéis *tissue* (embora também se revelem competitivas quando usadas em outros papéis e cartões). O mercado deste tipo de papéis é de capital importância: do total de papel e cartão consumido na Europa em 1998, cerca de 38% foi papel de impressão e escrita, sendo 17% a fatia correspondente a papéis de pastas químicas, 54% dos quais não revestidos (incluindo 3260 mil toneladas de papel de escritório A3/A4). Por outro lado, da produção de papel e cartão nas 60 unidades existentes em Portugal, no mesmo ano, 47,2% foi igualmente de papel de impressão e escrita não revestido (Celpa, 1998).

Compreende-se assim que o país assuma, por via da produção de pasta de eucalipto, uma posição de relevo, com forte peso para o equilíbrio da sua economia. Para este facto contribui grandemente a matéria prima nacional – o eucalipto *E. globulus*, cuja qualidade permite que seja usado para fazer papéis de impressão e escrita sem necessidade de recorrer á incorporação de fibras de reforço. Esta espécie ocupa 95% da área florestada de eucalipto em Portugal, distribuída pelo litoral norte e centro, pelas regiões montanhosas do centro e sul a ainda na margem sul do Tejo, cujas condições edáfo-climáticas, com um clima temperado, são favoráveis para o seu desenvolvimento, permitindo ciclos de crescimento relativamente curtos – de 8 a 10 anos (Valente *et al.*, 1992).

Todavia, a superioridade das pastas de *E. globulus* enfrenta algumas ameaças crescentes a que urge fazer face (como se refere na secção 2.4.3). De facto, sendo cada vez maior o consumo de papel, designadamente de escritório, e apontando as estimativas para um

crescimento deste consumo pelo menos até ao ano 2005, têm sido feitos grandes esforços por parte de diversos países no sentido de utilizar outras fontes de matéria fibrosa, procedendo para isso a intensos programas de selecção e melhoramento genético, e ainda no sentido de aperfeiçoar os aspectos tecnológicos e de introduzir novos processos. Folhosas como o choupo e a gmelina têm vindo a tornar-se gradualmente competitivas, por se adaptarem a outros climas não tão adequados para o eucalipto, por apresentarem boa qualidade para a produção de determinados tipos de papéis e até por ser menos negativa a sua imagem do ponto de vista de impacto ambiental. Também outras espécies de eucalipto, como a *E. nitens*, a *E. viminalis* ou o híbrido *E. grandis* × *E. urophylla*, são atractivas e podem ameaçar o mercado da *E. globulus* (Zobel, 1988; Cotterill e Macrae, 1997).

Se ao nível dos referidos programas de melhoramento genético tem sido feito um investimento significativo pelas empresas nacionais do sector – estratégia tanto mais acertada quanto é certo que são as características da matéria prima que, mais do que os processos, condicionam o desempenho das pastas – já no que diz respeito ao conhecimento mais aprofundado da influência dos processos nas características estruturais das fibras (quer morfológicas quer químicas) e das respectivas consequências nas propriedades do produto final poucos são os estudos que, segundo o autor julga saber, estão em curso.

No entanto, o interesse manifestado pelos responsáveis do sector aponta para uma cada vez maior colaboração entre as empresas (mormente na sua vertente fabril) e as Universidades, com um objectivo muito específico neste domínio: o de melhorar o conhecimento quer da fibra de *E. globulus*, em particular a obtida em condições de crescimento controlado, quer o seu desempenho final em função dos tratamentos a que são submetidas desde que, da árvore, passam para a folha de papel. Só assim, pela conjugação de experiências e saberes, é possível evitar que a principal matéria prima da indústria de celulose em Portugal deixe de ser um factor distintivo da qualidade das pastas produzidas e o principal indutor das suas vantagens competitivas.

1.3 – Da dissertação

1.3.1 – Motivação

É no contexto da complementaridade de esforços acima enunciada que o presente trabalho foi projectado e desenvolvido, sendo útil aqui destacar os aspectos que motivaram a opção pelo tema em investigação – o da relação entre as características estruturais das fibras

de pastas *kraft* de *E. globulus* e a sua aptidão papelreira, atendendo às condições de cozimento com as quais as pastas foram obtidas. São esses aspectos:

- o reduzido número de estudos envolvendo a *E. globulus* no que diz respeito à caracterização dimensional das fibras de pastas *kraft* quando produzidas com diferentes condições de cozimento laboratorial (carga alcalina e sulfidez do licor *kraft*, tempo e temperatura de cozimento), e ainda no que diz respeito às alterações estruturais (no plano dimensional) ocorridas com a refinação, relacionando essas alterações com as referidas condições de cozimento;
- o reduzido número de estudos envolvendo a *E. globulus* nos quais se avalie, através de uma abordagem sistemática, o efeito das condições de cozimento, da morfologia das fibras e das características químicas das pastas na sua resposta à refinação e no correspondente desempenho papelreiro.

Embora haja muitos estudos realizados por outros investigadores focando um ou mais dos tópicos abordados no presente trabalho, distinguem-se deste ou porque têm incidido em pastas de outras espécies de eucalipto ou mesmo pastas de resinosas², e/ou porque não efectuam uma análise integrada desses tópicos, conjugando condições de cozimento, morfologia e características químicas das fibras, refinabilidade e propriedades papelreiras. Neste domínio merecem destaque, de entre a vasta bibliografia existente (alguma dela indicada na secção 2.3), o extenso trabalho de Seabra e Oliveira (1972), no qual se confronta a aptidão papelreira de 32 espécies de eucalipto da floresta portuguesa, considerando condições de cozimento pelo sulfato bem definidas e não variáveis, o estudo detalhado de Cláudio-da-Silva (1981) sobre a influência da refinação em várias espécies de eucalipto, o trabalho de Melo *et al.* (1983) envolvendo a caracterização química da madeira da *E. globulus* e a influência das condições de cozimento pelo sulfato na composição química do licor negro, no rendimento do processo e nas propriedades físico-mecânicas das pastas, e ainda o trabalho de Jorge (1994) no qual se relaciona a variabilidade anatômica, física e química da madeira da *E. globulus* com o rendimento em pasta e com as correspondentes propriedades papelreiras. São igualmente exemplo os estudos versando a comparação do comportamento de diferentes espécies de folhosas, também sem alterar as condições de processo (Kibblewhite *et al.*, 1991), a correlação, para uma só espécie, da biometria das fibras de diferentes árvores com o respectivo desempenho papelreiro (Kibblewhite *et al.*, 1997a, 1997b), ou ainda o efeito dos parâmetros do cozimento pelo sulfato no potencial de pastas de *P. silvestris* (Paavilainen, 1989).

Por outro lado, sendo imprescindível para a execução deste trabalho recorrer a técnicas de caracterização dimensional das fibras para medir comprimentos, parâmetros transversais e

² No presente trabalho, o termo *resinosas* é aplicado a todas as coníferas, como é indicado na norma NP 582 e comum na indústria papelreira. Trata-se contudo de uma simplificação de linguagem porquanto nem todas as coníferas são resinosas.

até graus de curvatura, foi também realizado um estudo aprofundado de exploração de métodos experimentais, tendo em conta:

- a necessidade de obter valores o mais fiáveis possível para dimensões demasiado reduzidas (no caso da espessura da parede das fibras da ordem dos 2 – 3 μm);
- a existência no mercado um cada vez maior número de aparelhos e técnicas de análise;
- o número reduzido de trabalhos versando a comparação e validação de técnicas para análise de fibras (sendo aliás reconhecida a escassez de estudos sistemáticos de uma mesma pasta por distintos métodos de caracterização (Laine *et al.*, 1997));
- a existência no Departamento de Engenharia Química (e em laboratórios afins) de equipamento para a execução do trabalho experimental, e o conhecimento aí acumulado no domínio da caracterização de partículas, permitindo alargar o âmbito dos estudos ao campo das fibras de celulose.

1.3.2 – Conteúdo e enquadramento temático

O trabalho realizado, usando uma amostra homogénea resultante da mistura de estilhas de quatro árvores de um clone de *E. globulus* (conforme se indica na secção 4.1.1), inclui as seguintes etapas principais na fase de experimentação:

- a comparação e validação de técnicas de medição do comprimento, do *coarseness*, das dimensões transversais e do grau de curvatura das fibras, e ainda de técnicas para a determinação do teor de finos das pastas;
- a medição dos parâmetros dimensionais no ponto anterior em várias pastas *kraft*, não refinadas, de *E. globulus*, produzidas em condições de cozimento diversas;
- a refinação laboratorial de todas as pastas em análise, após selecção de um nível de refinação de referência, igualmente aplicado a todas elas, e a subsequente caracterização dimensional das fibras, tal como nas pastas não refinadas;
- a determinação do teor de finos nas pastas antes e após refinação;
- a realização dos testes papeleiros mais usuais, em todas as pastas.

A componente experimental do trabalho decorreu nos seguintes laboratórios:

- no Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos Produtos da Floresta do Departamento de Engenharia Química, com equipamento de medição do comprimento das fibras por uma técnica óptica directa;
- no LABGRAN – Laboratório de Caracterização e Certificação de Materiais Granulares, onde se procedeu à medição do comprimento e das dimensões transversais das fibras por análise de imagem;

- no Laboratório Central da Soporcel, a que se recorreu também para medir o comprimento e o *coarseness* das fibras, por uma técnica óptica indirecta;
- nos Laboratórios do RAIZ – Instituto de Investigação da Floresta e Papel, onde efectuou a maioria dos trabalhos – ainda a medição do comprimento e do *coarseness* das fibras, por uma técnica óptica directa; a refinação das pastas; a determinação do teor de finos das pastas, quer não refinadas quer refinadas; a separação de finos para determinar o teor de finos das pastas e para obter pastas “isentas” de finos; e, finalmente, a realização dos testes papeleros em todas as pastas;
- no Instituto de Histologia e Embriologia e no Instituto Biomédico de Investigação da Luz e da Imagem (IBILI), ambos da Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra, para a análise das secções transversais de fibras, respectivamente em cortes histológicos e por microscopia confocal.

Todo o trabalho se insere num projecto mais vasto em curso no Departamento de Engenharia Química, designado “Do *E. globulus* ao papel”, que inclui também estudos da cinética do cozimento *kraft* (cinética da impregnação, da deslenhificação e das reacções de degradação dos polissacarídeos, e cinética do branqueamento), estudos de higroexpansividade do papel, e ainda estudos de avaliação da qualidade da fibra em pastas *kraft* de *E. globulus*. Mais especificamente, é para estes estudos sobre qualidade da fibra que se pretende contribuir com a presente dissertação, complementando um outro importante trabalho sobre a influência das condições de cozimento nas características químicas das pastas cruas e no seu branqueamento, já apresentado em Provas de Doutoramento (Carvalho, 1999).

1.3.3 – Objectivos

A fim de satisfazer o objectivo primeiro deste trabalho – o de relacionar a morfologia das fibras de pastas *kraft* de *E. globulus* e as suas características químicas com a correspondente aptidão papelera, tendo em conta a influência das condições de cozimento – é necessário cumprir um conjunto de outros objectivos, que se completam, nomeadamente:

- avaliar as alterações morfológicas das fibras (comprimento, dimensões transversais e graus de curvatura) decorrentes dos processos de cozimento *kraft* e da refinação (em laboratório);
- relacionar a morfologia das fibras das pastas não refinadas, bem como as alterações ocorridas nesta morfologia durante a refinação, com as condições de cozimento;
- estudar a influência da morfologia e das características químicas das fibras quer nas propriedades papeleras das pastas não refinadas quer no modo como evoluem essas propriedades com a refinação;

- explorar, compara e validar métodos de caracterização dimensional de fibras.

1.3.4 – Organização do texto

A presente dissertação encontra-se organizada em três blocos fundamentais, como se ilustra na Figura 1.2: um primeiro, de reduzida dimensão e natureza predominantemente informativa, que inclui o resumo do trabalho, o índice e as listas de figuras, de tabelas e de símbolos e abreviaturas; um segundo bloco, que constitui o corpo principal do texto, integrando no conjunto oito capítulos e ainda a lista de referências bibliográficas; e, finalmente, um terceiro bloco, complementar da unidade central do trabalho, apenas composto pelos apêndices, sete na totalidade.

Figura 1.2 – Organização da dissertação: sequência e relação das diferentes componentes.

Os oito capítulos do segundo bloco estão, por sua vez, agrupados em três Partes (ou secções), de acordo com a sua afinidade temática, o que, na perspectiva do autor, se justifica em face da extensão do texto, da multiplicidade dos assuntos abordados e da preocupação em facilitar quer a sua leitura global quer a eventual consulta de elementos isolados.

Assim, na Parte I, é feita uma introdução geral no primeiro capítulo, que se inicia com uma breve referência à importância e à situação actual do sector da indústria de pasta e papel

em Portugal, dando especial relevo às pastas de eucalipto e seus derivados. O Capítulo 1 inclui ainda informação relativa a esta dissertação, designadamente a motivação que presidiu à sua elaboração, o enquadramento temático no contexto dos estudos que têm vindo a ser desenvolvidos no mesmo domínio, os objectivos fundamentais que se pretende cumprir e, por fim, nesta secção (1.2.1), o modo como está organizada. O Capítulo 2 consta de uma ampla revisão da literatura envolvendo a fibra enquanto matéria prima e elemento fulcral do trabalho desenvolvido, designadamente a sua estrutura, morfologia e composição química, a variabilidade que lhe é inerente, o modo como influencia as propriedades do papel e a qualidade superior que apresenta na *E. globulus* de origem nacional. Trata-se de um capítulo concebido com o objectivo de facultar, de uma forma tão completa e actual quanto possível, a informação necessária para compreender a latitude e a complexidade dos múltiplos temas integrados no estudo realizado, o que justifica a sua extensão. A encerrar a Parte I está o Capítulo 3, ainda de resenha bibliográfica, mas agora relacionada com as duas operações do ciclo de fabricação do papel abordadas nesta dissertação, o cozimento *kraft* e a refinação. Neste capítulo pretende-se, de modo sumário e sistemático, descrever os princípios de cada uma e, sobretudo, os seus efeitos nas fibras de celulose, de modo a melhor poder interpretar os resultados obtidos no trabalho experimental implementado.

A Parte II, com os Capítulos 4 e 5, é exclusivamente dedicada à componente experimental do trabalho. Assim, no Capítulo 4, é indicada em detalhe a sequência de ensaios executados visando cumprir os objectivos acima definidos, e são especificadas as técnicas empregues na caracterização das pastas, nomeadamente na medição da sua drenabilidade, das propriedades papeleiras e do conteúdo de finos. O Capítulo 5 descreve, em exclusivo, as técnicas aplicadas na determinação das dimensões das fibras, porque este é um dos objectivos cruciais do trabalho, e compara os resultados obtidos com cada uma, na perspectiva de seleccionar as técnicas mais adequadas para medir o comprimento, o grau de curvatura e as dimensões transversais. Em cada um destes capítulos são também expostos alguns conceitos fundamentais relacionados com as várias grandezas medidas, em especial no Capítulo 5, que integra, adicionalmente, ao longo do texto, uma cuidada revisão bibliográfica associada aos vários parâmetros dimensionais. Os resultados experimentais de cada grandeza, que são apresentados na totalidade em apêndice, são analisados em detalhe nas correspondentes secções dos Capítulos 4 e 5, apenas com o objectivo de, com base num tratamento estatístico sistemático, estabelecer os critérios a aplicar na discussão conjunta destes mesmos resultados nos capítulos subsequentes.

A Parte III dá corpo aos dois objectivos mais importantes do trabalho: avaliar as alterações morfológicas das fibras durante o cozimento *kraft* e a refinação (em condições laboratoriais), o que é feito no Capítulo 6, e estudar a influências das características químicas das pastas e da sua morfologia nas propriedades papeleiras e na resposta à refinação, o que é feito no Capítulo 7. Para tal, e uma vez definido na parte experimental o modo como atribuir significado aos resultados obtidos, estes são discutidos com a profundidade possível e

considerando em simultâneo todas as grandezas (condições de cozimento em que as pastas foram obtidas, características químicas, drenabilidade e propriedades físico-mecânicas das pastas, comprimentos e dimensões transversais das fibras). As conclusões gerais do trabalho, que agrupam aquelas que foram sendo avançadas no final de cada um dos capítulos anteriores, bem como as sugestões de trabalho futuro, são enunciadas no Capítulo 8, terminando a Parte III com a lista de referências bibliográficas.

Dado o grande volume de trabalho experimental realizado e a multiplicidade de variáveis manipuladas, e no sentido de não sobrecarregar o corpo central da dissertação e de tornar a sua leitura mais fluida, o autor optou por incluir os resultados das diferentes grandezas em apêndices, numerados de I a VII, reproduzindo no texto principal apenas aqueles que, num determinado contexto, se tornam imprescindíveis à discussão ou simplesmente à exposição de um conceito. Em consequência, é também nos apêndices que é feito o tratamento estatístico desses resultados, quando tal tratamento existe, apresentando-se aí quer os respectivos fundamentos teóricos quer os correspondentes resultados.

Todos os capítulos do trabalho estão divididos em subcapítulos e sub-subcapítulos, os quais, quando necessário, são referidos no texto pelo respectivo número, como *secções*. Por seu lado, a abrir cada capítulo encontra-se um breve sumário do mesmo, e no final, por regra, um resumo dos factos detectados e das conclusões mais relevantes. Também os apêndices incluem um breve texto inicial indicando o conteúdo dos mesmos.

2. Matéria Prima

No capítulo anterior foi abordado o panorama actual da indústria de pasta e de papel em Portugal, tendo então sido referida a importância da *E. globulus* como fonte de matéria prima, o que permitiu depois uma melhor explanação do enquadramento do tema e do objectivo da presente dissertação.

Sendo acima de tudo a matéria prima o factor que mais condiciona as propriedades do papel, e envolvendo este trabalho a avaliação de algumas das suas modificações ao longo do processo, justifica-se que seja agora feita uma descrição da sua estrutura, dos pontos de vista anatómico e químico. Esta descrição incide na madeira, principal fonte de fibras vegetais da indústria papelreira, e depois na fibra, que é o elemento nuclear no fabrico do papel, partindo-se de uma visão geral das madeiras de folhosas e da apresentação das diferenças mais relevantes face às madeiras de coníferas, para concluir com o caso específico do género *Eucalyptus* e, quando possível, com os detalhes referentes à espécie *E. globulus*.

A elevada heterogeneidade estrutural da madeira, como produto natural que é, não só entre géneros e entre espécies mas inclusivamente entre árvores de uma mesma espécie ou ainda ao longo de uma mesma árvore, é depois analisada em pormenor tendo em conta as consequências dessa heterogeneidade no controlo dos processos de transformação da madeira e na previsão do desempenho da pasta e do papel. São enunciados, em simultâneo, os principais factores distintivos da *E. globulus*, quer físicos quer químicos, por comparação com outros eucaliptos, com outras folhosas e ainda com resinosas.

Neste capítulo é também feita uma síntese da complexa temática da relação entre as características das fibras e as propriedades da pasta e do papel, sendo dada especial ênfase à influência das dimensões longitudinais e transversais da fibra. Tal estratégia permite por um lado terminar o capítulo indicando as potencialidades papelreiras e as vantagens do eucalipto como matéria prima de excepção para determinadas aplicações (em especial da *E. globulus*), tendo por base as diferenças estruturais atrás referidas, e por outro lado interpretar no Capítulo 7 os resultados do presente estudo na sua vertente de avaliação do efeito nas propriedades papelreiras da estrutura das fibras de pastas *kraft* de *E. globulus* produzidas em diferentes condições de cozimento.

2.1 - A madeira e as fibras

2.1.1 – Anatomia da madeira

A madeira, com uma estrutura celular diversificada, exhibe um conjunto de propriedades que a tornam especialmente apta para uma vasta gama de usos, independentemente da sua origem botânica. Trata-se, na verdade, de um material simultaneamente anisotrópico, higroscópico, biodegradável, combustível, isolante e mecânica e quimicamente resistente, cujo interesse para a indústria papeleira reside na quantidade e qualidade das suas fibras, as quais são principalmente obtidas a partir do tronco da árvore. Por este facto, a análise macroscópica da madeira será aqui feita considerando precisamente um tronco adulto, cuja secção transversal está esquematicamente representada na Figura 2.1. Nesta é possível distinguir seis tipos de tecidos: a medula, o cerne, o borne, o câmbio, o floema e a periderme.

Figura 2.1– Secção transversal do tronco de uma árvore adulta (adaptado de Koga, 1988).

A medula, de cor escura, é a parte central do tronco e estende-se continuamente ao longo de todo o seu comprimento. O cerne e o borne formam em conjunto o xilema, ou lenho, o qual ocupa a maior fracção do tronco e possui, de um modo geral, uma grande variedade de células, dispostas na sua maioria longitudinalmente. É ao lenho, que constitui a maior fonte de material fibroso da árvore, que na linguagem corrente se atribui também, de modo simplificado, a designação de madeira. Enquanto o cerne, que existe apenas nas árvores adultas, é constituído por células mortas unicamente envolvidas no suporte mecânico da árvore, a zona periférica – o borne – de cor normalmente mais clara, está fisiologicamente activo e é responsável pela condução da seiva bruta a partir da raiz e pela sustentação da árvore. O câmbio é uma fina camada de células vivas que aparece antes do final do primeiro ano de crescimento e que garante o crescimento radial da árvore (crescimento secundário), através da produção de células de xilema e de floema, em ciclos que variam em função das estações do ano. É pelo floema que se realiza o transporte da seiva elaborada desde a copa da árvore. Por sua vez, a protecção da árvore contra agressões exteriores (climatéricas, biológicas ou mecânicas) é assegurada pela periderme (designada na árvore adulta por ritidoma), composta por tecido inactivo de espessura variável consoante a espécie. Juntamente com o floema, a periderme forma a casca da árvore, daí que a estes tecidos seja também usual

atribuir os nomes de casca interior e casca exterior, respectivamente (Rydholm, 1985; Koga, 1988; Smook, 1990).

Constituindo o xilema a maior parte do tronco, como se referiu, e sendo por consequência a maior fonte de material fibroso para o fabrico de pasta, é conveniente analisar com algum detalhe a sua estrutura microscópica, que apresenta uma elevada complexidade bem como diferenças relevantes entre folhosas e resinosas, o que naturalmente se reflecte nos processos de fabrico e nas propriedades do produto final. Não obstante tal diversidade, todas as árvores possuem células que garantem três funções vitais básicas: o suporte mecânico, o armazenamento de substâncias de reserva e a condução de água e nutrientes. Destas células apenas as de armazenamento mantêm o protoplasma, enquanto as restantes são células mortas, com uma cavidade central e uma parede mais ou menos lenhificada (Parham, 1983a; Bamber, 1985).

Nas folhosas, cuja anatomia é mais elaborada do que a das resinosas, talvez por serem filogeneticamente mais evoluídas (Santos e Falcão, 1980; Jackson *et al.*, 1988; Bamber, 1985), distinguem-se, para cada uma das referidas funções, células com estrutura bem distinta (Fig. 2.2): as fibras, as de parênquima e os elementos de vaso (Parham, 1983c).

Os elementos fibrosos, cuja principal função é a de assegurar a sustentação da árvore, podem ainda ser classificados em duas categorias: as fibras propriamente ditas, encontradas em todas as folhosas, e os traqueídeos, que existem apenas em algumas. As primeiras, que ocupam entre 25 a 75% do volume total do lenho, são células alongadas, finas e ocas, podendo ter paredes espessas, extremidades pontiagudas e um muito reduzido número de pontuações³ (Fig. 2.2-A), ou então paredes de espessura variável, extremidades arredondadas, mais pontuações e menor comprimento do estas, caso em que tomam a designação de fibrotraqueídeos (Fig. 2.2-B) (Wardrop, 1969; Parham, 1983c). Os traqueídeos, por outro lado, são mais pequenos do que as fibras e em muito menor número, o que os torna irrelevantes do ponto de vista da indústria de pasta e de papel. Têm formas geralmente irregulares e muitas pontuações, podendo ser vasculares ou vasicêntricos consoante estão alinhados em séries verticais ou não (Parham, 1983c).

Figura 2.2 – Representação esquemática das células do lenho de uma folhosa. A – Fibra; B – Fibrotraqueídeo; C – Parênquima axial; D – Parênquima radial; E – Elementos de vaso (adaptado de Esau, 1977).

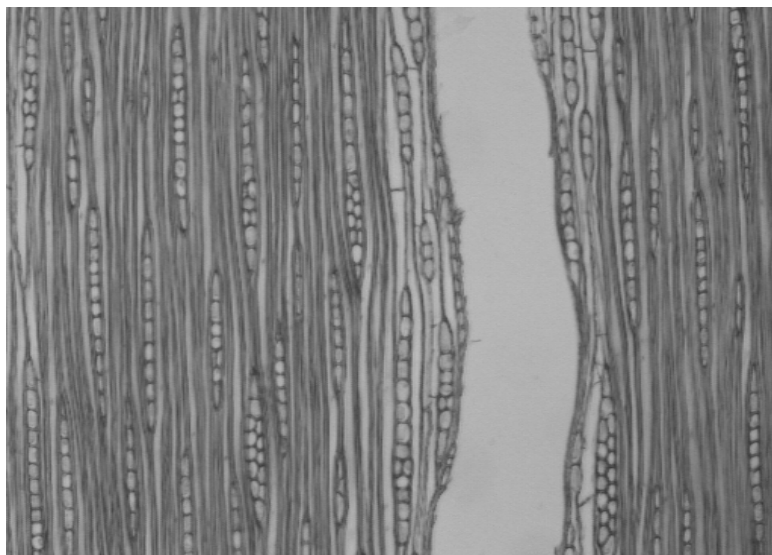
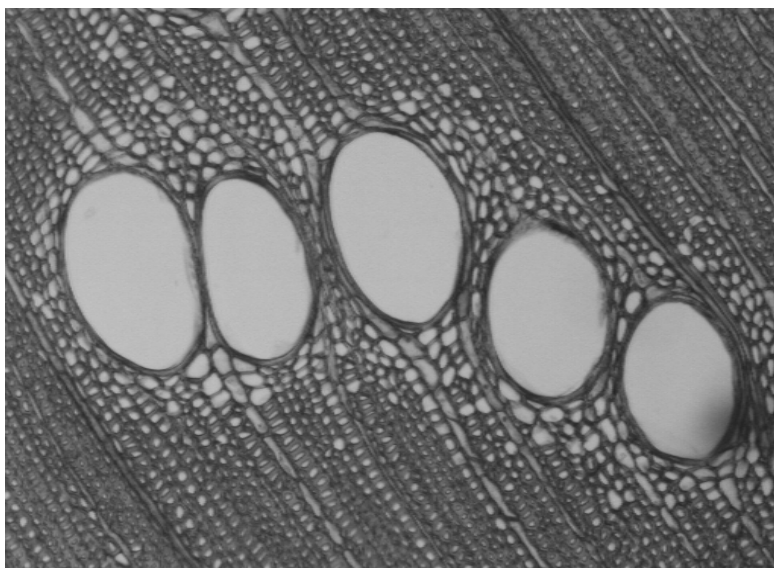
³ As pontuações são perfurações que permitem o contacto entre lúmens de células adjacentes que partilham a lamela média, e cuja profundidade e forma (simples, aureoladas ou semi-aureoladas) constituem muitas vezes factores decisivos na identificação do tipo de células lenhosas e da respectiva espécie, em particular nas resinosas (Parham, 1983b, 1983c; Mark, 1984b).

As células de parênquima são células de armazenamento pequenas e com uma parede de estrutura complexa, lenhificada ou não, que comunicam entre si através de pontuações simples e que estão dispostas em cadeias longitudinais no parênquima axial ou cadeias radiais no parênquima radial, cadeias essas isoladas ou agrupadas em feixes (Figuras 2.2-C e 2.2-D). Na globalidade, as células de parênquima ocupam nas folhosas de 5 a 35% do volume total do lenho, sendo os únicos constituintes quer dos raios primários, que atravessam todo o lenho, quer dos raios secundários, de menor tamanho (Parham, 1983c).

Quanto aos elementos de vaso, trata-se de células de condução de fluidos características das folhosas, de parede fina, largas, achatadas e relativamente curtas, com placas de perfuração nas extremidades, o que, devido à disposição sequencial numa longa série tubular a que se chama vaso e que pode atingir vários metros, facilita o transporte de água e nutrientes no sentido ascendente. Embora seja através de tais perfurações que ocorre a maioria da passagem dos fluidos, os vasos também possuem pontuações laterais (Bamber, 1985). Os elementos de vaso, com tamanho, forma, distribuição no lenho, geometria das placas de perfuração e tipo de pontuações muito variáveis de acordo com as espécies, afectam substancialmente a densidade e a porosidade da madeira, criando no tronco poros que no conjunto podem superar 50% do seu volume total (Parham, 1983c; Clark, 1985; Moura, 1999). Não obstante o sistema de condução ser especialmente importante para a produção de pastas químicas, dada a necessidade de penetração do licor no interior das estilhas, a presença de vasos pode no entanto criar problemas no processo e prejudicar a qualidade do produto final, conforme se discutirá na secção 2.4.1.

No caso dos eucaliptos, as fibras são bastante pontuadas, com 0,8 a 1,4 mm de comprimento e 10 a 20 μm de largura, em média. Os vasos, com diâmetros de 50 a 190 μm , são abundantes, apresentam-se normalmente isolados e possuem muitas pontuações e extremidades com aberturas praticamente coincidentes com a sua secção transversal (Hillis, 1972; Bamber, 1985; Jackson *et al.*, 1988). As células do parênquima radial dispõem-se tanto em raios unisseriados como multisseriados, respectivamente com a largura de apenas uma ou mais células. A *E. globulus* distingue-se por possuir vasos muito grandes e com a parede praticamente coberta de pontuações, e raios normalmente unisseriados (Neto, 1992; Jorge, 1994). Em algumas espécies existem também traqueídeos vasicêntricos, de comprimento reduzido e em muito pequena quantidade, e grandes bolsas entre as células de parênquima, conhecidas por veios de quino (Jorge, 1994), nas quais se acumulam “gomos” (maioritariamente taninos condensados) (Bamber, 1985; Bland, 1985; Hillis, 1991). Na Figura 2.3 estão representados um corte transversal, um corte longitudinal e um corte radial do lenho da *E. globulus*, sendo visíveis as fibras, os vasos, células do parênquima axial concentradas junto aos vasos, e uma quantidade assinalável de raios unisseriados.

Para uma grande diversidade de espécies de eucalipto, incluindo a *E. globulus*, Bamber (1985) apresenta valores da percentagem de vasos, fibras e células de parênquima, obtidos em árvores adultas, valores esses que no entanto devem ser tomados como simples indicadores dada a grande variabilidade estrutural da madeira a que se aludirá na secção 2.2. Na Tabela 2.1 encontram-se resumidas as gamas de valores correspondentes a cada um dos tecidos lenhosos, estabelecidas a partir das médias indicadas por Bamber para cada espécie de eucalipto e concordantes com as apresentadas por outros autores (Levlin, 1986), e destacam-se também os valores avançados para a *E. globulus*.



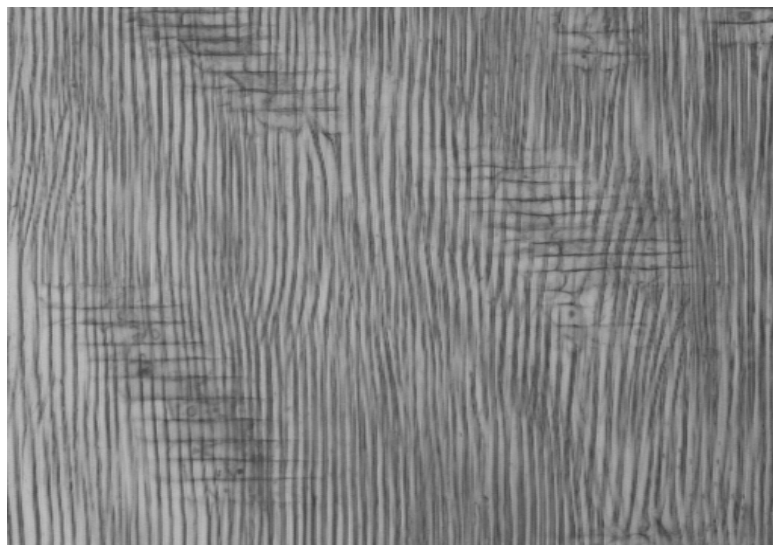


Figura 2.3 – Cortes histológicos do lenho da *E. globulus*, obtidos por microscopia óptica. A – Corte transversal; B – Corte radial; C – Corte tangencial (Moura, 1999).

Tabela 2.1 – Percentagens, relativas ao volume total de madeira, dos vários tecidos do lenho de árvores adultas para as espécies mais comuns do género *Eucalyptus* (Bamber, 1985).

	Volume (% do volume total de lenho)			
	Fibras	Vasos	Parênquima Radial	Parênquima Longitudinal*
Diferentes espécies de eucalipto	51-73	7-23	4-25	4-14
<i>E. globulus</i>	64	13	16	7

* Os valores indicados incluem também os traqueídeos vasicêntricos, em número reduzido.

Quanto às resinosas, o seu lenho é mais simples e mais uniforme do que o das folhosas, como se referiu, possuindo essencialmente dois tipos de células: os traqueídeos, que garantem simultaneamente a sustentação da árvore e o transporte de água e nutrientes, e as células de parênquima, responsáveis pelo armazenamento desses nutrientes. Os traqueídeos, também simplesmente chamados fibras pela indústria papeleira, ocupam 90 a 95% do volume do lenho e, tal como os fibrotraqueídeos das folhosas, são células finas e ocas, de parede relativamente espessa e de extremidades arredondadas e fechadas, comunicando entre si através de uma grande quantidade de pontuações aureoladas. Já o comprimento dos traqueídeos das resinosas é, em geral, significativamente maior do que o das fibras das folhosas, podendo atingir valores duas a três vezes superiores, o que depende das espécies em causa e, conforme se ilustra na Figura 2.4, também da idade da árvore (Wardrop, 1969; Parham, 1983b; Bamber, 1985; Rydholm, 1985; Smook, 1990).

Figura 2.4 – Efeito da idade da árvore no comprimento médio das fibras de folhosas e resinosas (adaptado de Smook, 1990).

As células de parênquima das resinosas, estrutural e funcionalmente análogas às das folhosas, correspondem a uma fracção do volume do lenho de 5 a 10%, e em muitas espécies compreendem apenas o parênquima radial. Os raios das resinosas são todavia mais uniformes, nomeadamente em largura. Um outro factor distintivo de notável importância é o de que nas resinosas não existem vasos, apresentando no entanto algumas espécies cavidades intercelulares tubulares de grandes dimensões, verticais ou horizontais, designadas canais resiníferos. A estes canais estão sempre associadas outro tipo de células, as de parênquima epitelial, que os envolvem e que são responsáveis pela segregação de resina (Parham, 1983b).

2.1.2 – Desenvolvimento da árvore

O crescimento da árvore ocorre por um mecanismo de divisão celular nos sentidos longitudinal (crescimento primário) e radial (crescimento secundário), processando-se o primeiro nas extremidades do caule, dos ramos e das raízes, em resultado da actividade dos meristemas apicais situados no interior de gomos. Em climas temperados estes gomos são formadas no outono, permanecem fechadas durante o inverno, na primavera aumentam de tamanho, abrem e produzem novas células, cessando depois a actividade no final do período de crescimento, após o qual são desenvolvidas novos gomos (Parham, 1983a; Panshin, 1980). O crescimento secundário é assegurado pela divisão periclinal das células cambiais, como já foi referido, dividindo-se as suas células na direcção radial, quer para o lado do xilema quer para o lado do floema. Como a quantidade de células produzidas no lado do xilema é quatro a seis vezes superior à produzida no lado do floema, as árvores possuem sempre mais madeira do que casca (Parham, 1983a). O aumento da espessura do lenho, por sua vez, induz o acréscimo do perímetro do câmbio, o que ocorre pela divisão anticlinal das suas células, que asseguram a continuidade do câmbio.

As novas células formadas após a divisão celular, revestidas apenas por uma fina parede primária, iniciam uma fase de diferenciação em que o seu tamanho é, de um modo geral, incrementado em comprimento e em largura, e no final da qual a espessura da parede começa a aumentar com a formação, para o interior da célula, de uma camada secundária. Acompanhando a génese desta camada, ocorre, em toda a parede, a acumulação de lenhina, mais acentuada na fase final (Parham, 1983a; Fengel, 1984). Este processo é bastante variável em função do tipo de células e da espécie, e assim, enquanto o diâmetro dos vasos pode aumentar até 20 vezes, as dimensões das fibras têm acréscimos mais moderados – no caso do eucalipto, o comprimento das fibras atinge 1,5 a 2,3 vezes o valor inicial (Bamber, 1985). No estágio final do desenvolvimento, as células, separadas entre si pela lamela média, perdem o citoplasma (por autólise) e morrem, ficando reduzidas a uma cavidade central – o lúmen – e a uma parede que o limita, segundo um arranjo estrutural que será analisado na secção 2.1.4 (Parham, 1983a; Bamber, 1985; Jorge, 1994).

Nas estações com clima diferenciado, o lenho que é gerado no início de cada período vegetativo – o de maior actividade cambial – é designado lenho inicial, e é caracterizado pela existência de células com lúmen de elevado diâmetro e reduzida espessura de parede, mais pronunciado sobretudo nas resinosas, e de vasos de grandes dimensões em quantidade apreciável, nas folhosas de porosidade em anel. Tal morfologia está associada ao crescimento mais intenso de toda a árvore nesta fase, incluindo o crescimento apical, e à conseqüente necessidade de um mais efectivo transporte de água e sais minerais a partir da raiz. No lenho formado nas fases subsequentes de crescimento mais lento – o lenho final – as fibras têm

menor expansão radial, menor volume de lúmen, parede mais espessa e, em geral, ligeiramente maior comprimento, e os vasos são normalmente mais pequenos e em menor número, dado que por um lado é agora maior a disponibilidade de nutrientes para a expansão das células e por outro diminui a actividade das células de condução (Wardrop, 1969; Parham, 1983a; Rydholm, 1985; Reeves, 1991; Janin e Ory, 1994).

A alternância entre lenho inicial e lenho final origina, na secção transversal do tronco, zonas de massa volúmica variável e o aparecimento de anéis de crescimento concêntricos, usualmente observáveis à vista desarmada, cada um compreendendo o xilema produzido durante todo um ciclo de crescimento. As espessuras destes anéis são muito diversas e a transição entre lenho inicial e lenho final pode ser também mais ou menos abrupta, dependendo da espécie e das condições de crescimento e ambientais (Parham, 1983a; Smook, 1990). Nas folhosas tal transição é principalmente determinada pela distribuição, pela quantidade e pelo tamanho dos vasos – na *E. globulus*, estes vasos estão uniformemente distribuídos em anéis que não estão bem definidos e o seu tamanho pouco varia. Contudo, em certas espécies, como é o caso da *E. regnans* ou da *E. dendromorpha*, os vasos vão diminuindo gradualmente de tamanho ao longo de um ciclo de crescimento e existe maior quantidade de vasos de maior dimensão, e ainda fibras mais largas, de maior lúmen e de parede mais fina no lenho inicial de cada anel (Fig. 2.5-A) (Parham, 1983a; Bamber, 1985; Neto, 1992; Jorge, 1994). Também na *E. globulus* foi detectado um padrão idêntico no que diz respeito à variação radial do número de vasos e da espessura da parede das fibras (Fig. 2.5-B) (Wilson *et al.*, 1997; Moura, 1999).

Nos climas temperados, a actividade cambial inicia-se e é mais intensa na primavera, cessando quando as condições climáticas se tornam desfavoráveis, o que, a menos que ocorram perturbações ambientais relevantes, conduz à formação de um anel de crescimento por ano, com madeira de primavera (o lenho inicial) e madeira de verão (o lenho final). É por isso possível, a partir da contagem dos anéis desde a medula até ao câmbio, na base do tronco, estimar a idade das árvores (Parham, 1983a; Smook, 1990; Jorge, 1994). Pelo contrário, nos climas tropicais e subtropicais o crescimento da árvore é menos condicionado pela alternância entre épocas de seca e de chuva e processa-se ou de forma contínua ou em ciclos intermitentes e de curta duração, pelo que ou os anéis de crescimento não são visíveis (porque não há diferenças nas células formadas em diferentes fases), ou não reflectem alterações sazonais, podendo neste caso existir mais do que um anel por ano (Parham, 1983a). No eucalipto, apenas em alguns casos os anéis são de crescimento anual ou se podem mesmo associar a alterações sazonais (Bamber, 1985).

Figura 2.5 – Secção transversal do lenho de duas espécies de eucalipto com diferente distribuição de vasos no lenho inicial (I) e no lenho final (F). A – *E. dendromorpha* (Bamber, 1985); B – *E. globulus* (Moura, 1999).

Os anéis de crescimento criados nos primeiros anos de vida da árvore ou sob a influência directa da sua copa formam entretanto, no seu conjunto, o chamado lenho juvenil, enquanto que aqueles que são produzidos num estágio de maior maturidade das células do câmbio e que compreendem os anéis mais periféricos constituem o lenho adulto. Neste, globalmente, as fibras são de maior comprimento e diâmetro e têm paredes mais espessas, e os vasos são mais largos e menos frequentes. O lenho adulto apresenta também uma estrutura mais uniforme, o que se reflecte favoravelmente nas suas propriedades e na influência destas nas várias fases do processo de fabricação de pasta e de papel. Nos eucaliptos, o lenho adulto começa a formar-se sensivelmente no quinto ano de vida da árvore (Hillis, 1972; Parham, 1983a; Jorge, 1994).

Por sua vez, com o envelhecimento da árvore, as células das camadas mais interiores do borne tornam-se fisiologicamente inactivas, iniciando-se então a formação do cerne. Neste processo, os vasos são bloqueados, podendo ocorrer tiloses⁴, as células de parênquima perdem o protoplasma e os nutrientes nelas armazenados são redistribuídos para o interior do borne ou constituem substracto para a produção de polifenóis, cuja acumulação nas espécies com cerne diferenciado lhe confere não só uma cor mais escura do que a do borne como também maior acidez (Bamber, 1985; Parham, 1983d). Sendo muito pequena a porção de borne nas árvores juvenis, pois a sua formação só se inicia ao fim de algum tempo, variável de acordo com a espécie, a sua proporção relativa ao volume total do lenho vai aumentando gradualmente com a idade, enquanto que a sua espessura se mantém praticamente constante e pouco varia ao longo do tronco. Este facto é devido ao equilíbrio, determinado pelos requisitos fisiológicos da árvore, entre novas células formadas a partir do câmbio e células que passam a constituir o cerne (Bamber, 1985). Nos eucaliptos a formação do cerne inicia-se aproximadamente no quinto ano de vida da árvore, mantendo-se o borne com uma espessura que varia entre 0,5 cm e 6 cm, consoante a espécie (numa árvore da *E. globulus* de cultivo nacional com 10 anos de idade encontrou-se o valor de 2 cm para um teor total de borne de 65% (v/v) (Moura, 1999)). Nestas árvores, que crescem normalmente em terrenos com baixo teor de nutrientes, a reciclagem destes para o borne é especialmente importante (Hillis, 1972; Bamber, 1985).

Como forma de visualizar o resultado da complexa relação entre a macroestrutura da árvore e o seu desenvolvimento, são apresentados esquematicamente na Figura 2.6 dois cortes longitudinais do tronco de uma árvore adulta. Nestes são indicadas as zonas do lenho em que

⁴ As tiloses são formações resultantes da intrusão de células de parênquima para o interior do lúmen de vasos vazios, prejudiciais para a penetração do licor nos processos químicos (Bamber, 1985).

se encontra o borne, o cerne, o lenho juvenil, o lenho adulto e ainda as sucessivas camadas de lenho inicial e lenho final quando a sua separação é nítida.

Figura 2.6 – Representação esquemática dos cortes longitudinais do tronco de uma árvore, com o borne, o cerne, o lenho juvenil, o lenho adulto e as sucessivas camadas de lenho inicial e de lenho final.

2.1.3 – Composição química da madeira

No sentido de se poder avaliar de modo mais consistente a influência das características químicas das pastas de *E. globulus* obtidas em diferentes condições de cozimento *kraft* na sua refinabilidade e nas correspondentes propriedades papelarias, é também conveniente efectuar uma abordagem, ainda que necessariamente sintética, da composição química da madeira. Independentemente da espécie, a madeira é constituída por cerca de 50% de carbono, 43% de oxigénio, 6% de hidrogénio e 1% de azoto, encontrando-se estes elementos distribuídos por compostos macromoleculares e compostos de baixo peso molecular. Nos primeiros incluem-se os polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) e a lenhina, enquanto que os últimos, em muito menor quantidade, compreendem quer substâncias inorgânicas (cinzas) quer substâncias orgânicas (extractivos). No seu conjunto, a matéria orgânica equivale a cerca de 99% da madeira (Fengel, 1984; Bland, 1985). A Tabela 2.2 permite comparar a composição química média das folhosas e das resinosas (em percentagem ponderal), verificando-se que, independentemente das variações associadas às condições ambientais e de crescimento, ao genótipo e à idade das árvores, das quais resultam gamas de valores de amplitude apreciáveis, as madeiras de fibra curta contêm geralmente menos lenhina e mais polissacarídeos e extractivos.

Tabela 2.2 – Composição química média de folhosas e resinosas, em percentagem ponderal (base seca) (Parham, 1983d; Smook, 1990).

	Folhosas	Resinosas
Celulose (% w/w)	45 ± 2	42 ± 2
Hemiceluloses (% w/w)	30 ± 5	27 ± 2
Lenhina (% w/w)	20 ± 5	30 ± 5
Extractivos (e cinzas) (% w/w)	5 ± 3	3 ± 2

Celulose

O componente principal da madeira, a celulose, que constitui o esqueleto das fibras, é um homopolissacarídeo linear, não ramificado, constituído por anéis de β -D-glucopiranosose ($C_6H_{12}O_6$) unidos entre si por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)^5$ (Fig. 2.7). Como resultado destas ligações, a unidade elementar que se repete na macromolécula de celulose é um dissacarídeo – a celobiose – sendo todavia o número de moléculas de β -D-glucopiranosose presentes que determina o grau de polimerização da celulose. Esta tem então como fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$, podendo n , que varia de acordo com a espécie, a natureza das células e a camada da parede, atingir valores médios da ordem de 10000 nas fibras de madeira ou de 3000 nas fibras de pasta (Parham, 1983d; Clark, 1985; Smook, 1990).

As moléculas de celulose, cujo comprimento varia de 2500 a 5000 nm, estabelecem entre si ligações coplanares por pontes de hidrogénio (inter e intramoleculares)⁶, ou em planos diferentes por forças de Van der Waals, do que resulta a formação de estruturas designadas por microfibrilas, apenas visíveis por microscopia electrónica, e que entretanto se agregam em aglomerados denominados macrofibrilas (ou simplesmente fibrilas). No arranjo tridimensional resultante alternam zonas amorfas com zonas cristalinas em que as moléculas de celulose estão altamente ordenadas, em orientação paralela ou antiparalela (Parham, 1983d; Fengel, 1984; Clark, 1985; Smook, 1990; Janin e Ory, 1994).

⁵ Ligações entre os grupos hidroxilo dos carbonos C1 e C4, com perda de uma molécula de água (Clark, 1985).

⁶ Ligações entre o grupo hidroxilo primário (o do carbono C6) de um anel glicosídico e um dos grupos hidroxilo secundários de outro anel glicosídico (Clark, 1985).

Figura 2.7 – Estrutura da molécula de celulose, com a unidade repetitiva central (celobiose) (adaptado de Emerton, 1980).

O grau de cristalinidade pode ser medido por difracção de raios X e, à semelhança do grau de polimerização, é diferente consoante a espécie, o tipo e também a idade dos tecidos, variando tipicamente entre 50 e 70%, aumentando com o cozimento devido à remoção preferencial de material amorfo e afectando significativamente as propriedades das fibras e, por consequência, também da pasta e do papel (Parham, 1983d; Fengel, 1984; Clark, 1985; Laine *et al.*, 1997; Bastos, 1999). Assim, do mesmo modo que graus de polimerização abaixo de determinado valor, decorrentes da degradação da cadeia de celulose, prejudicam a resistência intrínseca das fibras, também índices de cristalinidade reduzidos tornam as fibras menos densas, menos rígidas, e com menor resistência aos esforços mecânicos. No entanto, como quer o grau de polimerização quer o grau de cristalinidade são normalmente elevados, a celulose confere à fibra grande resistência estrutural e faz com que a sua flexibilidade, a reactividade química e a solubilidade sejam moderadas (Parham, 1983d; Smook, 1990; Paavilainen, 1994). Somente nas zonas mais amorfas, de maior acessibilidade química, ou então por acção de solventes muito fortes (caso da cupri-etilenodiamina) ou por degradação prévia da cadeia através de hidrólise alcalina, é possível solubilizar parcial ou totalmente a celulose. Não obstante a existência de muitos grupos funcionais hidroxilo ($-OH$), a celulose é apenas moderadamente hidrofílica, dado por um lado aqueles estarem predominantemente envolvidos nas referidas ligações inter e intramoleculares e, por outro, ser impossível a penetração de água nas zonas cristalinas (Berthold, 1996). Para o carácter hidrofílico da celulose contribui também, em menor extensão, o grupo terminal aldeído (Fig. 2.7) (Parham, 1983d; Clark, 1985).

Hemiceluloses

As hemiceluloses são macromoléculas constituídas fundamentalmente por unidades de hexoses (D-glucose, D-manose ou D-galactose), no caso das hexosanas, ou de pentoses (D-xilose ou L-arabinose), no caso das pentosanas, podendo incorporar ainda pequenas quantidades de ácidos urónicos (ácidos β -D-glucurónico, 4-O-metil- α -D-glucurónico e α -D-galacturónico), de deoxi-hexoses (como a α -L-raminose) e de grupos acetilo ($-COCH_3$) (Fengel, 1984). Estes compostos, de cuja estrutura química simplificada são dados alguns exemplos na Figura 2.8, diferem da celulose não só por terem vários tipos de unidades de açúcares (polioses), mas também por se apresentarem como cadeias lineares quase sempre ramificadas e de menor comprimento do que aquela, variando os graus de polimerização entre 50 e 300 na madeira, e entre 50 e 150 na pasta (Parham, 1983d; Rydholm, 1985; Smook, 1990; Janin e Ory, 1994). Além disso, também a quantidade, a composição, o grau de ramificação e o arranjo espacial das hemiceluloses diferem entre as espécies, ao longo da

árvore, consoante o tipo de célula vegetal e ainda a localização na parede celular. Assim, enquanto nas resinosas são as galactoglucomananas as hemiceluloses mais abundantes (embora exista também uma quantidade não negligenciável de arabinoglucuronoxilanas), nas folhosas encontram-se principalmente glucuronoxilanas e, em muito menor escala, glucomananas, correspondendo no conjunto a 99% do total das hemiceluloses (Fig. 2.8) (Parham, 1983d; Fengel, 1984; Smook, 1990). O predomínio das xilanas faz com que o teor de hemiceluloses nas folhosas possa ser estimado com grande aproximação ao valor real quantificando simplesmente as pentosanas presentes.

Figura 2.8 – Estrutura química simplificada de algumas hemiceluloses (adaptado de Parham, 1983d).

Graças às múltiplas ramificações das cadeias lineares, as hemiceluloses apresentam um elevado grau de amorfismo, o que, associado ao também elevado número de grupos funcionais, as torna não apenas facilmente acessíveis à acção de solventes como também à degradação química (Rydholm, 1985; Smook, 1990; Janin e Ory, 1994). Entretanto, também como resultado do seu carácter amorfo, as hemiceluloses distribuem-se facilmente em torno das microfibrilas de celulose, envolvendo-as numa matriz relativamente uniforme e homogénea (Parham, 1983d; Fengel, 1984; Salmén e Olsson, 1998).

Nas hemiceluloses o grupo funcional predominante é, tal como na celulose, o grupo hidroxilo, mas existe também o grupo carboxilo ($-\text{COOH}$), devido aos ácidos urónicos presentes, o qual é facilmente ionizável em solução aquosa e por isso responsável pela carga negativa das fibras nas pastas e pela dependência de factores como o pH e a temperatura das suspensões (Berthold, 1996; Laine *et al.*, 1997). Contrariamente à celulose, no entanto, estes grupos polares estão mais facilmente disponíveis para estabelecer ligações com as moléculas de água, como resultado da estrutura não cristalina das hemiceluloses, pelo que estas são então polímeros fortemente hidrofílicos (Parham, 1983d; Clark, 1985; Laivins e Scallan, 1996; Laine *et al.*, 1997; Salmén e Berthold, 1997). A sua elevada capacidade de intumescimento aumenta a flexibilidade e a colapsabilidade das fibras⁷. De facto, a entrada de água provoca o relaxamento da estrutura da parede celular, nomeadamente com a quebra de algumas ligações intermoleculares e com a separação de microfibrilas (fibrilação interna), bem como com a formação de novas ligações de hidrogénio com a água (Fengel, 1984; Clark, 1985; Pires *et al.*, 1988; Berthold, 1996; Salmén e Berthold, 1997). Em consequência, a conformabilidade das fibras também aumenta, o que se traduz num incremento da superfície disponível para estabelecer ligações fibra-a-fibra, e portanto na formação de folhas mais densas e com maiores resistência à tracção e ao rebentamento (Smook, 1990; Reeves, 1991; Paavilainen, 1994; Barzyk *et al.*, 1997; Laine *et al.*, 1997; Salmén e Berthold, 1997). Estes fenómenos são tanto mais nítidos quanto maior o grau de polimerização das hemiceluloses e a quantidade presente à superfície das fibras (Clark, 1985; Paavilainen, 1994; Salmén e Berthold, 1997). O facto da percentagem de hemiceluloses e da carga superficial das folhosas ser superior à das resinosas (Tab. 2.2) faz com que a sua capacidade de retenção de água também o seja (Laine *et al.*, 1997).

⁷ O intumescimento das fibras de celulose ocorre por duas vias: por ligação das moléculas de água aos grupos polares (designadamente das hemiceluloses e da celulose), ionizáveis ou não, à superfície das fibras, na parede celular (mais facilmente nas zonas amorfas) e nos poros – é a “água de ligação” ou “água de embebição” (*bonded water*); ou então por simples retenção, também à superfície das fibras, nos poros da parede e no lúmen, devido à pressão osmótica criada por dissociação iónica ou à acção mecânica sobre as fibras – á a “água livre” (*free water*) (Berthold, 1996; Laine *et al.*, 1997; Salmén e Berthold, 1997).

O termo *flexibilidade* é usado para traduzir a flexibilidade axial das fibras, enquanto o termo *colapsabilidade* se associa à sua flexibilidade transversal (fibras mais flexíveis são mais colapsáveis) (Paavilainen, 1989). Muitas vezes, porém, usa-se apenas *flexibilidade* para designar conjuntamente as duas situações.

Na medida em que um dos efeitos da acção mecânica da refinação é, conforme se discutirá na próximo capítulo, a fibrilação interna e a perda de rigidez das fibras, e estes fenómenos são por sua vez potenciados pela presença de água, pode inferir-se que as hemiceluloses exercem uma influência positiva na refinação, como é amplamente reconhecido (Clark, 1985; Reeves, 1991; Laine *et al.*, 1997; Salmén e Berthold, 1997; Wågberg e Annergren, 1997).

Entretanto, estudos recentes indiciam que o efeito positivo dos grupos carboxilo na resistência da matriz fibrosa resulta da sua acção não apenas indirecta no aumento da área disponível para ligação (por via da maior flexibilidade das fibras), mas também directa na resistência específica de cada ligação que se forma. Neste caso, não intervêm senão os grupos da superfície das fibras, segundo um mecanismo que não está ainda totalmente esclarecido mas que pode envolver um melhor contacto molecular interfibra incrementado quer pelo intumescimento local quer por um efeito iónico (Barzik *et al.*, 1997).

Adicionalmente, a existência de muitas ramificações e de vários grupos terminais faz com que por um lado seja possível associar-lhes grupos químicos que alteram as propriedades das hemiceluloses, designadamente a sua viscosidade (Janin e Ory, 1994), e por outro seja maior o consumo de químicos, tais como agentes de retenção, eventualmente envolvidos em ligações colaterais com as hemiceluloses dissolvidas (Sidaway, 1985).

Lenhina

O terceiro composto mais abundante nas células da madeira é a lenhina – um polímero aromático altamente ramificado, com um elevado peso molecular e com uma complexa estrutura tridimensional ainda não totalmente esclarecida, mas que se sabe ser constituída por unidades derivadas do fenilpropano (Fengel, 1984; Clark, 1985; Smook, 1990). Estas unidades estabelecem entre si ligações covalentes aparentemente de modo aleatório, originando macromoléculas em que a composição, a proporção das várias unidades precursoras e dos diferentes tipos de ligações covalentes, bem como o arranjo espacial dependem, tal como nos polissacarídeos já analisados, da espécie, da idade e da natureza das células do xilema, e ainda da localização na árvore e na parede celular. A profusão de ramificações e a diversidade de unidades precursoras e de ligações entre estas condicionam a reactividade química da lenhina e são também responsáveis pela sua estrutura amorfa.

Em particular, nas resinosas, as unidades que se repetem na molécula de lenhina são predominantemente núcleos guaiacilo (G) – anéis de fenilpropano com apenas um grupo metoxilo ($-OCH_3$) na posição 3 – derivados do álcool coniferílico (Fig. 2.9-A). Já nas folhosas a diversidade estrutural da lenhina é maior e existem núcleos guaiacilo mas também núcleos seringilo (S), derivados do álcool sinapílico e por isso com dois grupos metoxilo nas

posições 3 e 5 do anel aromático (Fig. 2.9-B), numa razão G/S que pode variar entre 4:1 e 1:2, consoante a espécie e o tipo de célula (Parham, 1983d; Clark, 1985).

Figura 2.9 – Principais unidades precursoras provavelmente envolvidas na síntese da lenhina das folhosas e das resinosas. A – Álcool coniferílico; B – Álcool sinapílico (adaptado de Parham, 1983d).

A lenhina é pois uma molécula com grande heterogeneidade estrutural (razão pela qual é usual falar de “lenhinas” (Janin e Ory, 1994)), na qual se destacam os grupos funcionais hidroxilo e metoxilo, que contribuem, nas folhosas, respectivamente para 10 e 20% do seu peso molecular, embora existam igualmente pequenas quantidades de outros grupos orgânicos (Clark, 1985). Vários modelos têm sido propostos para a estereoquímica da lenhina, ao que não será estranha a dificuldade de a isolar sem degradação das ligações C–C e, conseqüentemente, de determinar o seu teor. Para este, indicam-se na literatura vários valores consoante o método quantitativo, sendo um dos mais utilizado o método *Klason*, que se baseia no facto de a maioria da lenhina (mais de 90% no caso do eucalipto) ser insolúvel em ácido sulfúrico a 72% – a chamada lenhina *Klason* (Bland, 1985).

À medida que as células do xilema, inicialmente constituídas apenas por celulose, hemiceluloses, proteína e pectina, se vão desenvolvendo, a sua parede vai-se enriquecendo em lenhina, a qual lhe confere rigidez através de uma matriz que envolve as fibrilas de celulose. Nesta matriz, a lenhina estabelece também interacções físicas e ligações covalentes com as hemiceluloses (Johnson e Overend, 1991), o que dificulta a sua remoção durante o cozimento. Simultaneamente, a lenhina funciona como agente aglutinador das diferentes células, pois é o composto predominante da lamela média, uma fina camada que as mantém unidas entre si (Parham, 1983d; Smook, 1990).

A lenhina é um composto predominantemente hidrofóbico, devido ao reduzido número de grupos polares hidroxilo. Assim, prejudica duplamente o estabelecimento de ligações fibra-a-fibra na formação do papel: por um lado, se não convenientemente removida durante o cozimento e o branqueamento, mantém as fibras e as fibrilas de celulose unidas entre si; por outro, dificulta o intumescimento, o que, como já se adiantou, se reflecte negativamente na refinação e na formação de ligações (–OH)-H₂O (Parham, 1983d; Fengel, 1984; Clark, 1985; Janin e Ory, 1994; Laine *et al.*, 1997; Wågberg e Annergren, 1997). É, ainda, um polímero termoplástico, insolúvel e muito pouco reactivo, excepto sob condições de ataque químico extremas⁸ ou na presença de enzimas, pelo que o rendimento do cozimento kraft é tanto maior quanto menos lenhina houver na madeira (Amidon, 1981; Janin e Ory, 1994; Kibblewhite *et al.*, 1997b). Este facto contribui para a mais fácil deslenhificação das

⁸ Na presença de NaOH, Na₂S ou de (HSO₃)⁻, a temperaturas superiores a cerca de 150°C.

folhosas, cuja percentagem de lenhina é inferior à das resinosas (Tab. 2.2) (Jackson *et al.*, 1988; Jurasek, 1998). A termoplasticidade da lenhina é no entanto um factor vantajoso para a obtenção de pastas mecânicas (Parham, 1983d; Wågberg e Annergren, 1997).

Extractivos e cinzas

Os extractivos são compostos orgânicos de baixo peso molecular, total ou parcialmente solúveis em solventes orgânicos neutros ou em água, presentes em pequena quantidade (geralmente inferior a 5%, em peso), e que na sua maioria desaparecem após tratamento químico (Clark, 1985). O genótipo e a idade das árvores, as condições climáticas e a localização na árvore são, como para os restantes componentes da madeira, factores que condicionam o tipo e a quantidade de extractivos. Estes compostos, mais abundantes nas folhosas do que nas resinosas, são formados nas células de parênquima e aí armazenados como reserva de nutrientes, ou então são acumulados entre as fibras ou na parede e no lúmen destas (provavelmente sem com ela se ligarem quimicamente), nomeadamente após a conversão em polifenóis, aquando da transformação de borne em cerne (Parham, 1983d; Hillis, 1991; Jorge, 1994).

Na grande diversidade de extractivos distinguem-se compostos alifáticos, como ácidos gordos esterificados (designadamente triglicerídeos), álcoois, esteróis, cetonas e hidratos de carbono simples, compostos terpénicos, como ácidos resínicos, e, no cerne, compostos fenólicos, que incluem fenóis simples, estilbenos e polifenóis. Estes últimos são essencialmente taninos condensados, nas resinosas, e taninos condensados ou hidrolisáveis, nas folhosas (Parham, 1983d; Smook, 1990; Hillis, 1991). Os extractivos, não obstante apresentarem alguns inconvenientes para a produção de pasta e de papel, os quais serão abordados na secção 2.3.6, são bons fungicidas, aumentando por isso a durabilidade das madeiras (Hillis, 1972; Parham, 1983d).

As cinzas, que correspondem no geral a menos de 1 e 5% da massa total de madeira, respectivamente nas regiões temperadas e nas regiões tropicais, são especialmente sulfatos, fosfatos, silicatos, oxalatos e carbonatos de cálcio, de potássio e de magnésio. A sua presença depende muito da espécie, da composição mineral dos solos e das condições ambientais, sendo alguns deles importantes para o crescimento da árvore (Parham, 1983d; Fengel, 1984).

Por último, é de referir ainda a existência, especialmente nas células de parênquima, de pequenas quantidades de substâncias poliméricas menores, como amido, proteínas e substâncias pécnicas (polioses essencialmente de cadeia linear, como galacturonanas, galactanas e arabinanas) (Jorge, 1994).

Independentemente da variabilidade química que caracteriza a madeira de um género ou até de uma mesma espécie, variabilidade essa que será abordada na secção 2.2, e apesar também da diversidade de análises reportadas na literatura, é possível antecipar, como meros indicadores, alguns dados relativamente à composição química do eucalipto. Assim, eliminados os extractivos, este possui, em termos gerais, cerca de 50% de celulose, 25% de hemiceluloses, 25% de lenhina e vestígios de cinzas (Bland, 1985). A hemicelulose mais abundante é uma glucuronoxilana (O-acetil-4-O-metil-glucuronoxilana), com um grau de polimerização de aproximadamente 160 e com razões xilana/ácido glucurónico de perto de 11/1 e razões xilana/grupos acetilo de perto de 10/7 (Fengel, 1984; Hillis, 1991; Neto, 1992). Quanto à lenhina, a relação entre os grupos seringilo e guaiacilo é, de um modo geral, maior do que nas restantes folhosas (Neto, 1992), o que se reconhece como vantajoso para o cozimento *kraft* (Garland, 1986a; Ona *et al.*, 1996). Entretanto, uma das características que mais distingue o eucalipto dos restantes géneros de folhosas é a composição química dos seus extractivos, sendo especialmente rico em polifenóis (Bamber, 1985; Bland, 1985; Hillis, 1991).

Num resumo dos trabalhos de vários investigadores, envolvendo onze espécies de eucalipto, Bland (1985) apresenta valores, em percentagem ponderal, de 38,5 a 56,9% para celulose, de 13,2 a 20,8% para as pentosanas e de 19,9 a 22,7% para a lenhina Klason (Bland, 1985). Por outro lado, estudos desenvolvidos com outras oito espécies, incluindo a *E. globulus*, conduziram aos valores da Tabela 2.3 (Queiroz, 1973).

Tabela 2.3 – Composição química da madeira de árvores adultas de algumas espécies do género *Eucalyptus*, em percentagem ponderal (base seca) (Queiroz, 1973).

	Celulose** (%, w/w)	Pentosanas (%, w/w)	Lenhina (%, w/w)	Extractivos (%, w/w)	Cinzas (%, w/w)
Diferentes espécies de eucalipto*	40,8-46,0	15,1-21,6	20,4-32,6	2,5-11,7	0,2-1,5
<i>E. globulus</i>	44,8	21,6	20,4	2,5	0,4

* Inclui a *E. globulus*, *E. camaldulensis*, *E. maideni*, *E. saligna*, *E. botryodes*, *E. rudis*, *E. viminalis*, *E. alba*.

** α -celulose pura.

De entre as espécies analisadas, a *E. globulus* destaca-se por ser aquela com mais pentosanas e com menos lenhina e extractivos (de facto, o teor de extractivos não saponificáveis e de polifenóis é dos mais reduzidos (Hillis, 1991)), possuindo ainda uma percentagem algo elevada de celulose e uma quantidade de cinzas pouco significativa. Tal composição torna-o especialmente apto para a produção de pastas *kraft* branqueadas e para o fabrico de papéis de impressão e escrita, conforme se discutirá na secção 2.4.

2.1.4 – Estrutura da fibra

A celulose é, como se adiantou, o principal componente das fibras, bem como das restantes células do xilema, conferindo-lhes resistência estrutural graças à sua disposição em unidades com elevado grau de cristalinidade – as protofibrilas (Parham, 1983d) ou cristalites (Clark, 1985). Tais unidades, possivelmente constituídas, segundo alguns modelos, por 2×2 moléculas de celulose unidas entre si, agrupam-se em microfibrilas, com cerca de 10 a 20 nm de largura, as quais se encontram envolvidas por uma matriz de material não celulósico (hemicelulose e lenhina) e formam, por sua vez, as já referidas macrofibrilas, como é ilustrado na Figura 2.10.

Figura 2.10 – Representação esquemática das microfibrilas de celulose na parede celular. A – Conjunto de fibras numa fracção de parede; B – Porção de parede, distinguindo-se as macrofibrilas (a branco) e a matriz de material não celulósico (a negro); C – Fracção de uma macrofibrila; D - Fracção de uma única microfibrila; E – Zonas de cristalinidade das microfibrilas; F – Organização das moléculas de celulose numa protofibrila, destacando-se uma unidade de celobiose (adaptado de Parham, 1983d).

Em cada fibra, as microfibrilas distribuem-se em torno de uma cavidade central (o lúmen) através de sucessivas camadas que constituem a parede celular: a parede primária e as camadas secundárias exterior (S1), intermédia (S2) e interior (S3), representadas esquematicamente na Figura 2.11. A ultra-estrutura das fibras, isto é, o modo como os diferentes componentes se organizam internamente na parede e interactivam entre si, condiciona as suas propriedades mecânicas e, conseqüentemente, também as da pasta e do papel (Wardrop, 1969; Parham, 1983d; Clark, 1985; Salmén e Olsson, 1998). Justifica-se assim a abordagem dos aspectos mais relevantes da arquitectura das fibras, para um melhor entendimento quer das alterações da *E. globulus* durante o cozimento *kraft* e a refinação, quer do reflexo dessas alterações nas propriedades papeleiras, abordagem que será, no entanto, limitada ao facto de a referida arquitectura ainda não estar totalmente esclarecida, designadamente ao nível das ligações entre os vários compostos da parede.

Figura 2.11 – Representação esquemática da parede celular de uma fibra do lenho adulto. LM – Lamela média; P – Parede primária; S1 – Camada exterior da parede secundária; S2 – Camada intermédia da parede secundária; S3 – Camada interior da parede secundária (Kline, 1990).

A unir as diferentes células existe uma fina camada de espessura variável (0,1 a 0,2 μm), designada lamela média, a qual é composta no lenho juvenil por substâncias pécicas, e no lenho adulto principalmente por lenhina, cujo teor pode ultrapassar os 80% (w/w) (Fengel, 1984; Parham, 1983d; Kline, 1990). Nos processos químicos de separação das fibras a lamela média é removida em menor ou maior extensão por degradação e dissolução nos licores (Clark, 1985).

A parede primária, formada aquando da divisão cambial, é inicialmente constituída apenas por microfibrilas de celulose, dispersas numa matriz de hemiceluloses, proteína e pectina. Com o desenvolvimento da célula, sensivelmente 70% da massa desta matriz passa a ser lenhina (Kline, 1990), que no entanto não corresponde senão a cerca de 25% de toda a lenhina da fibra pois a espessura da parede primária equivale a, no máximo, 10% da espessura total da parede (Parham, 1983d; Clark, 1985). As microfibrilas de celulose apresentam-se nesta camada praticamente sem qualquer orientação definida, detectando-se unicamente um ligeiro alinhamento preferencial segundo o eixo da fibra à superfície desta, e perpendicular a esse eixo junto à camada S1 (Clark, 1985). Este padrão irregular de arranjo microfibrilar faz com que a parede primária seja deformável e extensível, o que facilita a expansão da fibra na fase de diferenciação celular (Wardrop, 1969; Parham, 1983d). A parede primária, que por vezes numa fibra adulta dificilmente se distingue da lamela média (Clark, 1985), é removida quase na totalidade nas operações de cozimento e branqueamento (Kline, 1990).

A parede secundária começa a formar-se quando a fibra atinge as suas dimensões definitivas (comprimento e largura), aparecendo primeiro a camada S1 e por último a camada S3, num processo que coincide também com o início da acumulação gradual de lenhina em toda a parede e que culmina com a morte da célula e a perda do material citoplasmático⁹ (Parham, 1983a, 1983d; Clark, 1985; Jorge, 1994). Esta parede diferencia-se da parede primária porque as suas microfibrilas estão alinhadas em lamelas paralelas umas às outras segundo a direcção tangencial, aparentemente sem ligações radiais, e ainda porque é bastante mais espessa e não extensível (Wardrop, 1969; Bamber, 1985). As três camadas da parede secundária distinguem-se entre si quer pela sua espessura quer pela orientação helicoidal das microfibrilas em relação ao eixo da fibra.

Na camada S1, com espessura de 0,1 a 0,3 μm , existem quatro a seis lamelas de microfibrilas orientadas alternadamente para a direita e para a esquerda, segundo ângulos fibrilares¹⁰ de 50° a 90° (Parham, 1983d; Bamber, 1985; Clark, 1985). Esta camada encontra-se intimamente ligada à parede primária e fracamente ligada à camada S2¹¹.

A camada S2 é a mais importante de todas devido à sua grande espessura, que pode atingir 80 a 90% da espessura total da parede (Parham, 1983d; Smook, 1990; Jang, 1998) (entre 50 a 130 lamelas microfibrilares, com uma espessura total superior a 2 μm (Wardrop, 1969)). As suas microfibrilas orientam-se para a direita formando um ângulo fibrilar de 5 a 20° (no máximo 30°) (Parham, 1983d; Clark, 1985). Este ângulo, constante na camada S2 de cada fibra, varia contudo de fibra para fibra, consoante o seu comprimento e a espessura da camada, sendo tanto maior quanto menores estas dimensões, e é um parâmetro morfológico especialmente relevante pois influencia decisivamente as propriedades das fibras, nomeadamente a sua rigidez, reflectindo-se por isso nas resistências mecânicas do papel (estudos efectuados com resinosas mostraram que esta propriedade varia inversamente com o ângulo fibrilar) (Parham, 1983d; Clark, 1985; Smook, 1990; Jang, 1998). A grande quantidade de zonas amorfas na camada S2 faz com que, após o cozimento e a consequente dissolução da lenhina, seja mais fácil a penetração de água nesta camada (Clark, 1985) e, em consonância com o exposto aquando da análise das propriedades das hemiceluloses, seja portanto favorecida a refinação e a fibrilação interna.

Finalmente a camada S3 possui uma composição química e um arranjo microfibrilar idênticos aos da camada S1, sendo porém mais fina (raramente excede 0,1 μm de espessura) (Parham, 1983d). Em algumas resinosas forma pequenas protuberâncias para o interior do lúmen (Wardrop, 1969). Se esta camada e a camada S1 permanecerem intactas durante os

⁹ Os vários constituintes da parede secundária são sintetizados no citoplasma das fibras, antes da sua autólise (Kline, 1990).

¹⁰ O ângulo fibrilar é o ângulo formado entre a direcção das microfibrilas e o eixo da fibra (Jang, 1998).

¹¹ A provável existência de uma camada de hemicelulose entre as camadas S1 e S2 pode eventualmente explicar a fraca ligação de ambas (Clark, 1985).

tratamentos químico-mecânicos a que as fibras são submetidas, a rigidez estrutural destas é pouco afectada na medida em que a celulose da camada S2 continua protegida (Kline, 1990).

Relativamente à espessura das diferentes camadas da parede, não existe uniformidade nos valores encontrados na literatura, conforme ilustra a Tabela 2.4, o que reflecte a grande diversidade dimensional das fibras (associada à espécie, às condições ambientais ou à localização na árvore, entre outros factores), e ainda a variedade dos métodos de medição utilizados. É assim natural que à espessura total da parede, uma grandeza de extrema importância no desempenho papelero das fibras, corresponda também uma gama bastante alargada de valores, como se evidenciará neste trabalho.

Tabela 2.4 – Espessura da lamela média e das várias camadas da parede da fibra.

Referência	Espessura (μm)				
	Lamela média	Parede primária	Parede secundária		
			S1	S2	S3
Parham, 1983d	—	—	0,1 – 0,2	2 - 6	< S1
Bamber, 1985	—	< 0,3	0,5	5	0,5
Clark, 1985	1 – 2	\cong 0,1	0,1 – 0,3	2 – 8	< 0,2
Smook, 1990	—	0,05	0,1 – 0,2	2 – 10	\cong 0,1
Mohlin, 1997	0,1 – 1	0,1 – 0,3	0,1 – 0,2	1 - 5	\cong 0,1

Pelo contrário, independentemente da espécie considerada, a massa específica da parede, nas fibras absolutamente secas, é muito próxima de $1,5 \text{ g/cm}^3$ (Clark, 1985; Janin *et al.*, 1995; Hatvani, 1997; Seth *et al.*, 1997), tendo-se obtido recentemente para a *E. globulus* de cultivo nacional, por porosimetria de mercúrio e por picnometria de hélio, o valor de $1,47 \text{ g/cm}^3$ (Moura, 1999). Para as pastas químicas, cálculos da massa específica a partir da área transversal da parede conduzem a valores de cerca de 1 g/cm^3 , o que confirma a perda de material e a desorganização da parede celular durante o cozimento, com o aparecimento de mais poros entre as microfibrilas (Clark, 1985; Paavilainen, 1993a; Hatvani, 1997).

A composição química da parede das fibras varia de camada para camada. Assim, além da lamela média, a lenhina existe em maior percentagem na parede primária e na camada S1, enquanto as hemiceluloses se distribuem quase uniformemente em todas as camadas, embora a sua concentração seja um pouco maior na camada S3, no caso das

resinosas, e na S1, no caso das folhosas. Por seu lado, a celulose é o componente predominante da parede secundária (especialmente das camadas S2 e S3), diminuindo a sua percentagem no sentido da lamela média (Wardrop, 1969; Parham, 1983d; Clark, 1985; Smook, 1990; Janin e Ory, 1994; Berthold, 1996). Trabalhos de modelização recentes admitem que pelo menos 50% do volume da parede secundária se deve à celulose (Jurasek, 1998).

O modo como os constituintes da parede se distribuem e relacionam entre si ainda não está totalmente desvendado, e tem motivado a concepção de muitos modelos que tentam conciliar toda a informação disponível relativa à composição química e à morfologia das fibras. Desde há mais de duas dezenas de anos que se encontram alguns textos com uma boa revisão dos múltiplos estudos sobre a matéria, estudos esses que se têm aprofundado com o aparecimento de técnicas de análise cada vez mais sofisticadas e que têm em comum o facto de reconhecerem a parede celular como um conjunto de microfibrilas de celulose tendencialmente ordenadas numa matriz homogénea de lenhina e hemiceluloses.

Segundo um modelo proposto por Fengel em 1970 (cit. Fengel, 1984), as fibrilas elementares encontram-se unidas por pontes de hidrogénio entre as cadeias de celulose mais exteriores, e estão separadas por uma camada monomolecular de poliooses, enquanto que as microfibrilas e as macrofibrilas são envolvidas por uma matriz dos mesmos açúcares mas de maior espessura. Em torno das macrofibrilas, por sua vez, acumula-se lenhina (Fig. 2.12-A). Num modelo de 1980, Fengel admite que as microfibrilas estão não somente rodeadas por poliooses mas também por moléculas de celulose menos cristalina, e que no interior da matriz de lenhina existem igualmente agregados de poliooses (Fig. 2.12-B). As hemiceluloses estabelecem ligações covalentes com a lenhina e pontes de hidrogénio com a celulose nas zonas em que as moléculas desta são mais amorfas (Fig. 2.12-C).

A **B** **C**

Figura 2.12 – Associação de celulose, hemiceluloses e lenhina numa microfibrila da parede celular, segundo Fengel. A – Modelo de 1970: secção transversal; B – Modelo de 1980: secção transversal; C - Modelo de 1980: secção longitudinal (adaptado de Fengel, 1984).

Um outro modelo apresentado por Kerr e Goring em 1975 (cit. Parham, 1983d) considera que as protofibrilas se associam lateralmente para formar microfibrilas alinhadas paralelamente à superfície da fibra, como está esquematizado na Figura 2.13. Mais recentemente, Kline (1990) considerou as protofibrilas como sendo unidades de cinco cadeias de celulose, e as micro e microfibrilas como tendo 3,5-4 e 20-30 nm de diâmetro, respectivamente. Por seu lado, Sålmen e Olsson (1998), em estudos desenvolvidos com resinosas, avançam a hipótese de as hemiceluloses da bainha que envolve as microfibrilas serem principalmente glucomananas, enquanto no interior da matriz da lenhina predominarão as xilanas.

Figura 2.13 – Representação esquemática da ultra-estrutura de uma fibra segundo Kerr e Goring (adaptado de Parham, 1983d).

Se todos os modelos reconhecem a interacção mecânica entre os diferentes compostos da parede celular, não há todavia unanimidade quanto à natureza e à intensidade das ligações químicas estabelecidas dentro da fibra (Fengel, 1984). De facto, se é consensual que as cadeias lineares de celulose se ligam entre si por pontes de hidrogénio directas para formar as protofibrilas e estas também se unem umas às outras pelo mesmo tipo de ligações, apesar de mais débeis, já no que diz respeito às hemiceluloses alguns autores referem que estas não se ligam à celulose (Parham, 1983d), e só recentemente se confirmou experimentalmente que estabelecem ligações covalentes com a lenhina (Johnson e Overend, 1991).

A concluir a análise sumária da estrutura das fibras é importante recordar que operações como o cozimento *kraft*, o branqueamento, a refinação ou a secagem alteram substancialmente a sua morfologia e composição química, o que se reflecte naturalmente nas propriedades do produto final.

2.1.5 – Ligação entre as fibras na formação do papel

A estrutura das fibras, atrás analisada, condiciona sobremaneira a natureza e as propriedades das ligações que estabelecem entre si ao formar as folhas de papel e cartão. Este assunto tem sido objecto do interesse de muitos investigadores, dado a estrutura

tridimensional da matriz fibrosa resultante assentar precisamente na distribuição espacial mais ou menos ordenada das fibras, e nas interações químicas e mecânicas presentes. Face à complexidade destas interações, e apesar dos muitos modelos propostos desde o início do século, o mecanismo de associação das fibras ainda não está totalmente desvendado, existindo inclusivamente alguma controvérsia sobre o mesmo (Clark, 1985).

A uma corrente inicial defendendo que a ligação entre as fibras (*fiber bonding*) se devia à formação de um hidrato de celulose durante a refinação, o qual funcionaria como uma cola, sucedeu uma outra, mais consensual e conforme com os resultados experimentais, que prevalece nos dias de hoje, e que afirma que as fibras se ligam por pontes de hidrogénio entre os grupos hidroxilo das microfibrilas e fibrilas superficiais (Uesaka, 1984; Clark, 1985; Kline, 1990). Porém, na medida em que a força destas ligações é invariável, é a sua frequência que determina a área total de ligação, e logo a resistência da matriz fibrosa, especialmente nas pastas pelo sulfato (Kline, 1990; Paavilainen, 1994). Para que esta resistência seja a maior possível, é necessário, em primeiro lugar, eliminar a lenhina da lamela média e da parede primária, não apenas porque tem um carácter predominantemente hidrofóbico, e portanto inibidor das ligações pretendidas, mas também porque funciona como agente aglutinador das fibras e dificulta o acesso à maior parte da celulose nelas presente, a da parede secundária.

Contudo, embora o processo de deslenhificação decorra durante o cozimento e continue no branqueamento, só por si não é suficiente para induzir a união das fibras. De facto, a quantidade de grupos polares presentes à superfície destas é muito reduzida, mesmo após a remoção das referidas camadas, devido, como já se adiantou, ao elevado grau de cristalinidade das cadeias de celulose e ao envolvimento desses grupos nas ligações inter e intramoleculares que levam à distribuição das fibrilas no seio da matriz de hemicelulose e lenhina da parede secundária. É por isso essencial induzir a desorganização da parede celular, o que provoca o aparecimento de fibrilas à superfície das fibras, provenientes em especial da camada S1 mas também da camada S2 (fibrilação externa), e ainda um maior grau de amorfismo e relaxamento das microfibrilas mais interiores, com ruptura de algumas ligações envolvendo moléculas de celulose e/ou de hemiceluloses nas lamelas das camadas S2 e S3 (fibrilação interna) (Ito, 1977; Fengel, 1984; Uesaka, 1984; Clark, 1985; López, 1988; Pires *et al.*, 1988; Kline, 1990). A consequência imediata da fibrilação externa é o incremento dos grupos hidroxilo disponíveis para estabelecer ligações e da área total envolvida nessas ligações. Por outro lado, a fibrilação interna origina uma perda da rigidez e um ganho de flexibilidade e de capacidade de colapso das fibras, que, como já se adiantou, se reflectem na maior aptidão para se conformarem entre si, aumentando a área de contacto e potenciando por conseguinte mais ligações. De ambos os fenómenos, ilustrados na Figura 2.14, o da fibrilação externa é, segundo alguns autores, o mais importante, se bem que sobre o assunto não haja um consenso generalizado (Clark, 1985; Kline, 1990; Reeves, 1991; Paavilainen, 1993b; Laine *et al.*, 1997).

Figura 2.14 – A – Fibrilação externa: aparecimento de fibrilas à superfície de fibras de *E. globulus* após intensa refinação laboratorial (imagem obtida por microscopia óptica convencional no âmbito do presente estudo); B – Efeito do intumescimento na fibrilação interna, segundo Scallan (cit. Fengel, 1984); C - Fibrilação interna: delaminação da parede celular numa fibra de uma pasta ao sulfito (imagem obtida por microscopia electrónica de transmissão (adaptado de Fengel, 1984)).

Para promover o desarranjo estrutural da parede as fibras são submetidas à acção mecânica da refinação, na presença de água, processo que completa a remoção da parede primária e do qual pode inclusivamente resultar a separação total ou parcial da camada S1¹². A água desempenha um papel crucial, quer na fibrilação interna, penetrando nos poros e nas zonas menos cristalinas, conforme já foi exposto na secção 2.1.3, quer ainda participando ela mesma em ligações por pontes de hidrogénio, interpondo-se entre as fibrilas de celulose. O

¹² Também o cozimento e o branqueamento participam na degradação e dissolução dos outros componentes da fibra, para além da lenhina – celulose e hemiceluloses (no cozimento *kraft* perdem-se cerca de 50% de hemiceluloses). Por isso, contribuem igualmente para o relaxamento da estrutura da parede secundária, o que é positivo. Todavia, em excesso, a deslenhificação pode ter um efeito pernicioso na resistência intrínseca das fibras e no seu desejável intumescimento, precisamente devido ao ataque quer à celulose, componente estruturante, quer às hemiceluloses, altamente hidrofílicas (Clark, 1985; Rydholm, 1985).

envolvimento da água em ligações de hidrogénio é decisivo para a aproximação das fibras, entretanto separadas pela acção química e mecânica a que foram sujeitas nas sucessivas fases do processo (cozimento, branqueamento, refinação). Essa reaproximação é na verdade imprescindível para se estabelecer entre as fibras um contacto íntimo que permita a formação das ligações por pontes de hidrogénio, cujo comprimento é de apenas 5 Å (Uesaka, 1984; Kline, 1990).

O modelo mais aceite para descrever a acção da água no mecanismo de ligação das fibras foi sugerido por Van den Akker (1959) e está esquematicamente representado na Figura 2.15: durante a secagem da folha o menisco entre superfícies adjacentes é gradualmente reduzido até que a força de atracção entre essas superfícies iguala a tensão superficial da água e elas ficam suficientemente próximas para que se formem ligações por pontes de hidrogénio. No entanto, a eliminação de água quase nunca é total, e mesmo em folhas muito secas é provável que estas ligações incluam uma ou duas moléculas de água, sendo naturalmente tanto mais fracas quanto maior for o teor de água (Fengel, 1984; Uesaka, 1984; Clark, 1985; Rydholm, 1985; Kline, 1990).

Figura 2.15 – Mecanismo de ligação entre as fibras. A – Efeito da tensão superficial da água na aproximação de superfícies microfibrilares (Clark, 1985); B – Eliminação de moléculas de água e formação de pontes de hidrogénio entre grupos hidroxilo da superfície das microfibrilas (Kline, 1990).

O arranjo tridimensional final apresenta elevada complexidade, com ligações do tipo S1-S1, S1-S2 ou S2-S2, consoante as camadas da parede envolvidas. Adicionalmente, as fibras colapsadas possuem segmentos em que as duas faces participam em ligações e outras em que isso só acontece com uma das faces ou em que ambas estão livres, como ilustra a Figura 2.16. A cada situação correspondem propriedades mecânicas, ópticas e eléctricas bem distintas, e ao longo da folha o padrão de distribuição não é uniforme, destacando-se zonas em que predomina uma das situações em detrimento das restantes (Uesaka, 1984; Rydholm, 1985).

Figura 2.16 – Tipos de ligação de uma fibra (modelo ideal) (adaptado de Uesaka, 1984).

Entretanto, existe também evidência experimental de que, contrariamente ao que o modelo da Figura 2.16 sugere, as fibras colapsadas também se unem lateralmente, isto é, sem ser apenas pelas faces superior ou inferior. Por outro lado, o grau de colapso das fibras é muito variável, não se podendo falar, em muitos casos, de faces de contacto preferencial.

Um dos parâmetros mais importantes para caracterizar uma folha é a área de ligação relativa, vulgarmente representada por RBA (do inglês, *Relative Bonded Area*), definida como sendo o quociente entre a área superficial das fibras efectivamente envolvida em ligações e a área superficial total¹³. Esta grandeza está intimamente relacionada com a conformabilidade das fibras, e consequentemente com a densidade das folhas, por sua vez dependentes, como se verá na secção 2.3.4, da espessura da parede.

Segundo o modelo multiplanar proposto por Kallmes (1972) para uma matriz fibrosa tridimensional, modelo esse assente numa descrição estatística do mecanismo de ligação das fibras, a área de ligação relativa é limitada superiormente por:

$$RBA_{max} = 1 - \frac{1}{S} (1 - e^{-S}) \quad (2.1)$$

onde S é o número médio de fibras sobrepostas:

$$S = \frac{N \cdot L_{av} \cdot W_{av}}{A} \quad (2.2)$$

N é o número total de fibras de comprimento médio e largura média L_{av} e W_{av} , respectivamente, depositadas aleatoriamente numa superfície de área A . A relação entre o valor de RBA (que descreve o estado geral de consolidação da folha), e a percentagem de ocorrência de cada uma das três diferentes situações de contacto superficial das fibras atrás

¹³ Uma outra definição considera a razão entre a área superficial das fibras efectivamente envolvida em ligações e metade da área superficial total (Uesaka, 1984).

indicadas (designadamente ligação em cada ponto pelas duas faces ou por uma só face, ou então as duas faces sem qualquer ligação), é dada, segundo este modelo, pelo diagrama da Figura 2.17.

Figura 2.17 – Relação entre o valor da área de ligação relativa (RBA) e a percentagem de ocorrência dos vários estados de ligação das fibras, segundo o modelo multiplanar (adaptado de Uesaka, 1984).

A área de ligação relativa pode ser quantificada directamente por microscopia, quer convencional quer electrónica, distinguindo-se então as áreas de contacto entre as fibras, mas também indirectamente por técnicas de adsorção de gás ou de dispersão de luz (Uesaka, 1984). Todavia, se se pretender somente ter uma ideia da relação entre a área de ligação de duas folhas, basta comparar os correspondentes valores da densidade, obtidos em ensaios de rotina, pois quanto maior aquela área for maior é o estado de consolidação das folhas.

Se além dos grupos hidroxilo existirem à superfície das fibras outros grupos funcionais, resultantes por exemplo de reacções de metilação, etilação ou hidroxietilação, a capacidade de união das fibras é incrementada, provavelmente em resultado de um acréscimo da sua flexibilidade. Adicionalmente, a presença de grupos polares permite estabelecer ligações químicas intermoleculares que não apenas por pontes de hidrogénio, nomeadamente ligações iónicas, que podem provocar um ligeiro acréscimo da resistência das folhas (Clark, 1985; Barzyk *et al.*, 1997; Laine *et al.*, 1997; Wågberg e Annergren, 1997). De referir ainda que nas regiões de contacto existem igualmente interacções físicas que contribuem, se bem que moderadamente, para a ligação entre as fibras (Uesaka, 1984).

Apesar da diversidade de modelos determinísticos que procuram esclarecer os princípios subjacentes à complexa interacção entre as fibras, pode então concluir-se ser a ligação entre elas sobretudo um fenómeno de superfície, determinado principalmente pela área de ligação mas também pela resistência específica das ligações, as quais dependem da fibrilação externa, da composição química das camadas mais exteriores e, do ponto de vista dimensional, da área superficial e da largura das fibras, que condicionam a área de contacto

(Uesaka, 1984; Clark, 1985). Contudo, como se expôs, o estabelecimento de ligações está também associado à desorganização interna e ao incremento da flexibilidade das fibras, que são igualmente função da sua composição química e da consequente capacidade de intumescimento, bem como da espessura da parede. O comprimento, e sobretudo as dimensões transversais das fibras, aparecem assim como parâmetros críticos para a formação da matriz fibrosa.

2.2 – Variabilidade da matéria prima

2.2.1 – Introdução

A madeira, como produto natural que é, apresenta um elevado grau de variabilidade, nos aspectos anatómico, físico e químico, característica que a distingue de outros materiais. Tal variabilidade tem proporcionado, desde os tempos mais remotos, uma grande diversidade de aplicações, e tem permitido seleccionar de entre diferentes espécies as mais adequadas para determinada utilização, em domínios tão diversos quanto os da construção, do mobiliário ou, mais recentemente, da indústria de pasta para papel. A esta vertente positiva da variabilidade da madeira há todavia que contrapor uma outra – a que decorre das diferenças também existentes entre árvores de uma mesma espécie ou até entre várias partes de uma árvore, da qual resulta uma grande heterogeneidade na natureza da matéria prima, especialmente crítica ao nível industrial. De facto, numa altura em que, por razões de mercado ou de gestão da fileira florestal, as unidades fabris recorrem a cada vez mais fontes de abastecimento, e em que são também crescentes as exigências relativas aos requisitos dos produtos, a variabilidade da madeira coloca problemas na condução, no controlo e na estabilidade dos processos de transformação, bem como na previsão das propriedades desses produtos.

No âmbito do presente trabalho, a análise da variabilidade da madeira afigura-se pertinente não só porque permite alertar para o facto de que as principais grandezas quantificadas neste estudo são altamente variáveis, designadamente a biometria e a composição química das fibras, o que se reflecte nas medições efectuadas na pasta e no papel, mas também porque permite comparar as propriedades da espécie *E. globulus* com as das restantes espécies do género *Eucalyptus* ou de outros géneros, e assim avaliar das vantagens e limitações da sua utilização. Em conformidade, será aqui considerada especialmente a variabilidade do comprimento, largura e composição química das fibras, e ainda da espessura da sua parede, não só indicando os padrões de variação ao longo de uma árvore mas também

as diferenças entre géneros, espécies do género *Eucalyptus* e árvores da espécie *E. globulus*. Porém, não se pretende interpretar as causas da variabilidade para além das associadas ao desenvolvimento das árvores (já abordado na secção 2.1.2), recomendando-se antes ao leitor interessado a consulta da vastíssima bibliografia existente sobre o assunto, parte da qual é referida ao longo desta secção.

Na verdade, desde o século passado que a variação entre espécies e as variações radial e axial dos aspectos morfológicos e químicos das árvores têm sido objecto de múltiplos trabalhos e publicações, apesar de só a partir da segunda metade deste século se ter intensificado o estudo das madeiras ditas de interesse industrial, nomeadamente das de eucalipto, para as quais se destacam os estudos pioneiros de Dadswell, profusamente citados na literatura (Hillis, 1972, 1991; Bamber, 1985; Jorge, 1994). De toda a informação disponível, um facto ressalta: o de que a enorme variabilidade da madeira se reflecte na ausência de consenso quanto às tendências de variação (Hillis, 1972; Bamber, 1985; Higgins *et al.*, 1991; Reeves, 1991; Jorge, 1994).

2.2.2 – Variabilidade na árvore

Os diferentes parâmetros anatómicos que manifestam variação mais acentuada ao longo do tronco da árvore são o comprimento e a largura das fibras, a espessura da sua parede e o diâmetro e frequência dos vasos (Bamber, 1985; Reeves, 1991; Jorge, 1994; Evans *et al.*, 1995). Os teores de lenhina, de hemiceluloses e de extractivos, do ponto de vista químico, e a densidade da madeira e o *coarseness* das fibras (massa seca por unidade de comprimento), como propriedades físicas, são igualmente diferentes consoante a localização na árvore. Contudo, a variabilidade dos parâmetros químicos é normalmente menos significativa do que a dos restantes parâmetros morfológicos, quer longitudinal quer radialmente.

A análise do padrão de variação de uma árvore é usualmente feita comparando anéis de crescimento em sequência horizontal, vertical e oblíqua, como se ilustra na Figura 2.18.

Figura 2.18 – Diagrama do tronco de uma árvore com as três direcções de análise do padrão de variação (adaptado de Jorge, 1994).

Na direcção horizontal são comparados em cada nível anéis produzidos pelo câmbio com idades fisiológicas diferentes, ao longo de sucessivas estações (portanto em condições climáticas distintas). Aparecem assim, como já se viu anteriormente, variações do lenho inicial para o lenho final, em cada anel, e também do lenho adulto para o lenho juvenil desde a medula até à periferia do tronco. Verticalmente, consideram-se anéis gerados por células cambiais com igual idade fisiológica mas correspondentes a diferentes idades da árvore bem como a condições externas diversas, com características que são igualmente afectadas pela distância à copa e aos órgãos foliares. Finalmente, na diagonal, confrontam-se anéis produzidos quase em simultâneo (idêntica idade da árvore), sob as mesmas condições climáticas mas a partir de câmbio com diferente estado de maturação. Das três sequências descritas, a horizontal é aquela em se detectam normalmente maiores variações (Raymond *et al.*, 1998; Moura, 1999). Ao estudar a evolução das propriedades do lenho da base para o topo da árvore segue-se uma sequência vertical junto à medula, enquanto que na periferia a sequência é diagonal, devido precisamente ao crescimento em cone. Por este facto, muitas vezes os padrões de variação axial são diferentes consoante a distância à medula, revelando-se no geral mais acentuados na proximidade desta (Moura, 1999). Do exposto, pode concluir-se que a variabilidade do lenho decorre fundamentalmente do crescimento radial e longitudinal da árvore e de factores externos como as condições ambientais e silviculturais, embora o potencial genético de cada árvore seja também determinante (Hillis, 1970; Bamber, 1985; Jorge, 1994; Rudie, 1998). Através de um controlo adequado dos factores silviculturais é no entanto possível minimizar os efeitos ambientais e assim reduzir a heterogeneidade estrutural do lenho, o que se repercute positivamente nas propriedades papeleiras (Dean, 1995).

Dos muitos trabalhos publicados sobre a variabilidade dentro de uma árvore salientam-se, para diversos géneros e espécies, os citados na extensa revisão bibliográfica apresentada por Jorge (1994) e num trabalho mais recente de Raymond *et al.* (1998). Em particular, para a espécie *E. globulus* destacam-se os trabalhos de Carvalho (1962), Pereira e Sardinha (1984), Filho (1987), Valente e Sousa (1988), Valente *et al.* (1992), Riddout e Sands (1993), Jorge (1994), Hudson *et al.* (1997), Wilson *et al.* (1997), Raymond e MacDonald (1998) e Moura (1999). Destes, nem todos envolvem o estudo da largura e especialmente da espessura da parede das fibras, dada a dificuldade e morosidade das técnicas experimentais associadas¹⁴.

Variabilidade radial

Têm sido diversos os padrões de variação radial dos principais parâmetros biométricos das fibras detectados nos estudos já efectuados em muitas espécies, nomeadamente indicando ou um aumento gradual da medula para a periferia do tronco (Wardrop, 1969; Reeves, 1991; Jorge, 1994; Evans *et al.*, 1995), ou um aumento inicial até atingir um valor máximo seguido de um patamar até à periferia (Rydholm, 1985; Jorge, 1994). Tais tendências são conformes com o facto, já atrás referido, de que no lenho adulto as fibras são globalmente maiores. A este padrão geral há que associar o que ocorre dentro de cada anel de crescimento, no qual, como se adiantou, as fibras do lenho final são mais estreitas e têm maior comprimento e espessura de parede. Neste, o diâmetro e a quantidade de vasos é também menor (o que se repercute negativamente na fase de impregnação do cozimento).

Especificamente, no caso da *E. globulus* de cultivo nacional, a maioria dos trabalhos desenvolvidos confirma também que, do centro para a periferia do tronco, o comprimento, a largura e a espessura da parede das fibras aumentam (Carvalho, 1962; Valente e Sousa, 1988; Moura, 1999), correspondendo a esta variação, em princípio, uma diminuição do diâmetro do lúmen no mesmo sentido (Valente e Sousa, 1988). Contudo, dado que no lenho a secção recta das fibras dificilmente tem a forma cilíndrica, Jorge (1994) efectuou em cada fibra medições das dimensões transversais nas direcções tangencial e radial, tendo encontrado padrões de variação distintos em cada uma dessas direcções. Quanto aos vasos, por sua vez, verifica-se que o seu tamanho é menor e a sua quantidade maior junto à medula (Carvalho, 1962; Moura, 1999).

No que diz respeito à evolução radial da composição química do lenho não há unanimidade nos resultados recolhidos por diferentes autores, embora seja admitido que o teor de celulose e de xilanas é normalmente maior no borne do que no cerne, passando-se o contrário com a lenhina e os polifenóis (Fengel, 1984; Bamber, 1985; Neto, 1992; Jorge,

¹⁴ Que o autor tenha conhecimento, em nenhum estudo de dimensões transversais das fibras na madeira é utilizada a técnica de microscopia confocal que é aplicada no presente trabalho.

1994). Por sua vez, em cada anel de crescimento, estes dois tipos de compostos encontram-se em maior quantidade no lenho inicial (Reeves, 1991). Quanto à *E. globulus*, Pereira e Sardinha (1984) referem não haver uma diferença significativa da composição química ao longo da posição radial, mas num estudo citado por Bland (1985) foram encontrados padrões de variação que correspondem, em média, aos esquematizados na Figura 2.19.

Figura 2.19 – Variação da composição química de uma árvore de *E. globulus* (DAP – Diâmetro à altura do peito) (adaptado de Bland, 1985).

Variabilidade axial

Os múltiplos estudos de variação do comprimento das fibras com a altura do tronco apontam, em geral, para um aumento progressivo até um determinado nível (usualmente equivalente a 1/4 ou 1/3 da altura total), ao qual se segue um decréscimo até ao topo das árvores (Hillis, 1972; Rydholm, 1985; Jorge, 1994). Tal comportamento ocorre quer junto à medula quer junto à periferia, e foi também já detectado relativamente à largura das fibras (Jorge, 1994). Em outras situações verificou-se que o comprimento diminui gradualmente em sentido ascendente praticamente desde a base do tronco, o mesmo se passando com a espessura da parede (Jorge, 1994). Quanto ao teor de extractáveis e de pentosanas, Bland (1985) obteve um acréscimo com a altura da árvore na *E. globulus*.

No caso do *E. globulus* de cultivo nacional, são muito diversificados os padrões de variação axial obtidos por diferentes investigadores para os vários parâmetros da árvore, fruto da discrepância nas formas de amostragem, na dimensão das amostras e nas técnicas de medida usadas. A Tabela 2.5 sumaria alguns dos resultados.

Tabela 2.5 – Padrão de variação axial no lenho da *E. globulus* Labill. de cultivo nacional (da base para o topo da árvore).

Parâmetro		Padrão de variação axial no lenho da <i>E. globulus</i> Labill. de cultivo nacional (da base para o topo da árvore)	Referência
Biometria das fibras	Comprimento	<ul style="list-style-type: none"> Ligeiro incremento seguido de um declínio (uma tendência semelhante foi detectada em árvores de <i>E. regnans</i> e de <i>E. grandis</i>, mas com um patamar após o aumento inicial (Raymond <i>et al.</i>, 1998)) 	Carvalho, 1962; Guedes, 1989; Jorge, 1994
		<ul style="list-style-type: none"> Diminuição contínua (também obtida em exemplares de <i>E. regnans</i> (Raymond <i>et al.</i>, 1998)) 	Valente e Sousa, 1988
		<ul style="list-style-type: none"> Sensivelmente constante junto à periferia, aumentando ao longo da árvore junto à medula 	Moura, 1999
	Largura	<ul style="list-style-type: none"> Aumento inicial (até 15% da altura total), ao qual se segue uma diminuição constante 	Jorge, 1994
		<ul style="list-style-type: none"> Diminuição muito ténue 	Carvalho, 1962
		<ul style="list-style-type: none"> Sensivelmente constante ao longo da árvore 	Moura, 1999
	Espessura da parede	<ul style="list-style-type: none"> Aumento gradual (acompanhado de diminuição do diâmetro do lúmen) 	Carvalho, 1962; Valente e Sousa, 1988; Jorge, 1994
<ul style="list-style-type: none"> Aumento inicial (até 55% da altura total), ao qual se segue uma diminuição constante 		Jorge, 1994	
Vasos	<ul style="list-style-type: none"> Junto à medula, aumento do diâmetro e diminuição da quantidade 	Carvalho, 1962	
	<ul style="list-style-type: none"> Na periferia, tamanho e quantidade sensivelmente constantes 	Valente e Sousa, 1988	
	<ul style="list-style-type: none"> Diâmetro aumenta e frequência diminui 	Valente e Sousa, 1988	
	<ul style="list-style-type: none"> Diâmetro e frequência sensivelmente constantes ao longo da árvore 	Moura, 1999	
Composição Química	<ul style="list-style-type: none"> Quantidade de celulose diminui 	Pereira e Sardinha, 1984	
	<ul style="list-style-type: none"> Quantidade de pentosanas aumenta 		
	<ul style="list-style-type: none"> Quantidade de lenhina diminui 	Valente e Sousa, 1988	
	<ul style="list-style-type: none"> Variações pouco significativas (contudo, ligeiro aumento do teor de celulose e diminuição do teor de lenhina até 2-3 m do cepo, e aumento constante do teor de pentosanas) 	Carvalho <i>et al.</i> , 1998	

Considerando a complexa influência do desenvolvimento da árvore no comprimento das fibras, a variação deste parâmetro ao longo do tronco pode ser representada através de curvas de iso-comprimento, como se ilustra no modelo da Figura 2.20 (Panshin e Zeeuw, 1980; Janin, 1999). Este modelo é mais consentâneo com as diferenças entre lenho inicial e lenho final e entre lenho adulto e lenho juvenil, bem como com a existência de máximos de comprimento no varrimento longitudinal, detectada em muitas das situações referidas.

Perante a variabilidade estrutural do lenho, é importante saber qual a secção do tronco cujos valores dos parâmetros anatómicos, físicos e químicos mais se aproximam dos valores médios ponderados de todo o tronco, e que portanto melhor reflectem as suas características gerais. Tal conhecimento permite que sejam estudadas amostras representativas do todo e que

se estabeleçam mais facilmente correlações com as propriedades da pasta e do papel. Se em termos radiais esta não é uma questão relevante pois dificilmente se conseguem separar e processar diversas secções transversais (ou anéis) de um dado diâmetro do tronco, já em altura, não obstante as variações serem menores, é pertinente saber qual a zona a considerar – se mais junto da base ou da copa da árvore.

Figura 2.20 – Modelo simplificado de variação do comprimento das fibras no tronco de uma árvore adulta.

Porém, também neste domínio não há concordância nas conclusões dos muitos estudos realizados, apesar de normalmente se considerarem os parâmetros característicos da árvore à altura do peito¹⁵ – altura do DAP (diâmetro à altura do peito) (Valente *et al.*, 1992; Jorge, 1994; Ona *et al.*, 1996; Evans *et al.*, 1997; Kibblewhite *et al.*, 1997b; Raymond *et al.*, 1998). Assim, em árvores adultas de *E. globulus*, Jorge (1994) concluiu que o nível do DAP representa a média ponderada do toro papelero para o comprimento, as dimensões transversais e a massa volúmica. Raymond *et al.* (1998), a partir de estudos em exemplares de *E. regnans*, referem igualmente que o comprimento das fibras ao nível do DAP, e em menor escala a massa volúmica do lenho, são bons indicadores dos valores médios de todo o tronco e bons preditores das propriedades papeleras. Em trabalhos desenvolvidos em clones de pinheiros, Evans *et al.* (1997) encontraram boas relações das características anatómicas e físicas à altura do peito não só com os valores médios de todo o tronco mas também com importantes propriedades das fibras de pastas *kraft* como o *coarseness* e o perímetro (transversal). Porém, não conseguiram boas correlações entre o comprimento das fibras do lenho à altura do peito e o comprimento das fibras na pasta, o mesmo se passando com a espessura da parede das fibras. Relativamente à massa volúmica, Kibblewhite *et al.* (1997b) obtiveram, em árvores de *E. nitens*, correlações fortes entre os valores médios do tronco e os do nível DAP. Pode assim concluir-se que, globalmente, os estudos envolvendo o género *Eucalyptus* apontam para a utilização dos parâmetros no nível do DAP.

2.2.3 – Variabilidade entre árvores

A variabilidade das características morfológicas, físicas e químicas é não apenas significativa em cada árvore mas também, como seria de esperar, entre árvores de classes, famílias, géneros ou espécies botanicamente distintas, e ainda, inclusivamente, entre árvores

¹⁵ A amostragem à altura do DAP (normalmente a 1,3 m do solo) tem também vantagens em termos de tempo e de volume de trabalho.

da mesma espécie, em particular quando o crescimento se processa em condições silviculturais e climáticas diferentes.

Folhosas e Resinosas

As madeiras de aplicação na indústria de pasta e de papel são predominantemente de origem lenhosa e pertencem a duas grandes classes: a das dicotiledóneas (da divisão das angiospérmicas), vulgarmente conhecidas por folhosas, e a das coníferas (da divisão das gimnospérmicas), designadas muitas vezes por resinosas, como no presente trabalho (embora inapropriadamente, pois nem todas as coníferas são de facto resinosas). Contudo, uma outra nomenclatura é também utilizada, em especial na literatura anglosaxónica: a *softwoods* para as coníferas e a de *hardwoods* para as folhosas, na medida em que a massa volúmica destas últimas é em geral maior do que a das primeiras (Santos e Falcão, 1980; Parham, 1983a; Mark, 1984b; Reeves, 1991). No entanto, de entre os vários parâmetros que estabelecem a diferença entre as duas classes a massa volúmica não é por certo o mais distintivo, existindo mesmo folhosas, designadamente do género *Populus*, menos densas do que a maioria das resinosas (Rydholm, 1985; Mark, 1984b).

De facto, é antes a presença ou a ausência de vasos que permite distinguir os dois tipos de árvores, pois, como já se adiantou, estas células só existem nas folhosas, cujo lenho é mais heterogéneo e além disso contém menor percentagem de fibras. Entretanto, o comprimento dos traqueídeos das resinosas, variando tipicamente entre 2,5 e 5 mm, chega a ser três vezes superior ao das fibras das folhosas, que raramente ultrapassa os 2 mm, daí que seja também frequente falar de madeiras de fibra longa e madeiras de fibra curta (Parham, 1983b; Bamber, 1985; Smook, 1990). No entanto, como a relação comprimento/largura das fibras é significativamente maior nas resinosas do que das folhosas (cerca de 45% superior (Bamber, 1985)), as fibras destas últimas são proporcionalmente mais largas, além de possuírem também uma parede relativamente mais espessa e um lúmen com menor área (o que faz com que durante o processo de transformação em pasta e papel a sua forma tridimensional seja menos alterada) (Rydholm, 1985; Reeves, 1991). Por outro lado, as distribuições das dimensões das fibras são mais alargadas nas resinosas, a que não é alheio o facto já referido de que nos seus anéis de crescimento ocorrem, do lenho inicial para o lenho final, variações acentuadas no comprimento, largura e espessura da parede das fibras (Bamber, 1985; Piirainen, 1985; Reeves, 1991). As diferenças morfológicas entre resinosas e folhosas estão evidenciadas na Tabela 2.6, onde são apresentados intervalos dos valores médios de alguns dos parâmetros mais relevantes, obtidos a partir de uma pesquisa (naturalmente não exaustiva) da vasta informação existente na literatura para as madeiras mais frequentemente usadas na indústria papeleira.

Tabela 2.6 – Valores médios de alguns parâmetros morfológicos de resinosas e folhosas (Rydholm, 1985; Reeves, 1991; Rudie, 1998).

	Tipos de Células (% do volume total de lenho)			Dimensões das fibras		
	Fibras	Parênquima	Vasos	Comprimento (mm)	Largura (μm)	Espessura da parede (μm)
Resinosas	88-95	5-10	—	2,5-7,0	15-40	2,0-8,0
Folhosas	25-75	5-30	5-50	0,4-2,0	10-35	1,5-5,0

Apesar de não serem muito acentuadas as diferenças entre a composição química das folhosas e das resinosas, elas reflectem-se também nas operações de cozimento, branqueamento e refinação. De facto, conforme se apontou na Tabela 2.2, as resinosas possuem, em média, mais lenhina e menos hemiceluloses, o que dificulta a deslenhificação e o intumescimento das fibras, mas também menos extractáveis, o que é bom para o cozimento alcalino. Além disso, a distribuição dos vários compostos na estrutura celular é também diferente: nas folhosas, por exemplo, a variação do teor de lenhina entre a lamela média e a parede celular é maior do que nas resinosas (Jackson *et al.*, 1988).

Variabilidade entre folhosas

Dos vários tipos de madeiras de fibra curta usados na indústria papelreira destacam-se, no norte e no centro da Europa e na América do Norte, a bétula (*Betula*), a faia (*Fagus*), o carvalho (*Quercus*) e o choupo (*Populus*), e na zona mediterrânea, em África, na Ásia (tropical), na América do Sul e na Austrália e Nova Zelândia, o eucalipto (*Eucalyptus*) (Dillner, 1979; Mark, 1984b; Rydholm, 1985; Reeves, 1991; Clarke *et al.*, 1997). Este é, portanto, o género geograficamente mais difundido e, contrariamente às restantes folhosas, que crescem sobretudo em florestas naturais, é obtido a partir de plantações (Levlin, 1986).

Ao longo da secção 2.1 foram enunciados alguns aspectos característicos da madeira de eucalipto, designadamente os tipos de células e sua estrutura, as dimensões das fibras e dos vasos, e os tipos de anéis de crescimento. Entretanto, os valores da Tabela 2.7, compilados a partir da consulta de alguns dos muitos trabalhos publicados sobre a matéria, permitem comparar o eucalipto com a bétula e a faia (as duas folhosas de maior implantação no hemisfério norte), e ainda com o pinheiro (uma resinosa típica)¹⁶.

¹⁶ Da muita informação disponível na literatura, grande parte é referente a medições efectuadas na madeira, sobre elementos dissociados, mas os dados mais recentes reportam-se normalmente a testes em pastas, com equipamento que faz uso das mais modernas técnicas de análise. Como nestes casos as fibras já sofreram algumas alterações (designadamente ao nível das dimensões transversais) obtêm-se valores ligeiramente

Tabela 2.7 – Valores médios de alguns parâmetros morfológicos dos géneros eucalipto, bétula, faia e pinheiro.

		Folhosas			Resinosas
		<i>Eucalyptus sp.</i>	Bétula	Faia	<i>Pinus sp.</i>
Tipos de células na madeira (% v/v)	Fibras	51-73	≈ 65	≈ 37	≈ 95
	Vasos	7-23	≈ 25	≈ 31	—
	Parênquima	4-25	≈ 10	≈ 32	≈ 5
Dimensões das fibras	Comprimento (mm)	0,8-1,4	0,8-2,7	1,1-1,5	2,5-4,6
	Largura (μm)	11-22	16-36	14-30	28-43
	Espessura da parede (μm)	1,4-4,2	1,9-3,8	3,2-5,2	2,4-7,0
Massa volúmica da madeira (kg/m ³)		310-880	480-550	560-580	340-560
<i>Coarseness</i> das fibras (mg/100 m)		4,6-9,9	9,6-11,6	≈ 12,5	18,0-28,0
Nº de fibras /massa de pasta (10 ⁶ /g)		13-23	8-15	6-16	≈ 2
Referências		Seabra e oliveira, 1972; Hasvold, 1974; Dillner, 1979; Bamber, 1985; Ridholm, 1985; Levlin, 1986; Carpim <i>et al.</i> , 1987; Reeves, 1991; Higgins <i>et al.</i> , 1991; Kibblewhite <i>et al.</i> , 1991; Jorge, 1994; Brindley e Kibblewhite, 1996; Cotterill e MacRae, 1997; Rudie, 1998.			

O eucalipto é, de entre as demais folhosas, o que tem em média menor quantidade de vasos. Além disso, o comprimento e a largura das suas fibras são igualmente os mais reduzidos, o mesmo se passando, em média, com a espessura da parede e, conseqüentemente, com o respectivo *coarseness*. Contudo, as fibras de eucalipto são as de menor razão área do lúmen / área da secção recta, isto é, são as de parede proporcionalmente mais espessa, e por isso também as mais rígidas e menos sujeitas a colapso durante o tratamento mecânico (Hasvold e Lund, 1974; Dillner, 1979; Levlin, 1986; Kibblewhite *et al.*, 1991). O baixo valor do *coarseness*, juntamente com o reduzido comprimento das fibras, faz com que o número de fibras por unidade de massa, quer na árvore quer na pasta, seja o mais elevado de entre todas as madeiras de aplicação na fabricação de pasta e de papel. Tal facto reflecte-se decisivamente no desempenho positivo das fibras de eucalipto na refinação, na floculação e na formação de folhas com boas propriedades papeleiras, como se analisará na secção 2.4.2 (Hasvold e Lund, 1974; Dillner, 1979; Reeves, 1991; Kibblewhite *et al.*, 1991). Por outro lado, estudos comparativos com pastas de folhosas e de misturas de folhosas permitiram concluir que no

diferentes dos respeitantes a ensaios na madeira. Por isso, quando se consideram conjuntamente todos os dados, a amplitude de intervalos de variação de cada parâmetro é relativamente grande.

eucalipto as distribuições das dimensões das fibras são as mais apertadas, o que é vantajoso do ponto de vista da uniformidade da matéria prima (Reeves, 1991). Os vasos do eucalipto são mais pequenos e mais largos do que os da bétula, faia ou choupo, e profusamente pontuados, e os seus anéis de crescimento são normalmente pouco definidos, como os da bétula.

Quimicamente, o eucalipto apresenta uma composição que varia bastante dentro do género e mesmo em cada espécie, mas, de um modo geral, possui sensivelmente mais lenhina e celulose e menos hemiceluloses do que as restantes folhosas (Dillner, 1979). No entanto, o que verdadeiramente o distingue, como já se afirmou, é o teor relativamente elevado de extractivos polifenólicos e a presença de veios de quino (Bamber, 1985; Bland, 1985; Hillis, 1991).

Variabilidade no género *Eucalyptus*

A classificação taxonómica do eucalipto, árvore que se julga ter-se diferenciado há cerca de 22 milhões de anos, identifica-o como uma espermatófita angiospérmica dicotiledónea, da subclasse *Archichlamydae*, ordem *Myrtales*, família *Myrtaceae* e género *Eucalyptus*, havendo ainda os subgéneros *Corymbia*, *Idiogenes*, *Symphyomyrtus* e *Monocalyptus* (Busnardo *et al.*, 1978). O género foi inicialmente descrito por L'Heritier de Bertelle em 1789, mas só em 1906 foi pela primeira vez usado com sucesso para fabricar papel, por Bergqvist, em Portugal, e só por volta de 1920 começou a produção regular de pastas de eucalipto (Sharma e Bhandari, 1983).

No total existem perto de 700 espécies de eucalipto, todas elas originárias da Austrália (ou, num número bastante reduzido, dos arquipélagos da Nova Guiné e das Ilhas Molucas), mas entretanto difundidas pelos climas tropicais, subtropicais e temperados do resto do mundo a partir do início do século XIX, dada a sua excepcional capacidade de adaptação às mais diversas condições ambientais, nomeadamente em solos pouco férteis (Turner *et al.*, 1983; Hillis, 1991; Clarke *et al.*, 1997; Cotterill e MacRae, 1997). Assim, só em Portugal foram identificadas mais de 250 espécies e no Brasil mais de 200, se bem que 90% da área plantada com eucaliptos em todo o mundo compreenda apenas nove espécies: *E. globulus*, *E. grandis*, *E. saligna*, *E. camaldulensis*, *E. viminalis*, *E. robusta*, *E. tereticornis*, *E. citriodora* e *E. urophylla* (Valente *et al.*, 1992; Neto, 1992). À semelhança de outras espécies, também à *E. globulus* – mais concretamente *E. globulus* Labill. pois foi descoberta em 1792 por Labillardière – são atribuídas outras designações sinónimas, como por exemplo *E. delegatensis* Dehn., *E. cordata* Miq. ou *E. diversifolia* Miq. (Queiroz, 1973).

A *E. globulus* é a espécie dominante em Portugal (litoral norte e centro, região montanhosa do centro e sul e margem sul do Tejo (Valente *et al.*, 1992), no norte e sudoeste

de Espanha e em Itália, enquanto que em Marrocos se destaca a *E. camaldulensis*, em Angola e no Congo a *E. saligna*, o híbrido *E. saligna* × *E. grandis* e a *E. grandis*, e na África do Sul igualmente a *E. grandis* e o seu híbrido com a *E. saligna*. Na América Latina encontram-se plantações em vários países, de entre os quais o Chile, o Equador, o Perú, a Colômbia, a Bolívia e a Argentina, mas é o Brasil que se destaca com plantações de *E. grandis* e, em menor escala, de *E. urophylla*, *E. saligna* e *E. globulus*. Na Oceânia predominam as espécies *E. regnans*, *E. nitens* e *E. globulus*, na Índia a *E. tereticornis* e na Tailândia a *E. globulus* (Busnardo *et al.*, 1978; Cornéer, 1986; Fonseca *et al.*, 1988; Rao *et al.*, 1988; Reinoso, 1988; Marien e Chaoui, 1990; Kibblewhite *et al.*, 1991; Neto, 1992; Clarke *et al.*, 1997).

Não obstante cerca de 30 espécies de eucalipto serem comercialmente utilizadas na indústria (Hillis, 1991), a produção mundial de pastas *kraft* assenta fundamentalmente na *E. globulus*, na Península Ibérica, e na *E. grandis* e no seu híbrido com a *E. urophylla*, no Brasil, sendo Marrocos, a África do Sul e a Oceânia abastecedores do mercado em menor escala, com pastas de *E. camaldulensis*, *E. grandis* e *E. regnans*, respectivamente (Sidaway, 1985; Cornéer, 1986; Rao *et al.*, 1988; Marien e Chaoui, 1990; Kibblewhite *et al.*, 1991; Neto, 1992; Clarke *et al.*, 1997; Cotterill e MacRae, 1997).

O género *Eucalyptus* é dos que apresenta maior complexidade e variabilidade inter e intra-específica, não apenas por razões de natureza genética mas também devido à fácil adaptação das espécies às condições edáfo-climáticas de cada região, sendo especialmente relevantes as diferenças na massa volúmica, no diâmetro dos vasos e na espessura da parede das fibras (Rydholm, 1985; Hillis, 1991; Reeves, 1991). São inúmeras as publicações com dados comparativos de diferentes espécies de eucalipto, tanto morfológicos quanto químicos, de entre as quais se destacam, numa listagem não exaustiva, a boa revisão apresentada por Hillis (1972) e os escritos de Seabra e Oliveira (1972), Queiroz (1973), Busnardo *et al.* (1978), Galaz (1982), Sharma e Bhandari (1983), Barrichelo *et al.* (1984), Bamber (1985), Bland (1985), Garland *et al.* (1986a, 1986b), Machado *et al.* (1987), Filho (1987), Higgins *et al.* (1991), Kibblewhite *et al.* (1991), Jorge (1994), Clarke *et al.* (1997) e Cotterill e MacRae (1997).

Na Tabela 2.8 encontram-se valores aproximados das médias de alguns dos parâmetros mais significativos no contexto do presente trabalho, avançadas por diferentes autores, em estudos comparativos ou não (características como a percentagem de células e a composição química do lenho dos eucaliptos no geral e da *E. globulus* em particular constam das Tabelas 2.1 e 2.3). Os dados da Tabela 2.8 respeitam, genericamente, a árvores com 5 a 12 anos de idade e com localizações muito distintas, sendo de salientar que algumas medições se efectuaram na madeira, em elementos dissociados ou não, e outras nas pastas. Este facto, conjuntamente com as diferenças associadas às técnicas de medição, responde também, em parte, pela grande variabilidade de valores apresentados.

Tabela 2.8 – Valores médios de alguns parâmetros morfológicos de várias espécies de eucalipto. M – Madeira; P – Pasta.

			<i>Globulus</i>	<i>Globulus Nacional</i>	<i>Grandis</i>	<i>Urophylla</i>	<i>Saligna</i>	<i>Regnans</i>	<i>Tereticornis</i>	<i>Camaldulensis</i>
Dimensões das fibras	Comprimento (mm)	M	0,9-1,2	0,8-1,3	0,8-1,2	≈ 0,9	0,9-1,2	≈ 1,0	0,8-0,9	0,8-0,9
		P	0,6-0,8	—	0,6-0,9	0,7	—	0,8-0,9	—	—
	Largura (μm)	M	11-21	9-18	15-22	19-20	12-21	14-18	11-15	11-18
		P	11-19	1,4-3,8	≈ 12	—	—	—	—	—
	Espessura da parede (μm)	M	1,6 (?)	—	2,2-4,4	3,5-4,0	2,5-4,1	2,3-2,6	3,9-4,2	2,5-4,0
		P	2,2-3,9	1,8-3,2	2,2-3,5	—	—	2,0-3,0	—	—
Massa volúmica da madeira (kg/m ³)			320-690	530-920	360-590	460-480	410-520	310-500	490-780	440-460
Coarseness das fibras (mg/100 m)			5,7-8,7	≈ 8,6	7,2-8,9	≈ 9,5	≈ 5,6	—	≈ 4,6	—
Nº de fibras /massa de pasta (10 ⁶ /g)			15-20	—	16-24	≈ 17-19	≈ 16	—	≈ 19	—
Referências			<p>M: Hillis, 1972; Seabra e oliveira, 1972; Queiroz, 1973; Hasvold, 1974; Busnardo <i>et al.</i>, 1978; Bamber, 1985; Rydholm, 1985; Carpim, <i>et al.</i>, 1987; Jackson <i>et al.</i>, 1988; Rao <i>et al.</i>, 1988; Valente e Sousa, 1988; Higgins <i>et al.</i>, 1991; Reeves, 1991; Neto, 1992; Jorge, 1994; Clarke <i>et al.</i>, 1997; Cotterill e MacRae, 1997; Moura, 1999.</p> <p>P: Carpim, <i>et al.</i>, 1987; Demuner <i>et al.</i>, 1990; Kibblewhite <i>et al.</i>, 1991.</p>							

Variabilidade na espécie *E. globulus*

Na Tabela 2.8 a amplitude dos intervalos de cada parâmetro evidencia também uma considerável variabilidade intra-específica, o que é particularmente válido no caso da *E. globulus*, a qual, por exemplo, apresenta características bem distintas consoante é originária da Península Ibérica, do Brasil ou da Austrália (Neto, 1992; Jorge, 1994). A variabilidade entre árvores de uma mesma espécie resulta do efeito isolado ou combinado de factores tais como: condições ambientais, designadamente de temperatura, pluviosidade ou luminosidade¹⁷; práticas silviculturais, relacionadas por exemplo com o uso de fertilizantes ou o espaçamento entre árvores; idade das árvores¹⁸ e potencial genético (Valente e Sousa, 1988; Reeves, 1991). O modo de minimizar essa variabilidade é o de recorrer a árvores com a mesma origem genética, plantadas no mesmo local e submetidas a condições de crescimento absolutamente idênticas – isto é, árvores de um mesmo clone.

¹⁷ Como exemplo, as fibras de árvores do hemisfério sul possuem de um modo geral maior comprimento, largura e espessura de parede do que aquelas do hemisfério norte, e os eucaliptos dos climas tropicais são mais ricos em lenhina do que os dos climas temperados (Hillis, 1972; Reeves, 1991).

¹⁸ Como se referiu, o teor de extractivos polifenólicos aumenta com o envelhecimento das árvores.

Para a *E. globulus* destacam-se alguns trabalhos neste domínio, nomeadamente os de Carvalho (1962), Seabra e Oliveira (1972), Queiroz (1973), Turner *et al.* (1983), Pereira e Sardinha (1984), Pereira (1988), Kibblewhite *et al.* (1991), Borralho *et al.* (1992), Jorge (1994), Carvalho *et al.* (1998) e Moura (1999). Nas Tabelas 2.9 e 2.10 exibem-se os valores médios correspondentes a árvores da *E. globulus* nacional com idades semelhantes (10 a 13 anos) mas com origens diversas.

Tabela 2.9 – Variabilidade de alguns parâmetros morfológicos da madeira da *E. globulus* nacional.

Referência		Seabra e Oliveira, 1972	Queiroz, 1973	Neto, 1992	Jorge, 1994				Moura, 1999	
Origem		Escaroupim	Virtudes	CPC/Socel	Portucel	S. Ossa	Cercal	Caramulo	Niza	Eixo
Dimensões das fibras	Comprimento (mm)	1,05	1,02	0,91	0,96	0,94	0,97	0,97	0,93	0,85
	Largura (µm)	18,0	16,0	18,0	16,6	—	—	11,4	11,3	14,1
	Espessura da parede (µm)	3,6	3,2	—	3,2	—	—	2,15*	2,05*	2,47
Massa volúmica da madeira (kg/m ³)		0,840	0,850	0,550	0,500	0,768	0,787	0,660	0,726	0,563

* Média das medições nas direcções tangencial e radial.

Tabela 2.10 – Variabilidade da média da composição química da madeira da *E. globulus* nacional.

Referência	Queiroz, 1973	Pereira, 1988				Jorge, 1994			
Origem	CPC/Socel	Odemira	Águeda	Cadaval	Niza	S. Ossa	Cercal	Caramulo	Niza
Celulose (% w/w)	55,6	54,0	53,7	58,2	50,1	51,5	54,7	52,7	49,8
Pentosanas (% w/w)	21,6	20,2	17,3	17,4	20,5	17,4	17,7	16,6	18,2
Lenhina (Klason) (% w/w)	20,4	19,3	20,2	19,2	19,3	20,0	19,3	22,1	21,6
Extractivos (% w/w)	2,5	2,7	2,6	5,1	7,7	4,7	4,2	3,6	5,6

Quanto às características biométricas e físicas, as maiores oscilações verificam-se para as dimensões transversais e para a massa volúmica da madeira. Na composição química é o teor de extractivos que mais varia, seguindo-se o teor de lenhina para Pereira (1988) e o teor de pentosanas para Jorge (1994). A partir de um extenso tratamento estatístico, este último autor concluiu ainda que, em termos médios, as diferenças são, de um modo geral, menores entre exemplares de locais diferentes do que entre exemplares do mesmo local, e que a variabilidade entre árvores é igualmente mais reduzida do que a que ocorre dentro de cada

árvore. Por seu lado, Carvalho *et al.* (1998) detectaram, entre indivíduos de um mesmo clone, diferenças consideráveis nas características dendrométricas e diferenças pouco significativas quanto à composição química e à massa volúmica básica da madeira.

2.3 – Características das fibras e propriedades papeleiras

2.3.1 – Introdução

Após a análise da estrutura da madeira e das fibras e da enorme variabilidade que lhes está associada, importa igualmente avaliar de que modo essa estrutura se reflecte nas propriedades papeleiras, para assim se poder melhor interpretar os resultados apresentados nos Capítulos 6 e 7. Numa perspectiva tecnológica, o conhecimento das interações das propriedades das fibras e das pastas com as do papel assume especial relevância pois permite seleccionar as espécies e os processos mais adequados para a produção de um determinado tipo de papel. De facto, como ilustra a Figura 2.21, o comportamento deste depende, em última instância, das características das pastas que estão na sua origem, as quais por sua vez são condicionadas pela natureza da matéria prima e pelas várias etapas do seu processamento (Rydholm, 1985; Higgins *et al.*, 1991; Reeves, 1991; Paavilainen, 1994; Lee, 1998).

No entanto, é reconhecido que a influência das características da madeira e das fibras no desempenho das pastas e nas propriedades papeleiras é superior à influência dos processos envolvidos (Reeves, 1991; Paavilainen, 1989, 1994). De tal modo assim é que se por um lado as diferenças na matéria prima causam modificações muito mais acentuadas nas propriedades papeleiras do que quaisquer alterações nos parâmetros do processo (Wallbäcks *et al.*, 1991; Paavilainen, 1994), por outro, mesmo com um controlo apertado destes parâmetros, não é possível eliminar totalmente no produto final os efeitos decorrentes da estrutura das fibras (Rydholm, 1985; Reeves, 1991). Esta situação é especialmente crítica nos processos mecânicos e termo-mecânicos, considerados menos tolerantes à variabilidade da matéria prima; nos restantes é mais fácil, apesar de tudo, actuar sobre as características das fibras de modo a obter determinados resultados, através do controlo adequado da composição do licor

Figura 2.21 – Factores que afectam as propriedades do papel (adaptado de Paavilainen, 1994).

e do tempo e temperatura de cozimento (Rydholm, 1985; Rudie, 1998). Entretanto, o reflexo da composição química das fibras, nomeadamente da natureza e dos teores de celulose, hemicelulose, lenhina e extractivos, parece ser menor do que o das suas características físicas (pelo menos de algumas como as dimensões transversais das fibras), embora sobre o assunto não haja um consenso generalizado, dada a complexidade e a interdependência dos factores envolvidos (Rydholm, 1985; Carpim *et al.*, 1987; Kline, 1990; Reeves, 1991; Janin e Ory, 1994; Laine *et al.*, 1997).

Com base na extensa informação existente na literatura são indicados na Figura 2.22, numa listagem naturalmente incompleta, os factores a ter em conta na avaliação das propriedades da matéria prima, das fibras na pasta, da estrutura da folha e do produto final no ciclo de fabricação do papel.

Estabelecer relações entre os diversos parâmetros da Figura 2.22 é demasiado complexo, especialmente à escala industrial¹⁹, mesmo que só se considerem na origem as chamadas dimensões básicas das fibras (comprimento, largura e espessura da parede) e se desprezem factores importantes como por exemplo a massa volúmica da madeira. Tal complexidade decorre, entre outros, dos seguintes aspectos:

- da variabilidade das características da matéria prima, sobretudo das anatómicas e das físicas;
- da interdependência entre muitos dos parâmetros;

¹⁹ Ao nível laboratorial é naturalmente mais fácil o controlo de todos os factores envolvidos e conseqüentemente o estabelecimento de relações entre os diversos parâmetros (Laine *et al.*, 1997).

Figura 2.22 – Influência das propriedades da matéria prima nas propriedades do papel ao longo do ciclo de fabricação (adaptado de Higgins *et al.*, 1991; Paavilainen, 1994).

- do facto de que a influência das variáveis do processo nas modificações estruturais das fibras é determinada pela natureza desse processo, e de que o rendimento e o sucesso deste é por sua vez igualmente afectado por aquelas variáveis;
- da utilização, como matéria prima, à escala industrial, de misturas de diversas espécies e de uma percentagem crescente de fibras recicladas.

A este propósito é interessante o referido por Amidon (1981) num estudo sobre os reflexos das propriedades da madeira nas do papel: “...underlying relationships between wood and pulp properties are not resolved under a few independent concepts;...variables are interrelated and different authors place different emphasis on them”. Na mesma linha de pensamento, Reeves (1991) afirma: “Many relationships between fiber morphology, pulp and sheets characteristics can be cited, but the numerous structural variables and cross correlations between them confound our understanding”.

É por isso natural que, neste domínio, seja bastante elevado o número de trabalhos desenvolvidos, em particular desde o início da década de 60, o que torna impossível que aqui seja feita a sua enumeração completa. Salientem-se, todavia, as obras de Dinwoodie (1965), de Clark (1985), de Rydholm (1985) (especialmente relevante no âmbito da influência das características químicas), de Reeves (1991) e de Lee (1993) – nelas, além de uma boa revisão do estado do conhecimento, encontram-se também padrões de influência de diversos

parâmetros da madeira e das pastas nas propriedades papeleiras, incluindo em alguns casos modelos matemáticos (Clark, 1985; Lee, 1993). Merecem ainda destaque os trabalhos de Amidon (1981) e de Jorge (1994), por se reportarem especificamente às pastas *kraft* de folhosas em geral, o primeiro, e de *E. globulus* de produção nacional, o segundo. Nas secções 2.3.2 a 2.3.6 serão igualmente referidos muitos outros estudos no mesmo domínio mas de âmbito mais restrito.

Não obstante a mencionada complexidade e a conseqüente inexistência de um padrão universal de interdependência aplicável a todas as situações, é possível antecipar desde já, numa abordagem não exaustiva mas que congrega as informações mais frequentemente encontradas na literatura, quais os factores da Figura 2.22 que, no caso das pastas químicas, se relacionam entre si²⁰ (Clark, 1985; Carpim *et al.*, 1987; Higgins *et al.*, 1991; Reeves, 1991; Paavilainen, 1994; Laine *et al.*, 1997):

- Influência das características da matéria prima:
 - do comprimento das fibras no teor de finos, no número de fibras por unidade de massa e directamente na resistência do papel aos esforços de tracção, de rebentamento e, sobretudo, de rasgamento;
 - da largura das fibras no *coarseness* e na área de ligação entre as fibras;
 - da espessura da parede, de modo acentuado, no *coarseness*, na resistência intrínseca, na conformabilidade e na fibrilação interna e externa das fibras, bem como na formação de finos e, em menor grau, no número de fibras por unidade de massa;
 - da forma da secção recta das fibras na sua flexibilidade e colapsabilidade;
 - do grau de cristalinidade e do ângulo fibrilar na resistência intrínseca e na conformabilidade das fibras;
 - da presença de zonas de maior fragilidade na parede das fibras sobre a sua resistência intrínseca, e ainda sobre a força das ligações;
 - da composição química das fibras na sua resistência intrínseca e na sua conformabilidade, e igualmente na força das ligações;
 - da massa volúmica da madeira também na resistência intrínseca e na conformabilidade das fibras;
- Influência das propriedades das fibras em suspensão (na pasta):
 - do *coarseness* e da flexibilidade e colapsabilidade das fibras na área disponível para formar ligações e na estrutura da folha (designadamente na distribuição de tensões e no volume de vazios);
 - da resistência intrínseca e da flexibilidade nas resistências mecânicas do papel, principalmente na resistência ao rasgamento;

²⁰ Na secção 4.2.2 (*Ensaaios físicos (Propriedades Papeleiras)*) são indicados os princípios gerais das propriedades ópticas, estruturais e de resistência mecânica quantificadas neste trabalho para avaliar a aptidão papeleira das pastas e assim antever as características finais do papel.

- da fibrilação externa e do teor de finos na força das ligações, na área das ligações e na estrutura da folha;
- do número de fibras por unidade de massa de pasta na estrutura da folha;
- Influência das propriedades da matriz de fibras:
 - da força das ligações nas resistências mecânicas;
 - da área de ligação nas resistências mecânicas, nas propriedades ópticas e na estabilidade dimensional;
 - da estrutura da folha nas propriedades ópticas e estruturais e na estabilidade dimensional do papel.

Do exposto verifica-se ser realmente complexo o modelo de interferência dos diferentes parâmetros, sendo disso um bom exemplo o caso das resistências mecânicas do papel. De facto, estas dependem do comprimento das fibras, da sua resistência intrínseca e flexibilidade, e ainda do número e da força das ligações: o comprimento influencia a distribuição de tensões na folha (positivamente no caso das pastas químicas); a resistência intrínseca e a flexibilidade (relacionadas com a degradação dos polissacarídeos, a elasticidade e a espessura e da parede celular (Cláudio-da-Silva, 1981; Paavilainen, 1993b)) reflectem-se na facilidade com que ocorre a ruptura das fibras, principalmente sob esforços de rasgamento; a força e a área das ligações contribuem para a união de toda a estrutura fibrosa (Reeves, 1991). Porém, o efeito destes diferentes factores não se pode avaliar isoladamente. Na verdade, quando as ligações entre as fibras são fracas, a sua resistência intrínseca não é determinante para as resistências do papel, mas quando elas estão fortemente unidas já o é. Nesta situação, fibras muito danificadas originam papéis mecânicamente mais fracos do que o que seria de esperar se a ligação entre elas fosse o único factor condicionante. De qualquer forma, a ligação entre as fibras parece ser o parâmetro dominante, especialmente quando o papel é feito com a mistura de fibras de diferentes origens (Reeves, 1991). Por outro lado, a influência do comprimento também depende do grau de ligação e é menos acentuada nas resinosa, como se analisa na secção 2.3.3.

Também o caso da capacidade de ligação é paradigmático, sendo difícil distinguir claramente não só os efeitos mas também as causas da força das ligações e da área de ligação (Laine *et al.*, 1997): ambos os factores afectam as resistências mecânicas e ambos são condicionados pela composição química das fibras, o primeiro directamente, e o segundo indirectamente, por via da acção dos grupos hidrofílicos no intumescimento (e portanto nos ganhos de flexibilidade e colapsabilidade que resultam em mais superfícies de contacto).

Entretanto, nas pastas químicas, a espessura da parede das fibras é, porventura, a dimensão básica que mais se reflecte nas propriedades papeleiras, na medida em que interfere com todas as propriedades das fibras na pasta. Já nas pastas de alto rendimento a massa volúmica da madeira tem sido o factor mais associado às diferenças de qualidade nas propriedades do produto final (Rudie, 1998).

Às relações avançadas há ainda que associar aquelas que se verificam entre variáveis de um mesmo nível, como as da massa volúmica da madeira com a espessura da parede, a composição química ou a percentagem de vasos no lenho, as da fibrilação interna com a conformabilidade e a resistência intrínseca, ou as do *coarseness* com o comprimento ou o número de fibras por unidade de massa de pasta, para enumerar apenas algumas. No que diz respeito às propriedades do papel, existe também uma grande interdependência, identificando-se *pares críticos* em que o aumento de uma propriedade é acompanhado da diminuição de uma outra, como acontece sempre entre a densidade da folha²¹ e as propriedades ópticas e a resistência ao ar, ou, nas resinosas, entre as resistências à tracção e ao rasgamento (Reeves, 1991). Outras propriedades variam de modo solidário, como é o caso das resistências à tracção e ao rebentamento ou, em especial nas pastas não refinadas, da densidade e da resistência à tracção (Reeves, 1991; Kibblewhite *et al.*, 1997b; El-Hosseiny e Anderson, 1999).

Deve igualmente realçar-se que os parâmetros característicos das fibras, além de se reflectirem nas propriedades das pastas e do papel, afectam também decisivamente as operações do processo, designadamente o cozimento e a refinação. De tal modo assim é que, por exemplo, quanto maior for a massa volúmica da madeira maior é, em princípio, o rendimento do cozimento (Bamber, 1985; Reeves, 1991; Valente *et al.*, 1992; Raymond *et al.*, 1998). Por outro lado, a facilidade com que as pastas são refinadas depende bastante da espessura da parede, dos ângulos fibrilares e do teor de hemiceluloses das fibras (Cláudio-da-Silva, 1981; Reeves, 1991).

2.3.2 – Modelos matemáticos

Muitas têm sido as tentativas de quantificar o grau de interacção das diversas variáveis da Figura 2.22, encontrando-se na literatura correlações de índole mais ou menos geral, a maioria das vezes não concordantes ou mesmo contraditórias, o que tem a ver com a diversidade da matéria prima e dos processos em causa, e ainda com o diferente tratamento estatístico dos dados recolhidos (Cláudio-da-Silva, 1981; Reeves, 1991; Lee, 1993). Globalmente, os modelos inicialmente desenvolvidos para as resinosas também se mostraram válidos para as folhosas quando estas passaram a ser usadas em maior escala e suscitaram o interesse crescente de fabricantes e investigadores, tendo no entanto sido ajustados com a inclusão de parâmetros adicionais de modo a contemplar a maior heterogeneidade estrutural destas últimas.

²¹ No presente trabalho, ao abordar as propriedades papeleiras, utiliza-se o termo *densidade* para designar a massa volúmica de uma folha, como é comum na indústria de pasta e papel.

Em grande parte das correlações existentes as propriedades finais do papel são, naturalmente, as variáveis dependentes. É o caso das apresentadas por Dinwoodie (1965) que, a partir de estudos em pastas *kraft* de catorze espécies lenhosas, exprimiu algumas dessas propriedades directamente em função das dimensões básicas das fibras, com coeficientes de determinação relativamente elevados. A título de exemplo, obteve para o factor de rasgamento das folhas (F_t) a seguinte igualdade:

$$F_t = -258,44 - 264,19 \cdot L + 41,47 \cdot L^2 + 29,34 \cdot \left(2 \cdot \frac{T}{W} \right) \quad (2.3)$$

em que T , W e L são respectivamente os valores da espessura da parede, da largura e do comprimento das fibras (valores médios do conjunto de fibras). Mais tarde, Clark (1985) apresentou para o mesmo factor a equação:

$$F_t = K_t \cdot Z \cdot \sigma^{0,5} \cdot L^{1,5} \cdot c^{-0,5} \cdot I_m^{-1,0} \quad (2.4)$$

na qual K_t é uma constante unicamente dependente do tipo de pasta (*kraft* ou pelo sulfito), Z é o valor do *zero-span*, σ é o valor da coesividade da folha²², c é o *coarseness* das fibras e I_m é o índice de mão do papel (designação vulgar na linguagem papeleira para o volume específico). Esta equação, bem como outras que publicou, apesar de conduzir a valores de F_t próximos dos valores reais mesmo para misturas de fibras, tem contudo a desvantagem de envolver a medição da coesividade, o que é complicado, e de usar como variável independente o índice de mão, que também é uma propriedade final.

Entretanto, Wallbäcks *et al.* (1991) estabeleceram correlações através de regressão linear multivariável com recurso a PCA e PLS²³. Nos seus estudos com pastas *kraft* de

²² A coesividade é uma medida do potencial de ligação das fibras, relacionada com a orientação dos elementos fibrilares da sua superfície (por acção da água) segundo direcções paralelas ao plano da folha, e com o subsequente estabelecimento de ligações de hidrogénio após secagem e contracção da estrutura. É quantificada pelo produto entre a força necessária para deslocar um centímetro quadrado de uma folha dupla de papel e o volume específico desta. No entanto, como o procedimento para a sua determinação é elaborado, é usual considerar o quociente entre o comprimento de ruptura da folha e o *zero-span* (a seco) como um bom indicador da coesividade (Clark, 1985; Reeves, 1991).

²³ PCA (*Principal Component Analysis*) é uma poderosa ferramenta das técnicas de análise multivariável que permite agrupar um elevado número de variáveis relacionadas entre si, e que não são significativamente independentes, num número mais reduzido de componentes, possibilitando por isso a variação de diferentes factores ao mesmo tempo, o que é inviável nos métodos clássicos (Lee, 1993; Statistica, 1995; Wällbäcks *et al.*, 1997); por sua vez, PLS (*Partial Least Squares*) é uma ferramenta de regressão multivariável para a qual existem vários algoritmos, mais robusta do que a regressão multivariável sequencial (*stepwise*), e especialmente útil para estabelecer equações preditivas quando os valores das variáveis independentes não se podem controlar mas apenas medir de modo passivo (Geladi e Kowalski, 1986; Kibblewhite *et al.*, 1997a; Wällbäcks *et al.*, 1997).

folhosas conceberam modelos em que cada variável dependente (resistências mecânicas, dispersão de luz e permeabilidade ao ar) é expressa em função de apenas duas componentes que integram em simultâneo sete características das pastas, entre as quais o grau de Schöpfer-Riegler, a percentagem de finos, o *coarseness*, o comprimento médio das fibras, e ainda a energia de refinação. Também Lee (1993) aplicou PCA e regressão multivariável aos resultados obtidos em diferentes tipos de pastas de madeiras nórdicas para definir equações preditivas relativas a diversas propriedades papeleiras, principalmente as menos comuns e não tão estudadas quanto as dos ensaios de rotina, como por exemplo o módulo de elasticidade ou a compressibilidade.

Kibblewhite *et al.* (1997a), tendo tratado os valores relativos a pastas *kraft* de clones de pinheiro (*Pinus radiata*) também por regressão multivariável com PLS, obtiveram os seguintes resultados:

- boas correlações da espessura, do perímetro exterior da secção recta e do comprimento das fibras (na madeira ou nas pastas), em conjunto, com a massa volúmica da madeira, com o coeficiente específico de dispersão de luz e com os índices de rasgamento e rebentamento das folhas;
- boas correlações da espessura e do perímetro das fibras na madeira, juntamente com o comprimento das fibras na pasta, com o índice de tracção das folhas;
- boas correlações da massa volúmica da madeira e do comprimento das fibras na pasta, em conjunto, com a densidade e as resistências mecânicas das folhas;

Em estudos desenvolvidos quer com a *E. globulus* (Jorge, 1994) quer com a *E. nitens* (Kibblewhite *et al.*, 1997b) a razão largura/espessura das fibras revelou ser o factor que mais influenciava a densidade e os índices de tracção, rebentamento e rasgamento do papel, sendo pouco significativo o efeito do comprimento, mesmo em combinação com outros parâmetros. Pelo contrário, Jones e Richardson (1997) verificaram, com pastas pela soda de *E. nitens*, que o comprimento das fibras e a massa volúmica da matéria lenhosa afectavam significativamente a variação das propriedades do papel (bem como da pasta). Concluíram ainda que o teor de finos, em conjunto com a densidade do lenho inicial e a percentagem de lenho final estavam correlacionados com os índices de tracção e de rebentamento, e com o alongamento. Em pastas químico-mecânicas, Carrasco (1991) constatou que 70 a 90% dos valores das propriedades mecânicas e ópticas do papel eram explicados satisfatoriamente por um modelo com apenas duas variáveis independentes – o conteúdo de iões sulfonato e a densidade do papel (esta última uma propriedade final e não uma característica das fibras).

Quanto à variação das propriedades das pastas ou das fibras e não do papel, é também considerável o número de publicações existentes, referindo-se aqui, apenas como exemplo, a de Evans *et al.* (1997), com resultados de regressão multivariável em medições na *Pinus radiata*: as dimensões transversais das fibras na madeira respondiam por 65% da variação do

coarseness (medido após cozimento), e a densidade da madeira explicava cerca de 99% da variação da resistência das fibras ao colapso.

Podendo indicar-se correlações mais ou menos fiáveis para praticamente todas as espécies, processos e propriedades das fibras, das pastas e do papel, julga-se ser mais adequado, no contexto do presente trabalho, apresentar tendências de valia mais abrangente, como aliás é frequente encontrar. É o que será feito de seguida relativamente à influência de algumas características biométricas das fibras e da sua composição química nas propriedades papelarias, com relevo para as pastas químicas. Em particular, no âmbito deste estudo será dada especial ênfase aos efeitos do comprimento e das dimensões transversais das fibras, tidos como os parâmetros morfológicos mais importantes na avaliação da qualidade das pastas (Paavilainen, 1993a).

2.3.3 – Comprimento das fibras e propriedades papelarias

As folhosas foram consideradas, durante muito tempo, na indústria de pasta e papel, madeiras “inferiores” por originarem, geralmente, produtos com menores resistências mecânicas, o que está relacionado, em grande medida, com o comprimento das suas fibras. Apenas quando propriedades como a opacidade, a densidade e a lisura do papel, que são potenciadas por fibras curtas, passaram a ser consideradas relevantes, é que aumentou a percentagem de utilização de folhosas, especialmente nos processos *kraft* e, em menor escala, na produção de pastas pela soda e de pastas mecânicas (Rydholm, 1985; Reeves, 1991).

Como se referiu, o comprimento das fibras afecta sobretudo a resistência ao rasgamento mas também as resistências à tracção e ao rebentamento, reflectindo-se ainda, indirectamente, nas propriedades estruturais do papel, como a densidade, a resistência ao ar e a rugosidade, e nas propriedades ópticas, como a dispersão de luz e, dependente desta dispersão e da capacidade de absorção de luz pelo material fibroso, a opacidade (Borch, 1984; Clark, 1985; Seth *et al.*, 1997). Estudos efectuados por Clark com fibras de diferentes tamanhos mas idêntico *coarseness* conduziram aos resultados da Figura 2.23, dos quais extraiu as seguintes relações, onde L_{av} representa o comprimento médio (Clark, 1985):

$$\text{Resistência à tracção} = f(L_{av}^{0,5}) \quad (2.5)$$

$$\text{Resistência ao rebentamento} = f(L_{av}^{1,0}) \quad (2.6)$$

$$\text{Resistência ao rasgamento} = f(L_{av}^{1,5}) \quad (2.7)$$

Figura 2.23 – Influência do comprimento de fibras com o mesmo *coarseness* nas propriedades do papel. — fibras não refinadas; --- fibras após desintegração da pasta (Clark, 1985).

Contudo, como para se estudar a influência do comprimento se usam, na maior parte das vezes, fibras de diferentes madeiras ou, tendo as fibras a mesma origem, se alteram as condições de cozimento e/ou refinação, ou ainda se procede à sua separação por classes de tamanho, podem obter-se dependências diversas das indicadas nas equações anteriores, pois não apenas varia o comprimento mas também outros parâmetros igualmente importantes, cujo efeito nas propriedades papeleiras é indissociável do desta dimensão (Clark, 1985; Rydholm, 1985; Reeves, 1991). É o que acontece nomeadamente com o número de fibras por unidade de massa de pasta, tanto maior quanto menor o comprimento, ou a largura, a espessura da parede e o *coarseness* das fibras, normalmente maiores para fibras mais longas. No caso do *coarseness*, por exemplo, o seu frequente aumento com o comprimento das fibras²⁴ (ilustrado na Figura 2.24 com valores obtidos em resinosas e na Tabela 2.11 com resultados correspondentes a pastas *kraft* quer de folhosas quer de resinosas fraccionadas no classificador Bauer-McNett), faz com que, em muitas situações, o que se atribui a variações do comprimento não seja senão consequência das diferenças no *coarseness* das fibras (Clark, 1985; Reeves, 1991; Paavilainen, 1990, 1994).

²⁴ De referir, no entanto, que estudos desenvolvidos por Raymond *et al.* (1998) em árvores de eucaliptos *E. regnans*, com PCA, conduziram a correlações negativas entre o comprimento e o *coarseness*.

Figura 2.24 – Relação entre o *coarseness* e o comprimento de traqueídeos de coníferas (cit. Clark, 1985).

Tabela 2.11 – *Coarseness* de fibras de pastas *kraft* separadas no classificador Bauer-McNett (Carpim *et al.*, 1987; Carvalho *et al.*, 1997a).

Fracção Retida*	Variação do Comprimento das fibras	Coarseness das fibras (mg/100 m)				
		<i>E. globulus</i>	<i>E. grandis</i>	<i>E. urophylla</i>	<i>B. verrucosa</i>	<i>P. radiata</i>
R-30		—	9,1	10,3	12,6	34,8
P-30/R-50		8,1	8,3	9,5	9,2	24,3
P-50/R-100		6,5	7,5	8,3	8,5	20,2
P-100/R-200		5,4	—	—	—	—

* R-30 – Fracção retida no peneiro de 30 *mesh*.

P-30/R-50 – Fracção que passou no peneiro de 30 *mesh* e ficou retida no de 50 *mesh*.

P-50/R-100 – Fracção que passou no peneiro de 50 *mesh* e ficou retida no de 100 *mesh*.

P-100/R-200 – Fracção que passou no peneiro de 100 *mesh* e ficou retida no de 200 *mesh*.

Entretanto, é importante ter presente que o *coarseness* depende directamente da largura, da espessura e da massa volúmica da parede das fibras (Clarke *et al.*, 1985; Rydholm, 1985; Paavilainen, 1994; Jang *et al.*, 1996; Seth *et al.*, 1997). Assumindo que estas têm secção transversal cilíndrica e não estão colapsadas, o *coarseness* é dado por (Clarke *et al.*, 1985):

$$c = A_w \cdot \rho = \frac{\pi}{4} \cdot (d_o^2 - d_l^2) \cdot \rho \quad (2.8)$$

onde A_w e ρ são, respectivamente, a área da secção recta e a massa volúmica da parede das fibras, e d_o e d_l o diâmetro externo das fibras e o diâmetro do seu lúmen. Assim sendo, e considerando a massa volúmica da parede das fibras constante, a representação do *coarseness* em função da área da secção transversal da parede aproxima-se de uma recta cujo declive é igual a essa massa volúmica (Seth *et al.*, 1997). Jang *et al.* (1996) adoptaram a seguinte forma simplificada para o cálculo do *coarseness*:

$$c = 2 \cdot T \cdot \rho \cdot d_o \quad (2.9)$$

sendo T a espessura da parede das fibras. Normalmente c é expresso em mg/100 m de filamento de fibra *oven-dry* (seca em estufa), sendo então designado por *decigrex* (dg) (T234, 1984).

No entanto, o que se verifica realmente é que, embora a largura das fibras também afecte o *coarseness*, a maior parte da variação deste é explicada pelas diferenças na espessura da parede (Rydholm, 1985; Paavilainen, 1993a, 1994). Assim, dizer que fibras de maior comprimento têm, em princípio, mais *coarseness* (Fig. 2.24), equivale a admitir que têm, na maioria das vezes, paredes mais espessas, existindo pois alguma confusão na interpretação da influência destas três grandezas nas propriedades papeleiras. O que inequivocamente se pode adiantar é que, se considerado isoladamente, o comprimento das fibras não é um parâmetro muito importante na avaliação da qualidade da pasta, mas já é determinante se em conjunto com outros factores que igualmente afectam a conformabilidade das fibras, a ligação entre elas e a estrutura das folhas (Reeves, 1991; Tiikkaja, 1999).

De qualquer forma, é possível antecipar algumas tendências relativamente ao modo como as propriedades do papel são condicionadas pelo comprimento das fibras. Assim, este não afecta substancialmente as resistências mecânicas que dependem acima de tudo da ligação entre as fibras (da força da ligação e do número de ligações), como sejam a resistência à tracção e ao rebentamento (Rydholm, 1985; Reeves, 1991; Paavilainen, 1990, 1994). Kibblewhite *et al.* (1997a, 1997b), por exemplo, em trabalhos efectuados em pastas *kraft* quer de *P. radiata* quer de eucalipto *E. nitens*, concluíram que de facto o comprimento, por si só, não explicava a variabilidade da resistência das fibras nem à tracção nem ao rebentamento (embora favorecesse a correlação destas propriedades com outros parâmetros). Tal é especialmente válido para fibras longas (comprimentos acima de 2,5-3 mm) (Clark, 1962b; Uesaka e Moss, 1997; Kärenlampi e Yu, 1997; Paavilainen, 1994), sendo então legítimo inferir que nas folhosas estas serão mais afectadas pelo comprimento das fibras do que nas resinosas.

Não obstante a reduzida influência do comprimento, o seu aumento traduz-se, nas pastas químicas, normalmente por um ligeiro incremento do índice de tracção (Reeves, 1991; Paavilainen, 1990, 1994; Dean, 1995), como é ilustrado na Figura 2.25 para fracções de pastas *kraft* de *P. silvestris* separadas no Bauer-McNett e caracterizadas em termos de comprimento médio pesado em comprimento (definido na secção 5.1.2.). O índice de rebentamento segue um padrão idêntico, apesar de depender mais acentuadamente do comprimento das fibras, como indicam as Equações 2.5 e 2.6 (Clark, 1985).

Figura 2.25 – Relação entre o índice de tracção e o comprimento médio das fibras pesado em comprimento, para vários níveis de refinação (pastas *kraft* de *P. silvestris*). ■ - lenho inicial; ● - lenho final; r – nível de refinação (número de revoluções) no refinador laboratorial PFI (adaptado de Paavilainen, 1990).

Um comportamento oposto manifesta-se não só nas pastas mecânicas, de um modo geral (Reeves, 1991), mas também em certas pastas químicas, como foi detectado por Carvalho *et al.* (1997a) com pastas *kraft* de *E. globulus* fraccionadas no Bauer-McNett. Várias podem ser as razões para este comportamento. Na verdade, quanto mais longas são as fibras maior é a probabilidade de flocularem²⁵ e, nessas circunstâncias a formação da folha é prejudicada, apesar de a área de ligação ser superior, tornando-se a estrutura fibrosa mais heterogénea. Daí pode resultar uma perda das resistências mecânicas e um aumento da rugosidade do papel (Dillner, 1979; Reeves, 1991; Kerekes e Schell, 1995). Além disso, se ao maior comprimento estiverem associadas também uma maior largura e espessura da parede das fibras, pode igualmente ocorrer uma redução da resistência à tracção e ao rebentamento. De facto, como se analisará na secção seguinte, em tal situação a flexibilidade das fibras é inferior, diminuindo a capacidade de se conformarem e unirem entre si, formando então uma estrutura mais aberta (e menos densa), que requer menores esforços de ruptura (Reeves, 1991; Paavilainen, 1994). É também possível que, quando o comprimento das fibras diminui (e a espessura da sua parede também), aquelas resistências aumentem por haver mais fibras por unidade de massa de pasta, e ser assim provavelmente maior o grau de compactação da folha, o que é positivo para a ligação entre as fibras (Carpim *et al.*, 1987; Carvalho *et al.*, 1997a; Johnston *et al.*, 1997)²⁶. É o que mostram os resultados da Tabela 2.12.

Tabela 2.12 – Propriedades físico-mecânicas de pastas comerciais (Carpim *et al.*, 1987).

	<i>E. grandis</i>	<i>E. urophylla</i>	<i>B. verrucosa</i>	<i>P. radiata</i>
Comprimento (mm)	0,65	0,68	> 0,80**	> 2,50**
Nº de fibras / massa de pasta (10 ⁶ /g)	23,3	17,8	15,5	2,2
Índice de tracção (kN.m/kg)	28,6	21,9	21,2	14,7
Índice de rebentamento (kPa.m ² /g)	1,53	1,05	0,95	0,89
Índice de rasgamento (N.m ² /kg)	5,8	4,7	4,2	11,7
Massa volúmica aparente (kg/m ³)	574	533	589	490
Resistência ao ar (<i>Gurley</i>) (s/100 ml)	2,57	1,31	2,00	0,40
CEDL* (m ² /kg)	44,4	40,6	41,5	30,6
Opacidade (%)	79,1	77,3	78,5	71,6

²⁵ A tendência de floculação das fibras numa suspensão de pasta é proporcional à potência cúbica do seu comprimento (Dillner, 1979).

²⁶ De referir que, de acordo com as Equações 2.1 e 2.2, associadas ao modelo de Kallmes *et al.* indicado por Uesaka (1984), a sobreposição de fibras e a área de ligação entre elas depende quer do comprimento quer do número de fibras, os quais entretanto variam inversamente.

*CEDL – Coeficiente específico de dispersão de luz.

** Dados retirados da Tabela 2.7.

Nota: Não estão representados os desvios (ao nível de 95% de probabilidade) por serem pouco significativos e também para que as diferenças entre os valores médios sejam mais perceptíveis.

Entretanto, quanto maior o número e a intensidade das ligações entre as fibras, o que se obtém com uma mais eficaz acção de refinação sobre estas²⁷, menor é, em princípio, o efeito do comprimento nos esforços de tracção e de rebentamento. Como nesta situação é mais difícil quebrar as ligações, a ruptura da folha, no plano, ocorre por corte das fibras, e tal é predominantemente determinado pela elasticidade da sua parede celular, a qual não depende do comprimento mas sim do *coarseness* (e portanto da espessura da parede) (Clark, 1985; Page e Seth, 1988; McKenzie, 1989; Reeves, 1991; Kärenlampi e Yu, 1997). Porém, pode também acontecer, pelo contrário, que a influência do comprimento na resistência à tracção seja mais acentuada para maiores níveis de refinação. É o que foi verificado por Paavilainen (1990) (Fig. 2.25), que avança como explicação o facto de que, quando as fibras estão mais unidas, a zona em que se propagam as forças de ruptura da folha é mais estreita, aproximando-se da linha em que ocorre essa ruptura, sendo então o número de fibras aí presente, e o respectivo comprimento, mais importantes do que quando as ligações são fracas.

É todavia na resistência ao rasgamento, menos dependente da ligação das fibras do que as propriedades até agora analisadas, que o comprimento das fibras mais se reflecte, em especial nas pastas químicas, sendo por isso maior o expoente de L_{av} na Equação 2.7. Também neste caso é maior a resistência de folhas de fibras mais longas (Mark, 1984a; Clark, 1985; Rydholm, 1985; Reeves, 1991; Paavilainen, 1990, 1993a; Jones e Richardson, 1997).

Contudo, importa realçar que o efeito positivo do comprimento na resistência ao rasgamento varia, de um modo geral, consoante o grau de ligação das fibras, acentuando-se quando este é moderado e sendo menos notório quando as fibras estão mais fortemente ligadas (Clark, 1985; Seth e Page, 1985; Paavilainen, 1990; Laine, *et al.*, 1997; Law *et al.*, 1999b).

Tal comportamento é explicado pelo complexo mecanismo de rasgamento das folhas, o qual depende de dois fenómenos concorrentes: a quebra das ligações entre as fibras (*fiber pull-out*), condicionada pela quantidade e pela intensidade das ligações, e a ruptura das fibras (*fiber failure*), função da sua resistência intrínseca. Do balanço entre estes dois fenómenos resulta normalmente um aumento da resistência ao rasgamento numa fase inicial da refinação, em que as fibras estão menos ligadas, e depois, apesar do incremento do grau de ligação entre elas, uma redução mais ou menos acentuada desta resistência. Isto porque, quando a ligação

²⁷ De facto, é de referir que, como se analisará na secção 3.2, o incremento do grau de ligação é conseguido com a refinação das fibras e os consequentes fenómenos de intumescimento e fibrilação interna e externa, diminuindo a sua resistência e aumentando a sua flexibilidade, o que conduz ao acréscimo da conformabilidade e ao aumento da área disponível para formar ligações.

das fibras ainda não é muito forte, é mais fácil rasgar a folha por quebra das ligações do que por ruptura das fibras, aumentando então a energia necessária para o rasgamento à medida que as ligações se vão intensificando. Todavia, a dada altura, o grau de ligação torna-se consideravelmente mais forte e a situação inverte-se: passa a ser mais fácil provocar o corte das fibras do que romper as ligações entre elas. Torna-se então determinante a resistência intrínseca das fibras, e a partir desse momento o esforço de rasgamento começa a decrescer: por um lado a resistência das fibras vai gradualmente diminuindo (como consequência da refinação); por outro, devido à maior intensidade das ligações, a folha torna-se mais compacta e diminui a espessura da zona de ruptura, o que faz com que a energia para o rasgamento esteja cada vez mais concentrada. Do mecanismo exposto decorre que o máximo da energia de rasgamento é tanto maior quanto mais espessa for a parede das fibras, pois então é maior a sua resistência intrínseca e é necessário atingir níveis de ligação mais elevados para que a energia de quebra de ligações iguale a de ruptura das fibras (Clark, 1985; Seth e Page, 1985; Paavilainen, 1990; Reeves, 1991). Seth e Page (1985) desvalorizam o papel da ruptura das ligações em detrimento do corte das fibras, exprimindo a resistência ao rasgamento exclusivamente em função da resistência das fibras, esta quantificada através do comprimento de ruptura de *zero-span* (Rydholm, 1985; Seth e Page, 1985; Reeves, 1991):

$$\text{Resistência ao rasgamento} = K \cdot (\text{zero-span})^n \quad (2.10)$$

O expoente n aumenta com a intensidade das ligações, até atingir um valor próximo de dois, após o que se mantém aproximadamente constante.

Considerando o mecanismo apresentado compreende-se então que, quando o rasgamento da estrutura fibrosa é predominantemente determinado pelas fracas ligações existentes, o comprimento das fibras tenha uma significativa influência positiva: quanto mais longas são as fibras maior é a energia necessária na medida em que há mais ligações a quebrar (o esforço de rasgamento é distribuído por uma maior área de ligação) (Seth e Page, 1985; Paavilainen, 1990; Reeves, 1991). Por sua vez a acção do comprimento é menor quando as fibras estão mais fortemente unidas, sendo então o rasgamento acima de tudo determinado pela sua resistência intrínseca e consequente ruptura (Clark, 1985; Paavilainen, 1990, 1994). É esta a razão porque a refinação potencia o efeito do comprimento sobre a energia de rasgamento no caso das fibras de parede mais espessa, cuja conformabilidade e área disponível para ligação é reduzida, passando-se o oposto com as fibras de parede mais fina, já à partida mais unidas entre si (Paavilainen, 1990).

Ao confrontar folhosas e resinosas, dois factos ressaltam: por um lado, as primeiras exibem, de um modo geral, menor resistência ao rasgamento (Tab. 2.12), por possuírem em média dimensões longitudinais e transversais inferiores; por outro, nas resinosas o máximo do esforço de rasgamento acontece para níveis de refinação mais baixos, podendo mesmo

corresponder a folhas de fibras não refinadas (a curva de refinação é então sempre descendente). Mais uma vez a explicação para este facto reside na maior intensidade das ligações devida ao maior comprimento das fibras, o que faz prevalecer mais cedo, na refinação, o efeito da resistência intrínseca destas.

Relativamente às propriedades papeliras mais dependentes do arranjo tridimensional da estrutura fibrosa, como o são a densidade aparente, a permeabilidade (ou, inversamente, a resistência ao ar), a lisura superficial ou ainda a dispersão de luz e a opacidade, a influência do comprimento é considerada pouco relevante, em especial nas pastas químicas (Clark, 1985; Reeves, 1991; Kibblewhite *et al.*, 1997a; Paavilainen, 1993a, 1994). Não obstante, uma redução do comprimento repercute-se em geral num maior grau de consolidação da folha por conformação mais homogênea das fibras, como se referiu, o que provoca um aumento da densidade, da resistência ao ar (Tab. 2.12) e da lisura superficial (Carpim *et al.*, 1987; Paavilainen, 1990; Reeves, 1991; Carvalho *et al.*, 1997a; Kibblewhite *et al.*, 1997b). O papel é então menos compressível, o que prejudica a sua imprimabilidade (Dillner, 1979). Se este fenómeno é pouco acentuado nas pastas químicas, já nas mecânicas se denotam variações relevantes da densidade com o comprimento (Reeves, 1991).

Quanto ao grau de dispersão de luz e à opacidade das folhas, verifica-se que são normalmente tanto maiores quanto menor o comprimento das fibras. De facto, nesta situação, há mais fibras por unidade de massa de pasta, o que, mesmo estando a folha mais consolidada, se traduz na maioria dos casos na existência de um número de interfaces fibra/ar superior ao encontrado quando as fibras são mais longas. Isto provoca uma maior dispersão da luz incidente, tornando-se então a folha mais opaca, como se constata na Tabela 2.12 (Carpim *et al.*, Paavilainen, 1990; Dean, 1995; Carvalho *et al.*, 1997a). No entanto, é importante realçar que, sendo as fibras mais pequenas e conformáveis e estando a estrutura fibrosa mais compacta, pode também ocorrer o oposto, isto é, decrescer a área superficial onde a luz é dispersada, como consequência do incremento do número de ligações – diminui portanto a opacidade (Carpim *et al.*, Paavilainen, 1990). É o que por exemplo acontece em resultado da refinação: apesar do aumento da área superficial, por fibrilação externa e corte das fibras, a decorrente consolidação da folha com o estabelecimento de mais ligações reduz o número de interfaces livres (o papel do intumescimento das fibras e consequente secagem é aqui determinante) – decresce por isso a opacidade e aumenta a massa volúmica da folha, bem como as suas resistências mecânicas (pelo menos à tracção e ao rebentamento).

No que diz respeito à estabilidade dimensional do papel – uma importante propriedade final –, resultados obtidos com pastas *kraft* de resinosas revelaram uma diminuição da higroexpansividade com o aumento do comprimento, diminuição essa, no entanto, pouco significativa para comprimentos acima de 1 mm (Uesaka e Moss, 1997).

Dos muitos estudos que sobre a influência do comprimento das fibras nas propriedades papeleiras de pastas *kraft* se poderiam citar, referem-se aqui os de Clark (1962), Carpim *et al.* (1987), Paavilainen (1990), Kibblewhite *et al.* (1991), Evans *et al.* (1997), Kibblewhite *et al.* (1997a, 1997b), Kärenlampi e Yu (1997) e El-Hosseiny e Anderson (1999). Merece ainda especial alusão o estudo de Johnston *et al.* (1997), no qual se analisou, teórica e experimentalmente, o efeito da largura das distribuições do comprimento das fibras e da proporção entre fibras curtas e longas, e se concluiu que considerar apenas o comprimento médio não constitui muitas das vezes a melhor aproximação. De facto, encontram-se na literatura referências, por exemplo, a pastas com o mesmo comprimento médio das fibras mas em que aquelas com mais fibras longas exibem maior resistência ao rasgamento (McKenzie, 1989). Esta importante problemática será abordada com mais detalhe na secção 5.1.3.

2.3.4 – Dimensões transversais das fibras e propriedades papeleiras

As dimensões transversais das fibras são parâmetros cuja influência nas propriedades do papel é tão ou mais relevante do que a do comprimento, tendo todavia essa influência sido durante muito tempo subestimada em detrimento de uma sobrevalorização dos efeitos deste último (Rydholm, 1985; Reeves, 1991; Seth *et al.*, 1997). É especialmente nas pastas de fibra longa que a importância da largura das fibras e do seu lúmen, da espessura da parede ou da forma da secção recta, entre outros, mais se faz sentir (Paavilainen, 1993a, 1994), sendo também nelas menor a influência do comprimento, como se referiu.

O diâmetro das fibras, bem como a espessura da parede, são as dimensões básicas mais comumente consideradas. As fibras mais largas correspondem normalmente paredes mais espessas, se bem que não exista uma grande correlação entre os dois parâmetros: a área da secção recta da parede pode variar entre 5 e 90% da área transversal da fibra (Rydholm, 1985), o que depende da espécie, da idade da árvore e do tipo de fibras (de lenho inicial ou final, do borne ou do cerne), situando-se perto dos 60% para o caso da *E. globulus* de cultivo nacional.

A espessura da parede é no entanto a dimensão transversal mais importante. Por um lado, numa dada pasta, é a que apresenta variações mais significativas entre as fibras; por outro, é a que melhor se correlaciona com as propriedades da pasta e do papel. Além disso, a espessura da parede é também, como já se viu, o factor que mais condiciona o *coarseness* das fibras, existindo uma relação quase linear entre ambos (Fig. 2.26). De facto, apesar de a espessura e o diâmetro influenciarem o *coarseness* das fibras, de tal modo que fibras de parede mais espessa podem ter o mesmo *coarseness* do que outras de parede mais fina, desde que sejam mais estreitas, as diferenças existentes nas respectivas propriedades papeleiras

resultam sobretudo das diferenças na espessura da parede (Paavilainen, 1993a, 1994; Evans *et al.*, 1995; Jang *et al.*, 1996; Law *et al.*, 1999b; Tiikaaja, 1999). Por estas razões, a análise da influência deste parâmetro é identificada frequentemente com a análise da influência do *coarseness*.

Figura 2.26 – Relação entre a espessura da parede das fibras e o seu *coarseness*. Ξ , σ , \circ , \square – vários tipos de pastas de resinosas (Paavilainen, 1993a).

Fibras de parede mais espessa possuem maior resistência intrínseca, o que lhes confere maior rigidez, e são também menos flexíveis (Clark, 1985; Reeves, 1991; Paavilainen, 1994). Em consequência, com a secagem, são menos colapsáveis do que as fibras de parede mais fina, e por isso a sua conformabilidade é menor, estabelecendo menos contactos entre si – a área de ligação relativa diminui, como está ilustrado na Figura 2.27 (Carpim *et al.*, 1987; Reeves, 1991; Valente *et al.*, 1992; Paavilainen, 1994; Seth *et al.*, 1997). A tendência para o colapso com a diminuição da espessura da parede é maior nas pastas mecânicas do que nas químicas, e nestas é maior nas pastas pelo sulfito do que nas *kraft*, o que se prende com o grau de degradação química e/ou física das fibras, que é variável consoante o processo. Por outro lado, as fibras de folhosas e as de lenho final são também menos colapsáveis pois, conforme foi referido, é menor a razão entre o seu comprimento e a espessura da parede (Abitz e Luner, 1991). Como resultado de uma menor ligação entre as fibras, as de parede mais espessa originam folhas com menor resistência aos esforços de tracção e de rebentamento (Rydholm, 1985; Reeves, 1991; Paavilainen, 1994). Quanto ao rasgamento, duas situações podem ocorrer, na sequência aliás do mecanismo anteriormente descrito: quando o grau de ligação entre as fibras é reduzido (nomeadamente quando estas não estão refinadas), quanto maior a espessura das fibras menor é a resistência ao rasgamento, na medida em que esta é então fundamentalmente determinada pela quebra das ligações entre as fibras, as quais são mais fracas (Paavilainen, 1994); pelo contrário, quando a ligação entre as fibras é acentuada, o rasgamento depende principalmente da resistência intrínseca das fibras e da facilidade com que ocorre a sua ruptura, sendo por isso mais difícil para as fibras com maior resistência, isto é, com paredes mais espessas (Dillner, 1979; Reeves, 1991; Paavilainen, 1993a, 1994).

Figura 2.27 – Efeito do colapso das fibras na área de ligação relativa (RBA) (adaptado de Reeves, 1991).

Sendo menor a capacidade de ligação das fibras de parede mais espessa, a estrutura fibrosa resultante é mais aberta – possui menor massa volúmica e maior porosidade e, portanto, menor resistência ao ar (Dillner, 1979; Reeves, 1991; Paavilainen, 1994; Kärenlampi e Yu, 1997; Seth *et al.*, 1997). De um modo geral, é aceite que a massa volúmica varia inversamente com uma potência da espessura da parede de expoente não inferior a três

(Clark, 1985). Simultaneamente, como a formação é pior, a folha é menos uniforme e apresenta uma superfície mais rugosa (Reeves, 1991; Paavilainen, 1994; Seth *et al.*, 1997). De referir que a espessura da parede é mesmo o principal factor a controlar a lisura do papel (Higgins *et al.*, 1991; Reeves, 1991). Por outro lado, na máquina do papel, é melhor a resistência da folha a húmido, o que permite uma maior velocidade da teia e concorre, juntamente com a elevada porosidade, para uma mais fácil drenagem – diminuem pois os custos do processo, designadamente os de secagem (Dillner, 1979; Dean, 1995). As folhas de fibras de parede mais espessa possuem menor estabilidade higroscópica (Uesaka e Moss, 1997), maior resistência às dobras (Reeves, 1991) e, em virtude do maior índice de mão, são também mais compressíveis, o que é vantajoso para as operações de revestimento e impressão (Dillner, 1979; Rudie, 1998).

Para avaliar o efeito da espessura da parede na capacidade de dispersão de luz e na opacidade é necessário ter também em conta a quantidade de fibras presentes na folha, pois é o balanço entre ambas as variáveis que condiciona o número de interfaces nas quais ocorre o desvio à trajetória dos feixes de luz incidente (Scallan e Borch, 1976; Paavilainen, 1993a). De facto, por meras considerações geométricas prova-se que a espessura da parede de uma fibra é inversamente proporcional à sua área superficial específica, a qual, tendo em conta o número e o estado de colapso das fibras, se relaciona com a área superficial específica da folha, e portanto com a sua opacidade e capacidade para dispersar a luz (Scallan e Borch, 1976; Borch, 1984; Seth *et al.*, 1997). Então, para uma mesma massa de fibras, se a parede é mais espessa é menor a superfície total disponível para dispersar a luz (há menos fibras nas folhas) – o coeficiente específico de dispersão de luz (CEDL) e a opacidade diminuem (Paavilainen, 1993a; Dean, 1995; Seth *et al.*, 1997). Contudo, se pelo contrário for igual o número de fibras, é maior a massa total nas folhas de fibras com paredes mais espessas, e apesar de a superfície específica ser menor, a área superficial pode ser idêntica ou até superior. A este facto acresce ainda que as fibras de parede mais espessa têm menos pontos de contacto entre si pois são menos flexíveis. Por isso, globalmente, é mais elevado o número de interfaces livres – neste caso, portanto, o CEDL e a opacidade aumentam com o aumento da espessura (Reeves, 1991; Paavilainen, 1993a).

As fibras de parede mais espessa são as que mais resistem às alterações estruturais induzidas pelo cozimento e as que requerem mais energia para atingir um determinado nível de refinação (Reeves, 1991; Valente *et al.*, 1992; Paavilainen, 1994; Cotterill e MacRae, 1997). Contudo, a influência desta operação no grau de ligação das fibras pode ser maior do que no caso das de parede mais fina. Nestas últimas, de facto, o diferencial da capacidade de ligação e das resistências mecânicas entre as fibras refinadas e não refinadas é normalmente menor, pois já são à partida mais conformáveis do que aquelas (Reeves, 1991). Além disso, quanto maior a espessura da parede, mais extensa é a acção de corte durante a refinação

devido à menor flexibilidade das fibras, e maior é a tendência para a fibrilação externa e para a formação de finos (Paavilainen, 1994).

Pelas razões expostas compreende-se facilmente que as fibras de lenho final sejam as que mais resistem à refinação, as que menos colapsam durante a secagem e as que, uma vez refinadas, originam folhas com menor resistência à tracção e ao rebentamento mas maior índice de mão, opacidade e resistência ao rasgamento. Dada a anatomia do lenho das árvores, já abordada, estas diferenças são mais acentuadas nas resinosas.

Entretanto, uma forma de relacionar a espessura da parede com a largura das fibras, para melhor avaliar o efeito das dimensões transversais destas nas propriedades papeleiras, é através do índice de Runkel, dado por (Higgins *et al.*, 1991; Dean, 1995):

$$I_R = \frac{2T}{d_l} = \frac{2T}{d_o - 2T} \quad (2.11)$$

Comentário [EQ1]: 14700.
0

Este índice (também designado por *densidade da fibra* (Bamber, 1985)), que aumenta com o aumento da espessura da parede (Fig. 2.27), permite avaliar o grau de colapsabilidade das fibras, isto é, a facilidade com que ocorre a diminuição da área transversal do lúmen. Para que as fibras colapsem e sejam conformáveis, estabelecendo bom contacto entre si e obtendo-se então boas resistências mecânicas, é desejável que o índice de Runkel seja inferior a 1, isto é, que a espessura da parede seja menor do que ¼ do diâmetro das fibras (Dadswell e Wardrop, 1959; Cláudio-da-Silva, 1981; Evans *et al.*, 1997; Jang e Seth, 1998).

Além dos vários trabalhos de Clark (1962, 1985) relativos ao efeito da espessura da parede (ou do *coarseness* das fibras) nas propriedades papeleiras, salientam-se também: os de Dadswell e Watson (1962), citados por Bamber (1985), que verificaram com *E. regnans* que as pastas de lenho final originavam papéis com piores propriedades do que as de lenho inicial; os de Paavilainen, que concluiu com pastas *kraft* de pinheiro que o *coarseness* respondia por 80% da variabilidade das resistências mecânicas e 70% da da densidade aparente e da resistência ao ar (Paavilainen, 1993a, 1994); os de Kibblewhite *et al.* (1997a, 1997b), já acima indicados, que, quer com *P. radiata* quer com *E. nitens*, mostraram que a espessura e a razão entre a largura e a espessura das fibras eram bons predictores do comportamento do papel; e ainda os de Seth *et al.* (1997), que acentuaram a importância de analisar a influência não só dos valores médios dos parâmetros transversais mas acima de tudo das correspondentes distribuições.

2.3.5 – Outros parâmetros físicos

As dimensões transversais das fibras atrás analisadas estão também relacionadas com a massa volúmica da madeira, como é visível na Figura 2.28. Nesta se confirma que, de um modo geral, a madeiras com maior massa volúmica, expressa em termos de massa volúmica básica²⁸, correspondem fibras com maior índice de Runkel e espessura de parede (Higgins *et al.*, 1991; Reeves, 1991; Dean, 1995).

Figura 2.28 – Relação entre a massa volúmica básica da madeira, o índice de Runkel e a espessura da parede das fibras no género *Eucalyptus* (dados de Higgins *et al.*, 1991).

Todavia, não obstante a correlação frequentemente positiva, a massa volúmica da madeira não depende unicamente da espessura da parede das fibras mas também de outros parâmetros, como a composição química das fibras e da madeira (designadamente o teor de extractivos), a percentagem de lenho inicial e final, o tamanho e o número de vasos (nas folhosas), e ainda o teor de humidade. Sendo uma propriedade física de fácil medição, que combina de forma notável as características individuais das fibras e se correlaciona com muitas das propriedades finais do papel, a massa volúmica é utilizada como importante índice de qualidade da matéria prima (Melo *et al.*, 1983; Clark, 1985; Rydholm, 1985; Higgins *et al.*, 1991; Reeves, 1991; Jorge, 1994). No entanto, apesar de estar associada a diferentes factores, o efeito da massa volúmica da madeira nas propriedades papeleiras acompanha o da espessura da parede. Por isso, de madeiras mais densas resultam normalmente fibras menos colapsáveis, que originam folhas com pior formação, maior porosidade, rugosidade e opacidade (para o mesmo número de fibras), pior resistência à tracção e ao rebentamento e, nas pastas refinadas, melhor resistência ao rasgamento, passando-se o oposto com as não refinadas (Rydholm, 1985; Valente *et al.*, 1992; Higgins *et al.*, 1991; Reeves, 1991; Dean, 1995; Jones e Richardson, 1997).

²⁸ A massa volúmica da madeira pode ser expressa de variadas formas, em função do seu teor de água, sendo uma delas a massa volúmica básica – a relação entre a massa seca de madeira (com 0% de humidade) e o seu “volume verde” (o volume quando a madeira está saturada em água) (Moura, 1999).

Simultaneamente, um acréscimo na massa volúmica traduz-se usualmente num aumento do rendimento do cozimento *kraft* e da economia do processo, como já se adiantou, embora nem sempre tal aconteça (Bamber, 1985; Reeves, 1991; Valente *et al.*, 1992; Raymond *et al.*, 1998). De facto, se a maior massa volúmica for reflexo não da existência de fibras de parede mais espessa mas sim da acumulação de extractivos, o rendimento do cozimento diminui e aumenta o consumo de reagentes alcalinos (dado o carácter ácido daqueles) (Hillis, 1972; Jorge, 1994). Por outro lado, quanto mais densa é a madeira mais difícil é a penetração dos licores e consequentemente maior é a percentagem de incozidos (Reeves, 1991; Valente *et al.*, 1992; Dean, 1995).

Num estudo efectuado com dez espécies de eucalipto, Higgins *et al.* (1991) mostraram que para massas volúmicas superiores a 600 kg/m^3 o índice de Runkel era superior a 1, o que, como se referiu, não favorece a conformabilidade das fibras, e que ocorria uma redução progressiva do rendimento *kraft*, a qual igualmente se notava para massas volúmicas menores do que 400 kg/m^3 . Verificaram ainda que nas pastas de madeiras mais densas era mais notório o efeito da refinação no incremento das resistências mecânicas, da densidade aparente e da lisura do papel (como seria aliás de esperar por comparação com a influência da espessura da parede). Dos seus resultados, a gama de massas volúmicas de 400 a 600 kg/m^3 surge assim como a mais adequada para um compromisso entre o rendimento do processo e as propriedades finais do papel. Outros autores, citados por Dean (1995), avançam como valores óptimos para diferentes espécies os situados entre 450 e 500 kg/m^3 , enquanto no caso da *E. globulus* de cultivo nacional, estudada no intervalo de massas volúmicas de 470 a 650 kg/m^3 , se aponta como gama adequada a de 530 a 580 kg/m^3 (com rendimentos de 53 a 56%) (Valente *et al.*, 1992).

Em trabalhos desenvolvidos com *P. radiata* e com *E. nitens* encontraram-se boas correlações da massa volúmica da madeira com o grau de colapso das fibras (Evans, 1997; Kibblewhite *et al.*, 1997a, 1997b) e ainda, se associada ao seu comprimento, com as propriedades das folhas (Kibblewhite *et al.*, 1997a). Por sua vez, na *E. globulus* nacional foram referidas correlações positivas com o comprimento e a espessura das fibras (Guedes, 1989; Moura, 1999), e negativas com o diâmetro do lúmen (Guedes, 1989). Contudo, no que diz respeito ao comprimento das fibras, tais correlações são apenas o fruto do tratamento matemático adoptado, na medida em que é reconhecido não existir qualquer relação entre esta dimensão e a massa volúmica da madeira. Já quanto à composição química foi verificado na mesma espécie uma tendência para as madeiras mais densas possuírem mais lenhina (Valente *et al.*, 1992), passando-se o oposto na *E. grandis* (Dias e Cláudio-da-Silva, 1985).

O ângulo fibrilar da camada S2 é igualmente uma característica anatómica das fibras especialmente importante pois não só afecta a retracção da madeira como também as propriedades papeleiras mais condicionadas pela resistência das fibras, mormente as

propriedades mecânicas e a higroexpansividade do papel (Jang, 1998). Nas fibras com maior ângulo fibrilar é menor a resistência intrínseca, sendo portanto mais flexíveis, com todas as consequências que daí advêm para a sua conformabilidade e para a ligação com as restantes fibras (Cláudio-da-Silva, 1981; Paavilainen, 1994; Jang, 1998). Nesta situação é também mais reduzida a energia necessária para refinar as fibras (bem como os ganhos obtidos com a refinação), afirmando Cláudio-da-Silva (1981), a partir de estudos desenvolvidos com a *E. rostrata* e a *E. grandis*, que os ângulos fibrilares das camadas S1 e S2, juntamente com o tipo de arranjo microfibrilar, o número e a espessura das microfibrilas, são mesmo factores mais determinantes para a resposta à refinação do que propriamente a espessura total da parede.

Uma última nota referente à influência da área superficial das fibras – além de, como se indicou, afectar a ligação das fibras e as propriedades com esta relacionadas, bem como a opacidade e a dispersão de luz, está ainda positivamente correlacionada com sua capacidade de retenção de água (Reeves, 1991).

2.3.6 – Composição química e propriedades papeleiras

Além das características anatómicas e físicas das fibras, também a natureza, o teor e a distribuição dos diversos compostos químicos nas várias camadas da parede celular são determinantes, em especial nas pastas químicas, não apenas para o comportamento que as fibras exibem nas sucessivas fases do processo de transformação da madeira como ainda, e até em consequência deste comportamento, para o respectivo desempenho papeleiro.

Celulose

Sendo a celulose que confere resistência estrutural às fibras, o seu efeito não é todavia considerado crítico nos processos *kraft*, nem ao nível das operações envolvidas nem tão-pouco ao nível do desenvolvimento das propriedades papeleiras, apesar de ser o componente dominante quer antes quer principalmente após o cozimento (Rydholm, 1985). Tal facto decorre, em primeira instância, das já enunciadas fracas reactividade e solubilidade da celulose (que é portanto pouco atacada no cozimento e no branqueamento), bem como da sua reduzida afinidade à água. Não obstante, quanto maior o teor de celulose nativa maior é, de um modo geral, o rendimento do cozimento (Tab. 2.13), e quanto maior o teor de celulose na pasta mais difícil se torna a refinação e melhores podem também ser as resistências do papel (Dillner *et al.*, 1970; Wågberg e Annergren, 1997).

Tabela 2.13 – Variação do rendimento em pasta de cozimentos *kraft* em função do teor de celulose da madeira, para diferentes espécies de eucalipto (A) e para árvores de *E. globulus* de diferentes locais (B).

A (Queiroz, 1973)			B (Jorge, 1994)		
Espécies de Eucalipto	Celulose (% w/w)	Rendimento total (%)	Origem da <i>E. globulus</i>	Celulose (% w/w)	Rendimento (%)
<i>E. camaldulensis</i>	43,0	50,7	Nisa	49,8	50,7
<i>E. globulus</i>	44,8	57,4	S. Ossa	51,5	53,3
<i>E. saligna</i>	46,0	59,4	Cercal	54,7	53,5

Por sua vez, a um maior grau de polimerização das moléculas de celulose (isto é, a uma menor degradação da sua cadeia linear) corresponde, na maioria dos casos, uma menor degradação da fibra, e portanto uma melhor resistência intrínseca (Paavilainen, 1994). Em consonância, obtêm-se também melhores resistências do papel, em especial ao rasgamento e às dobras (Rydholm, 1985; Reeves, 1991; Sjöholm *et al.*, 1997; Wågberg e Annergren, 1997), embora, em contrapartida, o aparecimento de fibrilas à superfície das fibras seja prejudicado (Clark, 1985).

Uma forma de avaliar o grau de polimerização das cadeias de celulose é através da determinação da viscosidade intrínseca da pasta (Clark, 1985). Tal é possível pois, apesar desta propriedade traduzir o nível médio de degradação de todos os polissacarídeos, hemiceluloses incluídas, a celulose é claramente o composto mais abundante após o cozimento e possui também o maior peso molecular (Reeves, 1991; Sjöholm *et al.*, 1997). Devido à influência do grau de polimerização da celulose na degradação das fibras, a viscosidade da pasta é usada com frequência como medida da resistência das fibras (Dillner e Jonsson, 1979), não obstante poderem existir pastas com viscosidade semelhante mas cujas fibras possuem diferentes resistências intrínsecas (Clark, 1985). Por outro lado, de pastas com uma mais elevada viscosidade intrínseca obtêm-se folhas com melhores resistências mecânicas (Dillner e Jonsson, 1979; Wågberg e Annergren, 1997), conforme se ilustra na Figura 2.29 para pastas *kraft* de eucalipto (*E. globulus*, *E. camaldulensis*, *E. grandis*, *E. urophylla*). No entanto, existe um valor limite da viscosidade a partir do qual estas resistências tendem a diminuir (entre outras razões, devido a uma pior formação da folha) (Reeves, 1991; Sjöholm *et al.*, 1997; Wågberg e Annergren, 1997).

Figura 2.29 – Influência da viscosidade da pasta (pastas *kraft* de eucalipto) nas resistências mecânicas do papel (adaptado de Dillner e Jonsson, 1979).

A resistência intrínseca das fibras é também afectada positivamente pelo grau de cristalinidade da celulose (Smook, 1990; Paavilainen, 1994), mas deve-se ter igualmente em conta que valores elevados deste parâmetro reflectem uma maior inacessibilidade dos grupos hidroxilo e, conseqüentemente, prejudicam, ainda que moderadamente, o intumescimento das fibras (Clark, 1985; López, 1988). Um outro factor a atender é a existência na parede celular de zonas de degradação localizada – os chamados pontos “fracos” (*weak points*), que concorrem também para uma menor resistência das fibras (Paavilainen, 1994; Sjöholm *et al.*, 1997). Nestas circunstâncias, graus de polimerização mais elevados podem não se reflectir em melhores resistências mecânicas.

Hemiceluloses

As hemiceluloses são, juntamente com a lenhina, os componentes da parede celular mais importantes do ponto de vista da influência quer nas operações de fabricação da pasta e do papel quer igualmente nas propriedades deste. Na verdade, estes polissacarídeos são despolimerizados em muito maior extensão do que a celulose e parcialmente solubilizados durante o cozimento e o branqueamento. Além disso, como se abordou na secção 2.1.3, são altamente hidrofílicos devido à presença dos grupos polares hidroxilo e carboxilo, o que, juntamente com o seu carácter amorfo, se reflecte decisivamente na refinação, na formação das folhas e na secagem. Esta é, de facto, a acção principal das hemiceluloses – facilitando o intumescimento das fibras promovem a fibrilação interna e o incremento da sua flexibilidade e colapsabilidade, o que se traduz num acréscimo da área disponível para estabelecer ligações interfibras. Todavia, também outros efeitos se atribuem usualmente a estes polissacarídeos: podem participar activamente nas ligações por pontes de hidrogénio, interpondo-se entre fibrilas superficiais de celulose (Parham, 1983d); facilitam não só a fibrilação interna como ainda a externa (Cláudio-da-Silva, 1981; Clark, 1985); parece induzirem positivamente, além da área total, a força das ligações²⁹ (Rydholm, 1985).

Um papel relevante é atribuído aos grupos carboxilo das hemiceluloses, associados aos ácidos urónicos (e por isso especialmente abundantes nas xilanas)³⁰. Assim, além de facilitarem a retenção de água pelas fibras, e portanto a sua conformabilidade (Barzyk, 1997; Laine *et al.*, 1997; Salmén e Berthold, 1997), são igualmente os responsáveis pelas cargas

²⁹ Estudos envolvendo a extracção progressiva de hemiceluloses evidenciaram um enfraquecimento da resistência das ligações (cit. Rydholm, 1985).

³⁰ A presença dos grupos ionizáveis –COOH pode também eventualmente resultar da oxidação da celulose durante o branqueamento com oxigénio, ozono ou peróxido de hidrogénio (Barzyk, 1997).

negativas destas em meios neutros ou fracamente ácidos, como são os das operações envolvidas na produção do papel (Berthold, 1997). Tal facto promove a ocorrência de interações electrostáticas entre fibras adjacentes (em adição às ligações de hidrogénio) (Clark, 1985; Barzyk, 1997; Laine *et al.*, 1997; Wågberg e Annergren, 1997) e favorece também a retenção de aditivos catiónicos no processo (Carvalho, 1999).

Simultaneamente, os grupos carboxilo induzem o amarelecimento do papel, após o branqueamento (Buchert *et al.*, 1997). Além disso, segundo estudos recentes (Laine *et al.*, 1997), quanto maior a quantidade destes grupos menor é a extensão de um fenómeno designado na literatura anglo-saxónica por *hornification*, o qual está associado à irreversibilidade de algumas modificações físicas e químicas que ocorrem nas fibras durante a sua secagem – em especial a contracção estrutural e a formação de ligações internas de hidrogénio (Weise, 1998)³¹. Por esta razão, a reciclagem de papel é mais fácil quando o conteúdo de pentosanas das fibras é mais elevado (Cao *et al.*, 1998). Importa todavia notar ter sido também já admitido que, pelo contrário, as hemiceluloses podem favorecer a *hornification* e impedir portanto a consequente rehidratação das fibras (Parham, 1983d).

Do ponto de vista do processo, as hemiceluloses influenciam positivamente o cozimento (Valente *et al.*, 1992; Paavilainen, 1989) e, por incrementarem a afinidade das fibras à água, também a refinação (Cláudio-da-Silva, 1981; Melo *et al.*, 1983; Parham, 1983d; Clark, 1985; Reeves, 1991; Laine *et al.*, 1997). Por isso, o tempo e a energia envolvidas nestas operações são tanto menores quanto maior o teor de hemiceluloses das pastas. Já a presença destes polissacarídeos em solução prejudica a acção dos aditivos químicos (Sidaway, 1985).

Quanto às propriedades papeleiras, o aumento da quantidade de hemiceluloses, que se repercute então em mais superfícies de contacto entre as fibras, origina uma melhor distribuição de tensões na matriz fibrosa, e logo maiores resistências à tracção e ao rebenamento, bem como menor porosidade (Rydholm, 1985; Paavilainen, 1989; Laine *et al.*, 1997; Wågberg e Annergren, 1997). Pelo contrário, mais hemiceluloses na pasta conduzem, de um modo geral, a folhas com menor opacidade e ainda menor resistência ao rasgamento (Rydholm, 1985).

Uma maior quantidade de hemiceluloses na parede celular e, em especial, à superfície das fibras, bem como um maior grau de polimerização das suas moléculas são, de um modo geral, benéficos (Clark, 1985; Paavilainen, 1994; Salmén e Berthold, 1997), excepto para a ocorrência da fibrilação externa, que é potenciada por hemiceluloses de cadeia mais curta (Cláudio-da-Silva, 1981). Para manter a quantidade destes polissacarídeos o mais elevada possível, e ao mesmo tempo afectar pouco o seu peso molecular, é conveniente utilizar no

³¹ De um modo simplificado, a *hornification* é quantificada pelo decréscimo da capacidade de retenção de água pelas fibras com a secagem (Weise, 1998).

cozimento pelo sulfato licoros com elevada sulfidez e baixas carga alcalina efectiva e temperatura. De facto, para o mesmo grau de deslenhificação, e em condições de sulfidez e temperatura constantes, a retenção de hemiceluloses é favorecida com baixa carga alcalina efectiva (Paavilainen, 1989; Carvalho, 1999). Por outro lado, no que diz respeito à acção do índice de sulfureto, não se encontram na literatura resultados consensuais: para valores da carga alcalina efectiva e temperatura constantes, o seu aumento tanto se traduziu num ligeiro incremento da percentagem de hemiceluloses em pastas de *Pinus sylvestris* (Paavilainen, 1989), como não afectou ou provocou apenas uma pequena redução dessa percentagem em pastas de *Eucalyptus globulus* (Carvalho, 1999).

De entre as diferentes hemiceluloses, as xilanas têm a vantagem de ser mais hidrofílicas do que as glucomananas (Cláudio-da-Silva, 1981) e, no caso das glucuronoxilanas, de possuírem adicionalmente grupos de ácidos urónicos que lhes fornecem grupos carboxilo (Fig. 2.8). Assim, os efeitos das hemiceluloses são mais relevantes nas folhosas do que nas resinosas: aquelas não têm apenas maior percentagem destes polissacarídeos (Tab. 2.2), como são também especialmente ricas em glucuronoxilanas, contrariamente às resinosas, nas quais abundam as glucomananas.

Lenhina

A lenhina é, como já se adiantou, um composto hidrofóbico, o que prejudica a afinidade das fibras à água e portanto a sua conformabilidade. Por isso, até um certo limite, a redução do teor de lenhina nas pastas, com o cozimento, reflecte-se num incremento das resistências do papel relacionadas com a ligação entre as fibras, e ainda numa diminuição da sua porosidade. As consequências de um decréscimo da quantidade de lenhina e, simultaneamente, de um aumento da quantidade de pentosanas, estão exemplificadas na Tabela 2.14 com valores relativos ao género *Eucalyptus*, em pastas *kraft* com praticamente o mesmo teor de α -celulose.

Tabela 2.14 – Composição química e propriedades físico-mecânicas (massa volúmica aparente (MVA) e índice de tracção) de pastas *kraft* de eucalipto (refinadas) (Queiroz, 1973).

Espécies	Lenhina (%, w/w)	Pentosanas (%, w/w)	α -Celulose (%, w/w)	MVA (kg/m ³)	Tracção (kN.m/kg)
<i>E. camaldulensis</i>	3,0	11,9	85,0	669	73,3
<i>E. viminalis</i>	2,0	18,9	84,7	677	78,1
<i>E. globulus</i>	1,4	20,1	86,0	708	90,7

Suplementarmente, se não convenientemente removida nas operações de cozimento e branqueamento, a lenhina funciona como agente aglutinador das fibras, impedindo, mesmo na presença de água, que estas incorporem as alterações induzidas pela refinação e se liguem de modo eficaz numa matriz com boas propriedades físico-mecânicas (Melo *et al.*, 1983; Fengel, 1984; Clark, 1985; Rydholm, 1985). Ao efeito negativo da lenhina na refinação acresce ainda a sua influência no cozimento e no branqueamento: quanto maior a quantidade presente na madeira ou na pasta crua maior é, naturalmente, o consumo de licor de cozimento e de agentes de branqueamento, sendo então exigidas condições mais severas em ambas as operações. Entretanto, o consumo de cargas alcalinas no cozimento depende também da razão entre os grupos seringilo e guaiacilo, sendo tanto menor quanto maior for esta razão (Garland, 1986a; Ona *et al.*, 1996).

A medição do teor de lenhina nas pastas cruas assenta, de um modo geral, na determinação do índice *kappa* (IK), o qual é proporcional à percentagem de lenhina total (a lenhina *Klason* e a lenhina solúvel) (Dean, 1995; Li e Gellerstedt, 1997). Quando esta percentagem não excede os 8 – 9% a lenhina presente nas pastas *kraft* encontra-se quase exclusivamente no interior das fibras (na parede secundária, dada a sua espessura relativa), e não à sua superfície, o que já não acontece para valores superiores, com os quais são significativamente prejudicadas as fases subsequentes do processo e as propriedades finais do papel. Por outro lado, na literatura são referidos trabalhos que apontam máximos das resistências mecânicas das folhas em pastas com 3 a 7% de lenhina residual (IK entre 20 e 45) (Rydholm, 1985), o que confirma que, após o cozimento, a quantidade de lenhina nas pastas também não deve passar abaixo de um dado limite inferior. De facto, a deslenhificação em excesso é também acompanhada, como já foi referido (secção 2.1.5), pela crescente degradação e solubilização dos hidratos de carbono, especialmente das hemiceluloses, para além do aceitável (Clark, 1985; Rydholm, 1985). Nas pastas cruas de *E. globulus* os valores de IK situam-se usualmente entre 10 e 15, correspondendo a teores de lenhina total de aproximadamente 1,5 a 2,5%.

Entretanto, a extensão da remoção da lenhina residual durante o branqueamento depende naturalmente do tipo de reagentes e da sequência da operação. Assim, por exemplo, o branqueamento com ozono parece extrair a lenhina ainda presente à superfície das fibras tão eficazmente quanto a lenhina das camadas mais interiores, enquanto o branqueamento com peróxido parece apenas afectar esta última (Laine *et al.*, 1997). De qualquer modo, a quantidade deste composto após o branqueamento é muito baixa, em princípio tanto menor quanto maior o grau de brancura da pasta.

Estudos desenvolvidos por Kibblewhite *et al.* (1997b) utilizando árvores de *E. nitens* com 15 anos de idade permitem avaliar o efeito conjunto da lenhina e dos hidratos de carbono da madeira (celulose e hemiceluloses) no rendimento do cozimento *kraft* (este conduzido de modo a produzir pastas com IK igual a 20). Os respectivos resultados estão representados na Figura 2.30 e confirmam que, de um modo geral, o rendimento total do cozimento aumenta com o aumento do conteúdo de hidratos de carbono e com a diminuição do conteúdo de lenhina.

Figura 2.30 – Variação do rendimento do cozimento *kraft* de *E. globulus* em função do teor de lenhina e de hidratos de carbono da madeira (dados de Kibblewhite *et al.*, 1997b).

Extractivos

A influência dos extractivos nas propriedades da pasta e do papel depende muito dos processos de fabrico. No caso das pastas químicas, a sua presença não só obsta à difusão dos licores nas estilhas e portanto à acção destes junto da lenhina, como ainda aumenta o consumo de reagentes e diminui o rendimento do cozimento, devido à sua solubilização nesses licores e a reacções colaterais com a lenhina, que prejudicam a degradação desta. Adicionalmente, os

extractivos residuais existentes nas pastas, não convenientemente eliminados no cozimento e conhecidos tecnicamente como *pitch*, são também indesejáveis no branqueamento, na medida em que conferem maior cor às pastas, e na lavagem, dificultando o controlo destas operações. Interferem igualmente com a refinação, reduzindo a capacidade de ligação das fibras e, por consequência, as propriedades mais dependentes desta – as resistências à tracção e ao rebrandamento. Quando presentes no papel, os extractivos promovem o seu mais rápido envelhecimento e afectam a estabilidade dimensional. Nas folhosas estes extractivos residuais são compostos triterpénicos não saponificáveis e polifenóis pouco solúveis e resistentes ao licor *kraft*. No caso do eucalipto, os extractivos são particularmente críticos: não só é maior do que nos outros géneros a percentagem de compostos polifenólicos, quer nas células do parênquima quer, com o envelhecimento da árvore, na parede e no lúmen das fibras, como existem adicionalmente em algumas espécies os veios de quino (Melo *et al.*, 1983; Parham, 1983d; Hillis, 1991; Jorge, 1994; Laine *et al.*, 1997).

Do exposto, pode concluir-se que, apesar da composição química das fibras afectar a resposta destas aos processos de cozimento, branqueamento e refinação, parece ser sobretudo ao nível da formação e das ligações que se estabelecem na matriz fibrosa que a influência da celulose e, em maior escala, das hemiceluloses e da lenhina, é determinante, seja na área envolvida nas ligações, seja ainda, se bem que menos acentuadamente, na força das ligações – no primeiro caso é a área de contacto entre as fibras que é controlada pela sua afinidade química à água, e no segundo é a possibilidade de se intensificarem as ligações que depende dos efeitos iónicos associados às cargas superficiais.

A finalizar este importante subcapítulo sobre características das fibras e propriedades papeleiras, um facto releva: o de que não há características das fibras que, isoladamente, permitam antever as propriedades finais do papel, em virtude dos complexos padrões de interferência que estabelecem entre si (Reeves, 1991; Lee, 1998). Pelo contrário, a escolha de uma dada matéria prima deve assentar num compromisso dos vários parâmetros envolvidos – comprimento, dimensões transversais, massa volúmica básica, ângulo fibrilar, grau de polimerização da celulose e das hemiceluloses, teor de lenhina e de hemiceluloses, entre outros – orientado em função dos requisitos pretendidos no produto e, até certo ponto, tendo em conta os processos de transformação utilizados. Assim, por exemplo, para a obtenção de papéis com boas resistências mecânicas, a selecção de fibras longas não pode ser feita sem ter em devida conta que essas fibras terão, em princípio, maior *coarseness* e serão por conseguinte menos conformáveis, o que, em oposição ao efeito do comprimento, prejudica a ligação entre elas. A satisfação daquele objectivo é assim potenciada pela opção por fibras de maior comprimento mas, se possível, com paredes finas e baixo ângulo fibrilar, ainda que

tendo presente que tal se reflecte muito provavelmente de forma negativa na opacidade e no índice de mão. Por outro lado, sendo o borne das árvores a parte do lenho mais rica em celulose e hemiceluloses e mais pobre em lenhina e extractivos, é desejável a utilização de árvores relativamente jovens, nas quais todavia dimensões básicas como o comprimento sejam já suficientemente desenvolvidos para assegurar boas resistências mecânicas.

2.4 – Vantagens competitivas do eucalipto

2.4.1 – Introdução

Sendo certo, em face das considerações aduzidas, que a selecção de uma determinada madeira para a fabricação de pasta para papel é difícil, é também reconhecido que para papéis de impressão e escrita, e ainda para papéis *tissue*, entre outros, as fibras de eucalipto reúnem um conjunto de requisitos globalmente vantajoso e, em particular, as suas pastas *kraft* branqueadas apresentam uma qualidade superior às demais pastas concorrentes no mesmo segmento de mercado. De tal modo assim é que, na maioria dos casos, se produzem desde há muito pastas com perto de 100% de fibra de eucalipto, o que não acontece com outros géneros utilizados na indústria papelreira (Sidaway, 1985; Levlin, 1986; Reinoso, 1988; Reeves, 1991; Neto, 1992; Cotterill e Macrae, 1997).

Contudo, nem sempre foi este o cenário dominante, tendo as madeiras de fibra curta sido preteridas durante bastante tempo em favor das de fibra longa, visto estas permitirem obter, de modo geral, papéis com melhores resistências mecânicas, o que decorre das suas maiores dimensões. De facto, sendo maior o comprimento, em princípio são mais os pontos de contacto e as ligações entre as fibras, o que naturalmente depende ainda da espessura da parede. Por outro lado, como esta é igualmente superior às de fibra curta, a sua resistência intrínseca também o é, o que faz com que, mesmo para idênticos valores da resistência à tracção, as folhosas não desenvolvam tão boa resistência ao rasgamento quanto as resinosas, como é visível na Figura 2.31. Na verdade, mesmo que com refinação adequada as folhosas originem folhas com elevado grau de ligação entre as fibras (o que é favorecido pela boa conformabilidade e pela capacidade de intumescimento resultantes das menores dimensões e do mais elevado teor de hemiceluloses), o seu *coarseness* é sempre menor, o que, como se abordou, condiciona o rasgamento, em particular para bons níveis de ligação (Rydholm, 1985; Reeves, 1991; Rudie, 1998).

Figura 2.31 – Relação entre a resistência à tracção e a resistência ao rasgamento, expressos respectivamente pelo comprimento de ruptura e pelo factor de rasgamento, para diferentes pastas comerciais. A – Resinosas da costa oeste da América do Norte; B – Resinosas da Escandinávia e do norte da América do Norte; C – Resinosas do sul da América do Norte e da Europa; D – Folhosas da Escandinávia, da Europa Central e do norte da América do Norte; E – Folhosas do sul da América do Norte e Eucaliptos (adaptado de Reeves, 1991).

Assim, até cerca de 1950 as folhosas foram utilizadas sobretudo como fonte de fibras de enchimento em papéis predominantemente constituídos por fibras longas, para incrementar propriedades difíceis de obter com estas últimas e relevantes nos papéis de escrita, designadamente a opacidade e a rugosidade (Rolo, 1983; Rydholm, 1985). Tal não quer dizer que anteriormente aquela data não se produzissem algumas pastas de folhosas, se bem que em quantidades pouco significativas, nomeadamente pastas de eucalipto pelo bissulfito na Austrália, no Brasil e na Península Ibérica. No entanto, só posteriormente o consumo de folhosas assumiu verdadeira dimensão, em reconhecimento dos mais baixos custos associados às suas pastas, primeiro, e da boa qualidade destas para fabricar papéis em que as resistências mecânicas, sendo importantes, não são críticas, mas a formação e as propriedades ópticas já o são, depois (Dillner, 1979; Levlin, 1986; Kibblewhite *et al.*, 1991; Reeves, 1991).

Embora em 1957 tenha arrancado em Portugal, na unidade de Cacia, a produção de pastas *kraft* de eucalipto (de início, pastas cruas e depois pastas branqueadas), foram as pastas de folhosas dos países nórdicos, em especial as de bétula, que dominaram o mercado até à década de 70. Apenas nos últimos 30 anos as pastas de eucalipto se impuseram verdadeiramente, começando por Portugal e pelo Brasil, e alargando-se depois a outros países da América do Sul, à Oceânia e também a África e à Ásia. Actualmente, a produção destas pastas é bastante superior à das restantes folhosas, as quais compreendem pastas à base de bétula na Escandinávia, de faia na Europa Central, e de misturas de carvalho, choupo, bétula e faia, entre outras, na América do Norte (Dillner, 1979; Kibblewhite *et al.*, 1991; Reeves, 1991; Cotterill e Macrae, 1997).

As melhores propriedades ópticas e de superfície e a boa formação inerente às pastas *kraft* de folhosas são o reflexo directo da morfologia das fibras: por um lado, em resultado do seu mais reduzido comprimento, o número de fibras por unidade de massa de pasta é maior do que nas pastas de resinosas; por outro, mesmo com paredes menos espessas e boa flexibilidade, a relação entre a área de lúmen e a área da secção recta das fibras é menor nas fibras curtas, e por isso, em termos relativos, estas são mais resistentes ao colapso. Deste modo, quer a opacidade quer o volume específico são favorecidos, com efeitos positivos também na drenabilidade na teia de formação, na secagem, na compressibilidade e na imprimabilidade.

Entretanto, outras vantagens, relacionadas com a sua composição química, distinguem as folhosas (Tab. 2.2). Assim, são mais fáceis de deslenhificar, nomeadamente por terem menos lenhina do que as resinosas, consumindo então menos reagentes no cozimento e consequentemente preservando melhor os polissacarídeos (contudo, valores da massa volúmica básica relativamente elevados (Tab. 2.7) podem dificultar a penetração do licor nas estilhas). De igual modo, a refinabilidade é normalmente melhor nas fibras curtas, mais ricas em hemiceluloses (Rydholm, 1985; Jackson *et al.*, 1988; Neto, 1992).

Por sua vez, para além das menores resistências mecânicas, outras limitações se podem apontar às pastas de folhosas:

- a normalmente mais elevada quantidade de extractivos (Tab. 2.2), presentes nas células do parênquima e nos veios de quino, provocando o aparecimento de depósitos de *pitch* na pasta (Parham, 1983c; Rydholm, 1985);
- a maior percentagem de parênquima do que no lenho das resinosas (Tab. 2.6), o que aumenta o teor de cinzas (oxalatos e silicatos de sódio), para além do de extractivos (Parham, 1983c);
- o fenómeno de *vessel picking*, isto é, o levantamento das extremidades e/ou o arrancamento dos vasos da superfície do papel, durante a impressão (Parham, 1983c; Bamber, 1985; Sidaway, 1985; Reeves, 1991);
- o aparecimento nas folhas dos chamados “olhos de peixe” (*fish eyes*), pequenas manchas transparentes que se podem todavia controlar a partir do teor de humidade da pasta (Sidaway, 1985).

Assim, de modo a se alcançar o melhor compromisso entre as diversas variáveis da matéria prima – características anatómicas, físicas e químicas – o fabrico de papel incorpora na maioria das vezes pastas de diferentes espécies, como as de carvalho, choupo, bétula e faia, atrás indicadas, e podem mesmo incorporar fibras longas como fibras de reforço quando se pretende melhorar as resistências, especialmente a húmido (Reinoso, 1988; Reeves, 1991). Tal é o caso das pastas de bétula, faia ou choupo, que integram frequentemente pequenas quantidades de resinosas do norte, como o pinheiro ou o espruce, obtendo-se então conjuntamente boa formação, densidade, opacidade e resistências mecânicas (Kibblewhite *et al.*, 1991; Reeves, 1991). Já as pastas de eucalipto se destacam porque, contrariamente às restantes, são geralmente constituídas por uma única espécie, muito raramente incluindo fibras de reforço, o que reflecte o facto de combinarem, de modo particularmente favorável, os requisitos necessários que permitem obter folhas com boa formação, boas propriedades ópticas e de superfície, e boas resistências, em simultâneo. Por isso, para além dos papéis de impressão e escrita (em especial não revestidos) e do papel *tissue*, estas pastas são usadas na fabricação de uma grande diversidade de outros papéis e cartões (Tab. 2.15), sendo de destacar que mesmo as pastas cruas têm boa aceitação (Reinoso, 1988; Cotterill e Macrae,

1997). Às propriedades de uso final listadas na Tabela 2.15 devem também juntar-se, como relevantes nas aplicações das fibras de eucalipto, a estabilidade dimensional e, nos papéis não revestidos, a lisura superficial.

Tabela 2.15 – Principais aplicações das pastas de eucalipto e requisitos gerais dos respectivos papéis e cartões em termos de propriedades físico-mecânicas (adaptado de Cotterill e Macrae, 1997).

Segmentos de mercado do papel*	Tipos de papel*	Volume Específico	Porosidade	Opacidade	Resistência à tracção
Impressão e escrita (não revestidos)	Normal, cópia, <i>inkjet</i> , <i>offset</i> , <i>laser</i> , livro	Elevado	Reduzida	Elevada	Elevada
Impressão e escrita (revestidos)	Todos os tipos de revestimento	Elevado	Reduzida	Elevada	Elevada
Papel e Cartão de embalagem	Com aplicação de superfície Cartão para caixas planificadas	...	Elevada	Elevada	Elevada
	Sobrescritos e Bolsas	Elevado	Elevada	Elevada	Elevada
Papéis especiais	Laminados para decoração Revestidos de alto brilho Papel para fumar Pergaminho	Elevado	Elevada	Elevada	Elevada
	Suporte para papel fotográfico	Elevado	...	Elevada	Elevada
	Etiquetas Papel de Segurança	Elevado	Reduzida	Elevada	Elevada
	Papel de filtro	Elevado	Elevada	...	Elevada
Papel <i>Tissue</i>	<i>Tissue</i> facial	Elevado	Elevada

* Nomenclatura de acordo com a norma NP 582 (1991).

** Sem pasta mecânica.

2.4.2 – O eucalipto e as restantes folhosas

Comparando as pastas de eucalipto com as das demais folhosas verifica-se de um modo geral que *i*) as misturas de folhosas do nordeste da América do Norte e da Europa Central são mais fracas em termos de resistências, apesar de boas em opacidade e volume específico; *ii*) das misturas do sul dos Estados Unidos obtêm-se folhas também com volume específico elevado mas mais fracas em opacidade e em resistências mecânicas; *iii*) as pastas à base de bétula formam folhas com resistências idênticas ou até superiores às de eucalipto, mas piores no que diz respeito ao índice de mão e às propriedades ópticas (Dillner, 1979; Sidaway, 1985; Reinoso, 1988; Kibblewhite *et al.*, 1991). A razão para o melhor desempenho das pastas de eucalipto, especialmente das pastas *kraft* branqueadas, prende-se naturalmente com as diferenças ao nível da estrutura do lenho e, em particular, das suas fibras, quer antes quer após as sucessivas operações do processo. O eucalipto tem em média menos vasos e mais fibras, sendo estas mais curtas e mais finas (Tab. 2.7). Por isso, mesmo tendo uma parede proporcionalmente mais espessa, é menor o seu *coarseness* e maior o número de fibras por unidade de massa de pasta. Adicionalmente, a variabilidade da madeira de eucalipto é inferior à dos outros géneros e a distribuição de comprimentos das fibras mais uniforme, o que conduz a pastas estruturalmente mais homogêneas (Dillner, 1979; Cornéer, 1986; Valente *et al.*, 1992; Reeves, 1991; Kibblewhite *et al.*, 1997b). Do ponto de vista químico, as pastas *kraft* de eucalipto não são das mais ricas em hemiceluloses mas são as de viscosidade intrínseca superior (Dillner, 1979), o que reflecte o maior grau de polimerização da celulose e logo a maior rigidez das suas fibras. Deste conjunto de características obtêm-se folhas com:

- boa formação devido ao menor comprimento das fibras, e portanto ao elevado número de fibras por unidade de massa de pasta, e ainda à uniformidade das distribuições de comprimento (Dillner, 1979; Rolo, 1985; Reinoso, 1988);
- lisura e homogeneidade superficiais superiores à média, e tendência para o enrugamento do papel inferior à média, em consequência da excepcional formação (Rolo, 1985; Reinoso, 1988);
- resistências à tracção e ao rebentamento com valores aceitáveis, ainda em resultado da boa formação e do elevado número de fibras (Hasvold e Lund, 1974; Dillner, 1979; Levlin, 1986). Contudo, estes valores são muitas vezes inferiores aos das pastas de bétula, que possuem fibras maiores, proporcionalmente mais finas, com mais hemiceluloses, e portanto mais conformáveis (Fig. 2.32-A);
- melhores valores da resistência ao rasgamento para iguais valores do índice de tracção, bem como menores perdas da resistência ao rasgamento com o desenvolvimento da resistência à tracção durante a refinação (Fig. 2.32-B) (Hasvold e Lund, 1974; Dillner, 1979; Rolo, 1983). Tal é devido à elevada espessura da parede e à resistência intrínseca das fibras, apenas parcialmente superadas em algumas misturas do sul dos

Estados Unidos, com fibras de maiores dimensões. No que diz respeito ao conjunto das resistências mecânicas, o eucalipto é assim, globalmente, o género com maior potencial;

Figura 2.32 – Relação das resistências mecânicas em pastas *kraft* de folhosas. A – Desenvolvimento da resistência à tracção com a refinação; B – Variação da resistência ao rasgamento com o desenvolvimento da resistência à tracção; P1 – Bétula; P2 – Eucalipto; P3 – Misturas de folhosas do nordeste da América do Norte; P4 – Misturas de folhosas da Europa Central; P5 – Misturas de folhosas do sul da América do Norte (adaptado de Dillner, 1979).

- volume específico e porosidade superiores pois as fibras são mais rígidas e mais resistentes ao colapso, o que favorece a compressibilidade e a impressão do papel (esta não só ao nível da absorção de tinta como também da secagem), bem como a resistência às dobras. As pastas de eucalipto são ainda, em média, as de maior volume específico para iguais valores da resistência à tracção (Fig. 2.33-A) (Hasvold e Lund, 1974; Dillner, 1979; Rolo, 1983; Levlin, 1986; Kibblewhite *et al.*, 1991, 1997b);
- capacidade de dispersão de luz e opacidade elevadas (Fig. 2.33-B), em resultado do grande número de fibras por unidade de massa e do reduzido grau de colapso, o que promove a existência de interfaces fibra/ar (Dillner, 1979; Levlin, 1986; Dean, 1995);
- menos problemas de *vessel picking*, pois é menor a percentagem de vasos (Bamber, 1985).

Figura 2.33 – Propriedades físico-mecânicas de pastas *kraft* de algumas folhosas. A – Índice de tracção em função da massa volúmica aparente; B – Coeficiente específico de dispersão de luz em função do índice de tracção; P1 – *E. globulus*; P2 – *E. grandis*; P3 – *E. regnans (dried)*; P4 – *E. regnans (undried)*; P5 – Misturas de folhosas do sul da América do Norte: P6 – Bétula (adaptado de Kibblewhite *et al.*, 1991).

Quanto ao comportamento das pastas de eucalipto ao longo do processo é de destacar que quer as pastas cruas quer as branqueadas têm mais aptidão para a refinação do que as pastas do sul da América do Norte, cujas fibras têm parede de espessura superior. No entanto, apesar de refinarem facilmente, requerem mais energia do que as pastas de bétula para atingir idênticos níveis de ligação entre as fibras, uma vez que possuem menos hemiceluloses (Hasvold e Lund, 1974; Rolo, 1983; Levlin, 1986). Entretanto, a elevada porosidade das folhas incrementa a drenabilidade na teia bem como a penetração do vapor, o que se reflecte positivamente não apenas na secagem, com menores consumos de vapor, e na uniformidade da estrutura fibrosa, mas também, juntamente com as boas resistências a húmido conseguidas graças ao elevado número de fibras por unidade de massa de pasta, na maior velocidade com que pode operar a máquina do papel. Uma outra vantagem das pastas de eucalipto é que o reduzido comprimento das suas fibras diminui a frequência dos fenómenos de floculação (Rolo, 1985; Cornéer, 1986; Reinoso, 1988; Dean, 1995). Por outro lado, o teor de finos tende a ser inferior ao de outras pastas (Sidaway, 1988), nomeadamente porque é menor a percentagem de células do parênquima, o que igualmente beneficia a remoção de água da folha. De um modo geral, confirma-se que os custos de todo o processo de transformação da madeira em papel são inferiores aos associados a outras folhosas ou misturas de folhosas, ao que acresce ainda o facto de o eucalipto ser dos géneros de mais fácil adaptação a solos de baixa fertilidade e de maiores taxas de crescimento (Hillis, 1991).

Uma das limitações das pastas de eucalipto prende-se com a elevada percentagem de polifenóis e com a existência dos veios de quino, mas, precisamente porque os ciclos de crescimento são curtos (5 a 10 anos, em média), a proporção de cerne no lenho é reduzida e a quantidade de extractivos é menor do que nas outras folhosas, o que diminui os problemas de aparecimento de *pitch* (Sidaway, 1985; Zobel, 1988; Hillis, 1991).

2.4.3 – A *E. globulus* e as restantes espécies do género *Eucalyptus*

Como foi referido, a espécie *E. globulus* é, na Europa, a mais utilizada na produção de pastas de eucalipto, o que decorre de dois aspectos fundamentais: da sua capacidade superior para usar de forma eficiente os recursos disponíveis, o que aumenta a produtividade silvicultural, e da forma como potencia as propriedades que distinguem o género eucalipto dos demais, designadamente a formação, o volume específico, a opacidade, a brancura e as resistências mecânicas (Reinoso, 1988; Hillis, 1991; Jorge, 1994). Como indicam as Tabelas

2.1, 2.3 e 2.8, a *E. globulus* possui, relativamente às outras espécies, menos vasos, uma quantidade considerável de fibras por unidade de massa, quer na madeira quer na pasta, paredes celulares relativamente espessas, menos lenhina e extractivos (em especial compostos polifenólicos e ácidos gordos (Hillis, 1991)), poucas cinzas e mais pentosanas e celulose. Por sua vez, a *E. globulus* de cultivo nacional distingue-se ainda por apresentar valores da massa volúmica básica e do *coarseness* acima da média. Assim, com a espécie *E. globulus*:

- a deslenhificação é mais fácil e mais rápida, o consumo de reagentes e o ataque aos polissacarídeos durante o cozimento são menores, e o rendimento desta operação é dos mais elevados. Para este desempenho contribui igualmente a presença de vasos de grande diâmetro, o que facilita a difusão dos licores, e uma razão entre os núcleos seringilo e os núcleos guaiacilo da lenhina superior à média (Queiroz, 1973; Melo *et al.*, 1988; Rolo, 1985; Neto, 1992; Valente *et al.*, 1992; Jorge, 1994; Cotterill e Macrae, 1997);
- a viscosidade intrínseca das pastas *kraft* é acentuada (usualmente superior a 1100 dm³/kg), o que, juntamente com o elevado teor de hemiceluloses, aumenta a refinabilidade e a capacidade de ligação das fibras (Queiroz, 1973; Rolo, 1985; Reinoso, 1988; Neto, 1992);
- é possível atingir bons níveis de brancura e de limpeza das pastas com um consumo de agentes de branqueamento inferior à média (Rolo, 1985; Reinoso, 1988; Valente *et al.*, 1992);
- são ainda mais reduzidos, de um modo geral, os gastos de energia nas operações de cozimento, branqueamento, refinação, formação e acabamento.

Muitos têm sido os trabalhos realizados com o objectivo de comparar o desempenho da *E. globulus* com o de outros eucaliptos. Seabra e Oliveira (1972), estudando 52 amostras de 32 espécies do género *Eucalyptus*, verificaram que a *E. globulus* era de facto privilegiada para o fabrico de pastas celulósicas, embora a sua madeira apresentasse características inferiores às da *E. saligna* e da *E. grandis*, e as pastas de *E. sieberiana*, *E. urceolaris* e *E. lindleyana* tivessem um desempenho papeleiro ligeiramente superior. Nesse estudo apontaram também a *E. saligna* e a *E. grandis* como espécies a considerar como alternativas à *E. globulus* em climas de maior temperatura e humidade. Queiroz (1973), num estudo envolvendo oito espécies, confirmou a superioridade da *E. globulus*, tendo verificado que era mais fácil de deslenhificar e preservava melhor as pentosanas do que a *E. camaldulensis* e a *E. rudis*, originava pastas cruas com tão boas resistências mecânicas quanto as de *E. saligna* e *E. maideni*, e era ainda, de entre todas, a mais fácil de branquear.

Kibblewhite *et al.* (1991) compararam pastas constituídas exclusivamente por *E. globulus*, *E. grandis* ou *E. regnans*, com pastas à base de bétula ou misturas de folhosas do

sul dos Estados Unidos, tendo concluído que as de *E. globulus* desenvolviam melhor resistência à tracção para idênticos valores do índice de mão (Fig. 2.33-A) e, no que diz respeito às propriedades ópticas, tinham um comportamento semelhante às pastas de *E. grandis* e eram apenas superadas pelas de *E. regnans*, especialmente para baixos graus de refinação (Fig. 2.33-B).

Num outro estudo desenvolvido em Portugal e referido por Neto (1992), agruparam-se as espécies de eucalipto em três classes, tomando em conta não apenas as propriedades papelarias das pastas *kraft* branqueadas mas igualmente o índice *kappa* e os rendimentos em pasta: as de qualidade superior (*E. globulus*, *E. viminalis* e *E. maideni*), as de qualidade intermédia (*E. grandis* e *E. obliqua*) e as “sem interesse” (*E. citriodora* e *E. camaldulensis*).

Cotterill e Macrae (1997) analisaram também pastas branqueadas de *E. globulus*, *E. grandis*, *E. viminalis* e *E. nitens* e obtiveram os resultados indicados na Tabela 2.16. Para iguais níveis de refinação, a *E. globulus* apresentava um comportamento intermédio, destacando-se pelos elevados valores do volume específico e da opacidade e pela mais baixa resistência ao ar. No entanto, se se considerar como referência o índice de tracção de 70 N.m/g (valor aceite como padrão para muitas das aplicações finais das pastas branqueadas de eucalipto), já o seu desempenho não foi dos melhores, distinguindo-se apenas pelo bom valor do índice de mão.

Neste estudo, a *E. globulus* exibiu ainda uma evolução das propriedades físico-mecânicas com a refinação idêntica à das outras espécies, excepto para a resistência ao rasgamento, propriedade na qual, juntamente com a *E. grandis*, se diferenciou pela evolução mais favorável (maiores ganhos). No geral, as pastas branqueadas de *E. viminalis* e *E. nitens* revelaram-se as mais indicadas em termos de menor energia de refinação e melhor tracção e opacidade, enquanto as de *E. globulus* conduziram a folhas com mais volume específico e mais porosidade. Além disso, por ser a espécie com maior massa volúmica básica e maior teor de celulose e menor teor de lenhina nas fibras, o consumo de madeira da *E. globulus* e o respectivo rendimento em pasta branqueada foram os mais elevados.

Tabela 2.16 – Comparação de algumas propriedades físico-mecânicas de pastas *kraft* branqueadas de eucalipto (adaptado de Cotterill e Macrae, 1997).

Intensidade	Igual energia de refinação*			
	Resistência à tracção	Volume Específico	Resistência ao ar	Opacidade
Maior	<i>nitens</i> <i>viminalis</i> <i>globulus</i>	<i>globulus</i> <i>grandis</i> <i>viminalis</i>	<i>viminalis</i> <i>nitens</i> <i>grandis</i>	<i>nitens</i> <i>globulus</i> <i>viminalis</i>
Menor	<i>grandis</i>	<i>nitens</i>	<i>globulus</i>	<i>grandis</i>

Intensidade	Igual índice de tracção (70 N.m/g)**			
	Energia de refinação	Volume Específico	Resistência ao ar	Opacidade
Maior	<i>grandis</i> <i>globulus</i> <i>viminalis</i>	<i>grandis</i> <i>globulus</i> <i>viminalis</i>	<i>grandis</i> <i>globulus</i> <i>viminalis</i>	<i>nitens</i> <i>viminalis</i> <i>globulus</i>
Menor	<i>nitens</i>	<i>nitens</i>	<i>nitens</i>	<i>grandis</i>

* Refinação laboratorial PFI (500, 1000, 1500 e 2000 revoluções).

** O valor do índice de tracção de 70 Nm/g em pastas branqueadas de eucalipto é considerado padrão para muitas das suas aplicações finais.

Mesmo em pastas químico-termo-mecânicas a *E. globulus* revelou-se uma espécie de qualidade superior, tendo Jackson *et al.* (1988) verificado que, face às pastas de *E. saligna*, aquelas eram mais interessantes do ponto de vista de brancura e resistência à tracção e ao rasgamento.

Em conclusão, a madeira de *E. globulus*, em especial de cultivo nacional, é sem dúvida das mais indicadas para a maioria das aplicações referidas na Tabela 2.15, visto estabelecer um bom compromisso entre excepcionais propriedades de formação, volume específico e opacidade das folhas, e valores de resistências mecânicas que, não sendo os melhores, são globalmente bons. Adicionalmente, a esta espécie correspondem relações entre o custo dos processos e a sua eficiência bem superiores à média, designadamente com bons rendimentos, baixos consumos de reagentes e energia e ainda altas velocidades da máquina de papel. Apesar disso, como com qualquer outra espécie, os factores distintivos da *E. globulus* são potenciados se se garantir a uniformidade dos abastecimentos e se as várias operações envolvidas, nomeadamente no processo *kraft*, forem conduzidas tendo em conta as características morfológicas específicas da matéria prima (Reeves, 1991). Estes aspectos tornam-se especialmente relevantes numa altura em que são crescentes os esforços no sentido de encontrar madeiras alternativas à da *E. globulus*, não apenas em termos de adaptação a condições climáticas diversas, de economia e de rendimento dos processos como igualmente em termos de qualidade do produto final. É o caso dos estudos relacionados com a *E. grandis* e o seu híbrido com a *E. urophylla*, ou também com a *E. nitens* e a *E. viminalis*, no género *Eucalyptus*, e ainda com outras folhosas como o choupo, a gmelina ou a acácia, ou até coníferas juvenis (Zobel, 1988; Cotterill e Macrae, 1997).

A superioridade das pastas *kraft* de *E. globulus*, acima evidenciada, o facto desta espécie constituir a principal matéria prima utilizada na indústria papeleira nacional, a emergência no mercado mundial de outras espécies que não existem em Portugal e que podem constituir verdadeira ameaça ao valor daquelas pastas, e um cenário de consumo crescente de papéis de impressão e escrita pelo menos até ao ano 2005, justificam um estudo aprofundado

de todos os factores relacionados com a *E. globulus*, de entre os quais os abordados no presente trabalho.

Tendo em conta os objectivos inicialmente formulados e a necessidade de enquadrar este trabalho no contexto do estado actual do conhecimento, procurou-se no Capítulo 2 dar uma visão, tão exaustiva quanto possível no âmbito da presente dissertação, dos aspectos relacionados com a estrutura (física e química) da madeira e das fibras, com a enorme variabilidade que lhe está associada, e com as interacções entre essa estrutura e as propriedades finais do papel. À luz destes conceitos apresentou-se ainda o eucalipto da espécie *E. globulus* como árvore com propriedades de excepção de entre as demais utilizadas na indústria papeleira. A unanimemente reconhecida complexidade dos assuntos abordados e a consequente disparidade nos resultados dos múltiplos estudos desde há muito desenvolvidos, bem como o volume do trabalho experimental realizado pelo autor, justificam, na sua opinião, a extensão deste capítulo, que integra grande parte da informação que, de forma dispersa, existe sobre o tema. Pensa-se assim contribuir para uma mais fácil análise do trabalho desenvolvido e interpretação dos resultados obtidos.

3. Cozimento kraft e Refinação

O Capítulo 3 aborda os processos de cozimento *kraft* de madeira e de refinação das fibras na perspectiva de facultar os elementos necessários à interpretação dos resultados obtidos neste trabalho e discutidos nos Capítulos 6 e 7.

Assim, no caso do cozimento, após a descrição do processo pelo sulfato, necessariamente breve, é feita uma resenha do estado actual do conhecimento no que diz respeito à influência das condições de cozimento nas características químicas das pastas e na morfologia das fibras. Porém, o modo como a composição do licor *kraft* (em termos de carga alcalina e sulfidez), o tempo e a temperatura de cozimento se reflectem na degradação das cadeias de celulose (avaliada através da viscosidade intrínseca das pastas), na dissolução de polissacarídeos (principalmente quantificada no teor de pentosanas das pastas), e na deslenhificação (medida através do índice *kappa*), foi profundamente estudado num outro trabalho já referido (Carvalho, 1999), pelo que esta resenha pretende sobretudo abordar os efeitos do cozimento ao nível da morfologia das fibras – no comprimento, na secção recta, no grau de colapso do lúmen, na delaminação da parede e na flexibilidade das fibras, entre outros.

Para se poder avaliar o efeito das condições de cozimento na resposta das pastas à refinação, por via das alterações induzidas por aquela operação nas características químicas e na morfologia das fibras, é fundamental compreender uma operação tão complexa quanto é a refinação, a qual, de modo a potenciar a capacidade de ligação das fibras, produz modificações profundas na sua estrutura. Por isso, dentro das limitações naturalmente associadas à natureza deste texto, é depois apresentada a refinação, sendo enunciados os princípios associados e referidos os efeitos sobre as fibras. Discutem-se em seguida as diversas formas de medir o grau de refinação das pastas, por tal medição ser importante no contexto do trabalho desenvolvido, e faz-se uma descrição sumária do equipamento de refinação, quer industrial quer laboratorial. Analisa-se depois a influência da refinação nas propriedades papeleiras, de modo breve, e por fim são indicados alguns factores que afectam a refinação e se reflectem na alteração da estrutura das fibras e no desenvolvimento dessas propriedades.

3.1 - Cozimento *kraft*

3.1.1 - Descrição do processo

Uma das operações fundamentais (senão a mais importante) no processo de fabricação do papel é a da libertação das fibras da matriz envolvente, a lamela média, que, sendo constituída fundamentalmente por lenhina, funciona como agente ligante na madeira. Conforme se adiantou na secção 1.1, tal libertação pode ocorrer por acção de agentes químicos que promovem a degradação da lenhina (deslenhificação), num processo que se designa por cozimento e do qual resultam as chamadas pastas químicas, ou então por intensa acção mecânica, formando-se as pastas mecânicas, havendo ainda a possibilidade de tratar a madeira por combinação do ataque químico e da energia mecânica. Os principais tipos de processos, os reagentes activos de cada tratamento químico, bem como os rendimentos associados, encontram-se sumariados na Tabela 3.1. No caso dos processos químicos a remoção da lenhina é extensiva, e, sem haver uma degradação acentuada das fibras, ocorre igualmente a dissolução de hemiceluloses e de celulose, pelo que o rendimento é significativamente inferior ao dos processos mecânicos. Com efeito, nestes não é tão intensa a remoção da lenhina nem a perda de polissacarídeos, mas a danificação estrutural das fibras é elevada, não sendo por isso recomendados para o tratamento de fibras curtas e conduzindo a papéis com muito menor resistência mecânica, designadamente papéis absorventes e papel de jornal (Hortal e Pastor, 1987; Assumpção *et al.*, 1988; Kline, 1990; Smook, 1990; Celpa, 1998).

Tabela 3.1 – Classificação dos processos de produção de pasta.

Processo		Reagente activo*	RT (%)**	
Químicos	Alcalinos	Pela soda	NaOH	45-55
		Pelo sulfato	NaOH e Na ₂ S	40-50
		Pelo sulfito	XSO ₃ e XOH (ou Na ₂ S)	45-55
	Neutros	Pelo sulfito	XSO ₃ e XHSO ₃	45-55
	Ácidos	Pelo sulfito	XHSO ₃ e H ₂ SO ₃	45-55
		Pelo bissulfito	XHSO ₃	50-65
Mecânicos	Mecânicos	—	95-98	
	Termo-mecânicos	—	85-95	
Mistos	Químico-termo-mecânicos	Na ₂ SO ₃	85-95	
	Semi-químicos	***	65-85	

* X pode ser um catião de cálcio, de sódio, de magnésio ou de amónio.

** RT – Rendimento total (% pasta/madeira, w/w).

*** O tratamento químico pode ser qualquer um dos dos processos químicos simples.

A selecção de um determinado processo depende da matéria prima disponível e das características requeridas para o produto final, sendo possível, a partir do mesmo tipo de madeira atingir propriedades distintas consoante o tratamento que lhe é aplicado. Assim, e considerando apenas os processos químicos, das pastas dos cozimentos pelo sulfato resultam papéis com maiores resistências mecânicas do que os das pastas pelo sulfito, pois a estrutura da parede das fibras encontra-se menos danificada, sendo por isso preferidas para o fabrico de cartão e de papéis de embalagem. No entanto, se no cozimento pelo sulfito é maior a degradação das cadeias de celulose, por outro lado é menos intensa a dissolução das hemiceluloses (e dos extractivos), o que faz com que as suas pastas sejam mais fáceis de refinar. As pastas pelo sulfito são também mais claras, o que facilita (e por vezes até evita) o seu branqueamento. Entretanto, as pastas químicas pela soda têm caído em desuso, pois a deslenhificação só é possível mediante condições severas de cozimento, nomeadamente em termos de temperatura, o que conduz a uma excessiva degradação das fibras, a acompanhar um rendimento também mais reduzido do que o dos demais cozimentos (Hortal e Pastor, 1987; Assumpção *et al.*, 1988; Smook, 1990; Reeves, 1991; Janin e Ory, 1994).

Não sendo o objectivo deste texto o de apresentar todos os modos possíveis de preparação de pastas de fibras de celulose, importa no entanto enunciar os fundamentos do processo pelo sulfato, por ter sido o utilizado neste estudo, em condições laboratoriais, para obter as pastas de *E. globulus*. Trata-se de um processo que, à escala industrial, se realiza na maioria dos casos em contínuo, é rápido, e é equilibrado em termos de balanços de massa e de energia, pois permite a regeneração dos agentes químicos activos e a recuperação da maior parte da energia envolvida, como se ilustra na Figura 3.1, que acentua o seu carácter cíclico.

Fundamentalmente, os passos envolvidos no processo *kraft* contínuo são (Hortal e Pastor, 1987; Assumpção *et al.*, 1988; Kline, 1990; Smook, 1990):

- a eliminação da casca dos toros, dado tratar-se de um componente pobre em celulose e que implicaria o consumo desnecessário de energia, e a formação das estilhas, a fim de facilitar a posterior transferência de massa e de energia;
- a pré-vaporização das estilhas, com vapor entre 100 e 105 °C, para remoção do ar dos poros e para as saturar com vapor;
- a impregnação das estilhas com o licor de cozimento (licor branco), durante 20 a 45 minutos e a uma temperatura que varia entre os 115 e os 120 °C. Esta impregnação realiza-se já no digestor, a unidade na qual se processam depois as reacções de cozimento, e tem por objectivo uniformizar estas reacções em todo o material lenhoso. O licor é uma solução aquosa predominantemente constituída por hidróxido e sulfureto de sódio (reagentes activos), embora também possua pequenas quantidades de outros sais de sódio (à base de carbonatos, sulfatos, sulfitos e tiosulfatos), inertes em termos de deslenhificação e resultantes de impurezas e de reacções incompletas do ciclo de recuperação do licor;

Figura 3.1 – Diagrama do processo de cozimento *kraft* (adaptado de Assumpção *et al.*, 1988; Janin e Ory, 1994).

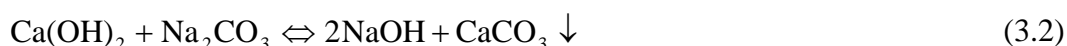
- o aquecimento da mistura de estilhas e licor e o cozimento propriamente dito, a uma temperatura que oscila entre os 155 °C e os 180 °C e a uma pressão elevada, entre 7 e 12 atmosferas. A reacção de deslenhificação inicia-se ainda na fase de aquecimento, a cerca de 140 °C, não sendo conveniente usar temperaturas inferiores a 155 °C pois a reacção seria muito demorada, nem acima dos 180 °C pois então seria excessiva a degradação do material celulósico e ocorreria o amolecimento da estrutura macromolecular e amorfa da lenhina, o que dificultaria a sua quebra e subsequente dissolução (Gomide e Neto, 2000). A duração do cozimento oscila entre 1 e 3 horas, consoante o nível de deslenhificação que se pretende atingir. Como a selectividade do processo é baixa, a remoção da lenhina é sempre acompanhada da perda de polissacarídeos, como foi referido, não sendo por isso útil prolongar a operação em demasia (de um modo geral, remove-se cerca de 90% da lenhina inicial, o que corresponde a um valor do índice *kappa* que varia de 14 a 20 no caso das folhosas e de 30 a 35 no caso das resinosas);
- a extracção do licor negro, com os produtos das múltiplas reacções ocorridas no cozimento, o qual segue para o ciclo de recuperação do licor e energia;

- a lavagem da pasta, ainda no digestor e em contra-corrente, com o filtrado negro diluído dos lavadores externos, a fim de arrastar o licor não extraído;
- a descompressão da pasta, que passa depois para os crivos e para os lavadores, onde são eliminados os incozidos, obtendo-se então a pasta crua lavada.

Para minimizar a já aduzidas desvantagens do cozimento *kraft* face ao cozimento ao pela sulfito (menor rendimento devido à maior degradação de hemiceluloses, e maior dificuldade em refinar e em branquear), foram sendo introduzidas alterações a este ciclo normal de cozimento, designadamente incluindo a circulação do licor em contra-corrente durante a reacção ou ainda inserindo um licor mais rico em sulfureto e outro mais rico em hidróxido em diferentes zonas do digestor.

Por razões de natureza económica e ambiental, procede-se à recuperação do licor negro, visto este conter quantidades significativas de matéria sólida (produtos da degradação da lenhina e dos outros constituintes das fibras, e também compostos inorgânicos residuais). O ciclo de recuperação comporta as seguintes etapas:

- a concentração, por evaporação, do licor negro (licor negro fraco), até 65 a 80% em peso, passando como combustível para a caldeira de recuperação, na qual se adiciona sulfato de sódio para compensar as perdas processuais de sódio e de enxofre;
- a queima da matéria orgânica do licor negro na caldeira, onde, além de se recuperar energia, se forma carbonato e sulfureto de sódio. O produto é uma mistura de compostos inorgânicos muito rica nestes dois sais, o *smelt* (fundido), que se dissolve depois em filtrados recuperados para formar o licor verde;
- a clarificação do licor verde, sendo os sólidos depositados (cerca de 50% de matéria com carbono, além de sílica, sulfuretos e outros compostos provenientes da caldeira) lavados com águas recuperadas, arrastando-se assim o residual de licor verde, que volta ao sistema ao ser adicionado no tanque de dissolução do *smelt*;
- a reacção, no apagador/caustificador, do carbonato de sódio do licor verde com o hidróxido de cálcio (cal apagada), este formado a partir do óxido de cálcio (cal viva) vindo do forno da cal e entretanto hidratado:



Os produtos da reacção, juntamente com o sulfureto de sódio, formam o licor branco bruto;

- a clarificação do licor branco bruto, com separação do carbonato de cálcio precipitado (lamas cal), que segue para um lavador. Enquanto o filtrado, licor branco fraco, retorna ao processo de clarificação do licor verde, a lama de cal passa por um filtro, onde é concentrada, e segue para o forno da cal, onde o carbonato de cálcio é calcinado e origina novamente óxido de cálcio. No forno é igualmente adicionado calcário de reposição;
- o armazenamento do licor branco clarificado antes de ser novamente usado no digestor.

Num cozimento laboratorial *kraft*, em descontínuo, como os realizados para obter as pastas usadas no presente trabalho (secção 4.1.2), as estilhas e o licor são introduzidos no digestor e aí aquecidos até à temperatura de impregnação, que se mantém constante durante um certo intervalo de tempo, seguindo-se novo aquecimento até à temperatura de cozimento. Após a reacção a esta temperatura, procede-se à descompressão do sistema, à recolha de parte do licor negro para análise, e ao arrefecimento, lavagem, centrifugação e desintegração das estilhas, obtendo-se então a pasta, que é novamente lavada e crivada para separação dos incozidos.

No licor branco, os reagentes activos encontram-se totalmente dissociados nos iões Na^+ , OH^- e S^{2-} , por serem electrólitos fortes, hidrolisando-se ainda este último segundo o equilíbrio da equação 3.5, nas condições de alcalinidade normalmente usadas no cozimento *kraft*:



Não estando totalmente esclarecido o papel dos iões hidroxilo (OH^-) e sulfureto ($\text{S}^{2-}/\text{HS}^-$) no processo de degradação e de dissolução da lenhina, admite-se no entanto que uma das funções do primeiro é a de promover a ionização das estruturas fenólicas da lenhina, facilitando depois a clivagem das ligações intramoleculares e a subsequente dissolução alcalina, as quais por sua vez são favorecidas principalmente pelos iões sulfureto – devido ao seu carácter nucleófilo, estes reagem mais rapidamente com os fenolatos entretanto formados por acção do ião hidroxilo. Já no caso das estruturas não fenólicas, o ião hidroxilo participa, por si só, na ruptura das ligações intramoleculares, em condições mais drásticas de temperatura, dando origem a novos grupos fenólicos que são entretanto degradados como descrito (Hortal e Pastor, 1987; Paavilainen, 1989; Carvalho, 1999; Gomide e Neto, 2000).

Este processo de remoção da lenhina é o que predomina na segunda etapa da deslenhificação, a mais importante das três que se distinguem ao longo do cozimento e às quais estão associadas diferentes cinéticas químicas e fenómenos físicos. Na primeira etapa, ainda no período de aquecimento (temperatura inferior a 140 °C), apenas são removidas, por dissolução no licor, unidades de lenhina de baixo peso molecular ou fragmentos resultantes da quebra de ligações facilmente hidrolisáveis, sendo essa remoção independente da concentração dos iões hidroxilo e sulfureto, desde que a alcalinidade do meio seja suficiente. Por último, na terceira etapa, a deslenhificação, que envolve essencialmente a clivagem das ligações carbono-carbono, é muito lenta e apenas depende da temperatura e da alcalinidade do meio (Hortal e Pastor, 1987; Gomide e Neto, 2000).

Entretanto, a utilização do ião hidroxilo nas reacções de deslenhificação tem também como consequência adicional a dissolução e a degradação dos polissacarídeos, com reflexos respectivamente no rendimento do processo e no grau de polimerização destes compostos: além da solubilização das hemiceluloses de baixo peso molecular e da despolimerização terminal dos hidratos de carbono, preponderantes no início do processo, ocorre também a hidrólise alcalina das ligações glicosídicas, mais intensas acima dos 150 °C, com pouca influência no rendimento mas afectando a viscosidade da pasta. Deste modo, o ião hidroxilo reduz a selectividade do processo, enquanto o sulfureto não exerce um efeito directo neste ataque aos polissacarídeos (Carvalho, 1999; Gomide e Neto, 2000).

As condições processuais de aplicação do licor de cozimento são normalmente caracterizadas por um conjunto de parâmetros que reflectem a composição do licor, destacando-se como mais importantes a carga alcalina activa (*AA*), a carga alcalina efectiva (*AE*), o índice de sulfureto (ou sulfidez, *IS*) e a actividade (*ACT*), assim definidos³²:

$$AA (\%) = \frac{([NaOH] + [Na_2S]) \times V}{M} \times 100 \quad (3.6)$$

$$AE (\%) = \frac{\left([NaOH] + \frac{1}{2} [Na_2S] \right) \times V}{M} \times 100 \quad (3.7)$$

$$IS (\%) = \frac{[Na_2S]}{[NaOH] + [Na_2S]} \times 100 \quad (3.8)$$

³² Além destes parâmetros também se podem considerar outras variáveis, como a alcalinidade total, a carga de hidróxido de sódio e a carga de sulfureto.

$$ACT (\%) = \frac{[NaOH] + [Na_2S]}{[NaOH] + [Na_2S] + [Na_2CO_3]} \times 100 \quad (3.9)$$

onde V é o volume do licor (em litros) e M a massa seca de madeira (em gramas) (a razão entre o volume do licor e a massa seca de madeira designa-se por hidromódulo quando expressa em l/kg, e varia usualmente entre 2,5 nos processos contínuos e 4 l/kg nos descontínuos). As concentrações de NaOH, Na₂S e CaCO₃ são expressas em g/l, como massa equivalente de um composto de sódio (óxido ou hidróxido de sódio). Enquanto a carga alcalina activa mede a totalidade de hidróxido e de sulfureto no licor, a carga alcalina efectiva tem apenas em conta o teor de hidróxido do licor (considerando que a hidrólise descrita pelo equilíbrio da Equação 3.5 é total). Por sua vez, o índice de sulfureto, que é independente do hidromódulo, relaciona a carga de sulfureto com a carga alcalina total. Esta deve ser no mínimo de 13-14% para folhosas e o índice de sulfureto não deve exceder em muito os 20%, situando-se a actividade do licor em torno dos 90% (Assumpção *et al.*, 1988).

3.1.2 – Influência do cozimento nas características químicas das pastas

Ao longo da secção 2.3 abordou-se o efeito de alguns factores relacionados com a estrutura da madeira na eficiência do cozimento (em especial do cozimento *kraft*), nomeadamente o efeito da massa volúmica (básica) e o dos teores da celulose, das hemiceluloses, da lenhina e dos extractivos. Porém, o resultado do cozimento é também afectado por outros parâmetros ainda relacionados com a matéria prima, como a humidade ou as dimensões das estilhas, e, naturalmente, pelas próprias condições operatórias, designadamente a composição do licor (em termos de alcalinidade e sulfidez), a temperatura e o tempo de operação, e a relação entre a quantidade de licor e a de madeira (Paavilainen, 1994; Smook, 1990; Carvalho, 1999).

Durante o cozimento o estado químico da parede das fibras é substancialmente alterado, tanto do ponto de vista da quantidade e do arranjo dos diferentes constituintes na parede quanto no que diz respeito à estrutura dos polissacarídeos e da lenhina. Assim, além da quantidade de lenhina, que no cozimento *kraft* diminui em mais de 90% porque toda a que existe na lamela média e grande parte da da parede primária é removida, também a quantidade dos restantes compostos diminui, em especial a dos extractivos e das hemiceluloses, por degradação e subsequente dissolução.

A confirmar estes factos estão os valores da Tabela 3.2, correspondentes a resultados obtidos por Carvalho (1999) em cozimentos *kraft* de estilhas de *E. globulus*. Adicionalmente, por despolimerização das cadeias de celulose e também das das hemiceluloses de maior dimensão, formam-se moléculas de menor comprimento que podem não ser solubilizadas no licor de cozimento, ao mesmo tempo que é alterado o estado de cristalinidade da celulose, por ser mais fácil o ataque às zonas amorfas. Por outro lado, a lenhina remanescente encontra-se mais condensada do que antes do cozimento (Gellerdstedt *et al.*, 1988).

Tabela 3.2 – Variação da composição química das fibras de *E. globulus* com o cozimento *kraft*, conduzido de modo a atingir um índice *kappa* igual a 15 (Carvalho, 1999).

	A Composição das estilhas (%, w/w)	B Composição da pasta (% em base madeira, w/w)	Perdas, % $100 \times (1-B/A)$
Celulose K-H [♦]	48,4	43,7	9,7
Pentosanas	15,3	8,8	42,5
Lenhina Total	26,0	0,9	96,5
Extractivos*	2,7	0,2	92,6

♦ Celulose Kürschner e Hoffer.

* Extractivos em mistura de etanol/tolueno (2:1 v/v).

Sendo a extensão destes fenómenos condicionada pelas condições de cozimento, então características das pastas como o índice *kappa*, o teor de pentosanas e a viscosidade intrínseca variam em função dessas condições, o que por sua vez se reflecte nas propriedades papeleiras, conforme se analisou na secção 2.3.6. A propósito desta temática merece destaque o trabalho realizado por Paavilainen (1989) com cozimentos ao pela sulfato de resinosas e o atrás citado trabalho de Carvalho (1999) com *E. globulus* de cultivo nacional (se bem que neste último não se avance para a análise da relação das condições de cozimento e das características químicas das pastas com as propriedades do produto final, o que é feito no presente estudo).

De modo simplificado, e tendo apenas em conta as variáveis de cozimento manipuladas no âmbito do trabalho aqui apresentado, pode adiantar-se que, para igual temperatura e sulfidez, um aumento da carga alcalina efectiva se traduz numa redução do índice *kappa*, pois a velocidade de deslenhificação é incrementada, e ainda numa diminuição do teor de pentosanas e da viscosidade, pois é maior o ataque aos polissacarídeos (Paavilainen, 1989; Carvalho, 1999).

Quanto ao índice de sulfureto, que em condições de alcalinidade efectiva constante reflecte apenas o aumento da carga de iões HS⁻, o seu incremento, mantendo-se a temperatura,

conduz também a um decréscimo do índice *kappa*, pois estes iões são determinantes para a remoção da lenhina, mas não afecta directamente os hidratos de carbono, nem em termos de quantidade nem em termos da despolimerização – a percentagem destes pode mesmo diminuir um pouco, embora Paavilainen (1989) aponte para um ligeiro aumento de hemiceluloses e daí defenda a ideia de um efeito protector do sulfureto na degradação dos polissacarídeos. É todavia de realçar que se a carga alcalina efectiva for demasiado baixa, a influência do sulfureto é reduzida devido à insuficiência de iões OH⁻ necessários para iniciar o processo de deslenhificação; de igual forma, quando a alcalinidade efectiva é elevada, o efeito do sulfureto na eliminação da lenhina é de algum modo mascarado pelo dos iões OH⁻ (o mesmo acontecendo quando a temperatura é elevada).

Do exposto confirma-se que o processo de deslenhificação e também o ataque aos restantes constituintes da madeira dependem mais da alcalinidade efectiva do que da sulfidez do licor. Já a influência da variação da carga alcalina activa é de mais difícil interpretação, na medida em que essa variação pode ser associada à alteração simultânea da quantidade dos iões hidroxilo e sulfureto em solução.

Também o efeito da temperatura de cozimento não é indissociável do do tempo de operação: para atingir idêntico índice *kappa* em condições de carga alcalina efectiva e índice de sulfureto constantes, maiores valores da temperatura requerem menos tempo de operação, e vice-versa (apesar de a temperatura não dever diminuir abaixo dos 140 °C nem dever ultrapassar os 180 °C, conforme já se referiu). A acção destas duas variáveis reflecte-se não só na remoção da lenhina mas sobretudo na degradação dos polissacarídeos, sendo especialmente afectada a viscosidade intrínseca das pastas (Reeves, 1991; Paavilainen, 1994). O efeito combinado da temperatura e do tempo de cozimento pode ser avaliado por meio do factor H, que é função destes dois parâmetros e ainda da energia de activação e da constante cinética da velocidade da reacção de deslenhificação – mantendo-se as restantes condições de cozimento, maiores valores do factor H (maior tempo e/ou maior temperatura) traduzem-se em maiores níveis de deslenhificação, enquanto que iguais valores do factor H, correspondendo a diferentes pares de valores de tempo e temperatura, podem conduzir a idênticos níveis de deslenhificação (Assumpção *et al.*, 1988; Carvalho, 1999).

Fica assim clara a dificuldade em avaliar a acção isolada das condições de cozimento nas características químicas das pastas, dada a complexidade do padrão de interferência que estabelecem. Todavia, no trabalho de Carvalho (1999) com *E. globulus* foi exaustivamente analisada a influência da alcalinidade e da sulfidez do licor, e da temperatura e do tempo de operação nas características químicas das pastas, tendo sido obtidos os resultados resumidos na Tabela 3.3. Esta tabela reveste-se de extrema utilidade pois permite relacionar o desempenho papelero das pastas com as condições de cozimento com que foram produzidas,

conhecido que seja o modo como a viscosidade intrínseca e os teores de lenhina residual e de hemiceluloses afectam esse desempenho.

Tabela 3.3 – Relação entre as condições operatórias do cozimento *kraft* (em laboratório) e as características químicas das pastas não branqueadas de *E. globulus* (Carvalho, 1999).

Condições operatórias do cozimento				Resultados		
IS* (%)	AA* (%Na ₂ O)	AE* (%Na ₂ O)	θ* (°C)	Índice <i>Kappa</i>	Viscosidade intrínseca (dm ³ /kg)	Teor de pentosanas (%)
=	=	=	↑	↓	↓	↓
=	↑	↑	=	↓	↓	↓
↑	↑	↑	=	↓	↓	↓
↑	↑	=	=	↓	≈	↓≈
↑	=	↓	=	↑↓	↑	≈

* IS – Índice de sulfureto; AA – Carga alcalina activa; AE – Carga alcalina efectiva; θ – Temperatura final do cozimento

3.1.3 – Influência do cozimento na morfologia das fibras

Não apenas o estado químico das fibras mas também a sua morfologia são substancialmente afectados durante o cozimento. Porém, no caso do processo *kraft* não existem muitos dados sobre a relação entre as variáveis de cozimento e as alterações da morfologia, como se analisa nos parágrafos seguintes.

No que diz respeito ao comprimento das fibras, não existem muitos trabalhos que estudem a sua variação nos processos químicos, e muito menos a influência das condições de cozimento nessa variação. Porém, não obstante se referir que o comprimento é preservado ou muito pouco afectado no cozimento *kraft*, os valores medidos nas pastas podem ser diferentes dos medidos na madeira, provavelmente porque após esta operação as fibras são mais flexíveis e é por isso menor a distância entre os seus extremos (a qual é muitas vezes tomada como a medida do comprimento) (Clark, 1985; Paavilainen, 1991; Reeves, 1991; Trepanier, 1998). Em pastas ao pela sulfato de *P. radiata*, Evans *et al.* (1997) não encontraram boas correlações entre o rendimento do cozimento e o comprimento das fibras na pasta (pesado em comprimento), o que atesta da dificuldade em relacionar as variações desta dimensão com as condições de cozimento. Já nos processos mecânicos e químico-termo-mecânicos ou semi-químicos pode ocorrer uma redução efectiva desta dimensão.

Outros parâmetros estruturais que são modificados ao produzir as pastas químicas são o arranjo das fibrilas na parede celular e o ângulo fibrilar, que aumenta, ao mesmo tempo que aparecem, mais ou menos intensamente, zonas de maior fragilidade na parede, os chamados pontos “fracos” (*weak-points*), em especial devido ao ataque ao material estruturante, a celulose (por dissolução nas zonas de maior amorfismo ou por corte por hidrólise alcalina) (Paavilainen, 1994, Sjöholm *et al.*, 1997).

É no entanto nas dimensões transversais das fibras que o cozimento *kraft* mais alterações produz. Assim, o *coarseness* das fibras diminui em virtude da remoção de material da parede, em especial da parede primária (Kline, 1990; Paavilainen, 1991, 1993b; Reeves, 1991; Higgins, 1991). Quanto à espessura da parede e também à área e ao perímetro transversal, há que atender não somente à saída da lenhina e de alguns hidratos de carbono mas também ao intumescimento das fibras, fenômenos que concorrem, de forma contrária, para a variação destas dimensões – a entrada de licor pode induzir o afastamento das microfibrilas a um nível tal que a espessura da parede depois do cozimento é, mesmo após secagem, eventualmente igual ou superior à espessura inicial. É o que evidenciam os resultados da Figura 3.2, obtidos por Kibblewhite *et al.* (1997) em estudos efectuados com *P. radiata* em cozimentos *kraft*. Esta figura mostra ainda que a variabilidade da espessura da parede aumenta com o cozimento, pois é maior a gama de valores após esta operação, e que a correlação de valores é fraca. Paavilainen (1993b), por outro lado, cita reduções da largura da fibra e da espessura da parede com o cozimento respectivamente da ordem dos 15 e dos 50%.

Figura 3.2 – Relação entre a espessura das fibras de *P. radiata* antes e após o cozimento *kraft* (adaptado de Kibblewhite *et al.*, 1997).

Como consequência da desorganização estrutural da parede celular aumenta a flexibilidade e a colapsabilidade das fibras. Na verdade, devido ao intumescimento da parede e à remoção de lenhina e de hemiceluloses (aquela mais extensiva do que esta), diminui o grau de ligação entre fibrilas (delaminação), o que, juntamente com a alteração do ângulo fibrilar, a criação de zonas de maior fragilidade e a despolimerização da celulose, torna a parede menos rígida, e por isso com maior tendência para o colapso e mais flexível (Kline, 1990; Reeves, 1991; Paavilainen, 1993b, 1994). Neste processo, são naturalmente as fibras de parede mais fina e de maior diâmetro as que mais facilmente colapsam³³ (Reeves, 1991; Paavilainen, 1993b; Kibblewhite *et al.*, 1997).

³³ Os ganhos de colapsabilidade quer com o cozimento quer com a refinação, sendo importantes, não são tão determinantes quanto os ganhos de flexibilidade das fibras, na medida em que com a secagem estas tendem sempre a colapsar, mesmo que nas operações anteriores o potencial de colapso não tenha sido substancialmente incrementado (Paavilainen, 1994).

Em resultado do aumento da flexibilidade e da colapsabilidade das fibras, a capacidade de se conformarem também aumenta, o que significa que quanto mais drásticas forem as condições de cozimento melhor será a ligação entre as fibras e as resistências mecânicas das folhas (no entanto, tal só é possível dentro de certos limites, na medida em que os ganhos de conformabilidade podem ser acompanhados por uma perda excessiva de viscosidade e de hemiceluloses, o que, por sua vez, contraria o potencial papelero das fibras).

Face à evidente relação entre alterações da morfologia das fibras e alterações das suas características químicas durante o cozimento, pode concluir-se que o modo como as condições de cozimento se repercutem na variação da morfologia está intimamente associado à influência dessas condições nas características químicas das fibras, sendo difícil dissociar todos estes factores. Não obstante, pode afirmar-se que maiores valores da carga alcalina e da temperatura conduzem a uma maior degradação da parede das fibras, reduzindo o *coarseness* e aumentando a flexibilidade, enquanto que de um modo geral o efeito do índice de sulfureto nestes parâmetros é reduzido.

Sendo o estado químico das fibras e a sua morfologia alterados durante o cozimento, e sendo conseqüentemente sensíveis às condições com as quais este é realizado, também as propriedades estruturais, ópticas e de resistência mecânica das folhas feitas com essas fibras variam em função das condições de cozimento³⁴. Se tal é válido mesmo quando se consideram fibras não refinadas ou muito pouco refinadas, torna-se ainda mais verdadeiro no caso de se utilizarem pastas refinadas, na medida em que a resposta das fibras à refinação e a extensão das alterações que sofrem durante esta operação com o objectivo de potenciar a sua aptidão para o fabrico de papel são condicionadas pela sua morfologia e pelas características químicas, como se foi referindo ao longo da secção 2.3. Justifica-se por isso uma análise detalhada do processo de refinação, o que é objecto da secção seguinte.

3.2 – Refinação

3.2.1 – O princípio da refinação

As fibras de celulose exibem propriedades únicas para o fabrico de papel e cartão, de entre as quais se destacam a elevada resistência estrutural, a baixa reactividade química, a insolubilidade em água, o carácter moderadamente hidrofílico e o potencial para, com

³⁴ No entanto, o desempenho papelero das pastas é mais sensível à variabilidade da matéria prima do que à introduzida pelos parâmetros do processo de cozimento, como se referiu na secção 2.3.1.

tratamento adequado, estabelecer ligações, como já se referiu. No entanto, mesmo após a remoção da maior parte da lenhina durante o cozimento, a sua flexibilidade e a capacidade de se ligarem entre si são reduzidas, o que, a serem utilizadas tal qual, causa problemas na máquina de papel, onde é excessiva a drenabilidade da suspensão de pasta e elevada a tendência para a floculação e para a ocorrência de quebras, e conduz depois à formação de uma folha pouco uniforme e com baixas resistências (Pires *et al.*, 1988; Kline, 1990; Smook, 1990). Assim sendo, de modo a reduzir a rigidez das fibras e a potenciar a sua aptidão para se conformarem e unirem numa matriz tridimensional mais resistente, elas têm de ser sujeitas, antes da formação da folha, a uma operação adicional, designada por refinação.

A complexidade da refinação, a extensão dos fenómenos nela envolvidos, o elevado número de estudos associados e o muito que sobre refinação já se escreveu torna difícil a abordagem do tema no âmbito da presente resenha bibliográfica, com o risco de se tornar longa e sobretudo de não satisfazer o objectivo pretendido – o de facultar, de forma tão clara quanto possível, os elementos necessários para interpretar os resultados obtidos neste trabalho, designadamente em termos da influência da refinação na morfologia das fibras de pastas *kraft* de *E. globulus* e da influência das características morfológicas e químicas destas fibras na sua resposta à refinação e nas correspondentes propriedades papeleiras. Por isso, nesta secção são apenas enunciados os aspectos fundamentais da operação, aliás já parcialmente introduzidos na secção 2.1.5 ao analisar o mecanismo de ligação das fibras na formação do papel e a importância da refinação nesse mecanismo.

A definição mais simples de refinação é a que a refere como uma operação de preparação da pasta durante a qual, por acção mecânica e em meio aquoso, se altera a morfologia das fibras e a sua estrutura física e química com o objectivo de promover a sua flexibilidade e a capacidade de estabelecerem ligações, conferindo-lhes assim a aptidão necessária para o fabrico de papéis e cartões com propriedades previamente especificadas (Rydholm, 1985; Astals i Coma, 1988; López, 1988; Pires *et al.*, 1988). Enquanto um papel feito com fibras branqueadas mas não refinadas é opaco, apresenta elevada porosidade e é pouco resistente, como é o caso do papel de filtro, já um papel feito com fibras sujeitas a uma intensa refinação é translúcido, é denso e é muito resistente, como é o caso do papel vegetal. Importa todavia acentuar que na refinação o incremento do potencial de ligação das fibras e da resistência da matriz fibrosa é conseguido a expensas da perda da resistência de cada fibra, cuja rigidez diminui (Rydholm, 1985; Smook, 1990). É precisamente por ser a operação que melhor permite actuar sobre as fibras de acordo com as características requeridas para o produto final que a refinação é tão importante e exige tão grande atenção e cuidado.

Apesar de existirem muitos modelos de refinadores, o princípio geral de operação subjacente a cada um assenta, em qualquer caso, no tratamento da suspensão aquosa de fibra entre duas superfícies metálicas com uma certa distância entre si (o entreferro), a qual é

ajustável. Como se detalha na secção 3.2.4, consoante o equipamento uma das superfícies é fixa (o estator) enquanto a outra roda (o rotor), ou ambas podem rodar em sentido contrário; além disso podem existir barras só numa ou nas duas superfícies (caso representado esquematicamente na Figura 3.3).

Figura 3.3 – Princípio geral de operação dos refinadores (Astals i Coma, 1988).

Devido ao contacto com as duas superfícies e ao movimento destas, as fibras são sujeitas, durante a refinação, a vários tipos de forças, designadamente de tracção, de compressão, de torção, de corte e de fricção (Astals i Coma, 1988; López, 1988). O mecanismo de transferência de energia do refinador para as fibras é no entanto demasiado complexo e não se encontra ainda totalmente esclarecido, tendo sido desenvolvidas desde o início do século XX várias teorias. Nas primeiras o mecanismo de refinação era entendido como eminentemente químico, baseado na formação de um hidrato de celulose por reacção desta com a água, tendo-se depois avançado para outras mais concordantes com os resultados da operação e com as evidências experimentais segundo as quais a refinação é um processo predominantemente físico. Actualmente prevalece o modelo, já analisado na secção 2.1.5, assente no intumescimento das fibras e na fibrilação interna e externa, envolvendo a formação de ligações de hidrogénio entre as moléculas de água e os grupos hidroxilo da celulose e das hemiceluloses, e depois, com a saída da água, a aproximação das fibras e a sua ligação através das microfibrilas e das fibrilas superficiais (Ito, 1977; Fengel, 1984; Uesaka, 1984; Clark, 1985; Astals i Coma, 1988; López, 1988; Kline, 1990).

3.2.2 - Efeitos da refinação

O resultado da refinação pode ser avaliado a dois níveis: *i*) o dos efeitos primários, relacionados com as alterações estruturais das fibras, e que permitem distinguir uma fibra não refinada doutra já refinada, e *ii*) o dos efeitos secundários, dependentes dos primários, e que se reflectem directamente nas propriedades papeleiras das folhas (Pires *et al.*, 1988; Clark, 1985; Smook, 1990).

Efeitos primários

No início da refinação, para baixos valores da energia aplicada, completa-se a remoção da parede primária das fibras, caso tal não tenha ocorrido no cozimento, elimina-se parcialmente a camada S1 da parede secundária (a qual é entretanto totalmente removida nos estágios mais avançados da operação) e aparecem à superfície das fibras fibrilas das camadas

S1 e S2, facto designado por fibrilação externa. Como consequência, a parede da fibra torna-se mais porosa, o que permite o seu intumescimento. Por sua vez, sobretudo esta entrada de água, mas também a continuidade da acção mecânica de fricção, provoca a ruptura das ligações intermoleculares nas lamelas das camadas S2 e S3, com o aumento das zonas amorfas, a desorganização da estrutura microfibrilar e a separação das lamelas (delaminação) – é a fibrilação interna. Estabelecem-se então ligações das hemiceluloses e das zonas amorfas da celulose com as moléculas de água (“água ligada”), embora haja também moléculas de água simplesmente adsorvidas à superfície das fibras, nos poros e no lúmen (“água livre”)³⁵. A fibrilação, externa e interna, é acompanhada por um terceiro efeito, o do corte das fibras (Ito, 1977; Fengel, 1984; Uesaka, 1984; Clark, 1985; Astals i Coma, 1988; López, 1988; Pires *et al.*, 1988; Kline, 1990; Smook, 1990; Janin e Ory, 1994). A Figura 3.4 ilustra esquematicamente o corte, a fibrilação externa e a fibrilação interna das fibras, estando estes dois últimos fenómenos igualmente representados na Figura 2.14 (secção 2.1.5).

Enquanto para a fibrilação interna é determinante a entrada de água nas fibras, para a fibrilação externa e para o corte é a acção mecânica exercida sobre estas que condiciona a sua extensão (em função, como se verá, da consistência à qual se realiza a operação). Além disso, o intumescimento ocorre apenas no início da refinação e não aumenta com a progressão desta, pelo que, a partir de certa altura, a energia é então principalmente consumida na fibrilação externa e no corte (Ito, 1977, Astals i Coma, 1988).

³⁵ Na nota de rodapé nº 7 (secção 2.1.3) distinguem-se as várias formas de retenção de água pelas fibras. Quando a camada S1 ainda está pouco removida, no princípio da refinação, o intumescimento das fibras é mais limitado e ocorre sobretudo por adsorção da água à superfície e no lúmen (Paavilainen, 1993b). Também nas pastas não branqueadas a entrada de água é menos acentuada pois há mais lenhina do que nas pastas branqueadas e é necessário remover uma maior percentagem de parede primária ainda presente (Sálmen e Berthold, 1997).

Figura 3.4 – Efeitos primários da refinação (Clark, 1985).

Dos três efeitos primários da refinação, a fibrilação externa é frequentemente considerado o efeito mais importante do ponto de vista da influência no desenvolvimento da aptidão papelreira das fibras, embora outros autores considerem ser a fibrilação interna, por ter um papel mais importante no aumento da flexibilidade das fibras (Ito, 1977; Clark, 1985; Pires *et al.*, 1988; Kline, 1990; Reeves, 1991; Paavilainen, 1993b; Laine *et al.*, 1997). Seja como for, quanto maior a extensão tanto da fibrilação interna quanto da externa mais benéfica é a acção da refinação, desde que a resistência das fibras não seja excessivamente afectada ao ponto de o seu efeito se sobrepor ao do incremento da ligação entre elas no desenvolvimento das resistências mecânicas; já o corte das fibras, tendo em conta a influência do comprimento nas propriedades papelreiras (secção 2.3.3), é prejudicial para estas resistências, não obstante ter um efeito positivo na consolidação da folha e na sua uniformidade.

Efeitos secundários

Os efeitos secundários da refinação são diversos e também neste domínio não existe unanimidade entre os diferentes estudiosos da matéria, designadamente sobre quais os tipos de efeitos secundários.

Desde logo uma das consequências da refinação, que se depreende da análise da Figura 3.4, é a da formação de finos, fenómeno que segundo alguns autores é de facto um efeito secundário, porquanto depende da extensão dos efeitos primários (Clark, 1985), enquanto que segundo outros (a maioria) é em si mesmo um efeito primário (Ito, 1977; Astals i Coma, 1988; Pires *et al.*, 1988; Smook, 1990). Estes finos resultam da remoção da parede primária, do corte das fibras e da fibrilação externa da camada S1 e depois da camada S2, compreendendo por isso material lamelar (fragmentos de parede) e material fibrilar (fibrilas, microfibrilas e extremidades de fibras). A sua estrutura varia ao longo da refinação, consoante a extensão dos efeitos primários que lhes estão na origem – assim, por exemplo, os finos originários da camada S2 não aparecem senão quando a camada S1 foi quase totalmente removida, após refinação prolongada, e têm maior tamanho do que os inicialmente formados. Por outro lado, os finos da refinação, designados de secundários, distinguem-se também daqueles existentes antes desta operação, os finos primários, resultantes do destroçamento da madeira e do cozimento, os quais têm maior tamanho do que os secundários pois são fundamentalmente células do parênquima, vasos, pedaços de fibras e outras células do xilema (Mark, 1984a; Clark, 1985; Paavilainen, 1990; Laivins e Scallan, 1996; Ferreira *et al.*, 2000).

Devido à sua elevada superfície específica, afinidade à água e consequente capacidade de intumescimento, os finos aumentam o potencial de ligação das fibras pois promovem a sua aproximação (Cláudio-da-Silva, 1981; Paavilainen, 1990, 1993b; Janin e Ory, 1994; Laivins e Scallan, 1996; Moss e Retulainen, 1997). Além disso, os finos das pastas químicas, apesar de ser reconhecido que não estabelecem pontes entre as fibras e por isso não participam directamente nas ligações (ao contrário do que acontece com os finos das pastas mecânicas), têm um papel crucial no preenchimento de espaços entre as fibras e portanto no aumento da densidade das folhas (Görres *et al.*, 1996; Moss e Retulainen, 1997). Assim, os finos não só incrementam as resistências mecânicas das folhas como também fazem diminuir a sua porosidade e a capacidade de dispersão de luz, o que aliás já foi confirmado pelo autor num estudo envolvendo a comparação de pastas *kraft* de *E. globulus* com e sem finos (quer primários quer secundários) (Ferreira *et al.*, 2000).

Um outro efeito secundário da refinação é o da compressão das fibras e subsequente deformação nas regiões amorfas das fibrilas de celulose, o que reduz a rigidez local e origina microcompressões, fracturas na parede e *kinks* (pontos em que ocorre um desvio abrupto à linearidade das fibras (Clark, 1985; Smook, 1990; Helle e Ødegard, 1996).

Adicionalmente, na refinação a alta consistência, normalmente acima de 20%, e acompanhando a formação de *kinks*, aumenta o grau de curvatura das fibras (Clark, 1985; Smook, 1990; Tekin e Luner, 1994). Pelo contrário, na refinação a baixa consistência esse grau de curvatura diminui (não obstante o aparecimento de microcompressões e fracturas na parede), devido à facilidade de entrada de água nos pontos de maior fragilidade – aumenta então a pressão interna da parede e as fibras tendem por isso a endireitar (Clark, 1985; Astals i Coma, 1988; Smook, 1990; Laine *et al.*, 1997; Helle e Ødegard, 1996).

O incremento da flexibilidade e da colapsabilidade das fibras é uma outra consequência indirecta da refinação, de grande relevância. Embora resulte sobretudo da fibrilação interna e seja portanto mais intenso nas fases iniciais da operação, este incremento depende também, em menor escala, da fibrilação externa e do aparecimento de pontos de fragilidade local (o corte das fibras tem um efeito contrário, na medida em que fibras mais pequenas são em princípio menos flexíveis) (Ito, 1977; Paavilainen, 1991, 1993b). As fibras tornam-se então mais conformáveis, logo com mais superfícies de contacto entre si e com maior potencial de ligação. Tal como no cozimento, as variações mais acentuadas ocorrem nas fibras de parede mais fina, aquelas que pior preservam a forma inicial da sua secção recta (Reeves, 1991; Paavilainen, 1993b, 1994).

O contacto entre as fibras sofre igualmente um acréscimo não apenas por via da sua maior flexibilidade mas também fruto da fibrilação externa, por via do aumento da área

disponível para ligação e da quantidade de grupos hidroxilo que podem participar nessa ligação (Paavilainen, 1991).

A refinação afecta ainda a espessura da parede das fibras, e portanto a distribuição das dimensões transversais do material fibroso das pastas, embora de modo distinto consoante a energia aplicada. Para baixos níveis de refinação, o desarranjo da parede celular por fibrilação interna faz com que, mesmo após secagem, e apesar da perda ligeira de material da camada S1 (e eventualmente algum da camada S2), a espessura da parede seja maior do que antes desta operação. Nesta fase, o *coarseness* das fibras praticamente não varia. Só quando a fibrilação externa se torna mais extensa, para maiores tempos de refinação, é que ocorre uma perda mais significativa de material, reflectida então na diminuição do *coarseness* e numa redução efectiva da espessura da parede, não obstante o incremento da sua porosidade (Kibblewhite e Bailay, 1988; Reeves, 1991; Paavilainen, 1993a; Brindley e Kibblewhite, 1996).

Por sua vez, o decréscimo no comprimento das fibras, decorrente da acção de corte, bem como a formação de finos, alteram as distribuições de comprimentos de uma pasta. Este facto, bem como a variação das distribuições dos parâmetros transversais, é, juntamente com a variação dos correspondentes valores médios, um factor a ter em conta na refinação, pois uma pasta seleccionada por apresentar bons parâmetros dimensionais de acordo com um determinado fim pode deixar de os ter após esta operação (Johnston *et al.*, 1997).

Do ponto de vista da composição química das fibras, a refinação não afecta substancialmente a quantidade de lenhina, embora altere o arranjo da matriz de lenhina e hemiceluloses que envolve as fibrilas e microfibrilas (Laine *et al.*, 1997). De igual modo, apenas a estrutura das cadeias de celulose é modificada e não o teor de celulose das fibras, enquanto a quantidade de hemiceluloses sofre uma redução por solubilização (Smook, 1990).

3.2.3 – Avaliação do grau de refinação de uma pasta

Existem diversas formas de avaliar o grau de refinação de uma pasta, baseando-se as mais correntes na medição do comprimento das fibras e na análise das correspondentes curvas de distribuição e dos valores médios, na medição da capacidade de retenção de água pelas fibras ou na medição da drenabilidade das pastas (Astals i Coma, 1988).

A quantidade de água retida com o intumescimento das fibras é usualmente expressa através do índice de retenção de água, WRV (*Water Retention Value*), determinado num ensaio que compreende a centrifugação de uma pasta com 15 a 20% (w/w) de fibras (usando uma aceleração centrífuga de 3000g), seguida de pesagem, secagem em estufa a 105°C e novamente pesagem. O que os resultados experimentais evidenciam é que o WRV é não apenas afectado pela fibrilação interna mas também pelo volume do lúmen e pelo conteúdo de finos das pastas. Ora, como a partir de um certo grau de refinação, variável consoante as pastas, a fibrilação interna sofre uma atenuação, passam então os finos, que têm uma capacidade de intumescimento superior à das fibras, a ser os principais responsáveis pelo aumento do WRV (Astals i Coma, 1988; Paavilainen, 1990, 1993b; Laivins e Scallan, 1996).

No que diz respeito à drenabilidade das pastas, esta depende da sua resistência à passagem de água, a qual aumenta com a refinação, não apenas devido ao intumescimento das fibras (e dos finos), mas também devido à perda de porosidade da matriz fibrosa, como consequência da fibrilação externa e dos ganhos de flexibilidade e de colapsabilidade das fibras, e ainda como consequência do acréscimo na quantidade de finos das pastas. Existem principalmente dois métodos para a medição da drenabilidade das pastas: o do grau Schopper-Riegler (°SR) e o do grau *Canadian Standard Freeness* (°CSF), mais divulgados respectivamente na Europa e na América do Norte. Ambos os métodos assentam no escoamento de uma suspensão de fibras com um determinado volume e concentração (2 a 3g num litro) através de um bolo que se vai formando sobre uma malha metálica, medindo-se depois o volume de água que passa através do bolo.

Não obstante ser aconselhável usar o maior número possível de medições diferentes para avaliar a intensidade da refinação, dada a multiplicidade de efeitos associados, em medições de rotina usam-se normalmente apenas os testes de drenabilidade baseados num dos métodos referidos, o que é insuficiente. Na verdade, nestes métodos o escoamento de água depende sobretudo dos finos presentes na pasta (nomeadamente da quantidade, do tamanho, da forma e da capacidade de intumescimento), e somente para níveis mais elevados de refinação se torna notório o efeito da fibrilação externa e do incremento da conformabilidade das fibras. Este facto é comprovado pelos resultados de estudos em que pastas sujeitas a distintos graus de refinação exibem praticamente o mesmo valor de °SR (ou de °CSF) após

lhes terem sido retirados os finos, independentemente das diferenças na flexibilidade e na extensão da fibrilação das fibras, as quais se reflectem em diferenças significativas da área disponível para a ligação e conseqüentemente das resistências mecânicas das respectivas folhas (Clark, 1985; Astals i Coma, 1988; Paavilainen, 1990; Ferreira *et al.*, 2000; Henriques, 1999). As condições de escoamento de água através da matriz fibrosa nos instrumentos comumente usados nos testes de drenabilidade são então bem diversas das que se encontram nas máquinas de papel, pois enquanto naqueles a presença dos finos se sobrepõe à dos restantes efeitos da refinação, nestas os finos pouco afectam o escoamento (Hasvold, 1974; Clark, 1985).

Por estas razões, a utilização dos valores de °SR (ou de °CSF) como medida absoluta do grau de refinação tem sido questionada: eles não reflectem a extensão da refinação nos seus múltiplos efeitos, sendo antes uma medida da quantidade e qualidade dos finos presentes nas pastas, especialmente nas pastas químicas sujeitas a níveis moderados de refinação (Clark, 1985; Paavilainen, 1990). Todavia, numa mesma pasta sujeita a níveis de refinação crescentes, o método Schopper-Riegler (ou o método *Canadian Standard Freeness*) é usado como um indicador razoável do grau de refinação; o mesmo acontece quando se comparam pastas do mesmo tipo, no mesmo laboratório e sujeitas ao mesmo nível de refinação, embora neste caso os resultados dessa comparação só se possam considerar aceitáveis quando a fibrilação externa e o aumento da flexibilidade das fibras atingem um nível suficiente para também afectar a drenabilidade das pastas.

Por ter sido medido o grau Schopper-Riegler de todas as pastas analisadas no presente trabalho, o método é descrito no próximo capítulo, relativo à metodologia experimental adoptada.

3.2.4 – Equipamento de refinação

Aos moinhos de martelos, accionados hidraulicamente, usados na refinação de fibras desde o século XII sucedeu no século XVII a Holandesa, operando igualmente em descontínuo, a qual ainda hoje é utilizada, se bem que com uma estrutura mais compacta e com diversos arranjos (um modelo é representado na Figura 3.5). Contudo, devido ao seu elevado consumo energético e ao deficiente controlo da operação, os vários modelos de Holandesas foram substituídos, na sua maioria, por outros refinadores que, embora baseados no mesmo princípio daquelas, operam em contínuo – são os refinadores cónicos e os de disco, cuja primeiras patentes datam de meados de século XIX (Clark, 1985; Pires *et al.*, 1988).

Figura 3.5 – Refinadora Holandesa – modelo Jones-Bertram (Clark, 1985).

Nos refinadores cónicos existe um rotor cónico que gira dentro de um estator e que está equipado com barras longitudinais, fluindo a suspensão entre essas barras, com larguras que vão de 2 a 8 mm (Fig. 3.6-A). O ângulo do cone varia entre 15° e 20°, mas nos chamados refinadores cónicos amplos varia entre 45° e 60°, o que permite trabalhar com maiores consistências, gerando portanto menor corte e mais fibrilação. O entreferro é ajustável por meio de um volante de regulação, de modo a variar a pressão exercida sobre as fibras, e a concentração das suspensões a tratar pode ir de 2 a 10% (Pires *et al.*, 1988; Kline, 1990; Smook, 1990).

Figura 3.6 – Refinadores industriais. A – Refinador cónico; B – Refinador de discos (adaptado de Kline, 1990).

Os refinadores de disco, cuja principal diferença relativamente aos cónicos reside no facto de o plano de refinação ser perpendicular ao eixo de rotação, têm uma maior área de contacto com as fibras e são mais económicos pois é menor o consumo específico de energia. Estes refinadores podem ser simples, quer com um disco rotativo frente a um disco fixo (como se ilustra esquematicamente na Figura 3.6-B), quer com os dois discos rotativos (de modo a obter um maior diferencial de velocidade), ou podem ser de duplo disco, no caso em que existe um disco rotativo entre dois discos fixos. Tal como nos refinadores cónicos se pode ajustar a distância entre o estator e o rotor, também nestes refinadores se pode ajustar a distância entre os discos através do movimento axial de um deles. Cada disco pode ser equipado com diferentes tipos de guarnições, o que permite seleccionar a largura, a altura e o ângulo das barras, assim como a distância entre elas, de acordo com o efeito que se pretende obter sobre as fibras. Nos refinadores de disco podem tratar-se pastas com concentrações até 30% (w/w), se bem que, qualquer que seja o refinador industrial, se opere, de um modo geral, com concentrações entre 3% e 6%. De referir que qualquer que seja o tipo de refinadores,

cónicos ou de disco, é possível agrupá-los para operar em série ou em paralelo (López, 1988; Pires *et al.*, 1988; Kline, 1990; Smook, 1990).

Relativamente aos refinadores industriais, os que se utilizam nos laboratórios apresentam diferenças substanciais, de entre as quais se destacam a operação em descontínuo, a manipulação de menores quantidades de pasta e de forma mais homogénea, a menor variedade de modelos (dada a necessidade de facilitar a comparação da medição de laboratórios distintos), a boa reprodutibilidade e repetibilidade dos resultados, e a possibilidade de se trabalhar com pastas de maior concentração (o que faz com que a acção de fibrilação seja proporcionalmente mais extensa). De entre os refinadores laboratoriais mais divulgados salientam-se o refinador Valley (não mais do que uma Holandesa modificada e de menores dimensões), o refinador Escher Wyss (um refinador cónico), o moinho Lampén (uma bola de 10 kg dentro de um recipiente que roda a 250 rpm), o moinho Jokro (um conjunto de seis tubos cilíndricos, rodando sobre uma plataforma circular a 171 rpm, cada um deles com um cilindro ranhurado no seu interior) e o moinho PFI, o qual, por ser o usado no presente trabalho, é descrito com detalhe na secção 4.1.3, sendo aí confrontado o seu desempenho com o dos restantes refinadores laboratoriais. Outros modelos também usados são o moinho Kollergang (um moinho de rolos) e o refinador Bauer (um refinador de disco para pastas mecânicas) (Clark, 1985; Astals i Coma, 1988; Welch e Kerekes, 1994).

3.2.5 – Factores que influenciam a refinação

A refinação de uma pasta deve ser conduzida tendo em consideração o compromisso entre os ganhos de resistência mecânica das folhas (à custa da perda de resistência das fibras), a perda de opacidade, de porosidade e de índice de mão e, naturalmente, os custos operacionais associados, em função das propriedades requeridas no produto final.

A evolução destas propriedades com a progressão da refinação segue, de um modo geral, o padrão indicado nas curvas de refinação da Figura 3.7. Nestas curvas tanto se pode representar em abcissas a energia consumida (ou, o que é equivalente, o tempo de operação), como também o grau de refinação, quantificado por exemplo através do grau Schopper-Riegler, ou ainda a resistência à tracção (vd. Figuras 2.29, 2.32-B e 2.33-B). No caso do refinador laboratorial PFI, é comum representar as diversas propriedades papeleiras em função do número de revoluções aplicadas (vd. Fig. 2.32-A).

Figura 3.7 – Curvas de refinação para as propriedades estruturais, ópticas e de resistência mecânica mais comuns.

Um conceito frequentemente associado à facilidade com que uma pasta é refinada, isto é, à facilidade com que a estrutura das suas fibras é alterada e as correspondentes propriedades papeleiras são modificadas, é o de refinabilidade (do inglês, *beatability*). Uma forma de quantificar este parâmetro numa pasta é determinar a variação do índice de tracção quando a energia de refinação é duplicada num dado refinador laboratorial e segundo um procedimento definido (Clark, 1985). Já para confrontar a refinabilidade de duas pastas se pode comparar a energia necessária para atingir um valor especificado do índice de tracção (normalmente duplo do inicial, o das pastas não refinadas, ou então de 70 N.m/g), ou ainda comparar a variação de uma propriedade (normalmente a resistência à tracção) para um nível de energia de refinação fixo (Paavilainen, 1989; Cotterill e MacRae, 1997).

A refinabilidade de uma pasta e a extensão das alterações nela induzidas dependem de vários factores, quer relacionados com as operações a que as fibras tenham sido previamente submetidas, tanto de cozimento, quanto de branqueamento ou secagem, pelo facto de que essas operações condicionam as características morfológicas, físicas e químicas das fibras, quer relacionados com o equipamento e as condições operatórias da refinação.

No que diz respeito à influência do processo de cozimento, as pastas pela soda refinam melhor do que as pastas pelo sulfito, e estas melhor do que as pastas pelo sulfato pois possuem mais hemiceluloses e menos lenhina (se bem que, proporcionalmente, seja maior o teor de lenhina à superfície das fibras). Estudos efectuados com pastas *kraft* mostraram que a carga alcalina efectiva reflecte-se no desenvolvimento da resistência à tracção e da opacidade, o que já não acontece com a sulfidez a não ser quando toma um valor consideravelmente baixo, traduzindo-se então o seu aumento num ligeiro aumento da resistência à tracção. Por outro lado, nas pastas semi-químicas e mecânicas é menos acentuada a fibrilação interna em virtude da maior quantidade de lenhina, passando-se o oposto com a acção de corte. Entretanto, o branqueamento favorece a refinação na medida em que também contribui para a redução da lenhina das fibras, especialmente quando em simultâneo não afecta substancialmente as hemiceluloses. A secagem das fibras, por sua vez, tem um efeito contrário: fibras previamente secas refinam pior devido ao fenómeno de *hornification*, já atrás descrito (Clark, 1985; Rydholm, 1985; Astals i Coma, 1988; Pires *et al.*, 1988; Paavilainen, 1989; Smook, 1990).

A influência das características estruturais das fibras na sua refinação foi já abordada nas secções 2.3.3 a 2.3.6: de um modo geral as fibras de parede mais grossa requerem mais energia para refinar mas sofrem maior acção de corte e de fibrilação externa, enquanto o comprimento em si não tem influência directa na refinação; a presença de extractivos e de lenhina é igualmente prejudicial para esta operação, bem como elevados teores de celulose e

de celulose mais cristalina (se bem que o efeito deste composto seja pouco acentuado), tendo pelo contrário as hemiceluloses um efeito muito positivo na refinabilidade das pastas.

Dos parâmetros associados ao equipamento com mais importância para os resultados da refinação destacam-se o tipo de refinador, a sua geometria, o material e o tipo das guarnições (o arranjo, a altura, a área, a forma e o ângulo das barras, e a distância entre elas), ou a velocidade periférica aplicada. Assim, por exemplo, se a distância entre as superfícies de refinação é grande a operação é demorada, enquanto que se essa distância for reduzida podem ocorrer quebras das barras ou paragem do rotor (Astals i Coma, 1988, López, 1988; Pires *et al.*, 1988).

Quanto às condições operatórias da refinação, os factores determinantes são a potência e a velocidade periférica aplicadas, a concentração da pasta, a temperatura, o pH, e a presença de aditivos. A potência absorvida na refinação é a diferença entre a potência total aplicada e a necessária para o bombeamento da pasta, devendo ser maximizada com a diminuição da velocidade periférica. Contudo, para favorecer a fibrilação e minorar a acção de corte é preferível operar com maiores valores da velocidade periféricas e usar barras largas e dispostas de modo a que o fluxo de pasta seja perpendicular (López, 1988; Pires *et al.*, 1988).

A concentração é porventura o factor que mais afecta os resultados da operação – um aumento da concentração da pasta traduz-se na diminuição do corte das fibras e no acréscimo da sua fibrilação, pois é favorecida a fricção e a compressão longitudinal, aumentando então o grau de curvatura das fibras. Se com concentrações inferiores a 3% (w/w) a energia é consumida no atrito entre o refinador e a água, com concentrações da ordem dos 30% praticamente não há corte mas é grande o consumo energético para bombear a suspensão (Astals I Coma, 1988, López, 1988; Kline, 1990; Smook, 1990; Law *et al.*, 1999a).

A temperatura, que aumenta durante a refinação por transformação de energia mecânica em energia térmica, prejudica o intumescimento das fibras pois este é um fenómeno exotérmico (o que justifica que no inverno seja mais fácil refinar as pastas). Entretanto, esta operação deve ocorrer em solução aquosa moderadamente alcalina (com pH entre 7 e 8), porque então é maior a tensão superficial e menor a quantidade de catiões na pasta, o que promove o intumescimento. A refinação em meio apolar ou pouco polar não conduz a boas resistências mecânicas, em meio ácido consome mais energia e em meio fortemente alcalino pode promover a hidrólise alcalina da celulose. Dos vários aditivos que podem estar presentes nas pastas no momento da refinação, alguns exercem um efeito positivo, como é o caso do amido, e outros um efeito negativo, como é o caso dos aditivos catiónicos (Rydholm, 1985; Astals I Coma, 1988, López, 1988; Pires *et al.*, 1988; Smook, 1990).

Do muito que se poderia escrever sobre cozimento *kraft* e refinação, procurou-se no Capítulo 3 apenas facultar a informação que facilita a compreensão e discussão dos resultados obtidos neste trabalho, tendo também em conta que no capítulo anterior já foi feita uma extensa revisão bibliográfica que abordou alguns dos aspectos relacionados com estas duas operações. Assim, após uma descrição sintética do processo de cozimento *kraft* e das variáveis associadas, foi analisada a sua influência nas características químicas e na morfologia das fibras. Quanto à refinação, que constitui um dos elementos chave do presente estudo, enunciaram-se os princípios gerais desta importante operação do ciclo de fabricação do papel e os efeitos na estrutura das fibras e no seu desempenho papeleiro, foram apresentados os métodos usados para avaliar o grau de refinação das pastas e os equipamentos utilizados na refinação, tanto a nível industrial quanto laboratorial, referindo-se por fim os factores que afectam a refinação, alguns deles já introduzidos no Capítulo 2.

4. Metodologia Experimental

O Capítulo 4 inicia-se com uma descrição quer dos procedimentos de selecção, de caracterização física e química, e de preparação da madeira para o seu cozimento pelo processo *kraft*, quer das condições de cozimento utilizadas. Tal descrição, entendida como imprescindível para contextualizar o presente trabalho, é deliberadamente sumária, na medida em que os referidos procedimentos não só não foram executados pelo autor como se encontram expostos com todo o detalhe na outra dissertação referida no Capítulo 1 e intitulada “Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas *kraft* de *Eucalyptus globulus*” (Carvalho, 1999).

Já no âmbito do trabalho desenvolvido, e por isso com mais pormenor, indicam-se depois os critérios usados para, de entre as várias pastas então produzidas, seleccionar as mais adequadas para cumprir os objectivos propostos, e apresenta-se também a metodologia de refinação aplicada a cada uma dessas pastas. De seguida, são avançados os procedimentos de caracterização física das pastas, com detalhe no que diz respeito à sua drenabilidade e às propriedades papeleiras (propriedades estruturais, ópticas e de resistência mecânica). Em complemento, são enunciados os critérios adoptados para comparar estas características físicas nas várias pastas e para decidir da amplitude e do significado das diferenças encontradas. Para isso, são apresentados “antecipadamente”, em apêndice, os resultados experimentais obtidos em todas as medições, bem como o tratamento estatístico a que foram submetidos para definir os referidos critérios.

Neste capítulo são ainda apresentados os métodos testados para a determinação do teor de finos das pastas, e é feita a análise detalhada dos correspondentes resultados, incluídos igualmente em apêndice a par do respectivo tratamento estatístico. Esta análise visa, se possível, seleccionar um método adequado para quantificar os finos de todas as pastas, quer das não refinadas quer das refinadas.

A terminar, é feita com uma breve referência a alguns ensaios que, constituindo uma das partes mais relevantes do presente trabalho, merecem depois um tratamento aprofundado no Capítulo 5: os ensaios de caracterização biométrica das fibras (ao nível do comprimento, da curvatura e das dimensões transversais).

4.1 – Preparação das pastas para análise

4.1.1 – Selecção da matéria prima

A totalidade do trabalho experimental realizado incidiu em pastas *kraft* de eucalipto, não branqueadas, produzidas laboratorialmente no âmbito do estudo acima referido. Para a obtenção dessas pastas foi cumprido um rigoroso procedimento de selecção da matéria prima, tendo sido usadas apenas árvores de um mesmo clone da espécie *E. globulus* Labill., numa tentativa de reduzir o efeito da variabilidade estrutural entre os vários indivíduos. De facto, conforme se adiantou na secção 2.2.3 e como Evans *et al.* (1997) verificaram num trabalho envolvendo 11 clones de *P. radiata*, é entre árvores com a mesma idade e geneticamente idênticas que as diferenças nas propriedades do lenho e das fibras são menores. Por isso foram abatidos nove indivíduos de um clone com 10 anos de idade, cultivados na Quinta de S. Francisco, em Eixo (Aveiro), tendo sido escolhidos apenas quatro árvores, dado as restantes estarem dominadas ou apresentarem maior heterogeneidade nas suas características anatómicas, físicas e químicas. As principais dimensões e a massa volúmica básica de cada árvore, medida a 1,7 m do solo, são as constantes da Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Dimensões e massa volúmica básica (medida a 1,7 m do solo) de quatro árvores de *E. globulus*, geneticamente idênticas e com a 10 anos de idade (Carvalho, 1999).

Referência da árvore	Altura total (m)	D _{1,7} * (cm)	Massa volúmica básica (kg/m ³)
III.1	29,4	25,5	532
III.2	31,1	26,4	526
III.4	30,1	21,5	538
III.5	29,6	22,9	539

* Diâmetro do tronco da árvore, com casca, a 1,7 m do solo.

De modo a obter-se a quantidade de estilhas suficiente para os muitos cozimentos pretendidos, foram utilizados dois toros com 1,5 m de comprimento, cortados um imediatamente acima e outro imediatamente abaixo do nível da altura do peito (esta considerada a 1,7 m do solo). Após o corte e o descasque, os toros foram reduzidos a estilhas, tendo estas sido depois classificadas e devidamente misturadas de modo a obter uma amostra homogénea. Com o objectivo de caracterizar quimicamente a mistura de estilhas, uma parte destas foi reduzida a serradura e a fracção que passou no peneiro de 40 *mesh* foi então analisada segundo procedimentos na sua maioria normalizados. Os resultados obtidos

encontram-se na Tabela 4.2. De referir que, para a maioria dos parâmetros, estes resultados aproximam-se dos da análise da composição química das rodela à altura do peito (Carvalho, 1999), o que confirma a representatividade deste nível relativamente ao conjunto dos dois toros que foram considerados em cada árvore.

Tabela 4.2 – Caracterização química da mistura de estilhas (Carvalho, 1999).

Composição química das estilhas*							
(percentagem de amostra seca <u>antes</u> da remoção de extractivos)							
Celulose K-H [♦] (%)	Pentosanas (%)	Cinzas (%)	Sol. NaOH (%)	Sol. água quente (%)	Sol. água fria (%)	Ext. DCM [‡] (%)	Ext. et/tol [▲] (%)
48,4	15,3	0,43	16,4	4,1	2,5	0,8	2,7

Composição química das estilhas*				
(percentagem de amostra seca <u>após</u> a remoção de extractivos)				
Lenhina Klason (%)	Lenhina Solúvel (%)	Lenhina total (%)	Ácidos Urónicos (%)	Cinzas (%)
23,0	5,0	28,0	8,6	0,19

* Médias de 2 determinações efectuadas em serradura.

♦ Celulose Kürschner e Hoffer após correcção do teor de pentosanas residuais.

‡ Extractivos em diclorometano.

▲ Extractivos em mistura de etanol/tolueno (2:1 v/v).

4.1.2 – Cozimentos laboratoriais e selecção das pastas para análise

O cozimento das estilhas de *E. globulus* realizou-se segundo o processo *kraft* em dois digestores laboratoriais descontínuos com 6,5 l de capacidade (modelo 409 MII da M/K Systems, Inc.). Em cada cozimento foram processados 600 g (base seca) de estilhas, utilizando-se para o efeito um volume de licor de cozimento adequado para operar com um hidromódulo de 4:1 l/kg (incluindo a água presente nas estilhas, com cerca de 10% de humidade).

Com o objectivo de analisar a influência das condições de cozimento nas características químicas das pastas obtidas realizaram-se perto de uma centena de cozimentos, variando não só a composição do licor como também a temperatura e o tempo de operação. Assim, as quantidades de hidróxido e de sulfureto de sódio dos licores foram ajustadas de modo a obter valores da carga alcalina activa entre 13 e 24% (expressos em Na₂O) e do índice de sulfureto entre 0 e 100%³⁶, o que se traduziu numa variação da carga alcalina efectiva entre 10 e 23%. Todos os cozimentos foram conduzidos com uma rampa inicial de aquecimento de

³⁶ Os cozimentos com índice de sulfureto 0 são cozimentos pela soda e não cozimentos *kraft* (vd. Tab. 3.1).

2 °C/min, para aumentar a temperatura de 40 até 115 °C, seguida de um patamar de 30 min a esta temperatura e de nova rampa, à mesma velocidade de 2 °C/min, até à temperatura final de cozimento, a qual variou, consoante os casos, entre 150 e 180 °C. O tempo de operação à temperatura final oscilou entre os 40 e os 165 min (se bem que na maioria dos casos esta etapa tenha decorrido durante 90 min), o que se traduziu numa variação do factor H entre 315 e 3600, aproximadamente. A variabilidade nas condições de cozimento reflectiu-se naturalmente nos resultados da operação, designadamente no seu rendimento, quer total quer depurado (de 48 a 64% e de 4,5 a 54%, respectivamente, em base madeira). No final de cada cozimento o licor negro foi recolhido para subsequente análise, procedendo-se também ao arrefecimento, lavagem, centrifugação e desintegração das estilhas cozidas. A suspensão de pasta recolhida após esta desintegração foi igualmente sujeita a centrifugação, lavagem e crivagem, antes de ser armazenada para posterior caracterização.

Dos muitos cozimentos efectuados todos foram utilizados para avaliar a influência das condições de cozimento nas características químicas das pastas, no âmbito do trabalho já atrás indicado. Porém, apenas algumas das pastas produzidas foram utilizadas no presente estudo, dada a grande quantidade de ensaios associados a cada uma, nomeadamente de análise da morfologia das fibras, e de avaliação da refinabilidade e do desempenho papelero. Houve, por isso, a necessidade de estabelecer um cuidado plano de selecção das pastas, consentâneo com os objectivos do trabalho. Por um lado, foram escolhidas pastas obtidas em condições de cozimento manifestamente diversas, na expectativa de ser assim possível verificar qual o reflexo dessas condições na morfologia das fibras, designadamente em termos de comprimento, largura, espessura da parede ou curvatura. Por outro, tendo já sido as pastas analisadas do ponto de vista químico no que diz respeito aos teores de lenhina residual e de pentosanas e à viscosidade intrínseca, houve ainda a preocupação de seleccionar aquelas que, ao mesmo tempo, permitissem avaliar a influência das características químicas e da morfologia das fibras na resposta das pastas à refinação e nas correspondentes propriedades papeleras. Do balanço destes dois critérios, e tendo presente a exequibilidade de toda a componente experimental do trabalho em tempo útil, resultou a opção pelos cozimentos indicados na Tabela 4.3. Nesta tabela *IS* representa o índice de sulfureto, *AA* a carga alcalina activa, *AE* a carga alcalina efectiva, θ a temperatura final do cozimento, *t* o tempo de cozimento a essa temperatura, *RT* o rendimento total do cozimento (% pasta/madeira, w/w), *IK* o índice *kappa*, *VISC* a viscosidade intrínseca da pasta, *PENTM* o teor de pentosanas em base madeira (% pentosanas/madeira, w/w) e *PENTP* o teor de pentosanas em base pasta (% pentosanas/pasta, w/w). Aos valores do índice *kappa* da Tabela 4.3 correspondem teores de lenhina residual de aproximadamente 1% a 2,5% (% lenhina/pasta, w/w), de acordo com a correlação apresentada por Carvalho (1999). De notar que os cozimentos 13 e 14 correspondem a cozimentos cujo licor não possui sulfureto de sódio (índice de sulfureto nulo), isto é, são cozimentos pela soda.

Tabela 4.3 – Cozimentos de *E. globulus*: condições de cozimento e características químicas das pastas kraft, não branqueadas.

Referência do Cozimento	Condições operatórias do cozimento						Resultados				
	IS (%)	AA (%Na ₂ O)	AE (%Na ₂ O)	θ (°C)	t (min)	Factor H	RT (%)	IK	VISC (dm ³ /kg)	PENTM (%)	PENTP (%)
1	20,0	15,0	13,5	163,5	90	860	53,3	14,8	1178	6,5	16,3
2	30,0	15,0	12,8	161	90	696	53,5	14,8	1316	7,3	16,4
3	50,0	15,0	11,3	161	90	696	53,9	14,7	1443	8,7	16,7
4	30,0	20,0	17,0	161	90	696	51,0	11,4	962	8,8	15,2
5	30,0	20,0	17,0	152	90	316	52,0	14,8	1317	9,0	15,5
6	40,0	15,0	12,0	166	90	1058	52,7	12,7	1255	7,8	15,9
7	30,1	17,0	14,5	170	150	2413	50,2	9,8	770	8,1	16,1
8	29,8	15,0	12,8	170	40	711	53,2	14,9	1208	8,4	15,9
9	29,8	17,1	14,5	166	165	1884	50,5	10,0	826	8,1	16,1
10	39,9	14,0	11,2	161	90	696	53,9	15,3	1453	8,5	16,7
11	30,0	15,0	12,8	156	90	450	54,7	18,2	1389	8,1	16,5
12	30,1	24,0	20,4	161	90	696	49,5	9,3	830	9,0	14,4
13	0,0	20,0	20,0	170	90	1486	49,3	15,1	790	9,0	13,2
14	0,0	15,1	15,1	181	90	3578	48,9	14,5	696	7,1	15,0

4.1.3 – Refinação laboratorial

Com o objectivo de analisar a influência da refinação na morfologia das fibras e, sobretudo, o efeito das diferentes condições de cozimento e das características químicas das pastas na sua resposta à refinação e nas propriedades papeleiras, houve necessidade de refinar as pastas indicadas na Tabela 4.3 e de comparar quer os aspectos estruturais das fibras quer as propriedades das respectivas folhas antes e após a refinação. Dada a impossibilidade de utilizar um refinador piloto (situação que melhor aproximaria as condições de ensaio às existentes numa fábrica), e tendo ainda em consideração a necessidade de manipular de cada vez quantidades reduzidas de pasta e de garantir uma boa reprodutibilidade dos resultados, optou-se por recorrer a um refinador laboratorial.

De entre as quatro hipóteses disponíveis – um moinho Lampén, um refinador Valley, um refinador Escher Wyss e um moinho PFI – a escolha recaiu sobre o moinho PFI, por razões várias. De facto, a sua acção de refinação é mais próxima da de um refinador industrial do que a do moinho Lampén, o qual actua sobre as fibras de modo mais homogéneo, mais

lento e menos reprodutível; relativamente ao refinador Valley, o moinho PFI garante também melhor reprodutibilidade e, acima de tudo, permite processar menores quantidades de pasta (cerca de doze vezes menos), apesar de o efeito sobre as fibras ser semelhante, designadamente em termos de fibrilação externa e interna; em comparação com o refinador Escher Wyss, cuja acção é a que melhor reproduz os da refinação industrial (o que justifica a sua crescente utilização), a principal vantagem do PFI é, mais uma vez, a de processar quantidades mais reduzidas de pasta (cerca de dezasseis vezes menos) (Clark, 1985; Welch e Kerekes, 1994; Astals i Coma, 1998; Law *et al.*, 1999a). As vantagens relativas do PFI tornam-no assim especialmente versátil, o que explica que esteja bastante difundido ao nível de estudos laboratoriais, mesmo actuando sobre as fibras de modo mais uniforme do que os refinadores industriais.

Na Figura 4.1 estão representados os dois componentes principais do moinho PFI: um cilindro giratório (carter) com 25 cm de diâmetro, no interior do qual roda, no mesmo sentido, mas descentrado, um rotor com 33 lâminas com 5 mm de espessura e 5 cm de altura cada. A frequência de rotação do rotor, sem carga, é de cerca de 24 s^{-1} e a do carter é tal que a diferença de velocidades periféricas entre os dois elementos é próxima de 6 m/s. A acção de refinação é devida à pressão que as lâminas do rotor exercem sobre a pasta depositada na parede interior do carter, sendo a carga normalmente aplicada de perto de 3,3 N por mm longitudinal de lâmina (embora para pastas de fácil refinação possa ser usada metade da carga).

Figura 4.1 – Representação esquemática dos componentes principais de um refinador PFI (adaptado de Clark, 1985).

De acordo com a norma ISO 5264/2, que descreve o processo de refinação no moinho PFI, em cada operação devem utilizar-se 30 g de pasta (seca), com uma concentração de 10% (em massa). No entanto, uma das vantagens do moinho PFI é a de permitir operar com diferentes concentrações de pasta, diferentes velocidades de refinação e diferentes distâncias

entre as superfícies de refinação, independentemente dos valores estabelecidos na norma, tendo já sido demonstrado que a refinação com pastas com 10% de concentração potencia o corte das fibras, enquanto que a refinação de pastas de concentração superior (da ordem dos 30%) no geral favorece a remoção de material da parede das fibras, a diminuição do seu *coarseness* e o aumento da sua flexibilidade (Law *et al.*, 1999a). Contudo, com concentrações de 10%, não só é maior a reprodutibilidade dos ensaios (Clark, 1985) como ainda, operando conforme a norma determina (com um diferencial da velocidade periférica de 6 m/s e com uma distância nominal de 0 mm entre as lâminas e o carter), se obtêm melhores resultados do que com concentrações de 30%, em termos de retenção de água, densidade aparente e resistência à tracção e ao rebentamento (Law *et al.*, 1999a). Nessa situação, o desempenho do moinho PFI é então mais próximo do dos refinadores industriais, que, provocando mais corte das fibras e actuando sobre estas de modo mais heterogéneo, potenciam as resistências mecânicas do papel.

No âmbito do presente estudo as refinações foram igualmente efectuadas de acordo com a norma ISO 5264/2, utilizando sempre água desmineralizada com o pH ajustado entre 5,8 e 6,5. Não tendo sido possível medir a energia de refinação em cada caso, a comparação entre o comportamento das diferentes pastas foi feita submetendo todas elas ao mesmo nível de refinação, quantificado através do número total de revoluções do rotor. Para seleccionar o nível mais adequado realizou-se um estudo preliminar com uma das pastas de trabalho (a do cozimento 2), envolvendo uma fracção não refinada e quatro fracções sujeitas a distintos níveis de refinação: 1000, 2000, 4000 e 6000 revoluções cada uma.

Nesse estudo mediram-se, para cada fracção, diferentes grandezas, como o comprimento e o *coarseness* das fibras, a quantidade dos finos presentes nas pastas e ainda as correspondentes propriedades físico-mecânicas, na medida em que basear as conclusões na avaliação de apenas uma determinada grandeza não é seguramente a estratégia mais aconselhável tendo em conta a multiplicidade dos efeitos da refinação. Os resultados obtidos, apresentados e discutidos em detalhe no Capítulo 6, mostram que, conduzindo a refinação até um máximo de 6000 revoluções, a diminuição do comprimento médio das distribuições de fibras, bem como a formação de finos, são mais acentuadas para níveis de refinação inferiores a 2000 revoluções, e, mais importante ainda, revelam que acima deste valor há uma redução da resistência das fibras que se reflecte no decréscimo das resistências mecânicas das correspondentes folhas. Por isso, a fim de comparar o comportamento de todas as pastas, foi decidido refiná-las a 2000 revoluções no moinho PFI e avaliar depois as características morfológicas das fibras e as propriedades estruturais e físico-mecânicas das folhas quer nas pastas não refinadas quer nas pastas refinadas.

4.2 – Caracterização das pastas

Uma vez obtidas as pastas não refinadas e refinadas (no total, 28 pastas correspondentes aos 14 cozimentos da Tabela 4.3), todas elas foram submetidas a um alargado conjunto de ensaios visando a determinação da sua drenabilidade e das respectivas propriedades papeleiras, a caracterização dimensional das fibras e a medição do teor de finos, conforme se indica na Figura 4.2. As medições efectuaram-se sempre quer antes quer após a refinação a 2000 revoluções, de modo a avaliar as alterações induzidas por esta operação.

Figura 4.2 – Representação esquemática do trabalho experimental desenvolvido.

Além dos referidos ensaios, efectuados sobre todas as pastas, realizaram-se outros ensaios no âmbito de dois estudos complementares, assinalados na Figura 4.2 a sombreado, designadamente o já indicado estudo preliminar relativo à selecção do nível de refinação das pastas e um outro estudo de implementação e utilização de técnicas experimentais para a medição das dimensões transversais das fibras, o qual é abordado em detalhe na secção 5.3.

4.2.1 – Drenabilidade das pastas

A drenabilidade das pastas foi avaliada através do grau Schopper-Riegler (°SR), determinado segundo a norma ISO 5267/1. A escolha deste método tomou em consideração o facto de ser bastante usado na indústria, em ensaios de rotina e controlo, de o equipamento estar acessível, de permitir ensaios rápidos e de a repetibilidade dos resultados ser elevada. Por outro lado, os aspectos negativos relativos à sua utilização, já indicados na secção 3.2.3, estão de algum modo relativizados neste trabalho visto todas as medições se efectuarem num mesmo laboratório, com o mesmo aparelho calibrado e com o mesmo tipo de pastas *kraft* (se bem que obtidas em distintas condições de cozimento), e ainda a análise dos resultados poder ser complementada com a de outras variáveis, como o comprimento das fibras, o teor de finos ou as propriedades físico-mecânicas das folhas.

Os componentes principais do aparelho de medição do grau Schopper-Riegler são (Fig. 4.3): uma câmara cilíndrica com cerca de 14 cm de diâmetro, no fundo da qual existe uma teia metálica; um cone de selagem dentro da câmara, sobre a teia; e um funil por baixo da teia, que termina numa secção cónica com um orifício central e um outro lateral, de diâmetro bastante superior.

Figura 4.3 – Representação esquemática dos componentes principais de um aparelho de medição do grau Schopper-Riegler. A – câmara cilíndrica; B – Cone de selagem; C – Teia metálica; D – Funil; E – Orifício central do funil; F – Orifício lateral do funil (Clark, 1985).

Para efectuar o ensaio, uma suspensão com 2 g de pasta (seca) por litro de água é descarregada na câmara cilíndrica, e cerca de 5 s depois é elevado o cone de selagem. Inicia-se então o escoamento da água da suspensão através da teia. Se o escoamento é muito lento, como acontece quando a pasta está muito refinada e/ou o teor de finos é elevado, praticamente toda a água drena pelo orifício central, de menores dimensões; já quando a drenagem é mais rápida, este orifício não consegue escoar toda a água que atravessa a teia e o excesso começa então a sair pelo orifício lateral, sendo recolhido numa proveta de 1000 ml, graduada com uma escala de 10 ml. O grau (ou *número*) Schopper-Riegler é depois calculado a partir de:

$$^{\circ}\text{SR} = 100 - \text{volume de filtrado recolhido} \quad (4.1)$$

sendo o volume de filtrado recolhido expresso em centilitros. A precisão do método é de $\pm 0,5$ °SR (Astals i Coma, 1988) e os resultados devem ser dados com arredondamento às unidades.

Neste trabalho, foram utilizadas sempre suspensões de pasta preparadas com água desmineralizada e o pH ajustado entre 5,8 e 6,5, usando-se a norma ISO 4119 para saber qual a sua concentração e portanto qual o volume a usar em cada ensaio do Schopper-Riegler. De

cada pasta (cada cozimento) foi retirada pelo menos uma amostra, com a qual se preparou uma suspensão inicial (*suspensão stock*), com aproximadamente 3,75 g/l. Por sua vez, a partir desta suspensão prepararam-se duas outras, diluídas nas condições requeridas para o ensaio, e efectuaram-se as medições. Apesar de a norma falar da realização de um terceiro ensaio quando a diferença entre as duas primeiras medições for superior a 4%, no presente estudo esse triplicado foi feito sempre que se encontraram diferenças superiores a 3%. Com os valores relativos aos dois (ou três) ensaios de cada amostra de pasta foi calculado um valor médio, bem como os correspondentes desvio padrão e coeficiente de variação. Esse valor médio foi em seguida corrigido de modo a contemplar a diferença entre a temperatura a que as leituras foram feitas e a temperatura recomendada pela norma ($20 \pm 0,5$ °C), acrescentando ao valor obtido 0,2 °SR por cada °C a mais, ou vice-versa. O resultado final foi depois apresentado com uma aproximação de 0,5 °SR. Para determinadas pastas consideraram-se não apenas uma mas duas amostras (duas suspensões *stock*), e nesse caso o valor do °SR é a média dos valores médios de cada amostra.

Os resultados das leituras efectuadas sobre todas as pastas estudadas são apresentados no Apêndice I, acompanhados da apresentação e discussão dos resultados do tratamento estatístico a que foram submetidos, o qual envolveu a determinação de médias, de desvios padrão e de coeficientes de variação. Contudo, devido ao reduzido número de medições por amostra de pasta (três no máximo), apesar do elevado número total de medições (84), e devido ao facto de as diferenças entre essas medições serem nulas ou, quando ocorrem, serem da mesma ordem de grandeza das diferenças entre os valores médios de muitas das pastas (designadamente não refinadas), foi decidido seguir uma metodologia assente sobretudo na análise da variância dos resultados e no cálculo dos limites de repetibilidade das medições. Procurou-se assim melhor identificar e avaliar o peso relativo das principais fontes de variabilidade dos resultados e a significância das suas diferenças (Caulcutt e Boddy, 1983; Adams, 1995; Funk *et al.*, 1995).

A principal conclusão a extrair da análise desenvolvida no Apêndice I é a de que a repetibilidade do método é elevada (pois o coeficiente de variação das réplicas é inferior a 2,5%), e, para as pastas *kraft* não branqueadas de *E. globulus* utilizadas neste estudo, só quando dois valores do °SR diferem mais do que duas ou quatro unidades, consoante se trata de pastas não refinadas ou refinadas, se pode admitir que correspondem a pastas decididamente diferentes. Este facto serviu de base para definir a metodologia adoptada nos Capítulos 6 e 7 para interpretar os valores do °SR, metodologia essa ilustrada nas Tabelas 4.4 e 4.5: o sinal \neq indica os casos em que as médias finais dos vários pares de cozimentos estudados serão tratadas como diferentes; o sinal $=$ corresponde a pares de valores do °SR cujas diferenças são estatisticamente irrelevantes, de tal modo que, não obstante as pastas respeitarem de facto a cozimentos distintos, toda a análise a efectuar se baseará na presunção de que esses valores não são diferentes.

Tabela 4.4 - Pastas não refinadas: casos em que os valores do °SR de duas pastas vão ser tratados como sendo diferentes (≠) (nos casos não assinalados serão tratados como iguais).

		Cozimentos / Pastas													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
°SR		28,5	29,5	27,5	25,5	24,5	21,0	29,0	28,5	24,0	24,5	22,0	28,0	23,0	29,0
Cozimentos / Pastas	1	28,5													
	2	29,5													
	3	27,5													
	4	25,5	≠	≠											
	5	24,5	≠	≠	≠										
	6	21,0	≠	≠	≠	≠	≠								
	7	29,0				≠	≠	≠							
	8	28,5				≠	≠	≠							
	9	24,0	≠	≠	≠			≠	≠	≠					
	10	24,5	≠	≠	≠			≠	≠	≠					
	11	22,0	≠	≠	≠	≠	≠		≠	≠	≠	≠			
	12	28,0				≠	≠	≠			≠	≠	≠		
	13	23,0	≠	≠	≠	≠			≠	≠				≠	
	14	29,0				≠	≠	≠			≠	≠	≠		≠

Tabela 4.5 – Pastas refinadas a 2000 revoluções no refinador laboratorial PFI: casos em que os valores do °SR de duas pastas vão ser tratados como sendo diferentes (≠) (nos casos não assinalados serão tratados como iguais).

		Cozimentos / Pastas													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
°SR		41,0	52,5	47,5	37,5	51,5	53,0	33,5	45,0	36,5	56,5	46,5	31,5	31,5	37,5
Cozimentos / Pastas	1	41,0													
	2	52,5	≠												
	3	47,5	≠	≠											
	4	37,5	≠	≠	≠										
	5	51,5	≠			≠									
	6	53,0	≠		≠	≠									
	7	33,5	≠	≠	≠		≠	≠							
	8	45,0		≠		≠	≠	≠	≠						
	9	36,5	≠	≠	≠		≠	≠		≠					
	10	56,5	≠		≠	≠	≠		≠	≠	≠				
	11	46,5	≠	≠		≠	≠	≠			≠	≠			
	12	31,5	≠	≠	≠	≠	≠		≠	≠	≠	≠	≠		
	13	31,5	≠	≠	≠	≠	≠		≠	≠	≠	≠	≠	≠	
	14	37,5		≠	≠		≠	≠		≠		≠	≠	≠	≠

4.2.2 – Ensaios físicos (propriedades papeleiras)

A fim de avaliar a aptidão papeleira das pastas, foram feitas em laboratório folhas circulares com distribuição isotrópica de fibras, das quais se determinaram as propriedades ópticas, estruturais e de resistência mecânica mais frequentemente utilizadas na indústria para quantificar as características de uso final do papel. Na Tabela 4.6 são indicadas essas

propriedades e as respectivas unidades, os instrumentos usados e as normas aplicáveis na realização de cada um dos ensaios.

Tabela 4.6 – Propriedades papeleiras medidas nas folhas laboratoriais, unidades, equipamento e normas utilizadas.

	Propriedades	Unidades	Equipamento		Norma aplicável
			Modelo	Fabricante	
Estruturais	Gramagem	g/m ²	Balança Mettler mod. PC220		ISO 536
	Espessura	µm	Micrómetro mod. SE 051 D2	Lorentzen & Wettre	ISO 534
	Densidade aparente	kg/m ³	————	————	ISO 534
	Índice de mão	cm ³ /g	————	————	ISO 534
	Resistência ao ar (método <i>Gurley</i>)	s/100 ml	Aparelho Gurley mod. SE 121	Lorentzen & Wettre	ISO 5636/5
Ópticas	CEDL*	m ² /kg	Elrepho 2000 mod. 457.04	Datacolor	SCAN C27:76 ISO 2469
	Opacidade	% ISO	Elrepho 2000 mod. 457.04	Datacolor	ISO 2471 ISO 2469
De resistência	Índice de tracção	N.m/g	Alwetron TH1 mod. 65F	Lorentzen & Wettre	ISO 1924/2
	Rigidez à tracção (<i>tensile stiffness</i>)	kN/m	Alwetron TH1 mod. 65F	Lorentzen & Wettre	————
	Índice de rebentamento	kPa.m ² /g	Burst-O-Matic mod. 04.BOM	Lorentzen & Wettre	ISO 2758
	Índice de rasgamento	mN.m ² /g	Elmendorf mod. 125	Lorentzen & Wettre	ISO 1974
	Zero-span (<i>seco</i>)	km	Troubleshooter	Pulmac Instruments	T 231 cm-96
	Zero-span (<i>húmido</i>)	km	Troubleshooter	Pulmac Instruments	T 273 pm-95

* Coeficiente específico de dispersão de luz.

As folhas foram preparadas segundo a norma ISO 5269/1, num formador laboratorial semi-automático da Mavis Engineering, usando cerca de 1,2 g de pasta (seca), de modo a

obter uma gramagem (massa/área) de $65 \pm 2 \text{ g/m}^2$, quando medida em ambiente condicionado (humidade relativa de $50 \pm 2 \%$ e temperatura de $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$). Considerando o número de provetes necessários para a realização de todos os ensaios físicos, incluindo as repetições, fizeram-se pelo menos doze folhas de cada pasta e, para os ensaios de resistência mecânica, cortaram-se os provetes de acordo com a norma Tappi T 220 om-88.

No que diz respeito às propriedades estruturais, determinou-se a gramagem, a espessura das folhas e, a partir do quociente destas variáveis, a sua densidade aparente. No entanto, como é usual na indústria papelreira, em vez de usar a densidade, optou-se por exprimir e analisar os resultados através do seu inverso, o volume específico, vulgarmente designado por índice de mão. Uma outra propriedade também avaliada neste trabalho foi a resistência das folhas ao ar, a qual permite inferir da porosidade da matriz fibrosa, tendo-se decido usar o método Gurley, baseado na medição do tempo necessário para um dado volume de ar atravessar a folha.

Quanto às propriedades ópticas, foi medido o coeficiente específico de dispersão de luz (CEDL) e, relacionada com este, a opacidade das folhas. A dispersão de luz compreende os fenómenos de reflexão, refração e difracção e é controlada pela superfície das fibras não envolvida em ligações e pela natureza do material fibroso, esta quantificada na componente real do índice de refração. O coeficiente de dispersão de luz, que estabelece a relação entre a intensidade luminosa do feixe incidente e a intensidade associada à dispersão, é dado, segundo a teoria de Kubelka-Munk (cit. Borch, 1984; cit. Clark, 1985; cit. Carpin *et al.*, 1987), por:

$$CEDL = \frac{R_\infty}{w \cdot (1 - R_\infty^2)} \cdot \ln \frac{R_\infty \cdot (1 - R_0 \cdot R_\infty)}{R_\infty - R_0} \quad (4.1)$$

onde w é a gramagem da folha de papel (condicionadas), R_0 é o factor de reflectância da folha sobre um fundo negro e R_{oo} é o factor de reflectância intrínseco, medido numa camada de folhas suficientemente espessa para se admitir opaca³⁷. A opacidade, por sua vez, é uma medida da atenuação do feixe incidente e compreende não apenas a dispersão mas também a absorção de luz, esta quantificada na componente imaginária do índice de refração do material – depende, por isso, dos coeficientes de dispersão e de absorção de luz (Ferreira, 1992a, 1992b). Para uma folha de papel, a opacidade é dada por (Borch, 1984):

³⁷ A reflectância é a fracção de radiação incidente que é reflectida. O factor de reflectância, por sua vez, é a razão entre a radiação reflectida por um corpo e a reflectida por um difusor reflectante perfeito nas mesmas condições, e depende, para além das características do material, do comprimento de onda do feixe incidente. Normalmente determina-se o factor de reflectância na banda de 457 nm (ISO 2469). No caso de uma folha de papel, o factor de reflectância R , relaciona-se com a gramagem e com a área superficial específica da folha, a qual por sua vez é função do número de fibras e da densidade e espessura da sua parede (Scallan e Borch, 1976; Borch, 1984).

$$\text{Opacidade} = \frac{R_0}{R_\infty} \times 100 \quad (4.2)$$

Para quantificar as resistências mecânicas das folhas calcularam-se, como é comum, os índices de tracção, de rebentamento e de rasgamento, através do quociente entre as respectivas resistências à tracção, ao rebentamento ou ao rasgamento e a gramagem das folhas. A resistência à tracção é dada pelo máximo esforço de tracção por unidade de largura que um provete consegue suportar antes da ruptura; a resistência ao rebentamento é dada pela máxima pressão uniformemente aplicada sobre a superfície de um provete, na perpendicular, antes do seu rebentamento; finalmente, a resistência ao rasgamento é a força média requerida para continuar o rasgamento de um provete a partir de um corte inicial. Além destas propriedades, e relacionada também com o comportamento das folhas sob um esforço de tracção, mediu-se ainda o *tensile stiffness*, dado pelo declive máximo da curva *força de tracção/alongamento do provete*, curva esta obtida no decurso do ensaio de tracção (L&W Handbook'98, 1997). Quanto maior o *tensile stiffness* das folhas (ou o seu quociente com a gramagem, o índice de *stiffness*), menor é a deformação destas quando sujeitas a uma dada força de tracção, sendo por isso esta propriedade uma boa medida da rigidez das folhas em tracção (daí que seja por vezes designada por rigidez à tracção).

Como as resistências mecânicas das folhas, e sobretudo a resistência ao rasgamento, dependem, conforme foi avançado na secção 2.3, não apenas da ligação entre as fibras ou do seu comprimento, mas também da sua resistência intrínseca, especialmente nas pastas refinadas, procurou-se no presente estudo avaliar igualmente esta propriedade. Para o efeito, e na impossibilidade de efectuar ensaios de tracção em fibra individualizadas, foi utilizado, como é frequente, o teste do *zero-span*, cujos resultados, de acordo com vários estudos publicados (Clark, 1985; Rydholm, 1985; Reeves, 1991; Paavilainen, 1994) correlacionam relativamente bem com a resistência intrínseca das fibras. Neste teste é igualmente medida a resistência de uma folha (um provete) sob um esforço de tracção, mas a distância entre as garras que provocam o alongamento do provete até à sua ruptura é nula, e portanto a força é aplicada apenas num plano perpendicular ao plano do provete (Johnson *et al.* 1984; Clark, 1985). Admite-se então que a ruptura da folha acontece mais por ruptura das fibras e não das ligações da matriz fibrosa, sendo o resultado do ensaio expresso em termos de comprimento de ruptura das fibras (calculado a partir da carga de tracção necessária para ocorrer a ruptura).

O que realmente se verifica é que o valor do *zero-span* é afectado pelo facto de nas folhas laboratoriais as fibras não estarem alinhadas mas sim distribuídas isotropicamente, de apresentarem curvatura e de, além disso, efectivamente variar o grau de ligação entre elas. Na tentativa de minimizar a influência deste último aspecto, tem sido prática corrente a medição do comprimento de ruptura do *zero-span* em folhas entretanto humedecidas (*zero-span* a húmido), com base no pressuposto de que, com o intumescimento, as ligações da matriz

fibrosa são quebradas e a resistência intrínseca das fibras não é alterada. Tal procedimento não será, todavia, o mais adequado. Na verdade, num trabalho envolvendo uma grande quantidade e diversidade de pastas, Gurnagul e Page (1989) demonstraram que a redução do valor do *zero-span* ao humedecer as folhas é fundamentalmente condicionada pelo efectivo enfraquecimento das fibras, o qual depende dos tratamentos químicos e/ou mecânicos a que estas tenham sido previamente submetidas. Por isso, o *zero-span* a húmido não é senão um indicador da resistência das fibras a húmido, não devendo ser usado para avaliar a sua resistência quando secas. Neste caso, será então mais aconselhável usar o valor do *zero-span* a seco, tendo no entanto em conta que ele pode estar afectado pelo grau de ligação das fibras e ainda, segundo Mohlin e Alfredsson (1990), também pela presença de finos e de fibras não direitas (porém, este último factor não é crítico nas pastas laboratoriais, especialmente nas refinadas no refinador PFI, o qual, a consistências moderadas, tende a “endireitar” as fibras).

No presente trabalho mediram-se os valores do comprimento de ruptura do *zero-span* quer a seco quer a húmido, mas, face ao exposto, foi decido recorrer ao primeiro para ter uma ideia da resistência intrínseca das fibras, utilizando em paralelo a avaliação do grau de ligação das fibras, baseada na medição de outros parâmetros (como por exemplo a resistência à tracção), para identificar a sua eventual contribuição naquele valor do *zero-span*. Por outro lado, a informação assim obtida foi complementada, no caso das pastas não refinadas, com a da viscosidade intrínseca, uma vez que esta traduz o grau de degradação da celulose e, na maioria das vezes, correlaciona bem com a resistência das fibras (Dillner, 1979; Clark, 1985).

O número de folhas laboratoriais utilizadas na medição de todas as propriedades papeleiras e o número de leituras efectuadas por propriedade (sempre igual ou superior ao número mínimo recomendado pela norma Tappi T 220 om-88) são indicados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Dados relativos às propriedades papeleiras medidas: número de folhas laboratoriais utilizadas e número de medições efectuadas para obter o valor médio.

Propriedade	Folhas	Leituras	Notas do ensaio
Gramagem	6	1	1 leitura num macete de 6 folhas
Espessura	5	5	5 leituras em 5 pontos de um macete de 5 folhas
Resistência ao ar	2	8	4 leituras por folha (4 pontos)
CEDL	8	9	1 leitura por folha + 1 leitura no macete de 8 folhas*
Opacidade			
Tracção	6	12	2 leituras por folha*
<i>Tensile stiffness</i>			
Índice de rebentamento	6	10	10 valores mais próximos após 2 leituras por folha
Índice de rasgamento	8	8	4 leituras em 2 macetes de 4 folhas cada
<i>Zero-span</i> (seco)	1	7	7 leituras em 7 pontos da folha
<i>Zero-span</i> (húmido)	1	7	7 leituras em 7 pontos da folha

* A mesma leitura serve para medir as duas propriedades (CEDL e opacidade; tracção e *tensile stiffness*).

Para cada propriedade, os resultados finais correspondentes a todas as pastas são apresentados nas Tabelas II.1-A, II.2-A e II.23 do Apêndice II (em conformidade com as regras definidas na norma ISO 5270, quando aplicável), incluindo também este apêndice outras tabelas com os valores de todas as leituras conducentes a esses resultados finais³⁸.

Com o objectivo de avaliar a variabilidade total dos resultados, no conjunto de todas as pastas e para uma dada propriedade físico-mecânica, foram calculados os valores dos coeficientes de variação das médias, enquanto que para verificar até que ponto as diferenças entre todas essas pastas são estatisticamente significativas se recorreu à análise de variância, mais concretamente aos valores de F_{exp} e F_{crit} (à semelhança do sucedido com o grau Schopper-Riegler (Apêndice I)). Tanto estes valores quanto os dos coeficientes de variação são igualmente indicados no Apêndice II.

Já para comparar apenas duas pastas se optou por efectuar uma análise de médias assente no cálculo dos respectivos intervalos de confiança, considerando-se então como diferentes duas médias cujos intervalos não se interceptam, complementada com o teste de médias, o qual permite recolher informação mais rigorosa quanto à semelhança ou dissemelhança de dois valores médios (Caulcutt e Boddy, 1983; Adams, 1995). Estas metodologias são explicadas em detalhe também no Apêndice II, que inclui para cada pasta os intervalos de confiança das médias calculados neste estudo. A razão subjacente à comparação das propriedades papeleiras de duas pastas com base na análise de médias e não nos valores dos limites de repetibilidade, como se adoptou no caso do grau Schopper-Riegler, prende-se com o facto de ser agora maior o número de medições por propriedade e por pasta (de cinco a doze), e de, contrariamente ao ocorrido com a drenabilidade, as eventuais diferenças entre medições de uma mesma pasta serem normalmente menores do que as diferenças entre pastas distintas (o que facilita a identificação das causas de variação). De facto, a análise de variância realizada confirma que realmente grande parte da variação dos resultados (acima de 80% na maioria das propriedades) é explicada pelas diferenças entre as pastas e não pela diferença entre as medições de uma mesma pasta (SS_a/SS_t nas Tabelas II.1-B e II.2-B).

O coeficiente específico de dispersão de luz e a opacidade constituem uma excepção à metodologia adoptada na comparação das pastas, pois o facto de só se dispor do valor final para cada pasta (mesmo que correspondendo à média de várias leituras feitas pelo aparelho) não permitiu calcular os respectivos intervalos de confiança nem efectuar os testes de médias. Por isso, no caso do coeficiente específico de dispersão de luz, a comparação entre duas pastas limitar-se-á ao confronto dos correspondentes valores médios. Se entretanto for necessário comparar a opacidade de duas pastas, será usado como orientação o valor da

³⁸ Para realizar as várias medições prepararam-se provetes a partir das folhas laboratoriais seguindo as instruções da norma Tappi T 220 om-88, e apenas em situações excepcionais (e.g., erros experimentais) não foram feitas tantas leituras quantas as indicadas na Tabela 4.7.

repetibilidade (em %) ³⁹ indicado nas normas Tappi (sob a reserva de eventualmente poder ter sido obtido com base em medições efectuadas em equipamentos diferentes do referido na Tabela 4.6): quando dois valores da opacidade diferirem significativamente em mais do que 0,6%, serão tomados como distintos e atribuídos a pastas diferentes, nada se podendo concluir quando o oposto ocorrer.

4.2.3 – Finos: separação e teor de finos

Um dos parâmetros que se procurou também quantificar no trabalho desenvolvido foi o teor de finos, uma vez que, se conhecido com rigor, permite uma melhor comparação das pastas e permite também quantificar o efeito do cozimento e da refinação quer no corte das fibras quer na remoção de material não solúvel da parede celular.

Como se adiantou no Capítulo 3, os finos são usualmente classificados como finos primários ou finos secundários: os primeiros são aqueles inicialmente presentes nas pastas, resultantes quer do destroçamento da madeira quer, nas pastas químicas, do cozimento, e compreendem fragmentos de fibras ou fibras muito pequenas, células do parênquima, vasos e outras células do xilema; os segundos formam-se durante a refinação e resultam da fibrilação externa e do corte das fibras, sendo constituídos principalmente por fragmentos de parede, de estrutura lamelar, e por material fibrilar (extremidades de fibras, fibrilas e microfibrilas) (Mark, 1984a; Clark, 1985; Paavilainen, 1990; Laivins e Scallan, 1996). Deste modo, nas pastas não refinadas encontram-se finos primários e nas pastas refinadas encontram-se finos primários e finos secundários, sendo importante estabelecer, em qualquer dos casos, qual o tamanho abaixo do qual se considera que o material fibroso são finos.

Esta é contudo uma questão relativamente à qual não existe unanimidade, não só devido à diversidade na forma e na estrutura dos finos, mas também à consequente dificuldade em seleccionar um método de caracterização e análise dimensional que contemple todo o tipo de finos, sejam de pastas mecânicas ou de pastas químicas, de forma acicular e/ou de forma lamelar: em alguns casos considera-se que finos são todo o material que passa através de uma malha de 100 *mesh* (150 μm) (Paavilainen, 1990; Silveira *et al.*, 1996; Johnston *et al.*, 1997); noutros casos usa-se uma malha de 200 *mesh* (75 μm) (Mark, 1984a; Demuner *et al.*, 1990; Görres *et al.*, 1996; Laivins e Scallan, 1996; Luukko, 1998), 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).

³⁹ A repetibilidade é expressa normalmente através do limite de repetibilidade em valor absoluto, isto é, a máxima diferença expectável entre duas réplicas de uma amostra, o qual é calculado pela Equação. I.4 (Apêndice I); por sua vez, a repetibilidade em percentagem é dada pelo quociente entre o limite de repetibilidade e o valor médio das leituras efectuadas para o cálculo desse limite (T 1206 rp-91).

No presente trabalho, a separação de finos para a determinação do seu teor em massa realizou-se no separador *Dynamic Paper Chemistry Jartm* (DPCJtm, da Paper Chemistry Laboratory, Inc.), esquematicamente representado na Figura 4.4, seguindo a norma Tappi T 261 cm-94. Por isso, e como é recomendado por esta norma, foi utilizada uma teia com malha de 200 *mesh*, pela qual praticamente não passam fibras (Mark, 1984a) e é também mais adequada do que a malha de 100 *mesh* para pastas de fibra curta. Relativamente ao classificador Bauer-McNett, que é igualmente usado por alguns autores para a separação de finos (Görres *et al.*, 1996; Laivins e Scallan, 1996; Luukko e Paulapuro, 1999), mas cujo princípio de operação é diferente (como se descreve na secção 5.1), o DPCJtm tem a vantagem de permitir medições mais rápidas, com maior reprodutibilidade e exigindo muito menor quantidade de amostra, conforme foi aliás comprovado pelo autor num estudo preliminar de comparação dos dois métodos. Além disso, atendendo ao modo de operação, o DPCJtm simula melhor as condições dinâmicas da máquina de papel do que o Bauer-McNett.

Figura 4.4 – Representação esquemática do separador de finos *Dynamic Paper Chemistry Jartm* (DPCJtm) (adaptado da norma Tappi T 261 cm-94).

A percentagem mássica de finos foi calculada por diferença entre a massa inicial de pasta e a massa da fracção de material retido na malha de 200 *mesh*, na maioria das pastas não refinadas e na totalidade das pastas refinadas. A fracção não retida, os finos, é neste caso designada por fracção P200. Para cada suspensão inicial de pasta foram efectuadas no geral duas determinações do teor de finos, cada uma a partir de uma suspensão diluída com apenas cerca de 0,4 g de pasta em 500 ml.

Os resultados de todas as medições do teor de finos (em massa) são apresentados no Apêndice III, onde é igualmente feita a análise dos mesmos. Pese embora o elevado número de ensaios no conjunto de todas as pastas, esta análise foi efectuada seguindo critérios idênticos aos adoptados para o estudo do grau Schopper-Riegler, dado o reduzido número de medições por pasta (decorrente da morosidade que o método apresenta, mesmo sendo mais rápido do que o associado ao Bauer-McNett). Por isso, além da determinação de médias, desvios padrão e coeficientes de variação, foi ainda feita a análise de variância e o cálculo de limites de repetibilidade.

Do tratamento dos resultados (Tabelas III.1 e III.2) verifica-se que, na maioria das situações, as variações entre ensaios respeitantes a uma mesma pasta são elevadas, com coeficientes de variação que chegam a atingir os 15% (em média, 5% e 7%, respectivamente para as pastas não refinadas e refinadas). Este facto, já detectado noutros trabalhos (RAIZ, 1998), decorre das limitações da técnica, cujos resultados são bastante influenciados tanto pela preparação das suspensões diluídas a partir da suspensão original de pasta, quanto pelos

erros associados à determinação da consistência dessas suspensões e à pesagem de quantidades muito pequenas de material (como é aliás indicado na norma Tappi T 261 cm-94). Acresce ainda a dificuldade em garantir que as condições inerentes ao próprio processo de separação permanecem constantes de ensaio para ensaio.

Em conformidade, a análise de variância, resumida nas Tabelas III.3 e III.4, mostra que, apesar de os resultados serem globalmente distintos, a variabilidade entre ensaios de uma mesma pasta contribui muito mais para a variabilidade total dos resultados do que no caso do grau Schopper-Riegler, °SR (nas pastas refinadas essa contribuição é de perto de 25%, enquanto no grau Schopper-Riegler, para as mesmas pastas, é de apenas 1% (vd. Tab. I.8)). Por isso, é difícil identificar diferenças entre pastas, o que é confirmado pelos valores do limite de repetibilidade (r), elevados tomando em conta os valores da percentagem mássica de finos: apenas quando esta percentagem difere mais do que 1,6% ou 2,4%, consoante se trata de pastas não refinadas ou refinadas, é que se pode admitir, com uma margem de erro reduzida, que os valores médios de duas pastas são significativamente diferentes. Ora, aplicando estes limites, e em especial no caso das pastas refinadas, poucos são os pares de pastas relativamente aos quais tal acontece, como se indica na Tabela III.6 – somente duas pastas, as dos cozimentos 8 e 14, apresentam valores que se destacam dos demais.

Por outro lado, sendo certo que a influência dos finos na drenabilidade das pastas pode estar associada não apenas à quantidade de finos presentes, mas também ao seu tamanho, forma e capacidade de intumescimento, não deixa de ser surpreendente a total ausência de correlação entre o teor de finos medido no DPCJtm e a drenabilidade das pastas medida pelo °SR (tanto mais quanto não são de prever diferenças substanciais na natureza dos finos das várias pastas). Na verdade, como se constata na Figura 4.5, a uma grande variação do teor de finos das pastas não refinadas corresponde uma pequena variação do °SR (Fig. 4.5-A), passando-se o oposto com as pastas refinadas (Fig. 4.5-B). Na Figura 4.5-A assinalam-se até duas pastas (6 e 11) com praticamente o mesmo °SR (21 e 22) mas para as quais se obtiveram valores extremos do teor de finos (10,0% e 5,7%, w/w), e na Figura 4.5-B duas pastas (2 e 12) com o mesmo teor de finos (9,5% e 9,6%, w/w) mas com valores extremos do °SR (31,5 e 52,5).

Figura 4.5 – Relação entre a percentagem mássica de finos (fracção P200) separados no DPCJtm e a drenabilidade das pastas medida pelo grau Schopper-Riegler (°SR). A – Pastas não refinadas; B – Pastas refinadas; (o) – Pastas assinaladas com o código do respectivo cozimento (Tab. 4.3).

Perante o exposto, pode concluir-se que o método utilizado, baseado na separação dos finos no DPCJtm, sendo pouco reprodutível, não permite detectar de modo inequívoco variações na percentagem mássica de finos de pastas *kraft* produzidas em condições de

cozimento distintas e sujeitas à mesma energia de refinação, variações que devem realmente existir face às diferenças que essas pastas exibem no que diz respeito à drenabilidade (e a algumas propriedades papeleiras com esta relacionada, como a resistência ao ar *Gurley*). Também no acima referido estudo preliminar de comparação do desempenho do DPCJtm com o Bauer-McNett se verificou ser este último pouco adequado para distinguir o teor de finos das pastas em análise.

Não obstante a pouca fiabilidade dos resultados obtidos, os mesmos indiciam, de um modo geral, um aumento do teor de finos com a refinação – é o que se constata na Figura 4.6-A, com a representação dos valores das pastas refinadas a 2000 revoluções no PFI em função das não refinadas, e na Figura 4.6-B, com a representação dos valores referentes à pasta do cozimento 2 quando submetida a níveis crescentes de refinação (valores da Tabela III.7). Em particular, após refinação a 2000 revoluções, as pastas possuem, em média, mais cerca de 2% de finos, em peso, do que antes desta operação.

Figura 4.6 – Variação, com a refinação, da percentagem mássica de finos (fracção P200) separados no DPCJtm. A – Pastas refinadas (2000 PFI) *versus* pastas não refinadas (0 PFI); B – Pasta do cozimento 2 (Tab. 4.3) sujeita a vários níveis de refinação (revoluções PFI); R^2 – Coeficiente de determinação da recta de regressão.

Numa tentativa de encontrar outro método mais apropriado para a determinação da quantidade de finos das pastas, foi depois adoptada uma metodologia usual a nível industrial em ensaios de rotina, assente na análise dos resultados da medição do comprimento das fibras – em concreto, na análise das distribuições de comprimento. De facto, através de equipamento que permite a medição rápida do comprimento de um elevado número de partículas, como é o caso do analisador Kajaani FS-200, é possível saber qual a quantidade de material, não em massa mas sim em número, com comprimento inferior a um dado valor, com a vantagem de não ser necessária nem a operação de separação de finos nem a pesagem dos mesmos.

Importa todavia realçar que não existe uma relação definitiva entre o comprimento dos finos e a malha através da qual eles são separados, porquanto a extensão da separação depende da forma e da flexibilidade do material, bem como da hidrodinâmica do processo. Num trabalho complementar, não integrado nesta dissertação mas parcialmente publicado (Ferreira *et al.*, 1999), o autor caracterizou dimensionalmente os finos da fracção P200 de todas as pastas não refinadas e refinadas dos cozimentos da Tabela 4.3, tendo inclusivamente comparado técnicas de medição do tamanho desses finos. Dos resultados então obtidos é possível concluir que 90 a 95% (em número) do material da fracção de finos (P200) tem comprimento inferior a 200 μm quando este comprimento é medido no Kajaani, como se exemplifica na Tabela 4.8 com os resultados dos finos primários da pasta do cozimento 2.

Face a estas constatações, foi então decidido usar os resultados do Kajaani FS-200 relativos à medição do comprimento das fibras das pastas com finos, e tomar o valor da

percentagem de material de comprimento inferior a 200 μm como indicador do teor de finos (em número). Os valores relativos a todas as leituras efectuadas quer nas pastas não refinadas quer nas refinadas a 2000 revoluções PFI constam das Tabelas III.8 e III.9, apresentando-se nas seguintes (Tabelas III.9 a III.13) os parâmetros do correspondente tratamento estatístico.

Tabela 4.8 – Distribuição de comprimentos da fracção P200 (separada na malha de 200 *mesh* do DPCJtm) da pasta não refinada do cozimento 2 (Tab. 4.3), por medição no Kajaani FS-200⁴⁰.

Comprimento (μm)	Nº de partículas	% (n/n)	% cumulativa undersize
0-100	13569	53,31	53,31
100-200	9195	36,13	89,44
200-300	1880	7,39	96,83
300-400	386	1,52	98,34
400-500	146	0,57	98,92
500-600	79	0,31	99,23
600-700	67	0,26	99,49
700-800	50	0,20	99,69
800-900	53	0,21	99,89
900-1000	11	0,04	99,94
1000-1100	9	0,04	99,97
1100-1200	4	0,02	99,99
1200-1300	3	0,01	100,00
Comprimento médio aritmético			100 μm

Comparativamente com os resultados da separação de finos no DPCJtm, os resultados fornecidos pelo Kajaani FS-200 são mais reprodutíveis, na medida em que as diferenças entre dois ensaios de uma mesma pasta são, em média, ligeiramente menos acentuadas (os coeficientes de variação para cada pasta são sensivelmente menores). Por outro lado, como se ilustra na Figura 4.7, não existe qualquer correlação entre a percentagem mássica e a percentagem numérica de finos, o que era de algum modo previsível face às limitações já detectadas no método do *Dynamic Jar*.

Figura 4.7 – Relação entre a percentagem numérica e a percentagem mássica de finos (partículas de comprimento inferior a 200 μm no Kajaani FS-200, e material não retido na malha de 200 *mesh* no DPCJtm). A – Pastas não refinadas; B – Pastas refinadas.

⁴⁰ O princípio de funcionamento do Kajaani FS-200 encontra-se descrito na secção 5.1.4, juntamente com o dos restantes equipamentos usados neste estudo para determinar o comprimento das fibras. Um desses equipamentos, o *Fiber Quality Analyzer* (FQA), fornece igualmente distribuições numéricas de comprimentos de fibras, mas não foi utilizado para quantificar o teor de finos por desprezar o material de tamanho inferior a 70 μm .

De estranhar é no entanto a proximidade dos valores das duas percentagens – em média 8,4% e 8,9% para as pastas não refinadas, e 9,7% e 11,3% para as pastas refinadas, respectivamente em massa e em número. Na verdade, dada a reduzida dimensão e massa dos finos, a correspondente percentagem mássica deveria ser substancialmente inferior à percentagem numérica, tanto mais que esta, rondando os 10%, não é negligenciável. Uma possível causa para a proximidade encontrada reside no facto de a fracção P200 conter apesar de tudo algumas fibras que conseguem atravessar a malha de 200 *mesh*, como se confirma na Tabela 4.8, fibras essas que, embora em número reduzido, se reflectem numa percentagem mássica significativa.

Como se constata da análise das Tabelas III.10 a III.13, em apêndice, a variabilidade dos resultados do Kajaani FS-200 entre pastas é no geral reduzida, e por isso, não obstante a boa repetibilidade da técnica, a contribuição da variabilidade entre ensaios de uma mesma pasta para essa variabilidade total é grande, e os limites de repetibilidade são tais que poucos são os pares de pastas cujos valores médios se podem considerar diferentes (a excepção são as pastas refinadas dos cozimentos pela soda (cozimentos 13 e 14), claramente com mais finos do que as demais). Além disso, e à semelhança do sucedido com os valores do teor de finos em massa, a percentagem numérica de finos, tal como foi quantificada, não permite por si só explicar as diferenças na drenabilidade das pastas (Fig. 4.8-A), e correlaciona mal com outras propriedades dependentes da presença dos finos, como por exemplo a resistência ao ar Gurley (Fig. 4.8-B)⁴¹.

Figura 4.8 – A – Relação entre o teor de finos* e a drenabilidade das pastas (avaliada pelo grau Schopper-Riegler, °SR); B – Relação entre o teor de finos e a resistência ao ar Gurley.

* – Percentagem numérica de finos (partículas de comprimento inferior a 200 µm no Kajaani FS-200).

Mesmo conduzindo a valores do teor de finos (em número) mais reprodutíveis do que os do DPCJtm (em massa), deve ter-se presente que o Kajaani FS-200 é um aparelho especialmente concebido para a medição do comprimento de fibras e não para a determinação nem da quantidade nem da dimensão dos finos, uma vez que apenas é sensível a partículas de tamanho superior a 5 – 10 µm, desde que sejam birrefringentes⁴². Ora, por um lado existem nas pastas estudadas finos bastante pequenos, conforme o autor comprovou no já citado estudo de caracterização dimensional de finos; por outro, dada a heterogeneidade estrutural dos finos, especialmente dos finos secundários, é possível que alguns, mesmo não muito

⁴¹ Idêntico tratamento ao efectuado com a percentagem de finos de comprimento inferior a 200 µm foi efectuado com a percentagem de finos de comprimento inferior a 100 µm (percentagens dadas pelo Kajaani FS-200), não tendo sido igualmente encontrada qualquer concordância com o teor de finos em massa, com a drenabilidade e com as restantes propriedades papeleiras mais dependentes da presença dos finos.

⁴² Birrefringência (ou refração dupla) é a propriedade que alguns materiais têm de decompor um feixe de luz em dois feixes polarizados segundo planos perpendiculares entre si, e luz polarizada é aquela cujo vector do campo eléctrico oscila sempre na mesma direcção (Milne, 1989).

pequenos, não sejam suficientemente birrefringentes para poderem ser analisados pelo Kajaani FS-200.

Na verdade, só a inaptidão deste aparelho para detectar os finos de menores dimensões justifica que, ao ter sido usado para medir o comprimento da fracção P200 de finos, se tenha obtido a mesma média aritmética (100 μm) para os finos (primários) das pastas não refinadas e para os finos (primários e secundários) das pastas refinadas, que incluem um número substancialmente maior de partículas de muito reduzidas dimensões (como foi aliás confirmado por visualização das fracções de finos no microscópio óptico) (Ferreira *et al.*, 1999). Entretanto, o facto de o Kajaani FS-200 não quantificar a totalidade dos finos de uma pasta faz com que a percentagem numérica de material abaixo de um dado valor seja subestimada, o que concorre também para a anteriormente referida proximidade com a percentagem mássica de finos determinada a partir das separações no DPCJtm.

Embora os resultados do presente trabalho apontem, de forma consistente, para um ligeiro aumento da percentagem numérica de finos com a refinação (Tabelas III.8 e III.9, ou Tabela III.14), o recurso ao Kajaani FS-200 para saber qual a quantidade de finos das pastas não parece um procedimento adequado, tal como não o é o recurso à separação no DPCJtm e subsequente pesagem – de facto, se bem que mais reprodutível que este último, o Kajaani FS-200 apresenta limitações de natureza experimental que afectam a fiabilidade dos resultados, não permitindo nem uma comparação adequada das pastas em estudo nem consequentemente a análise correcta da influência da quantidade de finos nas propriedades papeleiras.

Em conclusão, contrariamente ao objectivo inicialmente formulado e apesar do esforço dispendido na execução do trabalho experimental e na análise dos resultados, os valores do teor de finos de todas as pastas, quer em massa quer em número, não serão, por norma, utilizados nos Capítulos 6 e 7 ao examinar em conjunto os restantes parâmetros medidos (morfologia das fibras, drenabilidade e propriedades papeleiras das pastas). Porém, em situações pontuais, e quando tal se justifique, considerar-se-ão os valores do teor de finos dado pelo Kajaani, pois é melhor a repetibilidade dos resultados.

De qualquer modo, o *Dynamic Jar* foi utilizado para a recolha de pastas isentas de finos, as quais, à semelhança das restantes, foram posteriormente caracterizadas no que às dimensões médias das fibras diz respeito (importa adiantar que por visualização destas pastas no microscópio óptico se confirmou ser ínfima a quantidade de finos nelas presentes, não sendo por isso afectada a sua distribuição de tamanhos). Com a separação dos finos procurou-se sobretudo facilitar a análise das pastas no microscópio (quer de luz quer confocal), mas também avaliar a influência dos finos nas distribuições e nos valores médios do comprimento e, ao mesmo tempo, identificar com mais acuidade a redução efectiva do tamanho das fibras.

4.2.4 - Fibras: comprimento, grau de curvatura, dimensões transversais e *coarseness*

Sendo objectivos desta dissertação analisar o efeito das condições de cozimento na morfologia das fibras, nomeadamente no comprimento, no grau de curvatura, na largura e na espessura da parede, avaliar as alterações destes parâmetros com a refinação, e ainda estudar a sua influência na refinabilidade das pastas e nas respectivas propriedades papeleiras, foi necessário, numa primeira abordagem, comparar e validar técnicas de medição visando a selecção da mais adequada para determinar cada um dos parâmetros em todas as pastas em análise. A importância de que estas técnicas de caracterização dimensional se revestem no contexto do presente trabalho, e a profundidade com que foram exploradas, justificam, no entanto, que lhes seja dada uma atenção especial, e por isso é-lhes dedicado um capítulo autónomo – o Capítulo 5.

Porém, pode desde já adiantar-se que enquanto o comprimento e o grau de curvatura das fibras foram medidos em todas as pastas não refinadas e refinadas, tanto antes quanto após a remoção dos finos (Fig. 4.2), remoção essa feita no DPCJtm, as dimensões transversais, devido à extrema morosidade das respectivas técnicas de medição, foram quantificadas em apenas quatro pastas, sempre depois de previamente separados os finos.

Numa fase inicial do trabalho foi também realizado um estudo de determinação do *coarseness* das fibras, com a intenção primeira de, através das Equações 2.8 ou 2.9, calcular a espessura da parede de forma mais expedita do que a associada às técnicas de microscopia (bastando portanto conhecer o diâmetro externo (largura) da secção recta das fibras, bem como a massa volúmica da parede, a qual se pode assumir, na pasta, próxima de 1 g/cm³). Para medir o *coarseness* das fibras utilizou-se quer o microscópio óptico quer o analisador de fibras Kajaani FS-200, visando seleccionar a técnica mais fiável e expedita para a análise das pastas. No primeiro caso é contado o número de cruzamentos de uma dada massa de fibras (depositadas sobre uma lâmina) ao longo de uma linha de comprimento conhecido (5 cm), fazendo-se uso dessa informação para, por considerações de natureza estatística, obter o comprimento total das fibras e então calcular o *coarseness* (método Tappi T 234 cm-84); já no segundo caso, no Kajaani, este parâmetro é simplesmente calculado a partir do quociente entre a massa de fibras analisadas, também conhecida com rigor à partida, e o somatório do comprimento de todas essas fibras, medido pelo instrumento (Seth e Chan, 1997). Enquanto que no Kajaani é analisado um número elevado de fibras num curto intervalo de tempo (até 100 fibras por segundo, recomendando-se, no caso das folhosas um total entre 17500 e 22500 fibras), por microscopia dificilmente são consideradas mais do que 500 fibras, designadamente devido à morosidade da análise, o que torna os resultados desta técnica muito menos representativos.

Na Tabela IV.1 do Apêndice IV encontram-se os resultados do referido estudo preliminar, o qual incidiu na determinação do *coarseness* de fibras de fracções de uma pasta comercial de *E. globulus*, pelo sulfato, branqueada, fracções essas obtidas no classificador Bauer-McNett, sendo possível verificar que a repetibilidade do método Tappi é muito baixa, contrariamente à do Kajaani, e que é igualmente baixa a concordância dos resultados de ambos os métodos. Além disso, apenas no caso do Kajaani se detecta a esperada diminuição do *coarseness* com a diminuição do comprimento das fibras. Face a estes aspectos, e face à elevada morosidade e à reduzida representatividade do método Tappi, optou-se por usar o Kajaani FS-200 na medição do *coarseness* das fibras das pastas indicadas na Tabela 4.3, em simultâneo com a medição do respectivo comprimento.

A primeira pasta contemplada foi a do cozimento 2, no âmbito do estudo de selecção do nível de refinação mais adequado, sendo os resultados apresentados na Tabela IV.2 do Apêndice IV. Estes resultados mostram que, com a refinação, a variação do comprimento das fibras é menor do que a que se obtém com o seu fraccionamento por diferentes classes de tamanho (vd. Tab. IV.1), sendo de esperar um comportamento idêntico com as restantes dimensões, designadamente com a largura e com o *coarseness*. Contudo, embora o *coarseness* das fibras deva diminuir, mesmo que ligeiramente, com a refinação (T 234 cm-84), em especial para tempos de operação mais elevados, os resultados do Kajaani não o revelam de modo claro, o que permite concluir que o método pelo qual o aparelho calcula esta grandeza não é sensível a variações pouco acentuadas das dimensões transversais⁴³ (como foi já referido, a remoção de material da parede é mais significativa para níveis de refinação consideravelmente elevados, ou na refinação a alta consistência (cerca de 30%), o que não foi o caso). Perante este facto, e considerando que a maioria do trabalho desenvolvido incidiu apenas em pastas não refinadas e refinadas a 2000 revoluções, entre as quais, face a estes resultados, não é então expectável encontrar diferenças do *coarseness* detectáveis pelo Kajaani, foi decidido não medir esta propriedade e utilizar em alternativa os outros meios experimentais descritos na secção 5.3 para quantificar a espessura da parede das fibras, os quais têm todavia o inconveniente de envolver a análise destas ao microscópio e o processamento das respectivas imagens, requerendo grandes ampliações.

⁴³ Como é muito reduzida a massa de fibras analisadas, a preparação da suspensão para medição do *coarseness* no Kajaani é um factor crítico e, para que se detectem pequenas diferenças nas amostras, deve ser muito rigorosa, o que levou Seth e Chan (1997) a desenvolver um método experimental de amostragem aplicável a pastas químicas sem finos. A dificuldade em obter valores fiáveis do *coarseness* tem também motivado a pesquisa de outras técnicas de medição, baseadas por exemplo na teoria de Cortes e Kallmes (cit. Jordan *et al.*, 1982) ou na determinação da massa por unidade de área (e não de comprimento) (Clarke *et al.*, 1985).

Procurou-se, no Capítulo 4, esclarecer qual a metodologia experimental adoptada no trabalho desenvolvido para a concretização dos objectivos inicialmente formulados, indicando quais as pastas estudadas, os procedimentos de preparação e tratamento dessas pastas, as propriedades medidas e as técnicas experimentais utilizadas, exceptuando as relativas à caracterização dimensional das fibras (abordadas no Capítulo 5). Os resultados obtidos com a medição da drenabilidade das pastas, das suas propriedades papeleiras e do teor de finos foram apresentados e discutidos numa óptica de definição de critérios que facilitem a sua utilização quando, nos capítulos seguintes, for necessário comparar as pastas para avaliar o efeito do cozimento, da refinação, da morfologia e da composição química das fibras no correspondente desempenho papeleiro. Desta discussão foi possível concluir que, face às limitações das técnicas que estão na base da determinação da quantidade de finos das pastas, quer em massa quer em número, os correspondentes resultados não são fiáveis e não podem por isso ser usados na referida comparação. Foi igualmente constatado que os métodos usados para determinar o *coarseness* das fibras não são adequados para detectar pequenas variações desta propriedade, o que também inviabiliza a sua utilização para quantificar a espessura da parede das fibras. Não obstante, entende-se por pertinente o detalhe com que se abordou quer a medição dos finos quer a medição do *coarseness* – é que normalmente as técnicas associadas são usadas sem restrições e sem uma análise crítica dos resultados fornecidos, o que, se para determinados universos não é relevante, quando as diferenças entre pastas são acentuadas, para outros, como os do presente trabalho, já é questionável e pode induzir conclusões menos correctas.

5. Métodos de caracterização dimensional de fibras

Ao longo do Capítulo 5 são descritas as várias técnicas utilizadas no presente estudo para medir o comprimento, o grau de curvatura e as dimensões transversais das fibras, bem como para separar os finos e ainda quantificar o seu teor. Tal descrição é acompanhada da apresentação e discussão dos resultados das medições efectuadas, visando a comparação das diferentes técnicas de caracterização dimensional de fibras⁴⁴ e a selecção, para cada variável, da técnica mais adequada para aplicar depois ao estudo de todas as pastas, não refinadas e refinadas, relativas aos cozimentos indicados na Tabela 4.3. Além dos fundamentos associados a cada uma das técnicas experimentais, neste capítulo são igualmente apresentados os conceitos de distribuição de comprimentos e comprimentos médios, os índices de curvatura, e os diferentes tipos de parâmetros associados à secção transversal das fibras, designadamente a sua largura, a espessura de parede, o *Aspect Ratio*, o índice de Runkel e os índices de colapso.

5.1 – Comprimento das fibras

5.1.1 – Introdução

Ao abordar no Capítulo 2 os aspectos relacionados com a estrutura e a variabilidade da matéria prima, a influência das características das fibras nas propriedades papeleiras e as vantagens associadas ao eucalipto como matéria prima de excepção para o fabrico de papel (especialmente de impressão e escrita), muitas vezes se referiu o comprimento das fibras, o que confirma a importância deste parâmetro em praticamente todos os domínios de estudo da indústria de pasta e papel. Como então foi adiantado, o comprimento condiciona de modo significativo as propriedades finais do papel sendo, em muitos casos, difícil isolar o seu efeito do das demais características morfológicas com as quais está intimamente relacionado. Por isso é elevado o número de estudos em que tem sido analisado e de técnicas utilizadas na sua

⁴⁴A expressão *caracterização dimensional* compreende a determinação de parâmetros tais como o comprimento, a largura, a área da secção recta, a espessura da parede, o grau de colapso e o grau de curvatura das fibras (Mark, 1984a).

medição. Por outro lado, a necessidade de quantificar o comprimento das fibras de modo tão fiável quanto possível tem motivado o desenvolvimento, nas últimas três décadas, de técnicas cada vez mais sofisticadas, em consonância com a emergência de novas tecnologias, nomeadamente ao nível da aquisição e do processamento de dados.

A realização de medições rigorosas é de facto imprescindível, tanto mais quanto é importante detectar as diferenças que ocorrem no comprimento das fibras não só entre árvores de um mesmo género (vd. Tab. 2.8) ou até de uma mesma espécie (vd. Tab. 2.9) mas, sobretudo, ao longo do tronco de uma árvore (vd. Fig. 2.20). Do ponto de vista da avaliação da qualidade das fibras numa perspectiva papeleira é ainda mais importante acompanhar as variações do comprimento desde a árvore até ao papel, decorrentes dos tratamentos mecânicos e químicos que as fibras sofrem ao longo do processo (dos quais se destacam o destroçamento, o cozimento e a refinação). Essas variações traduzem-se quer numa diminuição real do comprimento das fibras, por corte, quer numa redução da distância entre os extremos das fibras, devida ao aumento da sua curvatura (Mark, 1984a).

É esta última vertente, de análise do comprimento das fibras não na árvore mas sim na pasta, após o cozimento *kraft*, a contemplada no presente estudo.

5.1.2 – Técnicas para a medição do comprimento das fibras

A grande quantidade de técnicas e equipamentos utilizados na medição do comprimento das fibras torna difícil, no âmbito deste trabalho, a sua enumeração exaustiva. Todavia, se relativamente às técnicas mais antigas (classificação, projecção e microscopia de luz convencional) se encontram na literatura bons textos de revisão (Mark, 1984a; Clark, 1985; Dodd, 1986), já no que diz respeito às técnicas mais recentes, envolvendo por exemplo a análise automática de imagens (adquiridas não apenas por microscopia de luz), a informação disponível está mais dispersa e é por vezes limitada, o que justifica que aqui seja feita uma apresentação o mais abrangente possível, com referência aos últimos avanços neste domínio.

É com este objectivo que se indicam, na Figura 5.1, a maioria das técnicas utilizadas, quer as actuais quer as que caíram entretanto em desuso, estando aí agrupadas de acordo com os princípios de medição em que se baseiam, os quais se descrevem sucintamente de seguida.

Por técnicas directas entendem-se aquelas em que é possível visualizar as fibras, quer directamente quer através de uma imagem previamente adquirida, tendo sido a microscopia de luz convencional a mais divulgada durante bastante tempo, ao que não é alheio o facto de os laboratórios poderem dispor de um microscópio a custos comparativamente reduzidos. Esta técnica tem a vantagem de ser absoluta, na medida em que permite observar directamente as fibras, e de, para além do comprimento, permitir quantificar outros parâmetros morfológicos e

Ópticas	Directas	Microscopia de luz convencional Projeção Análise de Imagem	De vídeo	Microscopia de luz Microscopia confocal (CLSM) ⁽¹⁾ Analisadores dinâmicos	Galai ⁽²⁾ FQA ⁽³⁾
	Indirectas	Interrupção ou atenuação de luz Técnica do Kajaani ⁽⁸⁾	De microscopia electrónica	SEM ⁽⁴⁾ ESEM ⁽⁵⁾ SEM-EDXA ⁽⁶⁾ TEM ⁽⁷⁾	
Outras		Classificação Variação da resistência electrolítica (Coulter-Counter modificado)			

(1) <i>Confocal Laser Scanning Microscopy</i>
(2) Galai CIS-100 (Galai Production Ltd.).
(3) Fiber Quality Analyser (OpTest Equipment, Inc.).
(4) <i>Scanning Electron Microscopy</i>
(5) <i>Environmental Scanning Electron Microscopy</i>
(6) <i>Energy Dispersive X-ray Analysis</i>
(7) <i>Transmission Electron Microscopy</i>
(8) Kajaani Fiber Length Analyser (Valmet Ltd.)

Figura 5.1 – Técnicas e aparelhos para a medição do comprimento das fibras (de pastas).

detectar pormenores estruturais relacionados, por exemplo, com alterações que as fibras exibam à sua superfície. É, contudo, uma técnica que apresenta igualmente inúmeras desvantagens, desde logo associadas à preparação das lâminas (o que é comum a qualquer técnica de microscopia). Na verdade, não só a amostragem é crítica como é também necessária uma cuidada preparação do material, normalmente com a coloração das fibras, a fim de melhorar o contraste e a qualidade das imagens. O procedimento de deposição e fixação das fibras nas lâminas é também importante, para que estas fiquem uniformemente distribuídas e as preparações possam ser guardadas sem ocorrer a sua deterioração. Estes aspectos são abordados em pormenor mais adiante neste texto.

No entanto, é ao nível da análise propriamente dita que se colocam as maiores limitações da microscopia de luz convencional. De facto, sendo a análise manual, o comprimento das fibras é determinado usando um micrómetro calibrado (colocado na ocular), o que normalmente requer o alinhamento preliminar das fibras, e quer esta operação quer a medição propriamente dita não só são altamente dependentes da sensibilidade do operador como rapidamente causam a sua fadiga. Por isso, apenas se medem algumas centenas de fibras, contrariamente ao que acontece com as técnicas não baseadas na microscopia, o que condiciona a representatividade dos resultados.

Para superar os problemas relacionados com a morosidade das medições e a fadiga do operador, surgiram a partir da década de 30 diversos sistemas de projecção, nos quais as imagens adquiridas por microscopia de luz são projectadas numa superfície onde existe uma grelha calibrada. Estes sistemas evoluíram ao longo do tempo, passando a integrar numa única unidade compacta o microscópio, o projector e a superfície de projecção, e permitindo não só agrupar as fibras por intervalos (classes) de tamanho como também, em alguns casos, medir o comprimento de cada uma (Clark, 1962a; Kandeel, 1977; Clark, 1985; Dodd, 1986). A aceitação e ampla aplicação durante bastante tempo da técnica de projecção conduziu entretanto à definição e adopção da norma Tappi (Tappi T 232 cm-85), com base no método proposto por Clark em 1962 (cit. Clark, 1985) para determinação do comprimento médio pesado em massa de uma amostra de fibras. Entretanto, a necessidade de efectuar medições menos demoradas traduziu-se, nas décadas de 60 e 70, no advento dos sistemas semi-automáticos de projecção, integrando unidades electromecânicas para a medição das imagens projectadas (Mark, 1984a; Clark, 1985; Dodd, 1986).

A geração seguinte de instrumentos para a medição do comprimento das fibra – a dos sistemas de análise de imagem – acompanhou a generalização do uso dos computadores e o incremento exponencial nas capacidades de aquisição, processamento e armazenamento da informação. Numa primeira fase, estes sistemas eram semi-automáticos na medida em que o tratamento das imagens adquiridas – normalmente também por projecção – requeria a intervenção do operador na definição dos contornos dos objectos em análise para a sua subsequente digitalização, isto é, para a sua conversão em coordenadas discretas XY (as quais eram depois processadas automaticamente, de modo a calcular o comprimento) (Mark, 1984a; Dodd, 1986).

Todavia, a partir de meados dos anos 80, os sistemas automáticos de análise de imagem substituíram os digitalizadores, permitindo medições ainda menos dependentes do operador e muito mais rápidas e reprodutíveis. Estes sistemas compreendem uma unidade para aquisição das imagens e sua conversão em sinais electrónicos, cuja operação é totalmente automática, e incorporam ainda, à semelhança dos sistemas semi-automáticos, mas com maior robustez, uma unidade para processamento das imagens através de *software* adequado e uma outra para apresentação dos dados e dos resultados (monitor e/ou impressora). A unidade de aquisição pode ser uma câmara de vídeo, no caso dos sistemas de vídeo (os *TV based systems*, na literatura anglo-saxónica), câmara essa que adquire a imagem e que a digitaliza de seguida em função da sua densidade óptica (Mark, 1984a; Clark, 1985). A imagem pode ser captada com as fibras depositadas em lâminas, no microscópio, ou então com as fibras em movimento numa célula de fluxo, nos analisadores dinâmicos. Por terem sido usados no presente trabalho, estes sistemas são descritos em detalhe ao longo da secção 5.1.4, exceptuando a microscopia confocal, que, por ser sobretudo utilizada na medição das dimensões transversais das fibras, é apresentada na secção 5.3.4.

Em alternativa, a imagem pode também ser obtida por microscopia electrónica, situação em que a preparação e a análise da amostra são todavia mais complexas e demoradas. É esta a razão porque, apesar de ser possível, com adequado tratamento de imagem, aceder aos mesmos parâmetros morfológicos que os recolhidos pelas câmaras de vídeo, designadamente o comprimento, os sistemas de microscopia electrónica são apenas usados quando se pretende obter, com uma muito maior ampliação, informação adicional sobre a estrutura das fibras (ou do papel).

De facto, são inúmeros os trabalhos publicados referentes à utilização desta técnica no estudo, entre outros, da secção transversal das fibras ou do arranjo na matriz tridimensional do papel, mas nenhum desses estudos aborda exclusivamente a medição do comprimento. Helle e Gregersen (1998) apresentam uma boa revisão de trabalhos realizados com microscopia electrónica de varrimento (*Scanning Electron Microscopy*, SEM), quer com revestimento metálico da amostra, como tradicionalmente, quer sem esse revestimento, em ambiente húmido (*Environmental Scanning Electron Microscopy*, ESEM). À microscopia electrónica de varrimento pode também associar-se a técnica de energia dispersiva de raios-X (*Energy Dispersive X-ray Analysis*, EXDA), também designada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), com a qual é possível a caracterização físico-química das fibras, identificando os constituintes da parede ou a presença de contaminantes (Mark, 1984a; Peterson e Williams, 1992; Helle e Gregersen, 1998). Finalmente importa igualmente referir a possibilidade de se recorrer à microscopia electrónica de transmissão (TEM) para aquisição das imagens (Mark, 1984a).

As técnicas ópticas indirectas, por sua vez, baseiam-se não na observação de imagens das fibras, qualquer que tenha sido a forma de as obter, mas sim na interacção dessas fibras com um feixe de luz, da qual resulta um sinal que se relaciona com o comprimento das fibras. No caso da interrupção de luz, uma corrente de fibras alinhadas entre si paralelamente atravessa um feixe de luz branca ou um feixe *laser*, perpendicular à direcção dessa corrente, e origina uma interrupção no sinal que é recebido num fotodetector, o que produz um pulso cujo comprimento é proporcional ao comprimento das fibras. Já no caso da atenuação de luz, este comprimento é estimado a partir da quantidade de luz transmitida que atinge o detector, após dispersão e absorção de parte do feixe incidente (Dodd, 1986).

Numa evolução da técnica de interrupção de luz, desenvolvida no anos 70, surgiu na primeira metade da década de 80 um aparelho capaz de quantificar o comprimento das fibras a partir da aptidão que estas têm para alterar a rotação de um feixe de luz polarizada, graças à birrefringência das moléculas de celulose, recebendo-se num detector apenas a luz que sofreu rotação e desprezando-se, por meio de um filtro adequado, a restante luz incidente cuja trajectória não foi alterada pela presença das fibras. A partir do número de fotodíodos do detector que recebem o sinal óptico é depois calculado o comprimento das fibras. Este

aparelho, actualmente comercializado pela Valmet, Ltd., foi inicialmente desenvolvido pela Kajaani Electronics Ltd., razão pela qual a técnica é vulgarmente designada pela “técnica do Kajaani”, e, contrariamente aos restantes equipamentos baseados nos princípios de interrupção ou atenuação de luz, foi, e continua a ser, bastante utilizado quer na indústria quer nos meios académicos, tendo mesmo conduzido à elaboração da norma Tappi 271 pm-91 e funcionando como referência para avaliação do comprimento (e também do *coarseness*) das fibras (Mark, 1984a; Piirainen, 1985; Jackson, 1988). O seu princípio de operação será analisado mais em detalhe na secção 5.1.4.

Das técnicas não ópticas para a medição do comprimento das fibras, a classificação foi a mais utilizada no controlo da qualidade das pastas, até ao aparecimento dos sistemas de análise de imagem automática e da técnica do Kajaani. A classificação é um processo meramente mecânico de separação das fibras por diferentes classes de tamanho, resultante da passagem da pasta através de uma sucessão de malhas de abertura decrescente e da consequente retenção em cada malha de uma determinada fracção de fibras, em função do tamanho destas (deste modo, por classificação determina-se a massa e não, como acontece com as restantes técnicas já apresentadas, o número de fibras numa dada classe de comprimentos). Normalmente utilizam-se suspensões de pasta com 0,15 a 0,4% de consistência (w/w) e quatro teias (entre 200 e 24 *mesh*, por regra), embora possa ser usado um número superior se se pretender uma separação mais apertada.

São principalmente dois os tipos de classificadores: os ditos horizontais, constituídos por tanques colocados lado a lado e separados por teias com a forma de discos rotativos perpendiculares ao escoamento da suspensão de pasta, através das quais esta é forçada a passar, sendo o classificador Clark de quatro discos o mais conhecido; e os classificadores do tipo vertical, nos quais a suspensão passa ao longo de sucessivos tanques colocados em cascata e que estão equipados com uma teia vertical no seu interior, de tal modo que o *underflow* de cada tanque passa para o seguinte, a um nível inferior. Destes últimos, o equipamento mais utilizado é o já referido classificador Bauer-McNett, representado esquematicamente na Figura 5.2, encontrando-se na norma Tappi T 233 cm-82 o procedimento para determinação do comprimento das fibras por classes de tamanho quer com este separador quer com o separador Clark (Mark, 1984a; Clark, 1985; Bentley *et al.*, 1994).

São algumas as limitações da técnica de medição do comprimento por separação mecânica, desde logo devido ao número limitado de classes de comprimento e ao cálculo com base na massa e não no número de fibras, o que dificulta a comparação com as restantes técnicas. Por outro lado, apesar do princípio de operação dos separadores Clark e Bauer-McNett assentar no facto de em cada malha serem retidas as fibras cujo comprimento é igual

Figura 5.2 – Representação esquemática de um classificador Bauer-McNett (adaptado de Johnston *et al.* (1997)).

ou superior ao dobro do tamanho dos orifícios dessa malha (Clark, 1985), o fraccionamento não é apenas função desse comprimento, mas também da flexibilidade, da largura e do *coarseness* das fibras (podendo estas, no limite, atravessar uma teia na direcção perpendicular, isto é, segundo a sua largura e não o seu comprimento), o que dificulta a interpretação e comparação dos resultados, principalmente quando se trata de pastas diferentes (Clark, 1985; Jackson, 1988; Sabourin e Ayer, 1993; Bentley *et al.*, 1994; Carvalho *et al.*, 1997b). Além destes aspectos, há que considerar que o fraccionamento mecânico requer uma quantidade de pasta muito superior à utilizada em qualquer uma das restantes técnicas e é uma operação laboriosa e bastante mais demorada do que a das técnicas de análise de imagem automáticas ou do Kajaani. Por esta razão, na actualidade os classificadores são usados não tanto com o objectivo de determinar o comprimento das fibras mas fundamentalmente para separar as fibras do material de menores dimensões, os finos.

Uma outra técnica não óptica, de grande aplicação no domínio da análise granulométrica, foi adaptada por Valley e Morse (1965) para a medição do comprimento das fibras – a da variação da resistência electrolítica, conhecida por técnica do Coulter-Counter. Esta técnica baseia-se na passagem de partículas em suspensão num electrólito através de um orifício, passagem essa que provoca uma interrupção da corrente entre dois eléctrodos situados de cada um dos lados do orifício, gerando-se assim um pico de voltagem que é relacionável com o volume das partículas. Não obstante os bons resultados obtidos por aqueles autores, que ajustaram o método de modo a poder deduzir o comprimento das fibras, a técnica não foi difundida no âmbito da avaliação da qualidade das pastas, e só recentemente o autor a veio a utilizar para a determinação do tamanho dos finos (Ferreira *et al.*, 1999).

5.1.3 – Distribuições de comprimentos e comprimentos médios

A maioria das técnicas indicadas na secção anterior distribui as fibras por classes de comprimento, de maior ou menor amplitude consoante a resolução dos aparelhos em causa, sendo possível, com base nos resultados obtidos e normalmente dispostos na forma de tabela, construir um histograma (Fig. 5.3-A), como acontece de um modo geral com qualquer análise granulométrica. Neste, a área de cada rectângulo é proporcional ao número de fibras no intervalo de comprimentos considerado. Todavia, o modo mais comum de apresentar graficamente os resultados é através da curva de frequência fraccional (Fig. 5.3-B, a

contínuo), obtida a partir do histograma ao fazer corresponder ao comprimento médio de cada classe a percentagem de fibras nessa classe.

Figura 5.3 – Distribuições fraccionais (em número) do comprimento das fibras (resultados do Kajaani FS-200 para a pasta do cozimento 2 (vd. Tab. 4.3), não refinada e com finos). A – Histograma; B – Curvas de frequência fraccional (—) e cumulativa (----).

A comparação entre distribuições de comprimentos torna-se por vezes mais óbvia ao analisar as curvas de frequência cumulativa, nas quais a um dado comprimento se associa a percentagem de fibras com comprimento inferior (curva *undersize*, Fig. 5.3-B, a tracejado) ou superior (*oversize*) a esse valor. Estas representações são especialmente úteis para se saber se uma dada distribuição contém globalmente fibras mais pequenas do que uma outra (caso em que estará desviada para a esquerda) ou ainda para saber qual a sua mediana (o valor relativamente ao qual 50% das fibras têm comprimento inferior e 50% comprimento superior).

A mediana não é, no entanto, o parâmetro médio mais adequado para caracterizar uma distribuição de comprimentos de fibras, devendo antes recorrer-se aos comprimentos médios que, em muitos casos, são já calculados pelo *software* do equipamento (Tappi T 232 cm-85; Clark, 1985; Jackson, 1988; Bentley *et al.*, 1994; Carvalho *et al.*, 1997b). O comprimento médio mais simples, particularmente aplicável quando todas as fibras têm dimensões semelhantes, é o comprimento médio pesado em número (a média aritmética do comprimento das fibras):

$$L_n = \frac{\sum n_i \cdot l_i}{\sum n_i} \quad (5.1)$$

onde n_i é o número de fibras na classe de tamanhos l_i ⁴⁵, cuja média dos comprimentos extremos é l_i . Por outro lado, quando a percentagem de material de reduzidas dimensões não é desprezável, recomenda-se o recurso a um comprimento médio ponderado, como o comprimento médio pesado em comprimento:

$$L_l = \frac{\sum n_i \cdot l_i^2}{\sum n_i \cdot l_i} \quad (5.2)$$

⁴⁵ Quando, em vez de as fibras estarem distribuídas por classes de comprimento, se conhece o comprimento de cada fibra (como acontece com os modernos sistemas automáticos de análise de imagem), i representa não cada classe de comprimento mas sim cada fibra, e n_i toma então o valor 1.

ou o comprimento médio pesado em massa:

$$L_w = \frac{\sum w_i \cdot l_i}{\sum w_i} \quad (5.3)$$

Neste último, w_i é a massa de fibras na classe de tamanhos i , quantidade que é normalmente desconhecida pois a maioria das técnicas determina o número e não a massa do material em cada classe. Não obstante, se o *coarseness* das fibras se puder admitir constante, independentemente do seu tamanho, então:

$$w_i = c \cdot l_i \quad (5.4)$$

donde resulta:

$$L_w = \frac{\sum n_i \cdot c \cdot l_i^2}{\sum n_i \cdot c \cdot l_i} = \frac{\sum n_i \cdot l_i^2}{\sum n_i \cdot l_i} \quad (5.5)$$

Confrontando as Equações 5.2 e 5.5 verifica-se que os comprimentos médios pesados em comprimento ou em massa são calculados do mesmo modo no pressuposto de que as fibras têm todas igual *coarseness*. No entanto, este pressuposto dificilmente se aplica a fibras naturais, sendo o *coarseness* função da massa volúmica do material da parede e das dimensões das fibras (vd. Equações 2.8 e 2.9). Caso exista uma proporcionalidade directa entre o *coarseness* e o comprimento das fibras ($c_i = K \cdot l_i$), w_i é dado por:

$$w_i = c_i \cdot l_i = k \cdot l_i \cdot l_i = k \cdot l_i^2 \quad (5.6)$$

pelo que a Equação 5.3 se transforma em:

$$L_w = \frac{\sum n_i \cdot k \cdot l_i^2 \cdot l_i}{\sum n_i \cdot k \cdot l_i^2} = \frac{\sum n_i \cdot l_i^3}{\sum n_i \cdot l_i^2} \quad (5.7)$$

Embora esta última igualdade seja adoptada com alguma frequência, especialmente pelos utilizadores do Kajaani, a sua validade está limitada à referida relação linear, a qual nem sempre é verdadeira, como é sugerido quer pela Figura 2.24 (secção 2.3.3) quer pelos resultados de um estudo com pastas *kraft* de *E. globulus*, fraccionadas no classificador Bauer-McNett, no qual o autor participou (Carvalho *et al.*, 1997b).

Apenas quando se usa a técnica de classificação é legítimo aplicar a Equação 5.3 sem quaisquer simplificações, uma vez que então se determina a massa de material retida em cada teia. Sendo quatro o número de teias utilizadas, como é usual, esta equação simplifica-se:

$$L_w = \frac{w_1 \cdot L_1 + w_2 \cdot L_2 + w_3 \cdot L_3 + w_4 \cdot L_4 + w_5 \cdot L_5}{W} \quad (5.8)$$

W é a massa total de fibras, w_5 é a massa de fibras que passa pela malha mais apertada (quantificada por diferença) e L_1, L_2, \dots, L_5 são os comprimentos médios de cada intervalo (os valores de W, w_1, w_2, \dots, w_5 são obtidos após secagem das pastas em estufa, a 105 °C).

Sendo este o método mais rigoroso para a determinação do comprimento médio pesado em massa, coloca-se a questão de saber quais os comprimentos médios a atribuir a cada uma das cinco fracções. Considerando que a distribuição do comprimento das fibras em cada classe é aproximadamente Gaussiana (normal), no caso em que a separação se realiza no classificador Bauer-McNett, Tasman (1972) sugeriu que L_1, L_2, \dots, L_5 deveriam ser substituídos pelas médias aritméticas das respectivas distribuições (L_n). Além disso, dada a dificuldade de obter com rapidez essas médias sem sistemas automáticos de análise, avançou mesmo com uma relação gráfica entre o valor de L_n da pasta retida em cada malha do Bauer-McNett e a abertura nominal dessa malha, tomando por base os resultados de vários investigadores. Todavia, como o valor de L_n de cada fracção depende do tipo de fibras e varia de aparelho para aparelho, tal relação, bem como outras análogas que se encontram na literatura, é de aplicação restrita, devendo calcular-se o valor de L_n caso a caso, o que é bastante mais fácil e rápido com as modernas técnicas de análise.

Entretanto, a norma Tappi T 233 cm-82 recomenda que sejam usadas não as médias aritméticas mas sim as médias pesadas em comprimento, L_l (após medição do comprimento das fibras de cada classe por projecção). Por sua vez, o autor desenvolveu, em colaboração, um estudo detalhado no qual foi calculado o comprimento médio pesado em massa das fibras de uma pasta *kraft* de *E. globulus*, usando a Equação 5.8 e, para o comprimento médio de cada classe, os valores de L_n, L_l e de L_w (Equações 5.1, 5.2 e 5.7, respectivamente) obtidos quer por uma técnica óptica directa (a do Galai) quer por uma técnica óptica indirecta (a do

Kajaani). Esse estudo demonstrou, para a pasta em causa e para as técnicas aplicadas, serem os valores de L_w de cada fracção os mais adequados para utilizar na Equação 5.8.

Segundo alguns autores (Clark, 1985; Bichard e Scudamore, 1988; Paavilainen, 1990; Sabourin e Ayer, 1993), os comprimentos médios ponderados, em comprimento (Eq. 5.2) ou em massa (Eq. 5.3) são os que melhor se correlacionam com as propriedades finais do papel, na medida em que minimizam o efeito dos finos e das fibras de reduzidas dimensões. Como o *coarseness* aumenta com o aumento do comprimento das fibras e condiciona de modo determinante o desempenho papelero das pastas (como se analisou nas secções 2.3.3 e 2.3.4), Clark (1985) defende o uso do comprimento médio pesado em massa (L_w). Reeves (1991) tem igual opinião, com base no facto de que para fibras maiores do que 100 μm existe uma forte relação entre este comprimento médio e o número de fibras por unidade de massa, que é também uma importante característica das pastas.

Contudo, a maioria dos estudos envolvendo os comprimentos médios aponta no sentido de ser o comprimento médio pesado em comprimento (L_l) aquele que melhor permite não só prever o desempenho papelero das pastas (Paavilainen, 1990; Kibblewhite *et al.*, 1991; Evans *et al.*, 1997; Johnston *et al.*, 1997; Kibblewhite *et al.*, 1997a, 1997b; Kärenlampi e Yu, 1997; El-Hosseiny e Anderson, 1999), como também acompanhar as alterações morfológicas das fibras ao longo do processo de fabricação do papel (Paavilainen, 1990, 1991) ou ainda, por exemplo, estudar a evolução do tamanho das fibras com a idade das árvores (Rao *et al.*, 1988) e comparar métodos de medição do comprimento (Bentley *et al.*, 1988). Em consonância, no presente trabalho, apesar de serem quantificados os comprimentos médios L_n , L_l e L_w , toda a análise dos resultados assentará no uso do comprimento médio pesado em comprimento, L_l .

Para que a caracterização de uma pasta em termos do comprimento das suas fibras seja completa não basta, muitas das vezes, considerar apenas os correspondentes parâmetros médios – é igualmente importante analisar as respectivas distribuições, especialmente quando da comparação de pastas se trata. Na verdade, é possível que o comprimento médio de duas pastas (por exemplo, pesado em comprimento) seja igual mas que as respectivas distribuições de comprimento sejam substancialmente diferentes, com diferentes proporções de fibras curtas e/ou longas ou com uma maior ou menor uniformidade do comprimento de todas as fibras, o que pode conduzir a propriedades finais bem distintas (Wardrop, 1969; Bichard e Scudamore, 1988; McKenzie, 1989; Tiikkaja, 1999). Johnston *et al.* (1997), por exemplo, estudaram o efeito da largura das distribuições nas resistências mecânicas das folhas e verificaram que quanto mais apertadas eram as distribuições maior era a resistência ao rasgamento e pior a resistência à tracção. Além disso, para bons níveis de ligação entre as fibras, as propriedades papeleras eram beneficiadas por distribuições simétricas, enquanto que quando as fibras estavam fracamente ligadas era favorável um desvio das curvas no

sentido dos finos. No trabalho aqui apresentado, apesar de terem sido estudadas pastas com origem numa amostra homogénea de estilhas de quatro árvores de um mesmo clone de *E. globulus* (secção 4.1.1), o que minimiza as diferenças anatómicas entre as fibras antes do cozimento, são comparados, para determinadas pastas, não apenas os comprimentos médios mas também as distribuições fraccionais, tendo em conta que algumas pastas foram obtidas em condições de cozimento e/ou refinação significativamente distintas.

5.1.4 – Parte experimental

Nos parágrafos seguintes são descritos os princípios de funcionamento e os detalhes experimentais relativos às técnicas adoptadas no presente trabalho para a medição do comprimento das fibras: a microscopia de luz com análise automática de imagem, a análise de imagem aplicada a um escoamento de fibras (Galai e FQA) e a técnica do Kajaani.

Microscopia de luz

Apesar das já enumeradas limitações da microscopia de luz, mesmo com análise automática de imagem, esta técnica foi utilizada por três razões fundamentais: *i)* sendo absoluta, pois permite a visualização directa das fibras, os seus resultados podem ser usados como referência para validação das restantes técnicas, desde que obtidos a partir da análise de um número suficiente de objectos de modo a que se possam admitir como significativamente representativos; *ii)* além do comprimento, podem determinar-se outros parâmetros, como por exemplo a largura e o grau de curvatura das fibras; *iii)* permite avaliar detalhes estruturais das fibras, como a fibrilação externa, o corte ou ainda a existência de zonas danificadas.

De um modo geral, qualquer sistema automático de análise de imagem envolve o seguinte conjunto de operações (Beck e Sommer, 1995; Helle e Gregersen, 1998):

- a) aquisição da imagem, que no caso da microscopia de luz é através de um sistema de vídeo, obtendo-se uma imagem digital e bidimensional do campo de observação;
- b) definição de um nível de cinzento (o *threshold*) acima do qual qualquer objecto no campo de observação é identificado como objecto de interesse;
- c) binarização da imagem, com conversão dos *pixéis* resultantes da digitalização em *pixéis* brancos ou pretos consoante o respectivo tom de cinzento é inferior ou superior ao do nível de *threshold*;
- d) processamento da imagem binarizada (após calibração do sistema), com o cálculo de diversos parâmetros morfológicos, como sejam, entre outros:
 - i) a área projectada (A_p) e o perímetro (P) do perfil do objecto;

- ii) vários tipos de diâmetros, entre os quais o diâmetro de Feret (d_{Fe} , maior distância entre tangentes ao perfil do objecto, paralelas entre si numa dada direcção) e o diâmetro esférico equivalente (d_a , diâmetro da esfera cuja área projectada é igual à do perfil do objecto);
- iii) factores de forma, como o *Aspect Ratio* (AR) e o *Shape Factor* (SF), assim definidos (Barreiros, 1996):

$$AR = \frac{d_{Fe,min}}{d_{Fe,max}} \quad (5.9)$$

$$SF = \frac{4\pi \cdot A_p}{P^2} \quad (5.10)$$

- e) tratamento dos dados relativos à totalidade dos objectos processados, de modo a apresentar tabelas, histogramas, curvas de frequência fraccional ou cumulativa e valores médios e desvios padrão para cada um dos parâmetros quantificados.

Quer a análise se realize no modo de transmissão ou de reflexão de luz é possível, com *software* adequado, ajustar a intensidade do feixe luminoso e aplicar filtros ópticos de modo a aumentar os contrastes, tornar mais nítidos os contornos dos objectos ou ainda uniformizar os níveis de cinzento de *pixéis* adjacentes. Além dos filtros ópticos, podem também aplicar-se, após a binarização da imagem, filtros morfológicos, com o objectivo de, por exemplo, preencher vazios que por deficiente qualidade da imagem não foram considerados como pertencentes a um determinado objecto, ou então filtros geométricos, como os que conduzem à análise apenas de objectos cujas dimensões se encontram dentro de determinados limites⁴⁶.

Como em qualquer análise por microscopia de luz, também nos sistemas automáticos de análise de imagem a focagem, a selecção da lente mais adequada (num compromisso entre uma maior ampliação para se operar com maior resolução e uma menor ampliação para analisar mais objectos por campo de observação) e a calibração do sistema são passos críticos. O varrimento das lâminas é normalmente feito pelo operador mas nos mais modernos microscópios estas são já deslocadas automaticamente sobre a platina. Do mesmo modo, o conjunto de operações de aquisição e processamento das imagens de cada campo pode ser executado manualmente pelo operador, que em cada caso decide sobre a aplicação de filtros e sobre o interesse em considerar ou desprezar um dado objecto, ou então é sequencialmente executado pelo sistema, de forma automática, a partir de rotinas previamente estabelecidas pelo operador, situação em que este apenas define o *threshold*. Tendo a vantagem de tornar as análises mais rápidas, o recurso a esta rotinas não é aconselhável quando a qualidade das

⁴⁶ Os filtros ópticos, morfológicos e geométricos são filtros baseados no tratamento numérico da imagem digitalizada do objecto e não em filtros na acepção clássica do termo.

imagens é deficiente, podendo fazer com que sejam inadvertidamente desprezados objectos que interessam (ou vice-versa), especialmente quando são usados filtros geométricos.

Por esta razão, no trabalho desenvolvido as análises de todas as pastas, não refinadas e refinadas, efectuaram-se no modo manual, o que permitiu não quantificar fibras partidas e cruzadas, bem como impurezas presentes nas lâminas. Além do mais, foram previamente eliminados os finos de todas as pastas, apenas se analisando o material fibroso retido numa malha de 200 *mesh*. De facto, quando existem finos e fibras na lâmina do microscópio, com dimensões e estruturas bastante diversas, a análise torna-se especialmente difícil, mesmo no modo manual de operação e sem quaisquer filtros, desde logo nas fases de focagem e de definição do nível de *threshold*, como pode ser antecipado ao comparar as Figuras 5.4-A e 5.4-B .

Em cada caso, para facilitar a correcta binarização das imagens, as fibras foram coradas com uma solução aquosa de violeta de metilo (± 10 g/l), adicionando-se cerca de 2 ml deste corante e 2 ml de cloreto de sódio (± 50 g/l) a aproximadamente 15 ml de uma suspensão de pasta sem finos, bastante diluída (de modo a evitar o eventual cruzamento de fibras nas lâminas). Sensivelmente uma hora após esta adição as fibras foram lavadas com água fervente para eliminar o excesso de corante e, com a ajuda do formador de folhas semi-automático e de uma prensa, foram depositadas em lâminas: para cada pasta foi colocada uma folha de papel de filtro sobre a teia do formador e no seu interior foi introduzido perto de 1 l de água e a suspensão de fibras coradas; de seguida realizou-se o ciclo de agitação, decantação e drenagem da suspensão no formador, no final do qual se retirou a folha de papel de filtro, com as fibras uniformemente distribuídas; sobre a folha colocaram-se então três lâminas de microscópio, nas quais a face que contactava com as fibras havia sido previamente pincelada com glicerina albuminada para, por ligeira pressão e secagem ao ar, facilitar a retenção das fibras. As lâminas assim obtidas foram armazenadas para posterior análise.

Figura 5.4 – Imagens relativas a uma pasta *kraft* de *E. globulus* não refinada (pasta do cozimento 1 (vd. Tab. 4.3)) no microscópio óptico. A – Pasta com finos e fibras; B – Pasta à qual foram removidos os finos.

As medições foram realizadas num sistema constituído por um microscópio óptico BH-2, da Olympus, operando no modo de transmissão de luz, ao qual está acoplada uma câmara de vídeo CCD (*Charge Coupled Device*). Esta, por sua vez, está ligada a um monitor de alta resolução (512×512 *pixéis*), com 256 níveis de cinzento, e a um computador com *software* específico de morfometria (CUE-2, da Olympus). A maioria das medições efectuou-se com uma objectiva à qual corresponde uma ampliação de $1,67 \times 1,13 \mu\text{m}^2/\text{pixel}$, se bem que pontualmente, para determinadas fibras demasiado longas, se tenha trabalhado com uma

ampliação de $3,33 \times 2,26 \mu\text{m}^2/\text{pixel}$. Em situações de pior qualidade de imagem foram aplicados filtros ópticos .

Da binarização da imagem digitalizada de uma fibra, já em tons de cinzento (Fig. 5.5-A) resulta, com frequência, uma imagem cujo interior não é completamente preto (Fig. 5.5-B), devido à existência do lúmen, e cujo processamento conduz portanto a valores que não correspondem às dimensões reais da fibra. Por isso, sempre que necessário, foi utilizado um filtro morfológico (*fill all holes*), com o qual se forçou a conversão dos *pixéis* brancos do interior da imagem da fibra em *pixéis* negros (Fig. 5.5-C), e só depois se efectuou o cálculo dos respectivos parâmetros morfológicos.

Figura 5.5 – Processamento da imagem de uma fibra de uma pasta *kraft* de *E. globulus* não refinada (pasta do cozimento 1 (vd. Tab. 4.3)) no microscópio óptico, com o *software* de morfometria CUE-2 da Olympus. A – Imagem digitalizada (em tons de cinzento); B – Imagem binarizada; C – Imagem binarizada após aplicação de um filtro morfológico para o preenchimento de vazios (imagem pronta a analisar).

Se, em projecção longitudinal, as fibras se apresentassem perfeitamente rectilíneas, o comprimento das mesmas seria dado pelo respectivo diâmetro de Feret máximo, mas, como tal não acontece, é determinado indirectamente (assim como a largura), com base nos valores da área projectada (A_p) e do perímetro (P). De facto, assumindo que cada objecto se pode reduzir a um rectângulo com a mesma área e o mesmo perímetro da imagem da fibra em projecção longitudinal, o *software* de morfometria calcula um comprimento específico L_s e uma largura específica W_s , conforme se ilustra na Figura 5.6, correspondendo respectivamente ao comprimento L e à largura W das fibras.

Figura 5.6 – Representação esquemática de uma fibra para o cálculo do comprimento específico, L_s , e da largura específica, W_s , com o *software* de morfometria CUE-2 da Olympus (Ferreira *et. al.*, 1996).

Finalmente uma referência ao número de medições efectuadas em cada pasta para obter os valores médios do comprimento das fibras. A fim de garantir um grau aceitável de

representatividade das análises, as medições efectuaram-se nas três lâminas preparadas e, em vez de se considerar um número idêntico de fibras em todas as pastas, como é usual (o que não tem em conta as diferenças entre pastas), o autor adoptou uma estratégia diferente, analisando para cada pasta apenas tantas fibras quantas as necessárias para obter um valor médio (aritmético) do comprimento específico com uma incerteza inferior a 5% desse valor (para um nível de confiança de 95%) (Ferreira *et al.*, 1999). Com base na Equação II.1 (Apêndice II), tal critério de paragem traduz-se na análise de um número N de fibras tal que:

$$\frac{s \cdot t_s}{\sqrt{N}} < 0,05 \cdot L_n \quad (5.11)$$

onde L_n é a média aritmética do comprimento específico (Eq. 5.1), s o respectivo desvio padrão e t_s o valor tabelado de t-Student para $N - 1$ fibras e para um nível de confiança de 95%. Deste modo, logo que esta inequação seja cumprida, com a actualização de L_n , s e N após cada nova fibra analisada, não são consideradas mais fibras, calculando-se então também os valores finais de L_l e L_w (Eqs. 5.2 e 5.7).

Este critério tem em conta a dispersão de valores nas pastas, e conduz a que o número de fibras analisadas possa ser diferente de pasta para pasta. Além disso, faz com que para cada uma das pastas em análise neste trabalho esse número não seja elevado, raramente tendo sido consideradas mais do que 200 fibras (um número inferior ao que normalmente é indicado na literatura). De facto, as distribuições de comprimentos das fibras de folhosas, quer na madeira quer na pasta, são mais apertadas e homogêneas do que as das resinosas, conforme se adiantou na secção 2.2.3 (e as respectivas curvas estão também mais deslocadas para a esquerda, na medida em que as fibras são, no geral, mais curtas), sendo mesmo as do eucalipto mais homogêneas do que as de outras folhosas, como a bétula ou a faia (Kibblewhite *et al.*, 1991). Consequentemente, a análise de um número relativamente reduzido de fibras é suficiente para rapidamente se encontrar a tendência média da distribuição com uma precisão aceitável. É o que confirma a Figura 5.7-B (relativa à distribuição da Figura 5.7-A), a qual apresenta a evolução da média aritmética do comprimento das fibras com o acréscimo do número de fibras consideradas nessa média, verificando-se que, a partir de uma dada altura, por mais fibras que se analisem, a sua variação não é significativa.

Galai CIS-100

O sistema de análise Galai CIS-100 (Galai Production Ltd.) incorpora duas técnicas para a caracterização de partículas: uma técnica óptica indirecta, baseada na teoria do *Tempo*

de Transição (TOT – Time-of-Transition theory), e uma técnica óptica directa, baseada na análise de imagens adquiridas por uma câmara de vídeo (Weger e Karasikov, 1988).

Figura 5.7 – Resultados da medição do comprimento das fibras da pasta do cozimento 1 (vd. Tab. 4.3), não refinada, obtidos por microscopia de luz com análise automática de imagem. A – Distribuição fraccional; B – Evolução do valor do comprimento médio aritmético (L_n) com o acréscimo do número de fibras analisadas.

Para operar com a técnica *TOT*, um feixe laser de He-Ne efectua, a velocidade constante, por meio de um prisma rotativo, o varrimento de uma célula na qual se encontram partículas em suspensão, sofrendo uma atenuação ao incidir nessas partículas. Essa atenuação origina um pulso que é captado por um fotodíodo, com uma duração que se relaciona com o tamanho das partículas (uma vez que a velocidade de varrimento do laser é constante) e com uma intensidade que é proporcional à concentração da suspensão. Por sua vez, no modo de análise de imagem, as partículas são iluminadas por um *flash* intermitente cujos pulsos estão sincronizados com a aquisição das imagens por uma câmara de vídeo *CCD*, seguindo-se a segmentação (aplicação do *threshold*), binarização e processamento dessas imagens, como em qualquer sistema automático de análise, com base num *software* idêntico ao CUE-2 do microscópio de luz atrás descrito. Enquanto que a técnica *TOT* é usada para medir diâmetros e concentrações de partículas, a análise de imagem é usada tanto para medir diâmetros de partículas como comprimentos e larguras de fibras, neste caso recorrendo ao modo de análise de fibras (*Fiber Length Analyzer*) (Weger e Karasikov, 1988; Galai Op. Manual, 1991). No presente trabalho o Galai foi utilizado para aceder ao comprimento das fibras, recorrendo à análise de imagem, embora tenha sido também usado pelo autor num outro estudo, recorrendo à técnica *TOT* para determinar o tamanho dos finos (Ferreira *et al.*, 1999).

Na Figura 5.8 está representada a unidade de aquisição do Galai CIS-100, com os componentes específicos para o estudo das fibras: um tanque com a suspensão de fibras, bastante diluída e uniformemente agitada, e uma célula (GCM-104L) através da qual é bombeada a suspensão, a velocidade constante. Esta célula, com 3×8 mm de secção recta, foi concebida de modo a promover o alinhamento das fibras na direcção do escoamento. As imagens captadas pela câmara *CCD* são digitalizadas e projectadas num monitor monocromático com 512×512 *pixéis*.

Figura 5.8 – Componentes do analisador Galai CIS-100 para a medição de fibras.

Para executar a análise, é necessário, para além da definição do *threshold*, definir o plano de focagem para que o sistema, automaticamente, rejeite os objectos fora do plano e efectue a correcção da intensidade da luz incidente. Além disso, como com as fibras em movimento não se pode fazer a aquisição das imagens no modo manual, contrariamente ao que se passa com a microscopia de luz, é requerida uma cuidada selecção preliminar de filtros geométricos por forma a limitar a análise aos objectos de interesse. Assim se deve proceder, por exemplo, no caso do estudo de fibras, pois, não obstante a configuração da célula acima mencionada e mesmo sendo previamente separados os finos, é possível encontrar na zona de medida agregados e fibras com elevado grau de curvatura, bem como material fibroso de reduzidas dimensões.

No trabalho desenvolvido foi realizado um estudo inicial que conduziu à adopção, para as pastas isentas de finos, dos seguintes filtros geométricos relativos à imagem das fibras em projecção longitudinal:

Área projectada, A_p (μm^2) – [0; 55000]

Perímetro, P (μm) – [50; 4000]

Aspect Ratio, AR (Eq. 5.9) – [0; 0,45]

Shape Factor, SF (Eq. 5.10) – [0; 0,50]

Os limites dos factores de forma AR e SF foram estabelecidos tendo em conta que quanto mais a imagem do objecto, projectada no plano, se aproxima de um círculo, mais os seus valores se aproximam da unidade. Com os limites definidos, o *software* desprezou, em cada campo de observação, não só partículas muito pequenas (com $P < 50 \mu\text{m}$), como finos, e muito grandes (com $A_p > 55000 \mu\text{m}^2$ e $P > 4000 \mu\text{m}$), como aglomerados de fibras, mas também partículas com uma forma bastante afastada da forma acicular das fibras (com $AR > 0,45$ e $SF > 0,5$).

Nas medições efectuadas foi utilizada uma lente que conduz a uma ampliação de $11,72 \times 9,47 \mu\text{m}^2/\text{pixel}$, bastante inferior à do microscópio de luz (cerca de 60 vezes menor), na medida em que um estudo preliminar mostrou que com lentes de maior alcance surgem, no Galai, problemas de focagem das fibras e de profundidade de campo. Apesar de o *software* determinar o comprimento específico de cada fibra e, com os valores de todas as fibras, calcular os comprimentos médios da distribuição, nos resultados (tabelas e histogramas) as fibras estão agrupadas por classes de tamanho (no caso vertente, com $50 \mu\text{m}$ de amplitude cada uma). Como, para cada pasta, foram preparadas e analisadas duas suspensões diluídas (após a remoção dos finos), os seus valores de L_n , L_l e L_w (Eqs. 5.1, 5.2 e 5.7) correspondem à média aritmética dos dessas duas suspensões, em cada uma das quais se mediram cerca de

5000 fibras (quantidade suficiente para os parâmetros médios se poderem admitir representativos da amostra e não variarem com o incremento do número de fibras analisadas).

Embora seja uma técnica automática mais rápida e menos laboriosa do que a microscopia de luz, permitindo medir um número muito maior de fibras (numa suspensão em escoamento), a análise de imagem no Galai apresenta no entanto algumas limitações relevantes, designadamente relacionadas com a maior dificuldade em focar os objectos, com a impossibilidade de os visualizar individualmente e de decidir, caso a caso, do interesse em captar a imagem com o uso de filtros geométricos, e ainda com a baixa resolução óptica, que conduz a medições menos precisas do comprimento e sobretudo da largura das fibras. Tais limitações fizeram com que no presente trabalho não se considerassem os resultados do Galai CIS-100 relativos à largura das fibras, e reflectiram-se também nos valores do seu comprimento, conforme se discutirá na secção 5.1.5 ao confrontar resultados obtidos no Galai CIS-100 com resultados obtidos no microscópio de luz e no Kajaani FS-200.

Fiber Quality Analyzer - FQA

O *Fiber Quality Analyzer* (FQA), da OpTest Equipment Inc., é um aparelho desenvolvido na década de 90 e especificamente destinado à caracterização dimensional de fibras de pasta. Tal como o Galai CIS-100, baseia-se na análise de imagem aplicada a um escoamento de fibras, permitindo não só determinar o seu comprimento, mas igualmente o *coarseness* e o grau de curvatura – este último através da medição de parâmetros como o *curl* e o índice de *kink* (definidos na secção 5.2). Este analisador de fibras, esquematicamente representado na Figura 5.9, inclui uma unidade hidráulica, uma unidade óptica e uma unidade de processamento de imagem, nas quais se destacam os seguintes componentes (Olson *et al.*, 1995; FQA Op. Manual, 1997; Trepanier, 1998; Robertson *et al.*, 1999):

Figura 5.9 – Representação esquemática do analisador de fibras *Fiber Quality Analyzer* (FQA) (adaptado de Olson *et al.*, 1995, e de Trepanier, 1998).

- uma célula de escoamento citométrico que, hidrodinamicamente, através da diferença entre a velocidade de escoamento da suspensão de fibras e a de duas correntes laterais de água, convergentes, alinha as fibras de modo a ocorrer uma boa focagem, o mínimo de erros de projecção e um bom contraste óptico na região de medida, facilitando assim a aquisição e o processamento das imagens. Ao mesmo tempo, esta célula evita o entupimento associado à presença de aglomerados de fibras e de fibras com elevada curvatura, pois além de operar com suspensões muito diluídas possui uma secção recta suficientemente grande (33 mm²);

- uma fonte de luz difusa (com comprimento de onda de 680 nm) e um condensador, assegurando a iluminação uniforme da zona de medida;
- dois filtros polarizadores, circulares, um de cada lado do campo de observação, e uma câmara CCD, alinhados com a fonte de luz e o condensador. A utilização dos filtros garante que a câmara de vídeo apenas capta a imagem de materiais birrefringentes, como é o caso da celulose – esta altera o sentido de rotação do feixe de luz incidente proveniente do primeiro filtro e, por sua vez, o segundo filtro permite que somente a luz que sofreu rotação seja recebida pela câmara. O resultado é tal que as fibras são visualizadas como um conjunto de pontos claros num fundo escuro, numa imagem digitalizada com 256 níveis de cinzento e 256×256 *pixéis*, e com uma resolução de $35 \mu\text{m}^2/\text{pixel}$;
- uma unidade de controlo da operação e processamento das imagens, que assegura a alternância entre a aquisição das imagens e o seu tratamento, o qual decorre durante um intervalo de tempo suficiente para que cada fibra saia da zona de medida e, por isso, não seja analisada mais do que uma vez (em média são analisadas 100 imagens por segundo, com sete a oito fibras por imagem (Bailey, 1998)).

Ao analisar a imagem em tons de cinzento, o algoritmo instalado determina o “esqueleto” de cada fibra, isto é, a sucessão contínua de *pixéis*, com apenas um *pixel* de largura, ao longo do seu eixo (Fig. 5.10), e usa a Equação 5.12 para calcular o comprimento da fibra, L (Olson *et al.*, 1995):

$$L = 2k + \sum_{i=k}^{N-k} \frac{\left((x_{i+k} - x_{i-k})^2 + (y_{i+k} - y_{i-k})^2 \right)^{1/2}}{2k} \quad (5.12)$$

Nesta equação, x_i e y_i são as coordenadas do *pixel* i de uma fibra com N *pixéis* ao longo do seu “esqueleto”, e k é um parâmetro de ajuste calculado pelo algoritmo. Os resultados são apresentados em classes de $50 \mu\text{m}$ mas, à semelhança do Galai CIS-100, os comprimentos médios da distribuição (L_n (Eq. 5.1), L_l (Eq. 5.2) e L_w (Eq. 5.7)) são calculados com os valores de cada uma das fibras, não sendo contudo consideradas fibras com comprimento inferior a $70 \mu\text{m}$ (FQA Op. Manual, 1997). Por outro lado, embora o limite superior das leituras seja de $10000 \mu\text{m}$, o operador pode estabelecer um limite menor do que este, acima do qual são desprezadas todas as medições.

Figura 5.10 – Representação esquemática da determinação do “esqueleto” da fibra pelo *software* do analisador de fibras *Fiber Quality Analyzer* (FQA) (adaptado de Olson *et al.*, 1995).

No trabalho desenvolvido foram analisadas pastas com e sem finos, e os resultados foram confrontados com os obtidos quer pelo microscópio de luz quer pelo Kajaani FS-200 (secção 5.1.5). Não obstante alguns estudos já realizados com o objectivo de validar a técnica do FQA, envolvendo a comparação das medições referentes a pastas de diversas origens, fraccionadas e não fraccionadas, com as efectuadas nos modelos FS-100 e FS-200 da Kajaani (Olson *et al.*, 1995; Trepanier, 1998; Robertson *et al.*, 1998), este é, segundo o autor julga saber, o primeiro trabalho em que este aparelho é utilizado com um tão elevado número de pastas *kraft* de fibra curta ($L_l < 1$ mm), não refinadas e refinadas.

Para os ensaios prepararam-se suspensões bastante diluídas (concentração de cerca de 1 g/l) a partir das suspensões iniciais de cada pasta, a fim de atingir uma frequência de aquisição de imagens entre 25 a 40 fibras por segundo, conforme é recomendado pelo manual do equipamento para a análise de pastas de fibra curta. De cada pasta, analisaram-se pelo menos duas suspensões. As medições podem efectuar-se definindo ou um número máximo de fibras a analisar ou então um volume determinado de suspensão, tendo sido esta última via a seguida no presente trabalho – em cada ensaio foram usados 600 ml de suspensão, o que se traduziu na análise de um número de fibras nunca inferior a 10000 (portanto, mais de 20000 fibras por pasta).

Relativamente às técnicas já apresentadas, o FQA tem a vantagem de permitir a análise de um grande número de fibras num curto espaço de tempo, sem os problemas de focagem e de aplicação de filtros que ocorrem no Galai CIS-100, e sem requerer a coloração prévia das fibras para melhorar a qualidade das imagens, como na microscopia de luz, além de poder ser usado *on-line* e em suspensões de pastas em que não existem apenas fibras. Em adição ao comprimento, o FQA mede também outros parâmetros morfológicos importantes para a avaliação da qualidade das fibras: o *coarseness*, o que não acontece com o Galai CIS-100, e o grau de curvatura, que não é medido nem por este aparelho nem pelo Kajaani FS-200 (a seguir descrito). No entanto, a utilização do FQA está condicionada pela sua baixa resolução óptica e por algumas limitações associadas à medição do *curl*, como se analisará na secção 5.2.

Kajaani FS-200

O Kajaani, da Valmet Ltd., é sem dúvida o aparelho mais divulgado na determinação do comprimento e do *coarseness* das fibras, quer em ensaios de rotina quer em trabalhos de investigação e desenvolvimento, o que se deve ao facto de, até ao aparecimento do FQA, ser o único especificamente destinado à caracterização de fibras de celulose, permitindo medir em simultâneo e com rapidez aqueles dois importantes parâmetros num número elevado de fibras, com elevada reprodutibilidade dos resultados, simples preparação das amostras e mínima intervenção do operador. Apesar de, à semelhança do que acontece com o FQA, o seu

funcionamento se basear na birrefringência das moléculas de celulose e na utilização de um feixe de luz polarizada, a técnica de análise subjacente é uma técnica óptica indirecta na medida em que não assenta na aquisição e processamento de imagens das fibras mas tão só no tratamento de um sinal resultante da interacção destas com um feixe luminoso incidente, que, no modelo FS-200, é um feixe *laser*.

Na Figura 5.11 estão representados esquematicamente os diversos componentes do Kajaani FS-200, bem como o respectivo princípio de operação (Piirainen, 1985; Jackson, 1988; Bichard e Scudamore, 1988; Bentley *et al.*, 1994): uma suspensão de fibras bastante diluída é forçada a passar por um capilar com 0,4 mm de diâmetro, no qual se situa a zona de medida; a baixa concentração da suspensão e a reduzida secção do capilar contribuem para que neste apenas passe uma fibra de cada vez (embora nem sempre tal se verifique); um primeiro filtro a jusante da fonte *laser* polariza o feixe incidente, o qual, quando atravessa a zona de medida, sofre rotação ao encontrar uma fibra; por sua vez, um segundo filtro polarizador absorve a luz que não sofreu rotação, de tal modo que só a restante atinge o detector (o que garante que apenas são considerados materiais birrefringentes, como a celulose); a seguir a este filtro existe uma lente que amplifica o sinal, relacionando-se depois o número de fotódodos do detector “cobertos” por este sinal com o comprimento das fibras.

Figura 5.11 – Representação esquemática do analisador de fibras Kajaani FS-200. A – Os diversos componentes do aparelho (adaptado de Bichard e Scudamore, 1988); B – O princípio de funcionamento (adaptado de Jackson, 1988).

O detector é constituído por 144 fotódodos, correspondendo cada um deles a um intervalo de tamanhos de 50 μm , sendo portanto esta a resolução do aparelho e 7,2 mm (144 \times 50 μm) o maior comprimento que se consegue medir. Por outro lado, a sensibilidade da técnica varia entre 5 e 10 μm , não sendo o sistema capaz de detectar partículas de menor comprimento. Com as fibras distribuídas por classes de tamanho, o *software* instalado calcula

os comprimentos médios L_n , L_l e L_w (Eqs. 5.1, 5.2 e 5.7), com base no número de fibras em cada classe e no comprimento médio da classe, e permite que o operador defina um limite acima do qual, mesmo que existam fibras, elas não são contabilizadas nem no cálculo desses comprimentos médios nem na construção das curvas de distribuição fraccional e cumulativa. No que diz respeito ao *output*, os resultados são apresentados em tabelas com 36 classes de tamanho de igual amplitude, podendo também esta amplitude ser seleccionada pelo operador (nunca inferior a 50 μm).

No trabalho desenvolvido foram preparadas, a partir de uma suspensão inicial de cada uma das pastas estudadas, pelo menos duas suspensões com cerca de 0,1 g/l cada, e de cada suspensão retiraram-se 500 ml para o respectivo ensaio, o que conduziu à análise de um número de fibras entre 17500 e 22500, por ensaio (conforme recomendado para pastas de folhosas). Não foi imposto qualquer limite superior para o comprimento das fibras a considerar no tratamento dos resultados, utilizando-se portanto todas as leituras efectuadas até 7,2 mm, mas, apesar disso, em nenhuma suspensão se detectaram mais do que 2% (em número) de fibras com comprimento superior a 1,5 mm. As medições incidiram quer nas pastas com finos quer nas pastas sem finos, do mesmo modo que no FQA.

Não obstante a ampla utilização do Kajaani, decorrente das já referidas vantagens, há que ter em conta o facto de os resultados poderem ser afectados por eventualmente duas fibras passarem juntas na zona de medida e serem interpretadas como uma só de maior comprimento, ou então uma fibra apresentar uma ligeira curvatura que faz com que a sua projecção nos díodos do detector se traduza num comprimento menor do que o real. Além disso, as extremidades das fibras, se não suficientemente birrefringentes, podem não ser detectadas (limitação também comum ao FQA) (Bichard e Scudamore, 1988).

5.1.5 – Resultados

A fim de, de entre as técnicas disponíveis, seleccionar a mais adequada para determinar o comprimento das fibras em todas as pastas envolvidas no presente trabalho, foi realizado, numa fase inicial, um estudo comparativo usando a microscopia de luz (com análise automática de imagem) como técnica de referência, por ser a única que permite a visualização directa do material fibroso e um controlo mais apertado das medições. No entanto, visto tratar-se de uma técnica morosa, que exige um cuidado especial quer na preparação das amostras quer na realização das análises para que os resultados se possam considerar representativos, esse estudo incidiu apenas em quatro das pastas indicadas na Tabela 4.3, antes e após serem refinadas no refinador laboratorial PFI (a 2000 rev.): três pastas resultantes de cozimentos *kraft* (cozimentos 1, 2 e 5) e uma pasta resultante de um cozimento pela soda

(cozimento 13), todas com o mesmo teor de lenhina residual mas diferentes valores da viscosidade intrínseca e/ou do teor de pentosanas. Por outro lado, dada a dificuldade já referida na secção anterior em, por microscopia, medir simultaneamente fibras e finos, as comparações incidiram apenas em pastas nas quais se separou previamente o material fibroso de menores dimensões, através de uma malha de 200 *mesh* (pastas isentas de finos). Na Tabela 5.1 são apresentados os comprimentos médios (pesados em número e em comprimento) das distribuições obtidas no microscópio de luz e nos demais equipamentos cujo desempenho foi com o deste comparado: Galai CIS-100, Kajaani FS-200 e FQA.

Tabela 5.1 – Comprimentos médios das fibras, pesados em número (L_n) e em comprimento (L_l), de algumas das pastas da Tabela 4.3, após remoção dos finos (valores medidos antes e após refinação laboratorial (2000 rev. PFI)*).

Cozimento		1		2		5		13	
		Não refinada	Refinada	Não refinada	Refinada	Não refinada	Refinada	Não refinada	Refinada
Microscópio de luz	L_n (μm)	825	750	710	760	715	665	775	690
	L_l (μm)	880	825	830	840	830	810	825	815
Galai CIS-100	L_n (μm)	—	—	835	815	—	—	—	—
	L_l (μm)	—	—	930	910	—	—	—	—
FQA	L_n (μm)	740	695	—	—	695	685	695	645
	L_l (μm)	855	815	—	—	810	805	815	775
Kajaani FS-200	L_n (μm)	765	720	750	725	715	680	700	635
	L_l (μm)	885	830	875	845	835	810	830	780

* À exceção dos valores do microscópio, os restantes são a média aritmética dos resultados das duas ou mais suspensões.

Como seria de esperar, para cada pasta, o comprimento médio pesado em número (L_n) é sempre menor do que o pesado em comprimento (L_l), na medida em que neste último é diminuído o impacto das partículas de menor tamanho da distribuição (Eq. 5.2). Além disso, e como consequência, a diferença entre L_n e L_l é, de um modo geral, superior nas pastas refinadas, pois nestas é maior a quantidade de fibras mais pequenas.

Por outro lado, os valores das pastas refinadas são menores do que os correspondentes valores das pastas não refinadas, como seria também de prever⁴⁷ (a única exceção ao exposto ocorre com os resultados do microscópio no cozimento 2, porventura como resultado de uma má preparação das lâminas). Tal facto deve-se sobretudo ao corte das fibras, uma vez que em todas as pastas os finos foram separados antes da medição do comprimento, e, como se ilustra na Figura 5.12 com os resultados do Kajaani FS-200 de uma das pastas estudadas, está associado ao desvio para a esquerda das curvas de frequência fraccional e cumulativa das pastas refinadas, relativamente às curvas das pastas não refinadas.

⁴⁷ O efeito da refinação na morfologia das fibras será abordado mais em detalhe no Capítulo 6.

Figura 5.12 – Comparação das distribuições do comprimento das fibras da pasta do cozimento 1 (vd. Tab. 4.3), antes (—) e após refinação a 2000 rev. PFI (---) (resultados obtidos no Kajaani FS-200 em pastas após remoção dos finos).

Contudo, para um nível de refinação de 2000 revoluções PFI, verifica-se que nem o decréscimo do comprimento médio nem o referido desvio das curvas são muito acentuados, o que significa que após a refinação as fibras não são substancialmente mais pequenas do que antes, ocorrendo por isso o corte sobretudo nas suas extremidades. É o que confirma, na Figura 5.12, o aparecimento, com a refinação, de um segundo pico próximo do pico original. A Tabela 5.1 mostra também que, com a refinação, o comprimento médio pesado em número diminui mais do que o pesado em comprimento, em consonância com o facto de para este as partículas de menor dimensão contribuírem pouco.

Comparação de técnicas

Quanto à média aritmética dos comprimentos (L_n), de um modo geral os valores da Tabela 5.1 variam de técnica para técnica, como se vê, sendo os maiores os obtidos pelo Galai CIS-100, seguidos pelos do microscópio, pelos do Kajaani FS-200 e, finalmente, pelos do FQA, que, apesar de serem os menores, são próximos dos do Kajaani. Este comportamento reflecte as diferenças nas curvas de distribuição de tamanhos, como se ilustra na Figura 5.13 com os resultados relativos à pasta do cozimento 1, não refinada, e decorre das diferenças ao nível do funcionamento dos aparelhos. No que diz respeito ao Galai CIS-100, além de serem frequentes problemas de focagem que dificultam a correcta binarização dos objectos, como se indicou na secção anterior, podem eventualmente ser desprezadas fibras de reduzido tamanho devido à aplicação de filtros geométricos (não obstante o estudo preliminar visando a selecção dos filtros mais adequados), o que explica o desvio das distribuições no sentido do material de maiores dimensões. O facto de o Galai CIS-100 fornecer valores superiores aos do Kajaani FS-200 foi também detectado num outro estudo comparativo em que o autor participou (Carvalho *et al.*, 1997b), envolvendo várias fracções de uma pasta *kraft* de *E. globulus* classificada no Bauer-McNett. Por estas razões, no âmbito do presente trabalho, foi decidido não continuar a utilizar o Galai CIS-100. Entretanto, os valores do Kajaani FS-200 e do FQA são menores que os do microscópio: neste, operando sem filtros e no modo manual, não foram consideradas algumas partículas de menores dimensões, por não parecerem fibras mas sim fragmentos de parede e células de parênquima (não eliminados na separação prévia dos finos com a malha de 200 *mesh*), enquanto nos primeiros todas as partículas birrefringentes, mesmo que pequenas e desde que com tamanho superior à sensibilidade dos aparelhos, foram automaticamente quantificadas. Por outro lado, o comprimento dado pelo Kajaani pode ser

inferior ao comprimento real das fibras quando estas se apresentam na zona de medida com alguma curvatura, como será discutido mais adiante.

Figura 5.13 – Comparação das distribuições do comprimento das fibras da pasta do cozimento 1 (vd. Tab. 4.3), não refinada e após remoção dos finos, dadas por diferentes equipamentos.

Com o objectivo de quantificar o grau de curvatura das fibras, discutido na secção 5.2, as pastas não refinadas e refinadas dos cozimentos indicados na Tabela 4.3 foram analisadas no FQA e, por isso, ao mesmo tempo, recolheu-se também para todas elas, com este aparelho, informação quanto à distribuição e aos valores médios do comprimento das fibras⁴⁸. Já o Kajaani FS-200, por seu lado, foi igualmente usado no estudo de praticamente todas as pastas, por ser o equipamento mais divulgado a nível mundial, e, tal como o FQA, especialmente concebido para fibras de celulose e aplicável a pastas com finos, sem as limitações associadas à análise de imagem da microscopia de luz ou do Galai CIS-100. Os resultados obtidos para todas as pastas não refinadas e sem finos que foram analisadas confirmam, como se ilustra na Figura 5.14-A, a proximidade entre os valores de L_n do Kajaani FS-200 e do FQA, já evidenciada na Tabela 5.1⁴⁹. Nesta figura comprova-se que os valores de L_n do FQA são sempre os menores, com desvios que no entanto não excedem os 40 μm .

Figura 5.14 – Comparação entre os valores do *Fiber Quality Analyzer* (FQA) e do Kajaani FS-200 relativos ao comprimento médio das fibras das pastas de todos os cozimentos indicados na Tabela 4.3 (não refinadas e após remoção dos finos). A – Comprimento médio pesado em número, L_n ; B – Comprimento médio pesado em comprimento, L_l .

Por sua vez, no que diz respeito ao comprimento médio pesado em comprimento (L_l), a Tabela 5.1 revela que os valores fornecidos pelo microscópio são praticamente coincidentes com os fornecidos pelo Kajaani FS-200 (exceptuando mais uma vez o cozimento 2), precisamente porque este comprimento médio minimiza as diferenças decorrentes da presença do material de menores dimensões. Também os valores de L_l do Kajaani FS-200 e do FQA de todas as restantes pastas sem finos, não refinadas, diferem no máximo de 40 μm , sendo novamente os do FQA os menores (Fig. 5.14-B). Tal proximidade de valores permite que, na continuação do trabalho, se faça uso, com confiança, dos valores de L_l de qualquer uma das técnicas (que não a do Galai CIS-100), tanto mais quanto, como se referiu, é este o comprimento médio mais aplicado na caracterização de pastas e na avaliação do seu potencial papeleiro.

⁴⁸ De todos os cozimentos da Tabela 4.3, apenas não foi analisada no FQA a pasta do cozimento 2, por não ser suficiente a quantidade disponível (dados os ensaios preliminares de selecção do nível de refinação mais adequado).

⁴⁹ A proximidade entre os valores dos comprimentos médios do FQA e do Kajaani FS-200, ponderados em número e em comprimento, foi, no presente trabalho, também encontrada nas pastas refinadas, após remoção dos finos, embora não seja apresentada neste texto.

Todavia, pelas razões já atrás aduzidas, foi decidido não usar a microscopia senão nesta fase de validação de técnicas, e apenas com as pastas de quatro cozimentos (antes e após refinação). Entretanto, existindo para todas as pastas resultados quer do Kajaani FS-200 quer do FQA, foi necessário decidir sobre quais aqueles a considerar na análise da influência das condições de cozimento e da refinação na morfologia das fibras, e na análise da influência desta morfologia na refinabilidade e no desempenho papeleiro (Capítulos 6 e 7). A opção recaiu nos resultados do Kajaani FS-200, por duas razões fundamentais:

- nas pastas indicadas na Tabela 5.1 os valores de L_l são os que mais se aproximam dos da técnica usada como referência;
- a sensibilidade do FQA é muito menor do que a do Kajaani FS-200, pois no cálculo dos parâmetros médios apenas considera fibras acima de 70 μm , enquanto este último quantifica todo o material acima de 5-10 μm , desde que birrefringente. Se tal facto não é crítico em pastas isentas de finos, como as até aqui abordadas, já se torna determinante nas pastas com finos, que são as que mais interessam. Assim se explica que as diferenças nos resultados do FQA e do Kajaani FS-200 das pastas com finos sejam maiores do que as diferenças das pastas sem finos: na Figura 5.15 estão representados os resultados de todas as pastas não refinadas, e quer a dispersão de valores quer o afastamento destes em relação à diagonal são superiores aos evidenciados na Figura 5.14 para as pastas nas quais os finos foram removidos (não obstante, para vários tipos de pastas com finos são reportadas na literatura diferenças de 150 μm entre os resultados das duas técnicas (Olson *et al.*, 1995; Robertson *et al.*, 1999), diferenças não encontradas neste trabalho, como se vê na Figura 5.15).

Figura 5.15 – Comparação entre os valores do *Fiber Quality Analyzer* (FQA) e do Kajaani FS-200 relativos ao comprimento médio das fibras das pastas de todos os cozimentos indicados na Tabela 4.3 (não refinadas, com finos). A – Comprimento médio pesado em número, L_n ; B – Comprimento médio pesado em comprimento, L_l .

O efeito dos finos nas distribuições do comprimento de fibras é de facto importante, como já foi demonstrado noutros trabalhos (Carvalho *et al.*, 1997b; Ferreira *et al.*, 1999) e se exemplifica na Figura 5.16 com os resultados do Kajaani FS-200 relativos à pasta não refinada do cozimento 1: para uma mesma pasta, a sua remoção reflecte-se não apenas na diminuição dos comprimentos médios mas também no deslocamento para a direita das curvas de frequência fraccional e cumulativa. Além disso, observa-se a redução, ou mesmo o desaparecimento, de um pico característico na extremidade esquerda da curva fraccional, o qual corresponde, nas pastas não refinadas, a células de parênquima e fragmentos de vasos e de fibras, e, nas pastas refinadas, também a fragmentos de parede celular e a fibrilas.

Do exposto, confirma-se que a determinação do tamanho das fibras é complexa, quer porque, tal como na análise granulométrica em geral, os resultados variam de técnica para técnica, quer ainda porque para as fibras se podem definir diferentes tipos de comprimentos médios, que por sua vez diferem bastante consoante as pastas são analisadas antes ou após a remoção dos finos.

Figura 5.16 – Distribuições do comprimento e comprimentos médios das fibras da pasta do cozimento 1 (vd. Tab. 4.3), não refinada, antes (—) e após remoção dos finos numa malha de 200 *mesh* (---) (resultados do Kajaani FS-200)

Tratamento dos resultados do Kajaani FS-200

Face à análise efectuada nos parágrafos anteriores, optou-se no presente trabalho, como regra, por considerar o comprimento médio das fibras das pastas com finos, não somente porque esse é o procedimento normal quando não se pretende efectuar um estudo específico sobre a influência dos finos, mas também porque, para comparar pastas, é conveniente, tanto quanto possível, evitar uma operação adicional, neste caso de remoção de finos. No entanto, de modo a reduzir o efeito dos finos na avaliação dos resultados, e em consonância com o recomendado pela literatura, esta avaliação basear-se-á no comprimento médio pesado em comprimento.

De qualquer modo, no Apêndice V são apresentados, para todas as pastas estudadas, quer com finos quer sem finos, os comprimentos médios pesados em número e em comprimento, relativos às distribuições obtidas no Kajaani FS-200. Aí é igualmente feita a apresentação e discussão do tratamento estatístico de todos resultados, incluindo a determinação de médias, desvios padrão, coeficientes de variação, análise de variância e limites de repetibilidade. A metodologia seguida é idêntica à adoptada para a análise do grau Schopper-Riegler (Apêndice I), pelas mesmas razões que, para este parâmetro, foram avançadas na Secção 4.2.1. Do Apêndice V retiram-se alguns dados relevantes quanto à variação dos comprimentos médios nas medições efectuadas. Assim:

- a reprodutibilidade do Kajaani FS-200 para os valores de uma mesma pasta é elevada, o que atesta da sua fiabilidade para a medição dos comprimentos de fibras, e é superior à do FQA, o que confirma a boa opção em utilizar os seus resultados em detrimento dos deste último aparelho;
- de pasta para pasta a variação dos comprimentos médios é reduzida, sendo menor nas pastas não refinadas do que nas pastas refinadas e também menor nas pastas com finos do que nas pastas sem finos. Este último facto indicia que a operação de separação dos

finos afecta as diferenças entre pastas, e deve portanto evitar-se se se pretender analisar isoladamente o efeito das condições de cozimento na morfologia das fibras ou o efeito desta morfologia na refinabilidade e no potencial papelero. Do mesmo modo, entre as várias pastas, é menor a diferença dos comprimentos médios pesados em comprimento do que a dos comprimentos pesados em número, o que significa que é ao nível das partículas de menores dimensões que as distribuições de comprimento mais se distinguem;

- as variações entre ensaios de uma mesma pasta têm maior peso relativo nas pastas não refinadas, nas pastas com finos e no comprimento médio pesado em comprimento;
- consoante o tipo de pastas (não refinada ou refinada e com ou sem finos) e o parâmetro considerado (L_n ou L_l), os limites de repetibilidade encontrados variam entre 12 e 19 μm , aproximadamente (correspondendo em média a cerca de 2% do valor médio das leituras). Por isso, e no sentido de uniformizar a abordagem dos resultados, foi definido um limite de repetibilidade comum igual a 20 μm . Assim, nos capítulos subsequentes, ao comparar os valores do comprimento médio das fibras de duas pastas, assumir-se-á que não são significativamente distintos quando não diferem mais do que 20 μm .

5.2 – Curvatura das fibras

5.2.1 – Introdução

Como se afirmou, ao longo do processo de fabricação de pasta e de papel as fibras sofrem não só uma redução do seu comprimento real, por corte, mas também uma diminuição da distância entre os extremos, devida ao aumento do grau de curvatura. Na verdade, se na árvore as fibras se apresentam direitas, já nas pastas mecânicas e químicas tal não acontece – nas fases de cozimento, branqueamento e sobretudo de refinação, a média e alta consistência, exercem-se sobre as fibras forças de compressão, forças essas que provocam, nas pastas químicas, deformações nas regiões amorfas das fibrilas de celulose. Tais deformações originam uma redução da rigidez local da parede celular e o conseqüente aparecimento de microcompressões, o que por sua vez se traduz em desvios mais ou menos abruptos à linearidade inicial das fibras (Mark, 1984a; Clark, 1985; Jordan e Nguyen, 1986; Helle e Ødegård, 1996; Robertson *et al.*, 1999).

A curvatura das fibras, à qual durante muito tempo não foi dada a devida atenção, é todavia uma característica morfológica muito importante na medida em que, entre outros

aspectos, favorece a resistência da folha a húmido, e portanto a velocidade na máquina de papel (Jordan e Nguyen, 1986; Trepanier, 1998), é normalmente irreversível com a secagem das fibras (Robertson *et al.*, 1999) e causa nas folhas um decréscimo do *tensile stiffness* e das resistências à tracção e ao rebentamento (Clark 1985; Nguyen e Jordan, 1995, Trepanier, 1998). Perez e Kallmes (1965) mostraram que folhas constituídas por fibras encurvadas não possuíam senão 60% do potencial de resistência mecânica de folhas constituídas por fibras predominantemente direitas, e associaram o grau de curvatura ao valor do *zero-span* das fibras, tendo mesmo proposto que esta propriedade era uma boa medida do nível de deformação, o que foi mais tarde confirmado por Mohlin e Alfredsson (1990).

O estudo do nível de deformação estrutural das fibras é pois indispensável para uma completa avaliação do seu potencial papelero. No entanto, deve ter-se em consideração que nos processos laboratoriais as fibras apresentam normalmente menos deformações do que ao nível industrial, designadamente devido à operação de refinação que, a baixa consistência (inferior a 10%, w/w), tende a endireitar as fibras, como se afirmou na secção 3.2.2 (Clark, 1985; Mohlin e Alfredsson, 1990; Smook, 1990; Helle e Ødegård, 1996; Robertson *et al.*, 1999). De facto, o intumescimento das fibras durante a refinação é mais fácil nas zonas em que existem microcompressões, o que aumenta a pressão de água no seu interior e tende então a reduzir ou mesmo eliminar a curvatura associada (Helle e Ødegård, 1996). Por esta razão, nas fases iniciais da refinação, em laboratório, o *zero-span* das fibras pode aumentar, diminuindo apenas para níveis de refinação em que a degradação da parede já é acentuada e causa uma redução da resistência intrínseca (Mohlin *et al.*, 1996). Deste modo, extrapolar para a realidade fabril o que acontece em laboratório no respeitante à curvatura das fibras e à sua influência nas propriedades finais do papel pode conduzir a conclusões menos correctas.

Embora a deformação das fibras inclua a existência de microcompressões nas quais não ocorre necessariamente um encurvamento dessas fibras, a dificuldade em medir as microcompressões faz com que a quantificação do nível de deformação assente apenas em índices baseados no desvio à linearidade, e por isso intimamente associados à medição do comprimento das fibras. São alguns desses índices os avaliados no presente trabalho.

5.2.2 – Índices de curvatura

O parâmetro mais utilizado para quantificar o desvio de uma fibra à linearidade é o chamado índice de *curl*, I_c , para o qual Jordan e Nguyen (1986) apresentaram duas definições:

$$I_c = \frac{L}{d_{Fe,max}} - 1 \quad (5.13)$$

$$I_c = \frac{L}{L'} - 1 \quad (5.14)$$

onde $d_{Fe,max}$ é a maior distância entre dois pontos da fibra e L e L' são os comprimentos indicados na Figura 5.17 (para a fibra da figura, $L' = d_{Fe,max}$). Das duas igualdades a mais frequentemente utilizada é a segunda, que quantifica o aumento percentual da distância entre os extremos da fibra quando ela é endireitada (mas não sujeita a um esforço de tracção).

Nguyen e Jordan (1995) avaliaram ainda o encurvamento das fibras através do conceito de curvatura, matematicamente definida como a mudança de direcção do vector tangente a uma curva após um deslocamento infinitesimal ao longo dessa curva. Para fibras com um ângulo de curvatura 4α (Fig. 5.17) inferior a 180° , estabeleceram a seguinte relação:

$$C = \frac{1}{R} = \frac{8B}{4B^2 + L'^2} \quad (5.15)$$

sendo C a curvatura e R , B e L' as dimensões indicadas na Figura 5.17. Mohlin *et al.* (1996), por sua vez, quantificaram o desvio à linearidade através do quociente entre o comprimento da diagonal do rectângulo que circunscreve a fibra (no plano) e o comprimento da fibra.

Não obstante ambos traduzirem a forma mais ou menos direita de uma fibra, a curvatura C e o índice de *curl* são parâmetros com significado distinto, e por isso o aumento de um não implica necessariamente o aumento do outro, conforme é ilustrado na Figura 5.18: as fibras de extremos AA', BB' e CC' têm o mesmo índice de *curl* mas diferente curvatura, enquanto as fibras de extremos AA', DD' e EE' têm diferente índice de *curl* e a mesma curvatura (Jordan e Nguyen, 1986). Para fibras com curvatura semelhante, o índice de *curl* é tanto maior quanto menor o comprimento (Robertson *et al.*, 1999), como facilmente se deduz da figura.

Entretanto, nem o índice de *curl* nem a curvatura distinguem variações suaves de variações abruptas na linearidade das fibras – estas últimas, vulgarmente designadas por *kinks*, resultam de rupturas mais acentuadas na estrutura da parede celular, tendo por isso um maior efeito na resistência das folhas. Na tentativa de quantificar em separado os *kinks*, Kibblewhite (cit. Jordan e Nguyen, 1986) definiu o índice de *kink*, I_k , dado por:

$$I_k = \frac{N_{10-20} + 2N_{21-45} + 3N_{46-90} + 4N_{91-180}}{L} \quad (5.16)$$

Nesta expressão, N representa o número de *kinks* com ângulos no intervalo indicado em subscrito. I_k é então expresso em número de *kinks* por unidade de comprimento.

Dos vários parâmetros indicados, o índice de *curl*, dado pela Equação 5.14, é o mais utilizado, sendo aceite como o que, globalmente, melhor traduz a não linearidade das fibras e melhor se correlaciona com os múltiplos efeitos desta não linearidade. A sua determinação, bem como a de qualquer um dos restantes índices de curvatura, passa necessariamente pela visualização das fibras, tendo sido durante muito tempo a microscopia de luz a técnica mais utilizada. Todavia, as limitações associadas à cuidada preparação das lâminas, à morosidade das análises e à dificuldade em, mesmo com os modernos sistemas de tratamento automático de imagem, medir dimensões como L' ou B (Fig. 5.17), conduziram ao recurso crescente a equipamentos que, embora também baseados em análise de imagem, permitem medições mais rápidas e menos dependentes do operador. Tal é o caso do *Fiber Quality Analyser* (FQA), descrito na secção 5.1.4, já usado em alguns trabalhos (Olson *et al.*, 1995; Pande e Roy, 1998; Trepanier, 1998; Robertson *et al.*, 1999).

5.2.3 – Parte experimental

O recurso ao FQA, no trabalho desenvolvido, resultou não da necessidade de medir o comprimento das fibras – para o que se dispunha de outras técnicas igualmente aplicáveis à

análise de um elevado número de pastas em tempo útil – mas sim da necessidade de quantificar, de modo mais expedito do que com o microscópio, o seu nível de deformação, determinando para o efeito o ou os índices de curvatura mais frequentes. No entanto, como para tal determinação é indispensável o conhecimento do comprimento das fibras, este comprimento e os diferentes índices de curvatura foram obtidos em simultâneo.

Assim, para as pastas dos cozimentos da Tabela 4.3 (excepto, como se referiu, o cozimento 2), incluindo as não refinadas e as refinadas a 2000 revoluções, com e sem finos, e seguindo o procedimento experimental relativo ao FQA, já anteriormente descrito, foi calculado o índice de *curl* (Eq. 5.14) e o índice de *kink* (Eq. 5.16). O *software* do aparelho fornece, para cada pasta, a distribuição dos valores do índice de *curl*, bem como a correspondente média aritmética ($I_{c,n}$) e a média ponderada em comprimento ($I_{c,l}$), esta dada pela Equação 5.17:

$$I_{c,l} = \frac{\sum I_{c,i} \cdot l_i}{\sum l_i} \quad (5.17)$$

onde $I_{c,i}$ é o índice de curl da fibra i (Eq. 5.14). No FQA o índice de *kink* é determinado com base na Equação 5.16 mas desprezando todos os ângulos entre 10 a 20°, sendo ainda fornecido o valor médio dos ângulos de *kink* (média aritmética) e o número de *kinks* por mm de comprimento de fibra. Apesar de permitir determinar estes índices num elevado número de fibras e num curto espaço de tempo, sem qualquer tratamento preliminar especial, o FQA tem contudo a desvantagem de não contabilizar em fibras de comprimento inferior a 500 µm (além de não calcular a curvatura C (Eq. 5.15)).

Como no presente trabalho os valores obtidos para o índice de *curl* das fibras de qualquer uma das pastas analisadas, obtidos com o FQA, são bastante baixos, foi também decidido determinar o mesmo parâmetro no microscópio de luz com análise automática de imagem. No entanto, face às limitações da técnica, em especial à sua morosidade, as medições incidiram somente em três pastas, não refinadas e refinadas, após remoção dos finos: as dos cozimentos 1, 5 e 13. Para cada fibra o comprimento (específico) foi calculado automaticamente pelo *software* de análise de imagem do microscópio, tal como está descrito na secção 5.1.4, enquanto que a distância entre os extremos das fibras (L' , Fig. 5.17) foi obtida medindo o comprimento do segmento determinado pelo deslocamento do cursor entre esses extremos. Para cada pasta, foi calculada a média aritmética e a média ponderada em comprimento (Eq. 5.17). Em complemento, e como o sistema o permite, foi também determinada a curvatura de cada fibra (Eq. 5.15).

A comparação entre os resultados do FQA e do microscópio deve todavia ter em conta uma diferença substancial entre ambos, a qual, não sendo importante para a determinação dos comprimentos, já o é para a determinação dos desvios à linearidade: enquanto no FQA as fibras se encontram em suspensão e em escoamento, portanto intumescidas e alinhadas com as linhas de corrente, no microscópio encontram-se depositadas em lâminas e secas ao ar. É por isso de antecipar que o nível de curvatura das fibras durante as medições seja menor no FQA, sendo então os índices obtidos por este inferiores aos obtidos no microscópio. No entanto, o FQA é o aparelho mais apropriado pelo facto de, tal como no processo de fabricação de pasta e de papel, as fibras serem medidas em suspensão e em movimento.

5.2.4 – Resultados

Seguindo a mesma estratégia adoptada para a análise dos resultados da medição do comprimento das fibras, também a análise dos resultados da medição dos índices de *curl* e de *kink* no FQA é feita com base nos valores obtidos para as pastas com finos, evitando-se assim uma operação adicional de separação de finos que pode induzir diferenças, para além das decorrentes do cozimento⁵⁰. Contudo, uma vez que o FQA apenas mede os referidos índices em fibras com comprimento superior a 500 µm, não são de esperar valores substancialmente distintos para as pastas com finos e sem finos.

Por esta razão, para todas as pastas analisadas no FQA, a diferença entre os valores médios do índice de *curl* ponderados em número e em comprimento não é significativa, como se ilustra na Figura 5.19-A com os resultados relativos às pastas com finos, não refinadas (recta de declive próximo de 1, com um coeficiente de determinação (R^2) bastante alto⁵¹). Por isso, a avaliação subsequente do grau de curvatura das fibras basear-se-á nas médias do índice de *curl* pesadas em comprimento ($I_{c,l}$), à semelhança da abordagem seguida com o comprimento das fibras. Quanto aos resultados referentes aos *kinks* das fibras, estes não serão utilizados visto apresentarem, como se verifica na Figura 5.19-B, uma correlação elevada com os de $I_{c,l}$, não contribuindo portanto com informação adicional para a análise a efectuar.

Figura 5.19 – Índices de curvatura das pastas dos cozimentos da Tabela 4.3, com finos e não refinadas (resultados obtidos no *Fiber Quality Analyzer – FQA*). A – Relação entre o índice de *curl* ponderado em comprimento ($I_{c,l}$) e em número ($I_{c,n}$); B – Relação entre o índice de *kink* e o índice de *curl* ponderado em comprimento ($I_{c,l}$). R^2 – Coeficiente de determinação.

⁵⁰ Apesar de terem sido também medidos os índices de *curl* e de *kink* em todas as pastas sem finos, apenas são apresentados os resultados referentes às pastas dos cozimentos 1, 5 e 13, com o objectivo de os comparar com os resultados do microscópio.

⁵¹ O coeficiente de determinação (R^2) quantifica a qualidade do ajuste dos dados experimentais a um dado modelo de regressão, normalmente uma recta, como na Figura 5.19, e varia entre 0 e 1. Os dados são tanto melhor explicados pelo modelo quanto mais próximo de 1 for R^2 (Caulcutt e Boddy, 1983).

Os valores do índice de *curl* pesado em comprimento ($I_{c,l}$) e do índice de *kink* (I_k) de todas as pastas com finos, não refinadas e refinadas a 2000 revoluções, encontram-se no Apêndice VI, indicando-se aí, para cada pasta, a média, o desvio padrão e o coeficiente de variação de cada um dos dois índices, calculados com base nas duas ou mais leituras efectuadas. Como se conclui quer da Figura 5.19 quer das Tabelas V.1 e V.2, em apêndice, o índice de *curl* é bastante baixo – em média 0,034 para as pastas não refinadas e 0,038 para as refinadas, valores 50% inferiores aos indicados na literatura para outras pastas *kraft* de folhosas (Robertson *et al.*, 1999). Isto significa que, ao passarem na zona de medida, as fibras estão praticamente direitas.

Na Figura 5.20 é apresentado um histograma com a distribuição do índice de *curl* das fibras de uma das pastas estudadas (com finos e não refinada), em tudo idêntico aos histogramas obtidos para qualquer uma das restantes pastas. Como se verifica, a distribuição de valores é bastante apertada, o que de algum modo se explica atendendo a que o aparelho somente considera o *curl* de fibras com um comprimento superior a 500 μm e a que o comprimento médio das fibras em questão nunca ultrapassa os 900 μm .

Figura 5.20 – Distribuição fraccional do índice de *curl* e médias numéricas do comprimento e do índice de *curl* das fibras da pasta do cozimento 1 (vd. Tab. 4.3), com finos e não refinada (resultados obtidos no *Fiber Quality Analyzer – FQA*).

Por outro lado, além das distribuições serem apertadas, o número de classes de valores do índice de *curl* em qualquer uma delas é bastante reduzido, como o histograma da Figura 5.20 também ilustra, o que não permite distinguir pequenas diferenças que eventualmente ocorram na distribuição e é especialmente crítico em fibras de *curl* reduzido, como são as deste estudo. Além disso, precisamente por terem um *curl* muito baixo, aproximadamente 50% das fibras encontram-se na menor classe de valores do índice de *curl*, que inclui todas as fibras com índices entre 0 e 0,025, estando por isso os histogramas deslocados para o limite inferior de detecção do aparelho, com elevada assimetria.

Tendo entretanto em consideração que cada valor médio do índice de *curl* indicado pelo aparelho vem afectado de um desvio que, em média, corresponde a cerca de 10% desse valor (aproximadamente 0,0035), pode concluir-se, a partir da análise da Figura 5.21-A e da Tabela V.1 em anexo, que as diferenças entre as pastas não refinadas não são significativas, pois são da mesma ordem de grandeza desse desvio, não obstante tais pastas terem sido produzidas em condições de cozimento distintas (a excepção são as pastas dos cozimentos 3 e 6, cujo *curl* se distingue do das restantes). O mesmo se passa com as pastas refinadas. Assim, ou realmente após o cozimento o grau de curvatura das fibras é muito reduzido e não varia acentuadamente de pasta para pasta, ou então, durante o ensaio, o alinhamento das fibras com a direcção do escoamento tende a atenuar diferenças de curvatura que eventualmente existam de início.

Figura 5.21 –Índice de *curl* ponderado em comprimento ($I_{c,l}$) das pastas dos cozimentos da Tabela 4.3, com finos, não refinadas (0 PFI) e refinadas (2000 PFI). Os resultados foram obtidos no *Fiber Quality Analyzer – FQA*, e os números 3 e 6 no gráfico correspondem aos códigos dos cozimentos da Tabela 4.3.

Da Figura 5.22 conclui-se entretanto não existir uma correlação positiva entre o comprimento das fibras e o seu índice de *curl* (ambos medidos pelo FQA), contrariamente ao que seria de esperar, o que pode ter a ver com o facto de o comprimento ser medido em fibras maiores do que 70 μm e o índice de *curl* só em fibras maiores do que 500 μm . Além disso, as diferenças entre os valores do comprimento das várias pastas são bastante superiores aos desvios de cada um desses valores (cerca de dez vezes), o que, como se adiantou, não acontece com o índice de *curl*.

Figura 5.22 –Relação entre o índice de *curl* e o comprimento, ponderados em comprimento ($I_{c,l}$ e L_l , respectivamente), das fibras das pastas dos cozimentos da Tabela 4.3, com finos e não refinadas (resultados índice de *curl* e o comprimento obtidos no *Fiber Quality Analyzer – FQA*).

Na Tabela 5.2 são apresentados os valores do índice de *curl* das pastas para as quais este parâmetro foi determinado quer no FQA quer no microscópio óptico (pastas sem finos)⁵². Entretanto, os valores da curvatura das fibras (C , Eq. 5.15), obtidos por microscopia de luz, encontram-se no Apêndice VI, não sendo todavia aqui discutidos uma vez que, para as pastas em análise, a sua variação acompanha, de um modo geral, a do índice de *curl*.

Tabela 5.2 – Índice de *curl* (média aritmética, $I_{c,n}$) das fibras das pastas sem finos dos cozimentos 1, 5 e 13 (vd. Tab. 4.3).

Cozimento	1		5		13	
	Não refinada	Refinada	Não refinada	Refinada	Não refinada	Refinada
Microscópio de luz*	0,081 ($\pm 0,016$)	0,104 ($\pm 0,027$)	0,105 ($\pm 0,018$)	0,134 ($\pm 0,025$)	0,116 ($\pm 0,020$)	0,140 ($\pm 0,021$)
FQA**	0,034 ($\pm 0,0035$)	0,035 ($\pm 0,0035$)	0,031 ($\pm 0,0035$)	0,033 ($\pm 0,0035$)	0,031 ($\pm 0,0035$)	0,036 ($\pm 0,0035$)

* Desvios calculados com 95% de confiança.

** 0,0035 é a média dos desvios indicados pelo aparelho para cada valor de $I_{c,n}$.

⁵² Devido às limitações da microscopia de luz, os resultados da Tabela 5.2 dizem apenas respeito às pastas sem finos. Por outro lado, as médias apresentadas são as médias aritméticas, pois só assim se podem calcular os intervalos de confiança de cada valor.

Como se constata, os valores dados por este aparelho são superiores aos do FQA, o que aliás é também indicado em todos os estudos comparativos publicados na literatura (Robertson *et al.*, 1999). Contudo, enquanto nestes a diferença atinge apenas os 20%, no presente trabalho ela é, em média, de 300%. A dissemelhança dos resultados de ambas as técnicas pode dever-se ao modo como as medições são efectuadas: enquanto no microscópio as fibras são secas ao ar após a deposição nas lâminas, o que “fixa” a sua curvatura inicial (Robertson *et al.*, 1999), no FQA as fibras encontram-se intumescidas, podendo assim, como já se afirmou, perder essa curvatura (Helle e Ødegård, 1996). Tal como com este equipamento, também por microscopia, e considerando os intervalos de confiança de cada valor médio, não é possível detectar diferenças relevantes no índice de *curl* das várias pastas, quer não refinadas quer refinadas.

Quanto ao efeito da refinação no grau de curvatura das fibras, tanto a Figura 5.21-A quanto a Tabela 5.2 mostram que os valores médios das pastas refinadas são ligeiramente superiores, apesar de os correspondentes intervalos de confiança se interceptarem com os das pastas não refinadas. Como tal se verifica para todas as pastas, em ambas as técnicas, é de admitir que realmente ocorre um aumento efectivo do *curl* das fibras com a refinação, mesmo que pequeno, o que aliás está de acordo com os resultados de outros investigadores (Tekin e Luner, 1994) e também de um estudo efectuado pelo autor mas não publicado, envolvendo pastas comerciais (com predominância de *E. globulus*), pelo sulfato e branqueadas, refinadas até 6000 revoluções no refinador laboratorial PFI. Sendo em geral reconhecido que durante a refinação as fibras tendem a perder *curl*, conforme se referiu, também é verdade que para operações a alta consistência (cerca de 20%, w/w) o oposto ocorre, devido à extensa compressão longitudinal exercida sobre as fibras (Clark, 1985; Smook, 1990). É então de admitir que a consistência a que se efectuaram as refinações (10%, w/w) foi suficiente para provocar um aumento, ainda que mínimo, do grau de curvatura das fibras.

5.2.5 – Conclusões

Da análise efectuada na secção anterior, o *Fiber Quality Analyzer* – FQA não parece adequado para quantificar a curvatura de fibras curtas como as do eucalipto, uma vez que, no cálculo dos índices de *curl* e de *kink*, despreza partículas de comprimento inferior a 500 µm. Em consequência, e tendo em conta o comprimento médio das fibras, as distribuições daqueles índices são muito apertadas. Além disso, os valores obtidos são bastante baixos, mas face ao modo como as fibras são analisadas não é possível concluir que após o cozimento o seu grau de curvatura é realmente reduzido.

Por outro lado, não se detectam eventuais diferenças na curvatura das fibras de pastas produzidas em condições de cozimento distintas, embora duas das pastas não refinadas se distingam: as dos cozimentos 3 e 6 (Fig. 5.21-A e Tab. V.1), com fibras cujo índice de *curl* é superior em cerca de 20% ao das demais, sendo interessante notar que estes cozimentos foram os realizados com maior índice de sulfureto do licor branco (50% e 40%, respectivamente, vd. Tab. 4.3)⁵³. Após refinação, a pasta do cozimento 3, com o índice de sulfureto máximo (50%), continua a ser aquela com fibras de maior *curl*, nada se podendo afirmar quanto à pasta 6 refinada pois o seu *curl* não foi medido (vd. Tab. V.1). Apesar de não se encontrarem diferenças entre as pastas, os resultados obtidos apontam para um aumento, ainda que muito reduzido, do grau de curvatura das fibras de uma mesma pasta com a refinação, o que significa que a consistência a que esta operação decorreu evitou a perda de *curl* que normalmente se verifica.

Os valores obtidos por microscopia de luz, se bem que bastante superiores aos do FQA, confirmam o reduzido *curl* das fibras, a semelhança entre as diferentes pastas e o aumento da curvatura com a refinação.

Face ao exposto nos parágrafos anteriores, e apesar do esforço despendido na quantificação do grau de curvatura das fibras em todas as pastas, não refinadas e refinadas, utilizando vários índices tais como o de *curl*, o de *kink* e a curvatura *C*, e recorrendo a duas técnicas de medida – sendo a do FQA ainda pouco utilizada, especialmente em estudos com fibra curta – foi decidido, perante os resultados obtidos, não considerar, senão pontualmente, os índices de curvatura das fibras para avaliar o seu nível de deformação estrutural.

5.3 – Dimensões e parâmetros transversais das fibras

5.3.1 – Introdução

Na secção 2.3 foi abordada em detalhe a influência das dimensões transversais das fibras nas propriedades papeléiras – aí se referiu que parâmetros como a largura das fibras, a espessura de parede ou a relação entre a área do lúmen e da parede são tanto ou mais importantes do que o comprimento das fibras, afectando o grau com que estas se conformam e estabelecem contactos e ligações entre si, e se apresentou igualmente a relação entre o *coarseness* e as dimensões transversais das fibras.

⁵³ Tal como o cozimento 6, também o cozimento 10 se realizou com 40% de índice de sulfureto, mas em condições de alcalinidade efectiva e de temperatura inferiores (vd. Tab. 4.3), o que pode explicar uma menor degradação das fibras e, consequentemente, o menor valor do índice de *curl*.

Tal como acontece com o comprimento, também a variabilidade destas dimensões é relevante: considerando apenas o género *Eucalyptus*, ocorrem diferenças significativas entre espécies (vd. Tab. 2.8), entre árvores de uma mesma espécie (vd. Tab. 2.8 e Tab. 2.9) ou até de um mesmo clone, ou ainda ao longo de uma árvore. Por outro lado, as alterações induzidas pelo processo de fabricação de pasta e de papel na morfologia das fibras são mais acentuadas ao nível dos parâmetros transversais do que dos longitudinais, como se analisou no Capítulo 3, podendo até as diferenças entre fibras de uma mesma pasta ser superiores às que se encontram na matéria prima de origem. No caso das pastas químicas, é reconhecido que o cozimento faz diminuir o perímetro transversal das fibras e a espessura da parede, enquanto que o efeito da refinação depende da energia aplicada, ocorrendo um aumento desta espessura para níveis de refinação moderados e o oposto para energias de refinação mais elevadas.

A importância das dimensões transversais e a sua variabilidade justifica o elevado número de trabalhos já publicados e o desenvolvimento de técnicas de medição cada vez mais sofisticadas. Este desenvolvimento é tanto mais necessário quanto a determinação de dimensões reduzidas como a espessura da parede é naturalmente difícil, e muita é a informação que se pode recolher da análise da secção recta das fibras, como se discutirá nas secções seguintes.

5.3.2 – Relação entre dimensões e parâmetros transversais

Na maioria das situações, as dimensões transversais das fibras são obtidas a partir de medições efectuadas em imagens da sua secção recta, imagens essas adquiridas por microscopia, como se descreve na secção seguinte. As dimensões mais comumente consideradas são o diâmetro da fibra e a espessura da parede, embora a área e o perímetro da secção recta da fibra e do lúmen sejam também importantes.

Não obstante as fibras serem originalmente células cilíndricas com extremidades mais ou menos pontiagudas, muitas das vezes apresentam uma secção transversal não completamente circular, nomeadamente no xilema (Fig. 5.23) ou mesmo em suspensão (especialmente após tratamento mecânico).

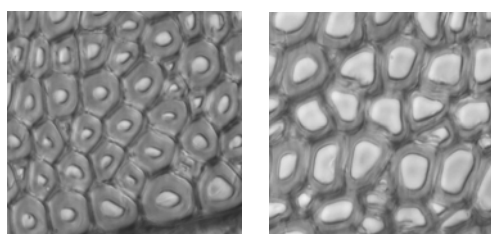


Figura 5.23 - Imagens obtidas por microscopia de luz convencional, com a mesma ampliação, do corte transversal das fibras de uma árvore do clone de *E. globulus*. A – lenho inicial; B – lenho final (T = espessura da parede das fibras) (Moura, 1999).

Por isso, ou se considera que o diâmetro da fibra é um diâmetro equivalente (o diâmetro do círculo com a mesma área da sua secção recta) ou um diâmetro médio (o diâmetro de Feret médio, isto é, a média dos diâmetros de Feret da secção recta da fibra medidos no maior número de direcções possível), ou então se consideram não uma mas duas dimensões: a largura e a espessura da fibra, dadas respectivamente pelo máximo e pelo mínimo diâmetros de Feret da secção recta, conforme se ilustra na Figura 5.24 (Kibblewhite e Bailey, 1988; Jang *et al.*, 1996; Kibblewhite *et al.*, 1997a). Estando as fibras depositadas em lâminas, o máximo diâmetro de Feret coincide normalmente com a largura projectada.

Figura 5.24 – Representação esquemática da secção transversal de uma fibra e algumas das correspondentes dimensões.

No que diz respeito à determinação da espessura da parede, várias têm sido as metodologias adoptadas, a maioria baseadas em imagens da secção transversal das fibras, obtidas por microscopia. Assim, conhecendo-se a área da parede (A_w) e o respectivo perímetro central (P_c , Fig. 5.24), pode calcular-se a espessura, T , a partir de (Seth *et al.*, 1997; Xu *et al.*, 1997b; Jang e Seth, 1998):

$$T = \frac{A_w}{P_c} \quad (5.18)$$

Esta equação é válida para fibras cuja secção recta apresenta qualquer forma, desde que não esteja totalmente colapsada (isto é, desde que a área do lúmen não seja nula), mas a sua aplicação é condicionada pela dificuldade em determinar o perímetro central da parede. Por isso, outras relações têm sido avançadas com base em dimensões mais facilmente mensuráveis, como seja por exemplo o perímetro externo da secção recta da fibra (P_o , Fig. 5.24). No entanto, tais relações são de aplicação limitada a geometrias que na realidade dificilmente são encontradas, designadamente a fibras com secção recta rectangular (Xu *et al.*, 1997b) ou circular (Johnsen *et al.*, 1997; Xu *et al.*, 1997b).

Com o *software* de análise de imagem CUE-2 da Olympus, apresentado na secção 5.1.4, é todavia possível calcular a espessura da parede com base na Equação 5.18, sem ser necessário medir o perímetro central e sem qualquer restrição à forma da secção transversal, o que constitui uma vantagem. De facto, como se ilustra na Figura 5.25, o sistema mede a área da parede (A_w) e o perímetro total da parede (perímetro externo (P_o) + perímetro do lúmen (P_l)) da imagem binarizada da secção recta, captada por microscopia, e calcula depois o comprimento específico (L_s) e a largura específica (W_s) de um rectângulo com a mesma área e perímetro total dessa imagem, servindo-se das seguintes equações:

$$W_s = \frac{(P_o + P_l) - \sqrt{(P_o + P_l)^2 - 16A_w}}{4} \quad (5.19)$$

$$L_s = \frac{(P_o + P_l) + \sqrt{(P_o + P_l)^2 - 16A_w}}{4} \quad (5.20)$$

A largura W_s é uma boa medida da espessura da parede da fibra, o mesmo se passando com o comprimento L_s relativamente ao perímetro central do lúmen.

Figura 5.25 – Representação esquemática da secção recta de uma fibra, após aquisição da imagem por microscopia, e metodologia seguida pelo *software* de morfometria CUE-2 da Olympus para o cálculo da espessura da parede (T). Dimensões medidas: área da secção recta (A_w) e perímetro total da parede ($P_o + P_l$); dimensões calculadas: comprimento específico (L_s) e largura específica (W_s).

A determinação do diâmetro de uma fibra (e do diâmetro do lúmen), bem como da espessura da parede, pode também ser feita não a partir de imagens da sua secção transversal mas sim por medições efectuadas directamente na imagem da sua projecção longitudinal, como se exemplifica na Figura 5.26. No entanto, nestas circunstâncias é mais correcto falar de largura da fibra (ou do lúmen) do que de diâmetro. Esta largura pode ainda ser obtida conforme se ilustrou na Figura 5.6, correspondendo então à largura específica da fibra calculada pelo *software* de morfometria CUE-2. Ambos estes métodos têm contudo a

desvantagem de apenas considerar um plano da fibra e não toda a secção, não sendo por isso possível aceder a outros parâmetros como sejam o perímetro e a área da secção transversal quer da parede quer do lúmen. Além disso, nestes casos a ampliação das imagens é normalmente muito inferior à das imagens da secção recta, o que é especialmente crítico na medição de dimensões bastante menores do que o comprimento das fibras.

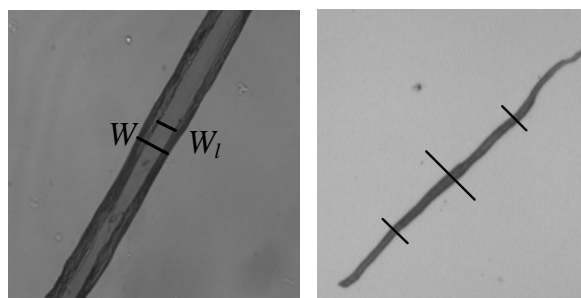


Figura 5.26 - Medição da espessura da parede numa fibra de pasta *kraft* por microscopia óptica de luz. A – Medição da largura da fibra (W) e do lúmen (W_l) num ponto ($W - W_l = 2 \times$ espessura da parede); B – Pontos da fibra nos quais se efectuaram as medições.

Uma outra forma de quantificar a espessura da parede das fibras baseia-se, como se indicou na secção 4.2.4, no conhecimento do seu diâmetro (ou largura), da massa volúmica e do *coarseness*, usando designadamente a Equação 2.9 (Paavilainen, 1993a; Jang *et al.*, 1996).

São pois inúmeras as possibilidades de aceder às dimensões transversais das fibras, o que faz com que, para cada uma, se obtenham geralmente resultados diferentes consoante a técnica utilizada e o tipo de imagens analisadas (em secção transversal ou longitudinal), ou ainda consoante as medições realizadas e os cálculos efectuados.

Por outro lado, como se disse, com adequado processamento das imagens da secção recta das fibras, além das dimensões relativas à parede e ao lúmen, podem determinar-se outros parâmetros biométricos relevantes, como sejam os já apresentados *Aspect Ratio* (AR , Eq. 5.9), *Shape Factor* (SF , Eq. 5.10) e índice de Runkel (I_R , Eq. 2.11). Os dois primeiros parâmetros, que se correlacionam bastante bem entre si, são uma boa medida da forma da secção recta das fibras, tanto mais próximos da unidade quanto mais cilíndrica essa secção. Já o índice de Runkel é, conforme se referiu na secção 2.3.4, um indicador da resistência das fibras ao colapso, relacionando o seu diâmetro com a espessura da parede.

O colapso, entendido como a diminuição parcial ou total do volume (ou da área transversal) do lúmen relativamente ao volume inicial, é induzido sobretudo pelas operações de cozimento, refinação e secagem, e incrementa a conformabilidade das fibras, aumentando assim a superfície de contacto entre elas (doutro modo reduzida devido à sua forma de cilindros ocos), e com isso favorecendo o desenvolvimento da densidade, das resistências mecânicas e da macieza das folhas, bem como a diminuição da opacidade. Para um dado

diâmetro, a resistência ao colapso é tanto maior quanto maior o índice de Runkel, ou seja, quanto maior a espessura da parede.

Outros parâmetros, igualmente baseados nas dimensões transversais das fibras, são utilizados para avaliar a sua aptidão para colapsarem, nomeadamente o índice de Muhlsteph e o índice de Luce (Higgins *et al.*, 1991; Evans *et al.*, 1997; Jang e Seth, 1998), dados respectivamente por:

$$I_M = 1 - \frac{A_l}{A_w + A_l} = \frac{A_w}{A_w + A_l} \quad (5.21)$$

$$I_L = \frac{d_o^2 - d_l^2}{d_o^2 + d_l^2} \quad (5.22)$$

A_w é a área transversal da parede, A_l a área transversal do lúmen, d_l o diâmetro da sua secção recta e d_o o diâmetro da secção recta da fibra. Os índices de Runkel, de Muhlsteph e de Luce correlacionam-se entre si, sendo mais elevados para as fibras com menor colapsabilidade⁵⁴. Também com o objectivo de quantificar a tendência das fibras para o colapso, Law *et al.* (1999b), por seu lado, recorreram ao inverso do índice de rigidez, dado por $(T/d_o)^3$.

Embora as dimensões transversais das fibras sejam os factores que mais afectam a sua colapsabilidade, de tal modo que fibras com maior perímetro do lúmen ou parede menos espessa colapsam mais facilmente, outros factores são também importantes, designadamente as forças a que as fibras são sujeitas durante o processo e a elasticidade da parede, esta expressa através do Módulo de Young⁵⁵ e dependente dos ângulos fibrilares, do conteúdo em água, da composição química, da existência de pontos “fracos” e da espessura de cada uma das camadas da parede. Só assim se explica que fibras com igual geometria possam colapsar em diferente extensão (Cláudio-da-Silva, 1981; Paavilainen, 1994; Jang e Seth, 1998). Por isso, utilizar os índices de Runkel, de Muhlsteph ou de Luce, baseados exclusivamente na geometria das fibras, pode não ser suficiente para avaliar a sua resistência ao colapso, especialmente quando se pretende comparar fibras de diferentes espécies ou em diferentes estágios de processamento (por exemplo, fibras não refinadas e refinadas).

⁵⁴ Os índices de Runkel, de Muhlsteph e de Luce podem ser expressos unicamente como função do chamado coeficiente de flexibilidade (I_F , o quociente entre o diâmetro do lúmen e o diâmetro da fibra (em %)), o qual é referido na literatura como sendo também um indicador da conformabilidade das fibras (Kuan *et al.*, 1988; Janin e Ory, 1994). Na verdade, sendo $I_F = (d_l/d_o) \times 100$, tem-se:

$$I_R = \frac{100}{I_F} - 1 \quad , \quad I_M = 1 - \left(\frac{I_F}{100} \right)^2 \quad , \quad I_L = \frac{100^2 - I_F^2}{100^2 + I_F^2}$$

⁵⁵ O módulo de Young de uma fibra é o quociente entre a força de tracção exercida por unidade de área e o alongamento da fibra, até ao limite elástico desta (isto é, enquanto o alongamento é proporcional à força aplicada) (Clark, 1985).

Entretanto, para avaliar o grau de colapso das fibras, o parâmetro mais divulgado é o seguinte índice de colapso (Jang *et al.*, 1996):

$$I_{col} = 1 - \frac{A_l}{A_{l_0}} \quad (5.23)$$

onde A_l é a área real do lúmen da fibra e A_{l_0} é a área do lúmen da fibra considerada totalmente não colapsada. Para determinar esta última área, é necessário presumir uma determinada geometria da secção recta da fibra antes do colapso. Considerando as fibras originalmente cilíndricas, e assumindo que o perímetro do lúmen não se altera quando colapsam ($P_{l_0} = P_l$), a equação anterior transforma-se em (Johnsen *et al.*, 1997):

$$I_{col} = 1 - \frac{4\pi \cdot A_l}{P_{l_0}^2} = 1 - \frac{4\pi \cdot A_l}{P_l^2} \quad (5.24)$$

Este índice varia desde 0 até 1, limite para o qual as fibras estão totalmente colapsadas (a área do lúmen é nula).

A partir de um estudo desenvolvido com vários tipos de fibras (de pastas mecânicas e químicas de diversas espécies), Jang e Seth (1998) estabeleceram a seguinte relação entre o índice de colapso e o parâmetro $P_l/(2\pi T)$:

$$I_{col} = 1 - \exp\left(\alpha \cdot \frac{P_l}{2\pi \cdot T}\right)^\beta \quad (5.25)$$

Nesta equação, α e β são constantes que dependem respectivamente das condições de processamento das fibras e da estrutura da sua parede: Confirma-se assim a referida influência de outros factores, que não apenas a geometria inicial das fibras (o perímetro do lúmen, P_l , e a espessura da parede, T , não variam com o colapso das fibras), na sua colapsabilidade.

O *Aspect Ratio* é também usado para quantificar o grau de colapso das fibras (Kibblewhite *et al.*, 1991, 1997a, 1997b, Paavilainen, 1994) mas, contrariamente ao índice de colapso definido pela Equação 5.23, tem a desvantagem de não considerar a variação da área do lúmen relativamente à situação em que as fibras não estão colapsadas.

Do exposto, conclui-se que, tal como com as dimensões transversais das fibras, são também diversos os parâmetros biométricos que se podem definir, relacionados com a colapsabilidade e a conformabilidade das fibras ou ainda com a forma da secção recta e o correspondente grau de colapso.

5.3.3 – Técnicas para a medição das dimensões transversais

As técnicas experimentais aplicadas na medição das dimensões transversais assentam todas na análise de imagens adquiridas por microscopia (Fig. 5.1) – ou imagens de vídeo (microscopia de luz ou microscopia confocal) ou imagens de microscopia electrónica. O procedimento experimental é contudo mais complexo e moroso do que o relativo ao comprimento das fibras, dada a necessidade não só de efectuar as medições em secções perpendiculares ao eixo das fibras, o que torna mais elaborada a preparação das amostras, como também de utilizar sistemas com maior resolução óptica, de modo a medir parâmetros mais de 100 vezes inferiores ao comprimento.

A preparação das amostras é mais simples para o estudo de fibras na madeira do que para o estudo de fibras enquanto elementos dissociados, pois na madeira é mais fácil obter cortes histológicos transversais. A análise destes cortes por microscopia de luz conduz a imagens como as da Figura 5.23, nas quais se pode determinar a espessura das fibras seguindo por exemplo uma das metodologias indicadas na secção anterior, consoante o *software* disponível. Em madeiras de *E. globulus*, Jorge (1994) calculou a espessura da parede a partir da diferença entre a largura do lúmen e a da fibra, medidas nas direcções tangencial e transversal do tronco, enquanto Moura (1999) calculou essa espessura como se exemplifica na Figura 5.23-B, medindo a distância entre dois lúmens adjacentes em vários pontos do corte transversal do lúmen e tomando depois o valor médio.

Evans *et al.* (1995, 1997) e Kibblewhite *et al.*, (1997a), por sua vez, utilizaram o SilviScan, um aparelho especialmente concebido para efectuar medições na madeira sem a necessidade de preparar cortes histológicos, o qual combina o varrimento do lenho por densitometria de raios-X com análise de imagem para assim determinar parâmetros tais como a largura (diâmetro) da secção recta das fibras ou a espessura da parede.

Por sua vez, para medir estes parâmetros em elementos dissociados pode adoptar-se o procedimento ilustrado na Figura 5.26, o qual é relativamente rápido e simples pois a preparação das amostra é idêntica à seguida para a medição do comprimento por microscopia de luz (secção 5.1.4). Contudo, a precisão das medições é baixa.

Como para quantificar parâmetros como o perímetro ou a área da secção recta das fibras ou do lúmen é fundamental visualizar essa secção, um dos métodos ainda actualmente

aplicado baseia-se na preparação de cortes histológicos (à semelhança do que acontece com as análises na madeira), o que envolve o seccionamento transversal das fibras. Esses cortes são depois analisados por microscopia e com *software* de morfometria adequado à aplicação das múltiplas relações apresentadas na secção anterior, de modo a recolher-se a máxima informação possível relativamente à parede e ao lúmen das fibras. O seccionamento pode ser feito sem secar as fibras – por desidratação com permuta com álcool (Kibblewhite e Bailey, 1988; Evans *et al.*, 1997; Kibblewhite *et al.*, 1997a, 1997b) ou por *freeze-drying* (Johnsen *et al.*, 1997) – ou então, de modo mais fácil, secando previamente as fibras ao ar (Fjerdingen *et al.*, 1997). Em ambos os casos deve efectuar-se o alinhamento das fibras e a sua inclusão em resina antes do corte micrométrico, seguindo-se a coloração dos cortes e a sua fixação em lamelas. O procedimento é obviamente moroso e elaborado, sendo além disso difícil assegurar que não danifica a parede das fibras e que os cortes obtidos são realmente perpendiculares ao eixo destas. As medições podem realizar-se por microscopia de luz (Kibblewhite e Bailey, 1988; Paavilainen, 1993) ou, com maiores ampliações, por microscopia electrónica de varrimento (Johnsen *et al.*, 1997; Fjerdingen *et al.*, 1997). No entanto, a primeira técnica é condicionada pela baixa resolução dos sistemas ópticos normais, e a segunda, apesar de fornecer imagens com níveis de resolução elevados, é mais complexa e bastante dispendiosa.

As limitações associadas à análise de cortes histológicos, especialmente ao nível da danificação das fibras durante a preparação das amostras, da complexidade e morosidade desta preparação e da obtenção de cortes perfeitamente transversais, conduziu à crescente aplicação da técnica de microscopia confocal (CLSM - *Confocal Laser Scanning Microscopy*) à análise de fibras. Esta técnica foi inicialmente desenvolvida nos domínios da biologia e da medicina para o estudo de sistemas vivos, datando do início da década de 90 a primeira publicação que refere a sua aplicação à medição de dimensões transversais de fibras de celulose (Jang *et al.*, 1992).

A grande vantagem da microscopia confocal é a de permitir visualizar, com procedimentos laboratoriais simples, cortes perfeitamente normais ao eixo das fibras, através do seu “seccionamento” óptico, e portanto de modo não intrusivo e sem qualquer destruição da estrutura das fibras, contrariamente ao que acontece na preparação dos cortes histológicos. O princípio de funcionamento, apresentado mais em detalhe na secção seguinte, assenta na aquisição da luz reflectida proveniente de um único ponto no plano focal XY (desprezando-se todo o sinal emanado de pontos exteriores ao plano), no varrimento ao longo desse plano e, depois, ao longo de sucessivos planos de espessura limitada, na direcção Z, de modo a reconstruir tridimensionalmente o objecto observado. Sendo fiável mas relativamente morosa, a principal desvantagem da técnica é a de, utilizando microscópios ópticos, estar limitada à baixa resolução destes.

Várias são as potenciais áreas de aplicação da microscopia confocal no estudo da pasta e do papel, conforme Moss *et al.* (1993) anteviram. Por isso, apesar de se tratar de uma técnica recente, encontram-se na literatura resultados da sua utilização nos mais diversos tipos de estudos, relacionados por exemplo com a rugosidade superficial do papel (Béland e Mangin, 1995), a distribuição de fibras nas folhas (Xu *et al.*, 1997a), e também a deformação do papel e a ruptura da matriz fibrosa sob esforços de tracção (Ting *et al.*, 1998). No que diz respeito à morfologia das fibras, são igualmente significativos os trabalhos já realizados, designadamente envolvendo a medição do grau de colapso das fibras, tanto de pastas mecânicas (Jang *et al.*, 1996), quanto de pastas pelo sulfato de eucalipto (Xu *et al.*, 1997b) e de diversos tipos de resinosas (Jang e Seth, 1998). Chan *et al.* (1998) apresentaram um método para a determinação do perímetro central das fibras, válido quer elas estejam colapsadas ou não. Por sua vez, recorrendo à microscopia confocal, Hatvani *et al.* (1997) avaliaram o efeito do cozimento e da secagem nas dimensões transversais de fibras, Johnston *et al.* (1997) analisaram a influência das distribuições destas dimensões nas propriedades papeleiras de pastas *kraft* de eucaliptos e Seth *et al.* (1997) efectuaram o mesmo tipo de estudo mas com pastas *kraft* de resinosas. Com a microscopia confocal é também possível medir o ângulo fibrilar (Jang, 1998), bem como proceder à reconstrução tridimensional das fibras a partir de imagens no plano, de modo a, por exemplo, analisar as deformações na sua parede (Martinez-Nistal *et al.*, 1998).

5.3.4 – Parte experimental

No presente trabalho a medição das dimensões transversais das fibras e a determinação dos parâmetros associados incidiu apenas nas pastas de dois dos cozimentos indicados na Tabela 4.3, em virtude da impossibilidade de estudar as pastas de todos os cozimentos desta tabela, não só devido ao intervalo de tempo disponível para a execução do trabalho experimental (decorrente da morosidade das técnicas aplicadas), mas também devido às limitações na utilização frequente do equipamento (em especial o microscópio confocal, usado em simultâneo para outros trabalhos de investigação). A selecção das pastas a analisar baseou-se na tentativa de detectar variações das dimensões transversais, quer com o cozimento, quer entre pastas obtidas em condições de cozimento suficientemente distintas para ser possível avaliar e identificar o efeito dessas condições nas referidas dimensões (tanto mais quanto os resultados entretanto obtidos com a medição do comprimento (Apêndice V) mostraram que este pouco variou de pasta para pasta). A opção recaiu assim nas pastas do cozimento 8, o de menor tempo de cozimento ($t = 40$ min para $\theta = 170$ °C), e do cozimento 14, o de maior temperatura final ($\theta = 180$ °C para $t = 90$ min) (vd. Tab. 4.3), em qualquer dos casos após remoção dos finos. Foi também motivo desta escolha o facto destes cozimentos

produzirem pastas com idêntico nível de deslenhificação. Apesar de terem sido apenas quatro as pastas estudadas (a pasta não refinada e a pasta refinada a 2000 revoluções de cada um dos dois cozimentos), foram ao todo analisadas cerca de 2500 imagens (três imagens por fibra e, em média, 100 fibras por pasta, em duas técnicas de medição).

Para seleccionar a técnica mais adequada para a medição dos parâmetros da secção recta das fibras, o autor começou por preparar e analisar cortes histológicos de fibras de uma pasta comercial de *E. globulus* pelo sulfato, branqueada, tendo então confirmado as limitações desta técnica, limitações essas principalmente decorrentes da dificuldade em, ao proceder aos cortes, evitar a danificação da parede das fibras e assegurar que eles são realmente perpendiculares ao seu eixo (Ferreira *et al.*, 1996). De facto, nesse estudo, o alinhamento das fibras para proceder aos cortes micrométricos após a inclusão em resina e a polimerização revelou-se bastante difícil, e por isso não foi possível assegurar que as secções obtidas correspondiam a secções efectivamente transversais. Em consequência, alguns dos cortes visualizados no microscópio óptico encontravam-se distorcidos (Fig. 5.27), obtendo-se para a correspondente espessura da parede um valor provavelmente superior ao real.

Figura 5.27 – Imagem de cortes histológicos de fibras de *E. globulus* obtidas por microscopia de luz convencional.

Perante os resultados obtidos com os cortes histológicos, a microscopia confocal surgiu como alternativa natural à medição das dimensões transversais das fibras das pastas seleccionadas. No entanto, e apenas relativamente à espessura da parede, efectuaram-se também medições em fibras depositadas em lâminas recorrendo à análise de imagens das projecções longitudinais recolhidas por microscopia óptica directa. Para esse efeito, procedeu-se à coloração das fibras e sua deposição nas lâminas, tal como referido na secção 5.1.4, tendo as análises sido efectuadas num microscópio Laborlux K, da Leitz, acoplado a uma câmara de vídeo CCD e a um computador equipado com o *software* de morfometria Quantimed 500C, usando-se uma ampliação de $0,23 \times 0,23 \mu\text{m}^2/\text{pixel}$ num monitor com $512 \times 512 \text{ pixéis}$. A espessura da parede foi calculada como adiantado na Figura 5.26, por diferença entre as larguras da fibra e do lúmen – tanto quanto possível na perpendicular ao seu eixo – medidas em três pontos da fibra: no centro e sensivelmente a meia distância entre este e cada uma das extremidades. Considerou-se depois para cada fibra a média resultante das três leituras.

Por sua vez, para as medições por microscopia confocal, as fibras foram coradas com laranja de acridina (compatível com a banda de excitação do laser usado), de modo a tornarem-se suficientemente auto-fluorescentes e assim, com o microscópio a operar no modo de fluorescência (que é o que melhor permite detectar pormenores do interior da amostra), poderem gerar boas imagens (Jang *et al.*, 1992; Xu, 1997a). O excesso de corante foi

removido e as fibras foram depositadas em lâminas ópticas, deixadas secar ao ar, e depois fixadas utilizando *Permount DPX*, com um índice de refração próximo quer do das fibras quer do das lâminas e lamelas. A aquisição de imagens efectuou-se num microscópio de fluorescência normal (Nikon Optiphot 2) associado ao sistema Bio-Rad MRC-600, sendo a fonte de luz um laser de krypton-árgon com um comprimento de onda de 488 nm (banda azul). O princípio de funcionamento da microscopia confocal está esquematicamente representado na Figura 5.28 e é descrito em detalhe na literatura (Jang *et al.*, 1992; Moss *et al.*, 1993; Béland e Mangin, 1995), pelo que será aqui referido apenas de modo simplificado.

Figura 5.28 - O princípio da microscopia confocal (Béland e Mangin, 1995).

O sistema inclui basicamente uma fonte de luz laser, um *pin-hole* (utilizado para iluminar um ponto no plano focal), um *beam-splitter* que direcciona a luz reflectida pelo objecto para o fotodetector, um outro *pin-hole* (utilizado para limitar a luz que penetra no fotodetector apenas à reflectida pelo ponto iluminado), um sistema de varrimento da platina do microscópio no plano e em profundidade e uma unidade de aquisição e processamento da imagem. O *pin-hole* fonte, o ponto de iluminação do objecto e o *pin-hole* detector são confocais uns em relação aos outros (e daí o nome da técnica), isto é, têm o mesmo foco em diferentes locais do percurso óptico. Deslocando o feixe de luz laser ao longo de um plano XY é gerada uma imagem do objecto ponto-a-ponto; deslocando depois verticalmente a placa do microscópio obtêm-se sucessivos planos do objecto (Fig. 5.29-A), os quais, uma vez sobrepostos, permitem a sua reconstrução tridimensional e, com *software* adequado, a sua visualização segundo diversos ângulos e posições (Fig. 5.29-B). Seleccionando na lâmina fibras orientadas perpendicularmente à direcção de varrimento no plano XY é possível, após a sobreposição dos diferentes planos obtidos em profundidade, definir pontos ao longo do comprimento das fibras em que se efectua o “corte” na vertical e se obtêm assim secções rectas perfeitamente normais ao seu eixo (Fig. 5.29-C).

Figura 5.29 - Análise de uma fibra por microscopia confocal. A – Varrimento óptico do objecto no plano XY e sobreposição de sucessivos planos para reconstrução tridimensional da imagem; B – Visualização de uma fibra após reconstrução tridimensional; C – Varrimento óptico do objecto no plano XZ e seccionamento óptico para obtenção de cortes transversais.

No presente trabalho foi utilizada uma objectiva de imersão de óleo de 100 × com uma abertura numérica de 1,3, o que corresponde a uma área de observação de $25 \times 17 \mu\text{m}^2$ com uma resolução de $0,146 \times 0,146 \mu\text{m}^2/\text{pixel}$ no plano e também de $0,146 \mu\text{m}$ em profundidade. O passo de varrimento ao longo da espessura da fibra foi de $0,30 \mu\text{m}$ (valor próximo do dobro

da resolução vertical). Para cada fibra foi reconstruída a secção transversal em três pontos distintos, como está indicado na Figura 5.26-B.

Uma vez adquiridas as imagens das secções rectas das fibras por microscopia confocal, procedeu-se ao seu tratamento morfométrico por meio do *software* CUE-2 da Olympus, o que envolveu a aplicação de filtros ópticos para melhoria dos contornos, a definição do *threshold* e a binarização, de modo idêntico ao referido relativamente à medição do comprimento (secção 5.1.4), seguindo-se a análise propriamente dita. Como resultado, a espessura da parede da imagem binarizada de cada corte transversal das fibras foi calculada automaticamente pelo *software* com base na Equação 5.19, de acordo com a metodologia já ilustrada na Figura 5.25, a qual, segundo o autor julga saber, não foi ainda aplicada noutros trabalhos, apesar de parecer a mais adequada. De facto, como se adiantou, esta metodologia não pressupõe a medição do perímetro central da parede nem a assunção de uma geometria determinada para a secção recta da fibra, sendo também preferível ao cálculo da espessura baseado na diferença entre o diâmetro de Feret médio da secção recta e o diâmetro de Feret médio do lúmen (uma vez que para estes valores médios não é possível considerar os diâmetros de Feret medidos em todas as possíveis direcções em torno da imagem da secção recta).

Além da área, do perímetro total (externo + interno) e da espessura da parede, foram ainda determinados outros parâmetros transversais, relativos quer a toda a secção recta das fibras (lúmen + parede), quer apenas à secção recta do lúmen, tais como a área, o perímetro, o diâmetro esférico equivalente ou os diâmetros de Feret máximo, mínimo e médio. Para isso, houve porém necessidade de proceder a um adequado tratamento de cada imagem binarizada após a obtenção dos dados referentes à parede das fibras, como se indica na Figura 5.30.

Figura 5.30 – Processamento da imagem binarizada da secção recta de uma fibra. W – Parede da fibra; W + L – Totalidade da secção recta (parede + lúmen); L – Lúmen; A_w – Área da parede; P_o – Perímetro externo da parede; T – Espessura da parede; P_l – Perímetro do lúmen; A_l – Área do lúmen.

No que diz respeito à largura (ou diâmetro) das fibras, esta foi igualmente medida tanto na imagem das fibras em projecção longitudinal (Fig. 5.26) quanto na imagem das secções transversais. Nesta última situação foram considerados dois valores, que coincidem apenas quando as fibras são perfeitamente cilíndricas – o do diâmetro de Feret médio da secção recta (lúmen + parede) e o do diâmetro esférico equivalente baseado na área da secção recta da fibra, o qual é dado por:

$$d_a = \sqrt{(4 \cdot (A_w + A_l)) / \pi} \quad (5.26)$$

Entretanto, com as imagens obtidas por microscopia confocal foram igualmente determinados outros parâmetros biométricos, através dos quais se procurou recolher informação quanto à forma da secção recta das fibras, à sua tendência para o colapso e à sua conformabilidade na formação das folhas: o *Aspect Ratio* (AR , Eq. 5.9), o índice de Runkel (I_R , Eq. 2.11), o índice de Muhlsteph (I_M , Eq. 5.21), o índice de Luce (I_L , Eq. 5.22) e o índice de colapso (I_{col} , Eq. 5.24). Nas correspondentes equações, considerou-se o diâmetro da fibra (d_o) dado pelo respectivo diâmetro esférico equivalente (Eq. 5.26), o mesmo se passando com o diâmetro do lúmen (d_l).

As medições de todos os parâmetros transversais efectuadas nas fibras das pastas não refinadas e refinadas, quer por microscopia óptica convencional quer por microscopia confocal, envolveram a análise de um número significativo de fibras, tendo sido desprezadas todas aquelas com uma espessura de parede inferior a $1,0 \mu\text{m}$ ou superior a $4,0 \mu\text{m}$ (em quantidade muito reduzida), bem como fibras em que existiam partes da parede em contacto, como as que se representam na Figura 5.31 (para estas, as Equações 5.18 e 5.19 não fornecem uma estimativa fiável da espessura da parede, tendo Xu *et al.* (1997b) desenvolvido métodos alternativos de estimativa desta dimensão não baseados no perímetro central da parede)⁵⁶.

Figura 5.31 – Imagens binarizadas da secção recta de fibras em que existem partes da parede em contacto. A – Fibra totalmente colapsada; B – Fibra parcialmente colapsada.

Para eliminar os erros associados à fadiga do operador, e para cada parâmetro transversal, os valores das fibras de cada pasta foram redistribuídos aleatoriamente, ou seja, as fibras foram reordenadas antes de se calcularem os valores médios da respectiva distribuição. Todavia, em vez de se considerar um número idêntico de fibras para todas as pastas, como é usualmente feito, optou-se por seguir uma metodologia idêntica à adoptada para a medição do

⁵⁶ Desprezar fibras como as representadas na Figura 5.30 pode aumentar o valor médio da distribuição da espessura da parede de uma dada população de fibras, pois aquelas são as que mais facilmente colapsam, i.e., as que têm parede mais fina. No entanto, esta situação só é importante quando é significativo o número de tais fibras, o que não aconteceu com as pastas analisadas neste estudo.

comprimento das fibras por microscopia: considerando como referência a espessura da parede, analisaram-se apenas tantas fibras quantas as necessárias para obter um valor médio desta dimensão com uma incerteza inferior a 1% desse valor, para um nível de confiança de 95%. Por isso, e como a distribuição das dimensões transversais em pastas de fibras de parede mais fina, como é o caso do eucalipto, é bastante homogênea, foi suficiente a análise de um número relativamente reduzido de fibras para rapidamente se encontrar a tendência média da distribuição com uma precisão aceitável (cerca de 100 fibras, em média). É o que confirma a Figura 5.32, onde estão representados os resultados da pasta não refinada do cozimento 14, obtidos por microscopia de luz e por microscopia confocal: as Figuras 5.32-A e 5.32-B mostram que as distribuições dos valores da espessura da parede são relativamente apertadas, e a Figura 5.32-C, onde se apresenta a evolução da média da espessura da parede das fibras com o acréscimo do número de fibras consideradas nessa média, mostra que a partir de uma dada altura a sua variação não é significativa. Deste modo, valores das dimensões transversais das fibras associados a médias da espessura da parede que, com 95% de confiança, podem ter um erro de apenas $\pm 1\%$, são perfeitamente aceitáveis (tanto mais que a incerteza dos métodos experimentais é superior).

Figura 5.32 - Valores da espessura da parede das fibras da pasta do cozimento 14 (vd. Tab. 4.3), não refinada. A – Distribuição fraccional (análise por microscopia óptica convencional (Mic. Opt.)); B – Distribuição fraccional (análise por microscopia confocal (CLSM)); C - Evolução do valor médio da espessura da parede com o acréscimo do número de fibras analisadas.

5.3.5 – Resultados

Na Tabela 5.3 encontram-se os valores médios da espessura da parede das fibras das pastas dos dois cozimentos analisados neste estudo, antes e após a refinação laboratorial, os quais são comparáveis com os de outros trabalhos igualmente executados com pastas *kraft* de eucalipto (Kibblewhite *et al.*, 1991, 1997b; Brindley e Kibblewhite, 1996).

Apesar das amostras para análise terem sido preparadas da mesma forma (coloração das fibras e secagem ao ar), os resultados das duas técnicas são diferentes, como seria aliás de esperar a partir das conclusões dos estudos de outros autores (Hatvani *et al.*, 1997; Helle e Gregersen, 1998), verificando-se que os de microscopia confocal são em geral superiores aos

Tabela 5.3 – Média da espessura da parede das fibras (T) das pastas não refinadas e refinadas dos cozimentos 8 e 14 (vd. Tab. 4.3).

	Cozimento	8		14			
		Pasta		Não refinada	Refinada	Não refinada	Refinada
Espessura da parede ($T \pm 0,01T$, (μm)*)	Microscopia de luz convencional (Fig. 5.26)	2,32	2,35	2,34	2,33		

	Microscopia confocal (Eq. 5.19)	2,42	2,51	2,24	2,35
--	------------------------------------	------	------	------	------

* Desvio para um nível de confiança de 95%.

de microscopia óptica directa. Não obstante ambas as técnicas envolverem a selecção dos níveis de *threshold* e a binarização da imagem, o que pode introduzir erros de leitura (tanto maiores quanto menor a resolução do sistema), os erros associados à microscopia convencional são superiores, quer porque a sua resolução é menor, sendo mais difícil distinguir a fronteira lúmen/parede, quer ainda porque o seccionamento da fibra dificilmente é perpendicular ao seu eixo. No caso da microscopia confocal há também que atender à incerteza associada ao passo do varrimento em profundidade. Em qualquer dos casos, os resultados obtidos devem ser interpretados com a devida reserva e de forma não absoluta, tendo presente que variações ocorridas nas dimensões das fibras podem também ser causadas pela preparação das amostras e/ou induzidas pela técnica de medida. No entanto, se esta permitir antecipar algumas tendências, os resultados podem ser analisados com maior confiança não só em estudos comparativos como também na procura de correlações.

É o que acontece com os valores de microscopia confocal da Tabela 5.3, que, contrariamente aos dados por microscopia directa, não só indiciam de forma clara qual o efeito da refinação na espessura da parede das fibras, como permitem também avaliar a influência das condições de cozimento, pois são significativamente diferentes para as duas pastas em questão. De referir que estes valores se enquadram nos intervalos avançados na Tabela 2.8 para as fibras de pasta de *E. globulus*, e que as diferenças encontradas entre as pastas não refinadas e refinadas de cada cozimento são da mesma ordem de grandeza de outras referidas na literatura (Kibblewhite *et al.*, 1991; Brindley e Kibblewhite, 1996). Assim, serão estes valores os usados na análise a efectuar nos capítulos seguintes.

Os resultados da medição da largura (ou diâmetro) das fibras são apresentados na Tabela 5.4. Os maiores valores correspondem às medições efectuadas por microscopia convencional nas imagens longitudinais das fibras e são da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos por outros autores que quantificaram a largura das fibras de *E. globulus* através do máximo diâmetro de Feret da secção transversal das fibras (Kibblewhite *et al.*, 1991; Brindley e Kibblewhite, 1996); valores bastante mais baixos, mas semelhantes a outros igualmente reportados na literatura para o “diâmetro” de fibras da mesma espécie (Demuner *et al.*, 1990), são os das imagens obtidas por microscopia confocal, e destes os menores são os do diâmetro esférico equivalente (cerca de 10% inferiores aos do diâmetro de Feret médio). Interessante é verificar que, como seria de esperar, estes dois diâmetros são próximos da média dos valores da largura e da espessura das fibras determinados por outros autores através dos diâmetros de Feret máximo e mínimo, respectivamente (Fig. 5.24): cerca de 13 μm para a largura e 7 μm para a espessura (Kibblewhite *et al.*, 1991; Brindley e Kibblewhite, 1996).

Tabela 5.4 – Média da largura (ou diâmetro) das fibras das pastas não refinadas e refinadas dos cozimentos 8 e 14 (vd. Tab. 4.3).

	Cozimento	8		14	
	Pasta	Não refinada	Refinada	Não refinada	Refinada
Microscopia de luz convencional	Fig. 5.26, W (μm)*	$15,58 \pm 0,11$	$14,65 \pm 0,14$	$14,71 \pm 0,15$	$13,89 \pm 0,17$
Microscopia confocal	Diâmetro de Feret médio, d_{Fe} (μm)*	$10,77 \pm 0,08$	$10,40 \pm 0,07$	$10,53 \pm 0,08$	$9,98 \pm 0,06$
	Diâmetro esférico equivalente, Eq. 5.26, d_e (μm)*	$10,06 \pm 0,05$	$9,59 \pm 0,06$	$9,55 \pm 0,06$	$9,07 \pm 0,05$

* Desvio para um nível de confiança de 95%.

Embora qualquer um dos métodos utilizados aponte no sentido de uma diminuição da largura das fibras com a refinação, como seria de esperar, e a variação dos resultados dos três métodos, entre as diversas pastas, seja concordante, os resultados da microscopia convencional nas projecções longitudinais não são os mais adequados: por um lado, a resolução das medições é menor e os desvios de cada valor médio são significativamente maiores do que os associados às leituras nas imagens obtidas por microscopia confocal; por outro, e principalmente, cada valor corresponde apenas a uma “direcção” da secção recta, contrariamente ao diâmetro de Feret médio (calculado a partir dos diâmetros de Feret medidos em diferentes direcções), ou ao diâmetro esférico equivalente (que se baseia em toda a área dessa secção). Nos Capítulos 6 e 7 será este o diâmetro usado sempre que seja considerada a largura das fibras.

Entretanto, os resultados da medição dos outros parâmetros biométricos da secção recta das fibras nas imagens obtidas por microscopia confocal encontram-se na Tabela 5.5, detectando-se mais uma vez variações decorrentes tanto das diferenças nas condições de cozimento quanto da refinação, as quais serão analisadas no Capítulo 6. Tendo em conta os desvios associados a cada valor médio, e como seria de esperar, é idêntico o comportamento dos índices de Runkel, de Muhlsteph e de Luce: os três aumentam com a refinação (para ambos os cozimentos), e nenhum deles difere significativamente ao comparar quer as pastas não refinadas quer as pastas refinadas. Perante este facto, apenas o índice de Runkel será utilizado na continuação deste estudo para, com base apenas na geometria, ter uma ideia da tendência das fibras para o colapso. Os valores relativos à área da parede são semelhantes aos reportados na literatura, enquanto que os do *Aspect Ratio* são um pouco superiores (Kibblewhite *et al.*, 1991; Brindley e Kibblewhite, 1996), o que pode explicar os baixos valores do índice de colapso. Destes e do índice de Runkel não tem o autor conhecimento de valores publicados referentes a pastas *kraft* de *E. globulus*.

Tabela 5.5 – Alguns parâmetros morfológicos da secção recta das fibras das pastas não refinadas e refinadas dos cozimentos 8 e 14 (vd. Tab. 4.3), obtidos a partir de medições efectuadas em imagens obtidas por microscopia confocal.

Cozimento	8		14	
	Não refinada	Refinada	Não refinada	Refinada
Área da parede, A_w (μm^2)*	58,1 ± 0,6	55,7 ± 0,7	52,3 ± 0,7	48,9 ± 0,4
Área do lúmen, A_l (μm^2)*	22,5 ± 0,4	17,6 ± 0,4	20,5 ± 0,3	16,7 ± 0,5
<i>Aspect Ratio</i> (Eq. 5.9)*	0,70 ± 0,01	0,70 ± 0,01	0,70 ± 0,01	0,65 ± 0,00
Índice de Runkel (Eq. 2.11)*	0,967 ± 0,015	1,153 ± 0,036	0,949 ± 0,017	1,198 ± 0,036
Índice de Muhlsteph (Eq. 5.21)*	0,727 ± 0,004	0,765 ± 0,004	0,725 ± 0,003	0,751 ± 0,005
Índice de Luce (Eq. 5.22)*	0,578 ± 0,004	0,626 ± 0,005	0,576 ± 0,005	0,613 ± 0,006
Índice de colapso (Eq. 5.24)*	0,164 ± 0,006	0,184 ± 0,004	0,172 ± 0,007	0,180 ± 0,004

* Desvio para um nível de confiança de 95%.

Em resumo, procurou-se, ao longo deste capítulo, dedicado à caracterização dimensional de fibras, apresentar, para as dimensões mais relevantes do ponto de vista de qualidade papelreira das fibras, os vários métodos de caracterização disponíveis, bem como as suas vantagens e limitações. Alguns desses métodos foram comparados, com o objectivo de seleccionar o mais adequado no âmbito do trabalho desenvolvido, e assim obter os resultados necessários à análise da influência das condições do cozimento *kraft* na morfologia das fibras e da influência desta morfologia na refinabilidade e nas propriedades finais do papel. Se quanto ao comprimento das fibras não se colocaram problemas de relevo, o mesmo não se pode dizer quanto ao seu grau de curvatura, para cuja determinação, que pode ser feita recorrendo a vários tipos de parâmetros, não foi possível encontrar uma técnica de análise sensível às variações, pouco significativas, entre as várias pastas. Por sua vez, do estudo dos parâmetros transversais das fibras ficou patente o quanto os respectivos valores dependem não só das técnicas de medida mas também das fórmulas associadas ao cálculo de cada parâmetro. Todavia, não obstante a complexidade do assunto, foram encontrados valores para a espessura e a área da parede, a largura das fibras, a forma da secção recta e o seu grau de colapso.

6. *Influência do cozimento kraft e da refinação na morfologia das fibras*

No Capítulo 6 são utilizados os resultados apresentados, discutidos e seleccionados nos dois capítulos anteriores, mas em especial os relativos à caracterização dimensional das fibras, para avaliar as alterações morfológicas destas com o cozimento *kraft* e com a refinação. Tendo porém em conta as limitações na medição do grau de curvatura, atrás indicadas, tal avaliação incide fundamentalmente no comprimento e nas dimensões transversais das fibras. No que diz respeito ao cozimento, pretende-se não apenas analisar o seu efeito em termos gerais, para isso comparando os parâmetros das fibras antes e após o cozimento, mas também verificar até que ponto diferentes condições de cozimento, designadamente em termos de composição do licor *kraft* e de tempo e temperatura de operação, se reflectem na morfologia das fibras. Do mesmo modo, e quanto à refinação, não só são confrontadas as dimensões das pastas não refinadas e refinadas, envolvendo até para uma das pastas níveis crescentes de refinação, como igualmente se avalia a extensão das alterações estruturais ocorridas com esta operação em função das condições de cozimento com que as pastas foram produzidas.

6.1 – Influência do cozimento

6.1.1 – Comprimento das fibras

A fim de avaliar o efeito do cozimento no comprimento das fibras, os valores das fibras das pastas não refinadas devem ser comparados com os valores das fibras na madeira, usando-se para o efeito os obtidos no âmbito de um outro estudo também realizado com o mesmo clone (Moura, 1999). Nesse estudo procedeu-se à maceração de pequenas estilhas de cinco provetes de uma rodela do tronco à altura do peito, correspondentes a diferentes posições radiais. A maceração foi feita fervendo as estilhas numa mistura de ácido acético e peróxido de hidrogénio, conseguindo-se assim obter as fibras praticamente individualizadas, e as medições efectuaram-se depois por microscopia de luz, seguindo a metodologia apresentada na secção 5.1.4, com recurso ao *software* de morfometria CUE-2 (da Olympus) e

a uma ampliação equivalente a $1,67 \times 1,13 \mu\text{m}^2/\text{pixel}$. Em cada provete analisaram-se tantas fibras quantas as necessárias para obter um valor médio do comprimento pesado em número (L_n) com um desvio não superior a 5% (para um nível de confiança de 95%), sendo os resultados os constantes da Tabela 6.1. Nesta tabela, que confirma o já referido aumento do comprimento das fibras no sentido da periferia do tronco, indica-se ainda a média dos valores dos cinco provetes, ponderada tendo em atenção a posição radial de cada provete e usada como valor do comprimento médio das fibras para o nível do peito (Moura, 1999).

Tabela 6.1 - Variação radial do comprimento das fibras na madeira (à altura do peito), medida por microscopia óptica de luz, e correspondente média ponderada tendo em atenção a posição radial.

Comprimento médio, $L_n \pm 0,05.L_n$ (μm)*					Média Ponderada, (μm)
Centro			Periferia		775
585	661	710	818	836	

* Com um nível de confiança de 95%.

Para melhor analisar o efeito do cozimento laboratorial *kraft*, os valores apresentados devem ser comparados com os do comprimento médio L_n das fibras das pastas não refinadas, obtidos com a mesma técnica de medida e após remoção dos finos. Nestas condições foram apenas quatro as pastas estudadas (vd. Tab. 5.1), com valores de L_n entre 710 e 825 μm (em média cerca de 760 μm). No entanto, atendendo quer à variabilidade estrutural da madeira (reflectida por exemplo na variação radial de L_n , visível na tabela anterior), quer às limitações da microscopia de luz (especialmente no que se refere à amostragem, à preparação das lâminas e à representatividade das fibras analisadas), é legítimo concluir que, de um modo geral, com o cozimento não ocorrem variações relevantes no comprimento das fibras (de acordo aliás com o já avançado na secção 3.1.3).

Se com o cozimento não se verifica uma diminuição real do comprimento das fibras, então este também não deve variar pelo facto de as várias pastas terem sido obtidas em condições de cozimento distintas. Na verdade, foi isso que se constatou no capítulo anterior ao analisar os valores do comprimento das fibras de todas as pastas, obtidos por medição no Kajaani FS-200: o respectivo tratamento estatístico revelou ser muito reduzida a variação desta dimensão entre as pastas não refinadas.

A confirmar este facto estão os resultados relativos ao comprimento médio ponderado em comprimento (L_l) das pastas com finos (vd. Tab. V.1, em apêndice): aplicando a este parâmetro o critério anteriormente definido (dois valores do comprimento só se podem assumir como significativamente distintos quando a sua diferença é superior a 20 μm), conclui-se, a partir da análise da Tabela V.1, que apenas as pastas dos cozimentos 3, 7 e 14 se destacam das demais. À primeira corresponde o valor mínimo do comprimento (815 μm),

enquanto às duas últimas correspondem os valores mais elevados (850 e 855 μm , respectivamente).

Numa primeira abordagem, e não sendo o comprimento das fibras afectado pelo cozimento, seria legítimo relacionar as diferenças encontradas com a variação na quantidade de finos das pastas, tanto mais quanto esta quantidade é influenciada pelas condições de cozimento, não só por via da remoção mais ou menos acentuada de material da parede das fibras (como se analisará na secção seguinte), como também por via da dissolução de algum material de menores dimensões, designadamente os finos já existentes antes do cozimento. Contudo, tal relação não é válida: por um lado, o comprimento médio ponderado em comprimento já tende a minimizar o peso dos finos; por outro, as distribuições de comprimentos das várias pastas são globalmente distintas, não apenas na gama dos finos (se considerados como o material de comprimento inferior a 200 μm) mas mesmo para as fibras de maior tamanho. É o que ilustra a Figura 6.1 com as distribuições das pastas 3 e 14, as de comprimentos médios mais afastados: a distribuição da primeira está ligeiramente deslocada no sentido dos menores tamanhos, em toda a gama de tamanhos e não apenas na zona dos finos. Tal significa que, quando medido pelo Kajaani, o comprimento das fibras da pasta 3 é de facto menor, não sendo portanto o valor de L_l determinado somente pelo teor de finos.

Figura 6.1 – Distribuições numéricas (frequência fraccional) do comprimento das fibras das pastas não refinadas dos cozimentos 3 (----) e 14 (—) (vd. Tab. 4.3).

Face ao exposto, e pretendendo averiguar porque é que para as pastas dos cozimentos 3, 7 e 14 se obtiveram valores de L_l diferentes dos das outras pastas, é importante atender às condições em que estes cozimentos se efectuaram e às características químicas dessas pastas (vd. Tab. 4.3), sendo interessante notar que a do cozimento 3 foi produzida com um licor de sulfidez máxima (50%) e é a de maior viscosidade intrínseca, enquanto que as dos cozimentos 7 e 14 foram produzidas com maior temperatura e maior factor H, e são as de menor viscosidade. Numa tentativa de avaliar até que ponto a temperatura, a viscosidade ou outros parâmetros de cozimento ou características químicas das pastas se reflectem efectivamente na medição do comprimento das fibras, ao ponto de alguns (poucos) resultados serem de facto diferentes, procedeu-se a um tratamento estatístico por análise de regressão múltipla (Caulcutt e Boddy, 1983; Statsoft, 1995), do qual resultou a matriz de correlação que se apresenta na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 – Matriz dos coeficientes de correlação linear⁵⁷, para um total de treze cozimentos, envolvendo as seguintes variáveis: comprimento médio das fibras pesado em comprimento (L_l),

⁵⁷ O coeficiente de correlação linear entre duas variáveis x e y é dado por (Caulcutt e Boddy, 1983):

alcalinidade activa (*AA*) e índice de sulfureto (*IS*) do licor de cozimento, temperatura final (θ) e tempo (*t*) do cozimento (à temperatura final), factor H, teor de pentosanas em base pasta (*PENTP*), viscosidade intrínseca (*VISC*) e índice *kappa* (*IK*) das pastas não refinadas (com finos). A negrito indicam-se os coeficientes de correlação significativos⁵⁸.

L_l	Condições operatórias do cozimento					Características das pastas			
	<i>AA</i>	<i>IS</i>	θ	<i>t</i>	Factor H	<i>PENTP</i>	<i>VISC</i>	<i>IK</i>	
L_l	1								
<i>AA</i>	-0,10	1							
<i>IS</i>	-0,67	-0,15	1						
θ	0,66	-0,21	-0,63	1					
<i>T</i>	0,25	0,09	0,05	0,07	1				
Factor H	0,75	-0,14	-0,60	0,87	0,44	1			
<i>PENTP</i>	-0,27	-0,73	0,71	-0,33	0,12	-0,24	1		
<i>VISC</i>	-0,62	-0,48	0,65	-0,68	-0,43	-0,74	0,67	1	
<i>IK</i>	-0,02	-0,57	-0,10	-0,18	-0,58	-0,29	0,23	0,65	1

Desta se conclui que o comprimento das fibras das pastas não refinadas, ponderado em comprimento, na verdade se correlaciona significativamente com o factor H, o índice de sulfureto (*IS*), a temperatura final do cozimento (θ) e a viscosidade (*VISC*). Além disso, não obstante não serem elevados, os coeficientes de correlação apontam no sentido de se obterem maiores valores de L_l para maiores valores do factor H e da temperatura, e para menores valores do índice de sulfureto e da viscosidade, como aliás se verifica também nos gráficos da Figura 6.2. O facto de a variação de L_l com o factor H ser no mesmo sentido da variação de L_l com a temperatura (Figuras 6.2-A e 6.2-C) decorre da correlação positiva entre ambos os parâmetros (vd. Tab. 4.3): temperaturas mais elevadas traduzem-se em factores H mais altos, em particular quando o tempo de cozimento não varia, como acontece com praticamente todas as pastas deste estudo. Por sua vez, como a viscosidade das pastas cruas é normalmente tanto maior quanto menor a temperatura de cozimento e, especialmente em condições de alcalinidade efectiva constante, aumenta com o índice de sulfureto do licor, compreende-se também o sentido da variação encontrada na Figura 6.2-D.

$$\text{coeficiente de correlação} = \frac{\sum (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

onde \bar{x} é a média dos *i* valores da variável *x* e \bar{y} a média dos correspondentes *i* valores da variável *y*. A relação linear entre essas variáveis é tanto melhor quanto mais próximo de 1 for o módulo do coeficiente de correlação (ou o seu quadrado, o coeficiente de determinação, R^2), e o declive da correspondente recta de correlação tem o sinal deste coeficiente.

⁵⁸ *p* representa o nível de significância da correlação, sendo aceitáveis valores de *p* inferiores a 0,05.

Figura 6.2 – Representação do comprimento médio, pesado em comprimento (L_l), das fibras das pastas não refinadas, em função de: A – Factor H; B – Índice de sulfureto (IS); C – Temperatura (θ); D – Viscosidade intrínseca ($VISC$).

Apesar das tendências evidenciadas na figura anterior, é visível a dispersão de valores, que decorre da complexa interação entre as condições de cozimento, da influência destas nas características químicas das pastas, e do reflexo conjunto na medição do comprimento das fibras. Assim, por exemplo, considerando a Tabela 4.3 (condições operatórias de cozimento e características das pastas) e a Tabela V.1 (valores dos comprimentos médios das fibras), verifica-se que as pastas dos cozimentos 7 e 14 diferem no que diz respeito ao teor de pentosanas e, mais acentuadamente, no que diz respeito ao índice *kappa* (IK), embora lhes correspondam valores do comprimento L_l muito semelhantes⁵⁹; pelo contrário, as pastas dos cozimento 7 e 9, não obstante possuírem praticamente as mesmas características químicas, distinguem-se no que diz respeito ao comprimento. Por isso, no sentido de reduzir a referida dispersão, optou-se por analisar apenas pastas com IK idêntico (se bem que produzidas em condições distintas), tomando-se de início as de IK próximo de 15 – elimina-se assim o efeito da variável *teor de lenhina* nas pastas e, ao mesmo tempo, usa-se um valor de IK frequente nas pastas *kraft* de *E. globulus* a nível industrial. Agora, das oito pastas nestas condições (vd. Tab. 4.3), só às dos cozimentos 3 e 14 correspondem valores de L_l que se destacam, obtendo-se a matriz de correlação da Tabela 6.3 (nesta apenas se indicam as variáveis que na matriz da Tabela 6.1 apresentam coeficientes de correlação com L_l significativos).

Tabela 6.3 – Matriz dos coeficientes de correlação linear para os 8 cozimentos com IK próximo de 15, envolvendo as variáveis: comprimento das fibras pesado em comprimento (L_l), índice de sulfureto do licor de cozimento (IS), temperatura final do cozimento (θ), factor H e viscosidade intrínseca ($VISC$) das pastas não refinadas (com finos). A negrito indicam-se os coeficientes de correlação significativos.

	L_l	IS	θ	Factor H	$VISC$
L_l	1				
IS	-0,90	1			
θ	0,87	-0,69	1		
Factor H	0,87	-0,73	0,87	1	
$VISC$	-0,92	0,96	-0,81	-0,84	1

O sentido da variação do comprimento com o factor H, a temperatura, o índice de sulfureto e a viscosidade é igual ao evidenciado na Tabela 6.2, mas os coeficientes de correlação são maiores, o que seria de esperar tendo em conta a eliminação de um factor de

⁵⁹ No universo das pastas estudadas, e com base em estudos de repetibilidade, diferenças de 0,4 unidades no índice *kappa*, de 0,5 unidades no teor de pentosanas e de cerca de 50 unidades na viscosidade intrínseca, são significativas (Carvalho, 1999).

diferenciação (o teor de lenhina), sendo agora a viscosidade o parâmetro que melhor se correlaciona com o comprimento (na Figura 6.3 representam-se os valores de L_l em função da viscosidade, do índice de sulfureto e do factor H).

Figura 6.3 – Representação do comprimento médio, pesado em comprimento (L_l), das fibras das pastas não refinadas, com IK próximo de 15, em função de: A – Viscosidade intrínseca ($VISC$); B – Índice de sulfureto (%); C – Factor H.

Se em vez de se considerarem as pastas com IK próximo de 15 se considerarem aquelas com IK na vizinhança de 10 (cozimentos 4, 7, 9 e 12), todas produzidas com licores com índice de sulfureto de 30% (vd. Tab. 4.3), a variação do valor de L_l com o factor H, a temperatura e a viscosidade segue igualmente a tendência exposta nas Figuras 6.2 e 6.3. Além disso, idêntico comportamento é também obtido se se tomar o comprimento médio ponderado em número (L_n) em vez do comprimento médio ponderado em comprimento (L_l).

Uma possível explicação para as tendências encontradas reside no processo de medição do comprimento, mais concretamente no modo como as fibras se apresentam na zona de medida do Kajaani: fibras com menor viscosidade intrínseca, resultante por exemplo de processos de cozimento a maior temperatura ou com menor índice de sulfureto, possuem maior flexibilidade, o que favorece a sua “linearização” quando em escoamento no capilar do Kajaani FS-200 – o comprimento medido é então próximo do comprimento real; pelo contrário, fibras de maior viscosidade tendem a manter com mais facilidade a sua forma inicial, e no caso de apresentarem algum grau de curvatura o correspondente comprimento projectado nos fotodíodos do detector é inferior ao comprimento real. Tomando os valores da Tabela IV.1 e V.1 é interessante verificar que, não obstante as atrás enunciadas limitações associadas à medição do *curl* das fibras, aquelas com índices de *curl* e de *kink* nitidamente maiores são as do cozimento 3, precisamente as de menor comprimento medido no Kajaani FS-200, enquanto que as fibras com índices de *curl* e de *kink* mais baixos são precisamente as do cozimento 14, as de maior comprimento.

Assim, as diferenças encontradas nos valores do comprimento não traduzem diferenças reais no comprimento das fibras, mas decorrem, isso sim, da forma como outras propriedades destas, no caso vertente a sua flexibilidade (aqui avaliada através da viscosidade intrínseca das pastas), afectam o processo de medição desta dimensão. Por isso, apesar da operação de cozimento em si não alterar o comprimento, o valor medido para este parâmetro é de algum modo condicionado pelas condições de cozimento aplicadas, uma vez que estas se reflectem nas referidas propriedades das fibras.

6.1.2 – Dimensões transversais das fibras

A análise das alterações induzidas pelo cozimento nas dimensões transversais das fibras (alterações essas que, conforme se referiu na secção 3.1.3, são significativas), reduz-se, no presente estudo, ao confronto dos valores da espessura da parede das fibras das pastas não refinadas com os das fibras na madeira. À semelhança do comprimento, estes últimos são os obtidos no já citado trabalho realizado com árvores do mesmo clone de *E. globulus* (Moura, 1999), trabalho no qual as análises se efectuaram em cortes histológicos com 15 μm de espessura, preparados após fervura dos provetes, coloração com verde de iodo, desidratação, fixação em lâminas e secagem em estufa a 45 °C durante 24 horas. O processamento das imagens adquiridas por microscopia de luz foi igualmente feito com o *software* CUE-2 na ampliação correspondente a $0,167 \times 0,113 \mu\text{m}^2/\text{pixel}$, tendo sido realizadas entre 100 e 150 medições para cada posição radial com base no mesmo critério atrás definido em relação ao comprimento – obter uma média da espessura final da parede com um desvio não superior a 5% (para um nível de confiança de 95%). Em cada medição a espessura da parede foi calculada a partir da distância entre os lúmens de duas fibras adjacentes, conforme se indica na Figura 5.23-B, sendo os resultados os constantes da Tabela 6.4 (a média foi ponderada usando o raio como factor de ponderação) (Moura, 1999).

Tabela 6.4 - Variação radial da espessura da parede das fibras na madeira (à altura do peito), medida por microscopia óptica de luz, e correspondente média ponderada tendo em atenção a posição radial.

Espessura da parede, $T \pm 0,05.T$ (μm)*					Média Ponderada, (μm)
Centro			Periferia		2,41
1,86	1,96	2,14	2,45	2,79	

* Com um nível de confiança de 95%.

Como se indicou na secção 5.3.4, no presente trabalho apenas se analisaram as dimensões transversais das pastas de dois cozimentos (os cozimentos 8 e 14), estando resumidos na Tabela 6.5 os valores da espessura da parede das fibras das pastas não refinadas, decorrentes de leituras efectuadas em imagens adquiridas tanto por microscopia de luz quanto por microscopia confocal. Os primeiros são cerca de 2,5% inferiores à média indicada na Tabela 6.4, o que se pode justificar. Na verdade, não obstante terem sido obtidos usando a mesma técnica (microscopia convencional e medição linear da espessura), há diferenças no que diz respeito aos elementos analisados (cortes histológicos na madeira (Fig. 5.23) e elementos dissociados na pasta (Fig. 5.26)) e à resolução das imagens (sensivelmente o dobro nos cortes histológicos). Além disso, por um lado, as leituras na madeira incluem também a lamela média e, por outro, no cozimento pode ocorrer um decréscimo real da espessura da parede. Conforme se adiantou no Capítulo 3, tal decréscimo está associado à remoção de material orgânico das paredes primária e secundária das fibras – principalmente material amorfo (em especial lenhina mas também hemiceluloses), e ainda eventualmente algumas

microfibrilas de celulose da parede secundária⁶⁰. A extensão dessa remoção depende da relação carga alcalina/índice de sulfureto do licor e também da temperatura e do tempo de cozimento, reflectindo-se numa diminuição do *coarseness* das fibras.

Tabela 6.5 – Média da espessura da parede das fibras (T) das pastas não refinadas dos cozimentos 8 e 14 (vd. Tab. 5.3).

Espessura da parede, $T \pm 0,01.T$ (μm)*		
Cozimento	8	14
Microscopia de luz convencional (vd. Fig. 5.26)	2,32	2,34
Microscopia confocal (vd. Eq. 5.19)	2,42	2,24

* Com um nível de confiança de 95%.

São no entanto os valores obtidos por microscopia confocal os mais apropriados para comparar com os valores da madeira: embora a aquisição das imagens se tenha efectuado de modo distinto e o algoritmo de cálculo da espessura seja também diferente, em ambas as situações analisaram-se cortes histológicos, com ampliações da mesma ordem de grandeza. Acrescem ainda, no que diz respeito às fibras de pasta, as vantagens das medições em secções transversais e não em projecções longitudinais, já discutidas na secção 5.3. O que se verifica é que enquanto com o cozimento 8 não se detecta qualquer variação no valor da espessura da parede das fibras, já com o cozimento 14 este valor diminui cerca de 10%, o que é relevante (2,41 μm na madeira e 2,24 μm na pasta). Face à referida influência das condições de cozimento nas dimensões transversais, é legítimo antecipar como válida a hipótese de que este facto se deve às diferenças significativas na sulfidez do licor *kraft* (29,8% e 0%), na temperatura (170 e 181 °C) e no tempo (40 e 90 minutos) dos dois cozimentos (vd. Tab. 4.3) – as condições substancialmente mais drásticas em que se realizou o cozimento 14 terão causado uma redução acentuada da espessura da parede, contrariamente ao sucedido com o cozimento 8. O facto do valor obtido para a pasta deste cozimento ser idêntico ao da madeira, na qual se contabilizou também a lamela média, pode estar eventualmente relacionado com o intumescimento das fibras, cujo efeito não foi então compensado nem pela secagem nem pela perda de material.

As condições de cozimento explicam também as diferenças das duas pastas ao nível dos restantes parâmetros da secção transversal, como é visível na Tabela 6.6. Assim, as fibras da pasta não refinada do cozimento 14 têm também um menor diâmetro (quantificado pelo

⁶⁰ Com o cozimento ocorre também o intumescimento das fibras, o que pode provocar um aumento da espessura da parede, mas este aumento é contrariado tanto pelo processo de secagem que se segue na preparação das lâminas para análise, quanto pela remoção efectiva de material (à semelhança do que se passa com a refinação). Assim, o valor final da espessura depende da intensidade de cada um dos fenómenos, sendo menor do que o valor inicial quando a perda de material é realmente relevante.

diâmetro esférico equivalente) e uma menor área da secção recta da parede, sendo ligeiramente mais colapsáveis, conforme o índice de Runkel e o índice de colapso indicam (menores valores do primeiro traduzem uma menor resistência ao colapso, o que faz aumentar o valor do segundo). Paralelamente, a área do lúmen é menor, mas o *Aspect Ratio* não difere do do cozimento 8, contrariamente ao que seria de esperar, talvez porque, apesar do maior colapso, a forma inicial da secção recta não é globalmente afectada.

Tabela 6.6 – Alguns parâmetros morfológicos da secção recta das fibras das pastas não refinadas dos cozimentos 8 e 14 (vd. Tabelas 5.4 e 5.5).

Cozimento	8	14
Diâmetro, d_a (Eq. 5.26, μm)*	$10,06 \pm 0,05$	$9,55 \pm 0,06$
Área da parede, A_w (μm^2)*	$58,1 \pm 0,6$	$52,3 \pm 0,7$
Índice de Runkel (Eq. 2.11)*	$0,967 \pm 0,015$	$0,949 \pm 0,017$
Índice de colapso (Eq. 5.24)*	$0,164 \pm 0,006$	$0,172 \pm 0,007$
Área do lúmen, A_l (μm^2)*	$22,5 \pm 0,4$	$20,5 \pm 0,3$
<i>Aspect Ratio</i> (Eq. 5.9)*	$0,70 \pm 0,01$	$0,70 \pm 0,01$

* Desvio para um nível de confiança de 95%.

A confirmar que no cozimento 14 a remoção do material lenhoso foi mais extensa do que no cozimento 8 estão os respectivos valores do rendimento em pasta (*RT*, 48,9% e 53,2%) e do teor de pentosanas em base madeira (*PENTM*, 7,1% e 8,4%) (vd. Tab. 4.3): como o grau de deslenhificação das duas pastas é idêntico (*IK*, 14,5 e 14,9), o valor mais baixo de *RT* da pasta do cozimento 14 atesta que durante este ocorreu uma perda mais acentuada de polissacarídeos, incluindo hemiceluloses (sendo por isso menor o valor de *PENTM*) e também celulose. Entretanto, o facto do rendimento ser inferior a 55%, em ambos os cozimentos, permite afirmar que a lamela média foi totalmente removida (Carvalho, 1999), e consequentemente as diferenças no rendimento e no teor de pentosanas são explicadas com base nas diferenças na intensidade da remoção do material da parede, que por sua vez se reflectem nas dimensões transversais. Importa também notar que a viscosidade intrínseca (*VISC*) da pasta do cozimento 14 é bastante inferior à da pasta do cozimento 8 (696 e 1208 dm^3/kg , respectivamente), traduzindo portanto um maior grau de despolimerização das cadeias de celulose.

No entanto, em oposição à hipótese acima formulada, a sulfidez do licor *kraft* não contribui para as diferenças encontradas na espessura da parede das fibras. Na verdade, como foi já adiantado na secção 3.1.2, o índice de sulfureto, que tem um papel determinante ao nível da reacção de deslenhificação, praticamente não influencia a degradação dos polissacarídeos, sendo esta fundamentalmente devida à acção da carga alcalina, do tempo e da temperatura do cozimento. Ora, na situação vertente, a carga alcalina usada nos dois cozimentos é a mesma e o teor de lenhina residual das duas pastas também, pelo que as diferenças no rendimento em pasta, no teor de pentosanas e na viscosidade são então apenas função das distintas condições de tempo e temperatura de cozimento. Consequentemente, estas duas variáveis, integradas no factor H, explicam por si só os diferentes valores dos parâmetros transversais das fibras das pastas não refinadas dos cozimentos 8 e 14.

6.2 – Influência da refinação

Sendo a refinação uma operação complexa que visa alterar a estrutura das fibras de modo a facilitar a ligação destas na matriz fibrosa e a condicionar as propriedades papeleiras em função da aplicação definida para o produto final, os seus efeitos quer na morfologia das fibras quer nessas propriedades têm sido extensivamente estudados e encontram-se perfeitamente estabelecidos, mesmo no que às pastas químicas diz respeito. Por isso, o trabalho realizado visou estudar a refinação sobretudo numa outra perspectiva: a de avaliar a forma como diferentes condições de cozimento *kraft* determinam as alterações estruturais das fibras durante a refinação, principalmente em relação ao comprimento e às dimensões transversais, bem como o desenvolvimento das propriedades físico-mecânicas. Neste sentido, e conforme se adiantou no Capítulo 4, foi previamente necessário seleccionar um nível de refinação a aplicar de igual modo a todas as pastas não refinadas. Os resultados desse estudo preliminar são agora apresentados e discutidos, antes de se comparar a intensidade das modificações morfológicas sofridas por cada pasta com a refinação.

6.2.1 – Selecção do nível de refinação

A pasta utilizada para decidir qual a energia de refinação a aplicar depois às demais pastas não refinadas foi a do cozimento 2, por corresponder a condições que se podem admitir como padrão nos cozimentos *kraft*, em termos de sulfidez e alcalinidade do licor, bem como de tempo, temperatura e rendimento da operação, e ainda, em consequência disso, por originar uma pasta com valores do teor de lenhina residual, do teor de pentosanas e da viscosidade também normais (vd. Tab. 4.3). Esta pasta foi tratada no refinador laboratorial PFI a 1000, 2000, 4000 e 6000 revoluções, sendo os resultados desse tratamento, no que diz respeito ao comprimento das fibras medido pelo analisador Kajaani FS-200 nas pastas com finos, apresentados nas distribuições cumulativas e fraccionais da Figura 6.4.

Em ambas as distribuições da Figura 6.4 é visível uma diminuição progressiva do comprimento com o incremento da refinação, como expectável, e ambas mostram também que o maior decréscimo do comprimento ocorre quando se passa da fracção não refinada para a fracção refinada após 1000 revoluções. Além disso, da Figura 6.4-B conclui-se que a diminuição do comprimento resulta da redução progressiva do número de fibras de tamanho superior a cerca de 700 μm e do aumento do número das de tamanho inferior a esse valor, estando este aumento especialmente reflectido no incremento do pico de material abaixo de 200 μm (finos) logo após o primeiro estágio da refinação.

Figura 6.4 – Distribuições numéricas do comprimento das fibras da pasta do cozimento 2 (vd. Tab. 4.3), não refinada (0 rev.) e refinada a diferentes níveis no refinador PFI (1000, 2000, 4000 e 6000 rev.). Resultados do Kajaani FS-200, para as pastas com finos: A – Curva cumulativa; B – Curva de frequência fraccional.

Na Figura 6.5 está representada a evolução do valor médio do comprimento das fibras, ponderado tanto em número (L_n) quanto em comprimento (L_l), confirmando-se que é entre 0 e 1000 revoluções PFI que se verificam as maiores reduções desta dimensão. Para o deslocamento das curvas da Figura 6.4 no sentido dos menores comprimentos e para a correspondente diminuição dos comprimentos médios das distribuições de fibras contribui não só o corte das fibras mas também o aparecimento de finos (os quais por sua vez resultam quer desse corte quer da acção de fibrilação externa durante a refinação), sendo pois legítimo afirmar, face aos resultados obtidos que, nas condições de ensaio aplicadas (com um máximo de 6000 revoluções na refinação), o efeito conjunto do corte das fibras e da formação de finos foi mais importante sobretudo nas fases iniciais da operação. Este facto é concordante com o de um outro trabalho desenvolvido com pastas *kraft* de resinosas também no moinho PFI (Paavilainen, 1990), no qual se detectou uma ligeira diminuição do comprimento até cerca de 2000 revoluções, seguida de um patamar, acentuando-se novamente a diminuição do comprimento das fibras apenas para níveis de refinação de cerca de 30000 revoluções, bastante superiores aos utilizados no presente estudo.

Figura 6.5 – Evolução do comprimento médio das fibras da pasta do cozimento 2 (vd. Tab. 4.3) com a refinação (resultados da medição no Kajaani FS-200). L_n – Comprimento médio aritmético; L_l – Comprimento médio pesado em comprimento.

Entretanto, os resultados constantes da Figura 6.6, que dizem respeito às pastas analisadas após a remoção dos finos (usando a malha de 200 *mesh*), permitem melhor avaliar o efeito do corte das fibras na evolução das distribuições de comprimento com a refinação. O que ressalta das curvas apresentadas é que, contrariamente ao sucedido com as pastas com finos, não existe uma diminuição mais acentuada do comprimento ao passar da pasta não refinada para a pasta refinada a 1000 revoluções (ou entre outros dois quaisquer níveis de refinação), podendo por isso inferir-se que, dentro dos limites estudados (de 0 a 6000 revoluções), o corte das fibras foi progressivo (além de pouco acentuado).

Figura 6.6 – Distribuições numéricas do comprimento das fibras da pasta do cozimento 2 (vd. Tab. 4.3), não refinada (0 rev.) e refinada a diferentes níveis no refinador PFI (1000, 2000, 4000 e 6000 rev.). Resultados do Kajaani FS-200, para as pastas sem finos: A – Curva cumulativa; B – Curva de frequência fraccional.

Conjugando as conclusões dos dois parágrafos anteriores pode então afirmar-se que a formação de finos terá decorrido mais intensivamente logo na fase inicial da refinação, ao

refinar a pasta a 1000 revoluções, como é aliás visível na Figura 6.7, onde se apresentam os valores dados pelo Kajaani FS-200 para o teor de finos (optou-se aqui por estes valores e não pelos dados pelo *Dynamic Paper Chemistry Jar*tm, em base mássica, por serem mais reprodutíveis). Por outro lado, apesar de só se poder considerar como significativa a diferença entre a pasta não refinada e a pasta refinada a 1000 revoluções (tendo em conta nomeadamente o desvio padrão de cada valor médio, vd. Tab. III.14), e não obstante as limitações das técnicas usadas para determinar a quantidade de finos, a Figura 6.7 aponta, de forma inequívoca, para um aumento dessa quantidade com a refinação, conforme foi já constatado na secção 4.2.3.

No que diz respeito ao *coarseness* das fibras, cujos resultados se encontram na Tabela III.2, o seu valor é praticamente constante para os vários graus de refinação, o que, tal como se referiu na secção 4.2.4, decorre das limitações do método do Kajaani para calcular o *coarseness*, em especial no caso de variações da espessura da parede não muito significativas.

Figura 6.7 – Evolução do teor de finos* da pasta do cozimento 2 (vd. Tab. 4.3) com a refinação.

* – Percentagem numérica de finos (partículas de comprimento inferior a 200 µm no Kajaani FS-200).

No sentido de melhor identificar qual o nível de refinação mais adequado para o estudo comparativo das pastas dos vários cozimentos foram também efectuados testes de drenabilidade e testes papeleiros com as pastas do cozimento 2, sendo os resultados obtidos os constantes das secções em apêndice I.2 e II.2, respectivamente, agora resumidos na Figura 6.8. Merece destaque o facto de que, aplicando os critérios definidos no Capítulo 4 relativamente ao modo como dois valores de uma dada propriedade se podem assumir como diferentes, as diferenças entre as pastas sujeitas a energias crescentes de refinação são estatisticamente significativas, para todas as propriedades à excepção das resistências ao rasgamento e de *zero-span*. Contudo, mesmo para estas, e como se constata nas Figuras 6.8-G e 6.8-H, as tendências de variação dos valores médios estão perfeitamente definidas.

A Figura 6.8-A confirma que às pastas mais refinadas corresponde um maior grau Schopper-Riegler (°SR), o que traduz a sua menor drenabilidade, decorrente do progressivo aumento da conformabilidade das fibras na formação do bolo e do aumento do teor de finos com a refinação.

Entretanto, os resultados dos testes físico-mecânicos, realizados segundo os métodos explanados na secção 4.2.6 em folhas preparadas laboratorialmente são os apresentados nas Figuras 6.8-B a 6.8-H em função do grau Schopper-Riegler, e seguem, de um modo geral, os padrões normais das curvas de refinação (Ito, 1977; Clark, 1985; Demuner *et al.*, 1990; Brindley e Kibblewhite, 1996). Importante é notar que, para valores de °SR superiores a cerca 50 unidades, isto é, para níveis de refinação acima das 2000 revoluções, ocorre uma ligeira atenuação nas curvas do coeficiente específico de dispersão de luz (CEDL) e do índice de

mão (Figuras 6.8-B e 6.8-D), bem como uma inversão nas curvas das resistências à tracção, ao rementamento e de *zero-span* (Figuras 6.8-E, 6.8-F, 6.8-H) (embora não representado, o valor do *tensile stiffness*, igualmente medido, segue um comportamento idêntico ao do índice de tracção).

Figura 6.8 – Resultados dos testes físico-mecânicos da pasta do cozimento 2 (vd. Tab. 4.3), não refinada (0 rev.) e refinada a diferentes níveis no refinador PFI (1000, 2000, 4000 e 6000 rev.). A – Drenabilidade (grau Schopper-Riegler, °SR); B – Coeficiente específico de dispersão de luz (CEDL); C – Resistência ao ar (*Gurley*); D – Índice de mão; E – Índice de tracção; F – Índice de rementamento; G – Índice de rasgamento; H – Resistência de *zero-span*. R^2 – Coeficiente de determinação.

A diminuição progressiva do grau de dispersão de luz e do índice de mão, bem como o aumento exponencial da resistência ao ar (*Gurley*) são, como se adiantou na secção 2.3, o reflexo da formação de uma matriz fibrosa mais compacta, devida aos ganhos de flexibilidade e de colapsabilidade das fibras, com a conseqüente diminuição do número de interfaces fibra/ar e da porosidade, e igualmente à formação de finos. Já a inversão das resistências à tracção e ao rebentamento resulta da degradação das fibras quando sujeitas a refinação mais prolongada – primeiro há um acréscimo, até bastante acentuado, devido ao aumento da área de contacto e até do número de ligações na folha, mas depois, não obstante este aumento, a resistência intrínseca das fibras reduz-se ao ponto de ser mais fácil quebrá-las do que quebrar as já fortes ligações entre elas, o que faz diminuir (ou pelo menos não aumentar) a energia necessária para a ruptura. A corroborar este facto está a variação dos valores do comprimento de ruptura medido pelo teste do *zero-span* a seco, o qual é utilizado precisamente para avaliar a resistência das fibras – a um aumento inicial, consistente com uma melhor distribuição de tensões pelas fibras (Clark, 1985), sucede um patamar (ou mesmo uma pequena redução) que acompanha a da resistência à tracção e ao rebentamento. Um comportamento idêntico se detecta na resistência ao rasgamento, embora a tendência decrescente se manifeste mais cedo, às 1000 revoluções PFI, o que, à luz das explicações avançadas na secção 2.3, é também devido à sobreposição do efeito da perda de resistência das fibras ao do incremento da sua ligação.

Como corolário da análise efectuada, e sendo que a diminuição do comprimento médio das fibras (Fig. 6.5) e a formação de finos (Fig. 6.7) são mais relevantes nas fases iniciais da refinação, e que para níveis acima das 2000 revoluções há uma redução da resistência das fibras que se reflecte no decréscimo generalizado das resistências mecânicas das correspondentes folhas, foi decidido refinar todas as pastas a 2000 revoluções no moinho PFI a fim de confrontar as correspondentes alterações morfológicas, a refinabilidade e o desempenho papelero.

6.2.2 – Comprimento das fibras

Os resultados obtidos para todas as pastas estudadas confirmam que o comprimento médio das distribuições de fibras é menor após a refinação a 2000 revoluções, como se conclui da comparação dos valores médios das Tabelas V.1 e V.2 e das Tabelas V.3 e V.4. Embora as diferenças não sejam muito significativas – o que decorre do facto de não se ter ultrapassado as 2000 revoluções no refinador laboratorial PFI – são superiores a 20 μm para praticamente todas as pastas, o que, tendo em conta o limite de repetibilidade indicado na secção 5.1.5 (precisamente 20 μm), permite afirmar que com aquela operação ocorre de facto uma redução do comprimento médio das distribuições de fibras.

Na Tabela 6.7 é apresentada a variação percentual do comprimento médio das pastas com finos, tomando por referência, para cada uma, o valor da correspondente pasta não refinada. Esta variação deve-se tanto ao corte efectivo das fibras quanto à formação de finos, sendo estes por sua vez os responsáveis pela diminuição mais acentuada da média aritmética do comprimento (L_n) do que da média ponderada em comprimento (L_l).

Tabela 6.7 – Variação percentual do comprimento médio das fibras das pastas com finos, pesado em número (L_n) e em comprimento (L_l), ao serem refinadas até 2000 revoluções PFI, tomando por base os valores das pastas não refinadas (resultados do Kajaani FS-200).

Cozimento/Pasta	1	2	3	4	5	6*	7	8	9	10	11	12	13	14	Média
$\Delta (L_n) (\%)$	-4,4	-6,5	-6,1	-4,5	-5,2		-9,5	-4,4	-8,1	-4,5	-6,6	-8,1	-14,5	-13,7	-7,4
$\Delta (L_l) (\%)$	-2,4	-3,6	-4,3	-3,0	-3,0		-6,5	-1,8	-4,8	-3,0	-3,6	-5,4	-7,7	-7,6	-4,4

* Pasta não analisada.

Só o facto de as várias pastas terem sido produzidas com condições de cozimento distintas justifica que o comportamento de cada uma durante a refinação e as alterações induzidas por esta operação sejam diferentes de pasta para pasta, designadamente no que diz respeito à diminuição do comprimento, como se conclui também da Tabela 6.7, na qual se registam diferenças acentuadas (de -4,4% até -14,5% para L_n e de -1,8% até -7,7% para L_l).

No entanto, se do ponto de vista morfológico, o cozimento *kraft* não afecta o comprimento real das fibras e apenas em condições mais drásticas interfere nas dimensões transversais de modo relevante, como se discutiu na secção 6.1, já do ponto de vista químico provoca alterações substanciais em parâmetros tais como o teor de lenhina, o teor de hemiceluloses ou o grau de polimerização das cadeias de celulose, entre outros, alterações essas cuja extensão é determinada pelas condições de cozimento utilizadas. Assim sendo, qualquer relação entre o comportamento das fibras durante a refinação e o processo de cozimento passa necessariamente pela avaliação das suas características químicas.

A relação entre as condições de cozimento *kraft* (alcalinidade e sulfidez do licor, tempo e temperatura da operação) e as características químicas das pastas (quantificadas no índice *kappa*, no teor de pentosanas e na viscosidade intrínseca) foi alvo de um outro estudo aprofundado (Carvalho, 1999), cujos resultados apontam para um complexo padrão de interacções com o qual, perante dois cenários de cozimento, se pode antecipar com alguma segurança quais as diferenças naquelas características. Por outro lado, cumpre recordar que, não obstante o cozimento não alterar o comprimento, se encontraram diferenças nos valores desta variável, quando medida pelo Kajaani, que só foi possível explicar recorrendo à análise das características químicas, nomeadamente a viscosidade intrínseca. Perante o exposto, optou-se por, na continuação do presente trabalho, e até por questões de clareza na análise,

comparar o desempenho das pastas com base nos valores das respectivas características químicas, não fazendo uso directo das condições de cozimento que conduziram a essas características senão em circunstâncias excepcionais.

Na Figura 6.9 estão representados os valores absolutos da variação percentual, com a refinação, do comprimento médio das fibras, pesado em comprimento (Tab. 6.7), em função do teor de pentosanas (em base pasta) e da viscosidade intrínseca, não se considerando a representação em função do índice *kappa* porque a variabilidade deste parâmetro entre as catorze pastas não refinadas é reduzida (oito possuem um valor próximo de 15 e três um valor próximo de 10).

Figura 6.9 – Representação do módulo da variação percentual do comprimento das fibras com a refinação ($|\Delta(L_i)|$): A – em função da viscosidade intrínseca das pastas não refinadas; B – em função do teor de pentosanas das pastas não refinadas (σ – pastas com viscosidade abaixo de 1000 dm³/kg; \square – pastas com viscosidade acima de 1000 dm³/kg); 13, 14 – Pastas dos cozimentos pela soda (*IS* = 0%).

O declive positivo da curva da Figura 6.9-A para valores da viscosidade acima de 1100 dm³/kg encontra justificação no facto de que, sendo maior a resistência intrínseca das fibras, e portanto maior a sua rigidez estrutural⁶¹, mais intensa é a acção de corte durante a refinação, e logo maior é a taxa de redução do comprimento (acompanhada da formação de finos). Pelo contrário, quanto menor a viscosidade das fibras maior é a sua flexibilidade, o que dificulta o corte, mas maior é também o nível de degradação estrutural, o que facilita a fibrilação externa e a delaminação da parede, que igualmente concorrem para o aumento da taxa de formação de finos e, conseqüentemente, para a diminuição do comprimento médio. É devido a este aumento que é maior a diminuição do comprimento médio das distribuições, apesar do corte das fibras ser menos acentuado nesta gama de viscosidades. Em suporte desta explicação é interessante observar na Tabela 6.8 que, não obstante as limitações associadas à determinação da quantidade de finos, o incremento desta quantidade com a refinação é, de um modo geral, tanto mais elevado quanto menor a viscosidade (as pastas dos cozimentos pela soda destacam-se por apresentarem valores bastante superiores aos das demais, como se exemplifica com a pasta do cozimento 14).

Tabela 6.8 – Variação percentual do teor de finos* das pastas ao serem refinadas até 2000 revoluções PFI, tomando por base os valores das pastas não refinadas.

Cozimento/Pasta	14	7	12	4	1
-----------------	----	---	----	---	---

⁶¹ Como se analisa no Capítulo 7, os resultados obtidos apontam, no geral, para um aumento dos valores do *zero-span* (a seco e em especial nas pastas não refinadas) com o aumento dos valores da viscosidade das pastas, o que confirma a relação entre este parâmetro e a resistência intrínseca das fibras.

Viscosidade Intrínseca (dm ³ /kg)	696**	770	830	962	1178
Δ (Teor de finos) (% n/n)	66,6	28,6	22,4	15,5	13,4

* Percentagem numérica das partículas de tamanho inferior a 200 μm, medido no Kajaani FS-200.

** Pasta de um cozimento pela soda (índice de sulfureto = 0).

No que diz respeito ao teor de pentosanas, constata-se que para os valores mais elevados deste parâmetro, e quando a viscosidade é superior a 1000 dm³/kg, a presença das pentosanas favorece a redução do comprimento médio das fibras, o que está em consonância com o avançado no Capítulo 2 – o carácter hidrofílico das hemiceluloses potencia a acção de refinação. Por outro lado, para as pastas com menos pentosanas e com menor viscosidade, não se detecta nenhum padrão bem definido e o decréscimo do comprimento com a refinação é mais acentuado do que nas pastas com mais pentosanas (valores entre 3 e 8% nas primeiras, e valores entre 2 e 4% nas últimas) – neste caso o efeito da viscosidade prevalece sobre o efeito das pentosanas, sendo não o teor destas mas sim o nível de degradação das pastas e de formação de finos que condiciona a diminuição dos valores do comprimento médio.

Se na Figura 6.9 se considerarem apenas as pastas com valores de *IK* semelhantes, e desprezando as dos cozimentos pela soda, definem-se dois grupos com comportamentos perfeitamente distintos: o das pastas com *IK* na vizinhança de 15 (entre 14,5 e 15,3) e o das pastas com *IK* na vizinhança de 10 (entre 9,3 e 11,4), conforme se representa na Figura 6.10. As primeiras, que correspondem a cozimentos com maior rendimento (vd. Tab. 4.3), são também as de viscosidade mais elevada, como seria aliás de esperar: sendo maior o teor de lenhina residual, não houve necessidade de aplicar condições de cozimento tão vigorosas quanto as usadas para obter as restantes pastas, o que se reflectiu na menor deterioração das cadeias de celulose e também no menor grau de dissolução dos polissacarídeos. Para além da informação já constante da Figura 6.9, a Figura 6.10 mostra que as pastas com uma redução mais acentuada do comprimento durante a refinação são aquelas em que foi mais extensa a remoção de lenhina durante o cozimento, o que sugere que este composto exerce um efeito inibidor na acção de corte das fibras.

Figura 6.10 – Representação do módulo da variação percentual do comprimento médio das fibras, ponderado em comprimento, com a refinação ($|\Delta(L_i)|$): A – em função da viscosidade intrínseca das pastas não refinadas; B – em função do teor de pentosanas das pastas não refinadas (σ – pastas com *IK* na vizinhança de 10; □ – pastas com *IK* na vizinhança de 15).

A fim de melhor investigar a influência de cada uma das três características químicas (teor de lenhina residual, teor de pentosanas e viscosidade intrínseca) na variação do

comprimento das fibras durante a refinação, e confirmar, ou não, a discussão anterior, é útil analisar pares de pastas para as quais duas destas três características apresentem valores cuja diferença se possa considerar desprezável (isto é, não seja muito superior a 50 dm³/kg para a viscosidade intrínseca, a 0,5% para o teor de pentosanas e a 0,4 unidades para o índice *kappa*), e a característica em análise seja significativamente diferente. As Tabelas 6.9 a 6.11 apresentam os pares de pastas utilizados para esse efeito, bem como os correspondentes resultados.

Tabela 6.9 - Estudo do efeito da viscosidade intrínseca na variação do comprimento médio das fibras das pastas com finos, ao serem refinadas até 2000 revoluções PFI. $\Delta(L_i)$ – Valores da Tabela 6.7; *PENTP* – Teor de pentosanas em base pasta; *IK* – Índice *kappa*.

Cozimentos / Pastas	Viscosidade intrínseca (dm ³ /kg)	Restantes características		$\Delta(L_i)$ (%)
		PENTP (%)	IK	
1	1178	16,3	14,8	-2,4
2	1316	16,4		-3,6
8	1208	15,9	14,9	-1,8
5	1317	15,5	14,8	-3,0
1	1178	16,3	14,8	-2,4
3	1443	16,7	14,7	-4,3

Na sua totalidade, estes resultados estão de acordo com as tendências acima enunciadas. Assim, em fibras com valores elevados da viscosidade, o seu incremento favorece a diminuição do comprimento médio (Tab. 6.9)⁶².

Do mesmo modo, a Tabela 6.10 mostra que, na gama de valores do índice *kappa* e da viscosidade das pastas dos cozimentos 5 e 2, o aumento da quantidade de pentosanas, mesmo que ligeiro, traduz-se numa mais acentuada redução do comprimento.

Tabela 6.10 - Estudo do efeito do teor de pentosanas (em base pasta) na variação do comprimento médio das fibras das pastas com finos, ao serem refinadas até 2000 revoluções PFI. $\Delta(L_i)$ – Valores da Tabela 6.7; *VISC* – Viscosidade intrínseca; *IK* – Índice *kappa*.

Cozimentos / Pastas	Teor de pentosanas (%)	Restantes características		$\Delta(L_i)$ (%)
		VISC (dm ³ /kg)	IK	
5	15,5	1317	14,8	-3,0

⁶² O efeito da viscosidade também pode ser analisado entre as pastas não refinadas dos cozimentos 2 e 8 (embora a diferença no teor de pentosanas se situe no limite de 0,5%), sendo os resultados obtidos semelhantes aos relativos aos pares da Tabela 6.9. O mesmo acontece com as pastas não refinadas dos cozimentos 6 e 8 em relação ao efeito do teor de lenhina residual, variando $\Delta(L_i)$ tal como na Tabela 6.11.

2	16,4	1316		-3,6
---	------	------	--	------

Por sua vez, o facto da presença da lenhina prejudicar a diminuição do comprimento está patente na Tabela 6.11, pois ao maior valor de *IK* corresponde o menor valor de $\Delta(L_i)$.

Tabela 6.11 - Estudo do efeito do teor de lenhina residual (índice *kappa*) na variação do comprimento médio das fibras das pastas com finos, ao serem refinadas até 2000 revoluções PFI. $\Delta(L_i)$ – Valores da Tabela 6.7; *VISC* – Viscosidade intrínseca; *PENTP* – Teor de pentosanas em base pasta.

Cozimentos / Pastas	Índice <i>kappa</i>	Restantes características		$\Delta(L_i)$ (%)
		<i>VISC</i> (dm ³ /kg)	<i>PENTP</i> (%)	
3	14,7	1443	16,7	-4,3
11	18,2	1389	16,5	-3,6

Finalmente, comparando as pastas não refinadas dos cozimentos 1 e 8 (Tab. 6.12), verifica-se que, não obstante os valores da viscosidade, do teor de pentosanas e do índice *kappa* se poderem admitir como praticamente semelhantes tendo em conta os limites atrás indicados, a extensão da diminuição do comprimento médio das fibras com a refinação é ligeiramente diferente, o que deve ser atribuído às diferentes condições de cozimento em que ambas foram produzidas (vd. Tab. 4.3): o cozimento 8 realizou-se a maior temperatura, durante menos tempo e com maior índice de sulfureto, reflectindo-se estas condições num teor de pentosanas apesar de tudo inferior (0,4% em base pasta e 1,9% em base madeira). Tal situação pode explicar que a acção da refinação tenha sido um pouco menos acentuada (como aliás se confirmará no Capítulo 7 ao comparar o desenvolvimento das propriedades papeleiras destas duas pastas).

Tabela 6.12 – Variação percentual do comprimento médio das fibras das pastas com finos, ao serem refinadas até 2000 revoluções PFI. $\Delta(L_i)$ – Valores da Tabela 6.7; *VISC* – Viscosidade intrínseca; *PENTP* – Teor de pentosanas em base pasta; *IK* – Índice *kappa*.

Cozimentos / Pastas	<i>VISC</i> (dm ³ /kg)	<i>PENTP</i> (%)	<i>IK</i>	$\Delta(L_i)$ (%)
1	1178	16,3	14,8	-2,4
8	1208	15,9	14,9	-1,8

Outros parâmetros longitudinais das fibras sofrem igualmente variação com o processo de refinação, como sejam o grau de curvatura ou o número de *kinks*. Embora no

presente trabalho se tenha verificado um ligeiro aumento destes parâmetros com a refinação, o qual foi explicado na secção 5.2.4 tendo em conta a consistência a que se efectuou a operação, não é possível adiantar conclusões definitivas, em virtude de se terem obtido valores bastante pequenos e de, em fibras de reduzida dimensão, a técnica utilizada não ser fiável nem para a sua determinação nem sobretudo para detectar pequenas diferenças.

6.2.3 – Dimensões transversais das fibras

A fim de analisar o efeito da refinação nas dimensões transversais das fibras apenas se dispõe dos resultados referentes aos cozimentos 8 e 14, resumindo a Tabela 6.13 as variações, ao passar das pastas não refinadas para as refinadas, de cada um dos parâmetros medidos nas imagens das secções rectas captadas por microscopia confocal.

Conforme se verifica, a refinação provocou em ambas as pastas um aumento da espessura da parede, acompanhado por um decréscimo ligeiro quer da largura das fibras quer da área transversal da parede e por uma redução relevante da área transversal do lúmen. Estas tendências estão em consonância com as encontradas por outros autores para pastas químicas sujeitas a níveis moderados de refinação (Paavilainen, 1993a; Kibblewhite e Bailay, 1988; Brindley e Kibblewhite, 1996) e reflectem o efeito conjugado das diversas forças a que as fibras são sujeitas e que alteram a sua secção recta, nomeadamente forças de tracção,

Tabela 6.13 – Variação percentual de alguns parâmetros morfológicos da secção recta das fibras das pastas com finos dos cozimentos 8 e 14, ao serem refinadas até 2000 revoluções PFI e tomando por base os valores das pastas não refinadas (dados das Tabelas 5.3, 5.4 e 5.5).

Cozimento / Pasta	8	14
Δ (Espessura da parede, Eq. 5.19) (%)	+3,7	+4,9
Δ (Diâmetro, Eq. 5.26) (%)	-4,7	-5,0
Δ (Área da parede, A_w) (%)	-2,4	-6,5
Δ (Área do lúmen, A_l) (%)	-21,8	-18,5
Δ (Aspect Ratio, Eq. 5.9) (%)	0,0	-7,1
Δ (Índice de Runkel, Eq. 2.11) (%)	+19,2	+26,2
Δ (Índice de colapso, Eq. 5.24) (%)	+12,2	+4,7

compressão e torção associadas à acção das lâminas do refinador e ao contacto (fricção) das fibras entre si. Como já foi referido no Capítulo 3, nas fases iniciais da refinação completa-se

a remoção da parede primária das fibras, iniciada no cozimento e eventualmente ainda não concluída, e ocorre a separação parcial de algumas fibrilas das camadas S1 e S2 da parede secundária (fibrilação externa), antes da sua remoção, o que aumenta a porosidade da parede e facilita a entrada de água e o inchamento das fibras, com a consequente ruptura de algumas ligações intermoleculares nas microfibrilas mais internas (fibrilação interna), tornando-se assim a estrutura da parede menos rígida. O consequente desarranjo da matriz fibrilar da parede é acentuado e faz com que, mesmo após a saída da maior parte da água, a espessura da parede seja maior do que inicialmente – embora em simultâneo haja uma perda ligeira de material das camadas S1 e S2, só para níveis mais intensos de refinação é que essa perda é significativa, ao ponto de compensar o efeito da maior desorganização estrutural da parede e se verificar então um decréscimo real da sua espessura (Kibblewhite e Bailay, 1988; Brindley e Kibblewhite, 1996).

Por outro lado, o facto de, nas duas pastas, com a refinação, a redução da área do lúmen ser bastante superior à da área da parede e o decréscimo global da largura da fibra ser apenas ligeiro, significa que a “expansão” da parede das fibras se efectuou para o interior do lúmen, conforme foi também verificado por outros autores (Brindley e Kibblewhite, 1996).

A Tabela 6.13 revela ainda que o índice de Runkel aumentou com a refinação (o que é consequência do aumento da espessura da parede e da diminuição da área do lúmen), e tomando apenas em consideração este aumento concluir-se-ia que as fibras refinadas seriam menos colapsáveis do que as não refinadas, contrariamente ao que é de esperar da operação de refinação. No entanto, avaliar a tendência para o colapso das fibras apenas com base na variação do índice de Runkel não é legítimo, pois há que ter em conta que o diâmetro das fibras não é o mesmo antes e depois da refinação e, principalmente, há que considerar o importante efeito da fibrilação interna, que prevalece e contribui fortemente para o aumento da colapsabilidade das fibras. Em conformidade com este facto estão os valores encontrados para a variação do índice de colapso: para ambas as pastas este parâmetro tem um incremento com a refinação, que confirma que as fibras estão mais colapsadas após esta operação, sendo esse incremento maior para as fibras com a parede inicialmente mais espessa. Já quanto ao *Aspect Ratio*, este apenas sofreu um decréscimo nas fibras do cozimento 14, as mais degradadas e com uma parede mais fina já antes da refinação, o que terá originado uma maior alteração na forma da sua secção recta.

Aliás, no que diz respeito à variação dos parâmetros transversais com a refinação, que não apenas a variação do *Aspect Ratio*, o comportamento das pastas dos dois cozimentos é diferente, sendo de um modo geral os valores de Δ da pasta do cozimento 14 superiores, em valor absoluto, aos da pasta do cozimento 8. Para explicar esta situação é necessário analisar a estrutura das fibras não refinadas, quer do ponto de vista morfológico quer do ponto de vista químico. Como já se discutiu, a pasta do cozimento 14 foi obtida em condições de

temperatura mais drásticas, o que se reflectiu nos menores valores da viscosidade e do teor de pentosanas, traduzindo estes um maior nível de despolimerização das cadeias de celulose e de solubilização de polissacarídeos. Estando assim as suas fibras mais degradadas e possuindo uma parede com menor espessura, a entrada de água terá sido mais fácil do que nas fibras do cozimento 8 (não obstante estas possuírem mais pentosanas e serem portanto, em princípio mais hidrofílicas). Este facto, bem como a menor rigidez das fibras, contribuiu para potenciar a acção da refinação, designadamente em termos de fibrilação, não só interna como também externa, e por isso as fibras do cozimento 14 incorporaram mais intensamente as alterações estruturais induzidas por esta operação. Tal é o caso, já abordado na secção anterior, do decréscimo mais acentuado do comprimento médio das distribuições, decorrente não de um maior corte das fibras (pois estas são mais flexíveis), mas sim de uma mais intensa formação de finos em pastas de baixa viscosidade (dado estarem inicialmente mais degradadas); tal é o caso, agora, das dimensões transversais, com um maior aumento da espessura e da área da parede (para o qual a fibrilação interna é determinante) e, em oposição às fibras do cozimento 8, com uma alteração da forma da secção recta em relação à forma inicial (diminuição do *Aspect Ratio*). Apenas a diminuição da área do lúmen não é tão acentuada quanto o esperado (em princípio deveria ser superior à do cozimento 8), o que explica que o índice de colapso sofra também um menor acréscimo.

Neste capítulo verificou-se, em resumo, que o comprimento das fibras não foi afectado pelo cozimento *kraft* mas sofreu uma redução com a refinação, enquanto que as dimensões transversais sofreram alterações em ambas as operações. Em qualquer dos casos, as variações encontradas foram interpretadas tendo em consideração as características químicas das pastas não refinadas, nomeadamente a viscosidade intrínseca, características essas determinadas pelas diferentes condições de cozimento aplicadas.

Se no que diz respeito ao comprimento foi analisado um grande número de pastas e só o tratamento estatístico previamente desenvolvido e apresentado no Capítulo 5 permitiu avaliar com segurança o significado das diferenças entre dois resultados, já quanto aos parâmetros transversais foram apenas duas as pastas estudadas, antes e após a refinação, o que limita a generalização das explicações avançadas e aponta para a necessidade de ser considerado um maior número de pastas, mesmo sendo bastante morosas as técnicas experimentais associadas. Da análise efectuada conclui-se ainda da utilidade em recorrer, quando possível, à medição de outros parâmetros tais como os relacionados com a curvatura das fibras, o seu *coarseness* ou ainda o teor de finos das pastas, enquanto importantes auxiliares na discussão dos resultados relacionados com a morfologia das fibras e a sua modificação nas sucessivas operações a que são sujeitas. Também por isto se justifica então o esforço despendido neste trabalho para a medição destes parâmetros, o qual, se bem que inconclusivo na medida em que não foram obtidos resultados plenamente satisfatórios, se reputa de relevante pois forneceu alguma informação agora utilizada para melhor compreender os efeitos do cozimento e da refinação, designadamente no comprimento.

7. Influência da morfologia e das características químicas das fibras nas propriedades papeleiras

A concluir a discussão dos resultados obtidos no presente estudo, no Capítulo 7 são analisadas as propriedades papeleiras de todas as pastas, não refinadas e refinadas a 2000 revoluções no refinador laboratorial PFI. Enquanto no capítulo anterior houve a preocupação de avaliar as alterações da morfologia das fibras (comprimento e secção recta) durante o cozimento *kraft* e a refinação, com o objectivo de identificar a influência de condições de cozimento distintas, neste capítulo pretende-se relacionar a drenabilidade das pastas e as suas propriedades físico-mecânicas (estruturais, ópticas e de resistência mecânica) com a referida morfologia e ainda com as suas características químicas, concretamente com o teor de pentosanas e de lenhina residual, e com o grau de despolimerização das cadeias de celulose (avaliado por meio da viscosidade intrínseca), que são também condicionadas pelas variáveis de cozimento, como foi evidenciado num outro trabalho já citado (Carvalho, 1999).

Contudo, não obstante ser geralmente admitido como mais importante e de maior interesse numa perspectiva industrial a comparação do desempenho das pastas refinadas, tal comparação só faz sentido e só é possível, no âmbito deste trabalho, confrontando também as pastas não refinadas, por serem potencialmente diferentes à partida (dado terem sido obtidas em condições de cozimento distintas), e poderem por isso mesmo responder de modo diverso à refinação. Assim sendo, e tomando por referência os valores do comprimento, das dimensões transversais, da viscosidade e dos teores de hemiceluloses e de lenhina residual das fibras das pastas não refinadas, procura-se neste capítulo interpretar o comportamento papeleiro destas pastas e, fundamentalmente, estudar a sua refinabilidade, isto é, a forma como incorporam as alterações induzidas pela refinação (considerando que todas foram refinadas nas mesmas condições). Antes, todavia, é feita uma introdução na qual se relacionam as várias propriedades físico-mecânicas quantificadas, se avalia a relevância das diferenças encontradas entre as pastas, e, por fim, se verifica qual o efeito da refinação nessas mesmas propriedades.

Toda a discussão incide nos resultados apresentados em apêndice, e relativamente aos quais já se indicou no Capítulo 4 o tratamento estatístico efectuado. Assim, no Apêndice I encontram-se os resultados da drenabilidade das pastas (grau Schopper-Riegler, °SR), e no Apêndice II os das correspondentes propriedades físico-mecânicas, procedendo-se agora, para efeitos da sua análise, principalmente à representação gráfica dos mesmos.

7.1 – Introdução

Das várias propriedades papelarias medidas neste trabalho e indicadas na Tabela 4.6, não será considerada a resistência de *zero-span* a húmido, pelas razões já aduzidas na secção 4.2.2, tomando-se apenas o valor desta resistência medida a seco, e em vez da densidade aparente tomar-se-á o seu inverso, o índice de mão. Entretanto, no que diz respeito às propriedades ópticas, tanto pode ser considerado o coeficiente específico de dispersão de luz (CEDL) quanto a opacidade (que além da dispersão compreende também a absorção de luz), porque ambos foram medidos. Porém, é de admitir que o coeficiente de absorção de luz – uma característica intrínseca da matéria prima – não difere significativamente de pasta para pasta, pelo que é o fenómeno de dispersão, dependente do número de interfaces fibra/ar, a determinar quer a variação do CEDL quer a variação da opacidade, sendo portanto o comportamento destas duas propriedades muito semelhante. Os resultados obtidos no presente estudo confirmam este facto (Fig. 7.1-A), e por isso na discussão que se segue só o CEDL será tido em linha de conta. Por outro lado, sendo reconhecido que a resistência à tracção e a resistência ao rebentamento se correlacionam geralmente bastante bem, e tomando em atenção os resultados da Figura 7.1-B, apenas se analisarão doravante os valores relativos ao índice de tracção.

Figura 7.1 – Propriedades físico-mecânicas das folhas laboratoriais de todas as pastas estudadas, não refinadas e refinadas a 2000 rev. PFI: A – Relação entre a opacidade e o coeficiente específico de dispersão de luz (CEDL); B – Relação entre o índice de rebentamento e o índice de tracção.

Começando pela análise das propriedades estruturais, apresentam-se na Figura 7.2, para todas as pastas, não refinadas e refinadas, os resultados do índice de mão e da resistência ao ar *Gurley*, comprovando-se que a uma maior densidade das folhas (menor índice de mão) corresponde um incremento exponencial desta resistência. Não obstante a relativamente boa correlação ($R^2 = 0,82$), constata-se no entanto que a folhas com o mesmo volume por unidade de massa correspondem diferentes permeabilidades ao ar, o que significa então que o arranjo tridimensional da matriz fibrosa, que é o que condiciona a passagem do ar através da folha, é também distinto.

Figura 7.2 – Relação entre o índice de mão e a resistência ao ar *Gurley*, considerando todas as pastas estudadas, não refinadas e refinadas a 2000 rev. PFI.

Como seria de esperar, o comportamento do coeficiente específico de dispersão de luz correlaciona bem com o das propriedades estruturais (Fig. 7.3), se bem que ligeiramente

melhor com a densidade das folhas do que com a sua resistência ao escoamento do ar (em especial nas pastas não refinadas, que são aquelas com maior valor do CEDL).

Figura 7.3 – Relação do coeficiente específico de dispersão de luz (CEDL) com a resistência ao ar *Gurley* (A) e com o índice de mão (B), considerando todas as pastas estudadas, não refinadas e refinadas a 2000 rev. PFI.

Por seu lado, também se obtiveram boas relações lineares do índice de tracção com a resistência ao ar *Gurley* e com o índice de mão (Fig. 7.4), o que atesta que o nível de ligação entre as fibras – o factor que mais condiciona a resistência das folhas à tracção – depende do modo como estas se conformam entre si e se distribuem na folha (o que entretanto é função do seu grau de fibrilação, de colapsabilidade e de flexibilidade).

Figura 7.4 – Relação do índice de tracção com a resistência ao ar *Gurley* (A) e com o índice de mão (B), considerando todas as pastas estudadas, não refinadas e refinadas a 2000 rev. PFI.

Face aos gráficos das Figuras 7.3 e 7.4 pode antecipar-se que a diminuição do CEDL com o aumento do índice de tracção, não representada, também segue, no universo das pastas em questão, um comportamento praticamente linear, que aqui não é mostrado mas ao qual corresponde um coeficiente de determinação relativamente elevado ($R^2=0,86$).

Quanto às demais propriedades de resistência mecânica que também foram medidas, concretamente o *tensile stiffness*, a resistência ao rasgamento e a resistência de *zero-span* (a seco), pode adiantar-se que não se detectou nenhuma tendência de variação consistente com a variação da resistência à tracção e simultaneamente aplicável às pastas não refinadas e refinadas (consequentemente, perante a análise precedente, pode concluir-se não existirem igualmente boas correlações nem com as propriedades estruturais nem com as propriedades ópticas).

Assim, no que diz respeito ao índice de *stiffness* (Fig. 7.5-A), o aumento com o índice de tracção acontece de modo diverso consoante as pastas estão refinadas ou não – nestas últimas é mais evidente a proporcionalidade directa entre ambas as propriedades, e para um dado incremento da rigidez das folhas sob esforço de tracção é consideravelmente menor o incremento da energia necessária à sua ruptura. Quanto à resistência ao rasgamento, é evidente a dispersão de valores e a inexistência de uma tendência de variação bem definida (Fig. 7.5-B), especialmente após a refinação, o que pode ter a ver com o facto desta propriedade ser influenciada não só pelo grau de ligação entre as fibras mas também, em maior extensão do que a resistência à tracção, por outras características como o comprimento e a resistência intrínseca das fibras. Uma outra possível explicação para o comportamento encontrado reside na menor reprodutibilidade da técnica de medição da resistência ao

rasgamento, quando em confronto com a das outras técnicas (da análise comparativa das Tabelas II.3 a II.22, em apêndice, constata-se que o coeficiente de variação entre sucessivas leituras de uma mesma pasta é superior ao encontrado na maioria das restantes técnicas, o que contribui para que os resultados das várias pastas não sejam significativamente diferentes).

Figura 7.5 – Relação do índice de *stiffness* com o índice de tracção (A) e do índice de rasgamento com o índice de tracção (B), considerando todas as pastas estudadas, não refinadas (o) e refinadas a 2000 rev. PFI (●).

Por sua vez, a resistência de *zero-span* correlaciona mal com a resistência à tracção nas pastas não refinadas, passando-se o oposto com as pastas refinadas (Fig. 7.6). Como se referiu na secção 4.2.2, não obstante o valor de *zero-span* ser usado como uma medida da resistência intrínseca das fibras, também é algo afectado pelo nível de ligação entre elas (e até pela presença dos finos), o que se torna naturalmente mais relevante após a refinação. No caso vertente, os resultados indiciam mesmo que nas pastas refinadas o efeito do nível de ligação “mascara” o da rigidez das fibras ao ponto da variação do *zero-span* seguir de perto a do índice de tracção.

Figura 7.6 – Relação entre a resistência de *zero-span* (a seco) e o índice de tracção, considerando todas as pastas estudadas, não refinadas (o) e refinadas a 2000 rev. PFI (●).

É de notar que em todos os gráficos anteriores há uma pasta que se distingue das demais por apresentar propriedades com valores significativa e consistentemente afastados das restantes – trata-se da pasta não refinada do cozimento 13, o qual foi efectuado sem sulfureto e com uma alcalinidade activa elevada (20%) (vd. Tab. 4.3).

Para avaliar a influência da morfologia e das características químicas das pastas nas suas propriedades físico-mecânicas, importa considerar, além das propriedades determinadas em folhas laboratoriais, a drenabilidade das pastas, usando-se para o efeito os valores do grau Schopper-Riegler (°SR). Apesar das limitações avançadas na secção 3.2.3, este parâmetro é normalmente usado, numa mesma pasta, como um indicador do seu nível de refinação e da sua aptidão papeleira, pois quanto maior o °SR mais densas são as folhas, maior a resistência ao ar, menor o CEDL (e opacidade) e maiores as resistências mecânicas. Já quando se comparam pastas, em especial pastas não refinadas, o grau Schopper-Riegler, por si só, não antecipa com a mesma consistência as diferenças nas propriedades estruturais, ópticas e de resistência mecânica, como se confirmará mais adiante.

Tal como o índice de mão e a resistência ao ar, a drenabilidade pode ser entendida com uma propriedade estrutural, se bem que de natureza distinta: enquanto o escoamento da água depende do arranjo da matriz fibrosa a húmido, a resistência ao escoamento do ar e o

volume específico dependem da estrutura da folha já depois de formadas as ligações entre as fibras, e portanto já depois de eliminada a maior parte da água. Todavia, naturalmente que o arranjo final das fibras (e dos finos) e o modo como todos os componentes se ligam na formação da folha são também condicionados pelo modo como se apresentam a húmido, no bolo, pelo que a drenabilidade deste influencia as propriedades estruturais das folhas. Em particular, é de esperar uma boa relação da resistência ao escoamento da água com a resistência ao escoamento do ar, dada a natureza do fenómeno em causa em ambos os casos (o fluxo de um fluido através de uma matriz porosa). Com a densidade da folha a relação esperada deve ser mais fraca pois, como se afirmou, à mesma massa por unidade de volume podem corresponder arranjos tridimensionais substancialmente distintos, e portanto drenabilidades/permeabilidades também diferentes. É o que se verifica quando se confrontam os resultados relativos a todas as pastas analisadas neste trabalho: uma elevada correlação da drenabilidade com a resistência ao ar *Gurley* (Fig. 7.7-A), e uma mais fraca correlação com o índice de mão (Fig. 7.7-B).

Figura 7.7 – Relação da drenabilidade das pastas, quantificada pelo grau Schopper-Riegler ($^{\circ}\text{SR}$), com a resistência ao ar *Gurley* (A) e com o índice de mão (B), considerando todas as pastas estudadas, não refinadas (o) e refinadas a 2000 rev. PFI (●).

Na Figura 7.7 é igualmente visível que para as pastas não refinadas a correlação é mais fraca do que para as refinadas, em especial no caso do índice de mão, o que aliás acontece também com as propriedades ópticas (Fig. 7.8-A) e a resistência à tracção (Fig. 7.8-B). Conforme se adiantou na secção 3.2.3, o grau Schopper-Riegler depende sobretudo da quantidade e da natureza dos finos das pastas, mas também dos níveis de fibrilação externa e de conformabilidade das fibras, que se reflectem nas ligações que estas estabelecem entre si, quando se tornam suficientemente elevados ao ponto de condicionar o escoamento da água. Assim se justifica que antes da refinação, quando as superfícies de contacto entre as fibras são mais reduzidas e as ligações são fracas (estabelecem-se poucas pontes de hidrogénio), o $^{\circ}\text{SR}$ não seja um bom indicador para a previsão das propriedades papeleiras, mas após a refinação já se correlacione melhor com estas, sobretudo com as que mais reflectem o nível de ligação das fibras, como é a resistência à tracção (e, até certo ponto, o CEDL).

Figura 7.8 – Relação da drenabilidade das pastas, quantificada pelo grau Schopper-Riegler ($^{\circ}\text{SR}$), com o coeficiente específico de dispersão de luz, CEDL, (A) e com o índice de tracção (B), considerando todas as pastas estudadas, não refinadas (o) e refinadas a 2000 rev. PFI (●).

Tendo em conta o gráfico da Figura 7.8-B conjugado com os das Figuras 7.5 e 7.6, é legítimo antecipar que a correlação entre a drenabilidade das pastas e o índice de *stiffness*, o índice de rasgamento e a resistência de *zero-span* é fraca em toda a gama de valores do grau Schopper-Riegler. A confirmar este facto, bem como a interdependência das várias

propriedades analisadas e as tendências visíveis nas diversas figuras anteriores, está a matriz dos coeficientes de correlação linear da Tabela 7.1. Nesta vê-se que a correlação entre as propriedades seleccionadas é na verdade significativa, e mais fraca quando inclui as resistências ao rasgamento e de *zero-span*.

A análise até aqui desenvolvida envolvendo os valores finais da drenabilidade e das propriedades físico-mecânicas de todas as pastas pode ser complementada com os resultados do respectivo tratamento estatístico, que incluiu para cada propriedade o cálculo de médias e de coeficientes de variação, e ainda, quando possível, a análise de variância. Nas Tabelas 7.2 e 7.3 resumem-se os valores obtidos para as propriedades seleccionadas neste capítulo.

Tabela 7.1 – Matriz dos coeficientes de correlação linear, para um total de 28 cozimentos, envolvendo as seguintes variáveis: grau Schopper-Riegler ($^{\circ}\text{SR}$), logaritmo da resistência ao ar *Gurley*, índice de mão, coeficiente específico de dispersão de luz (CEDL), índice de tracção, índice de *stiffness*, índice de rasgamento e resistência de *zero-span* (a seco). Todos os coeficientes de correlação são significativos.

	$^{\circ}\text{SR}$	Log (<i>Gurley</i>)	Mão	CEDL	Tracção	<i>Stiffness</i>	Rasgamento	<i>Zero-span</i>
$^{\circ}\text{SR}$	1							
Log (<i>Gurley</i>)	0,96	1						
Mão	-0,79	-0,91	1					
CEDL	-0,81	-0,92	0,95	1				
Tracção	0,91	0,97	-0,94	-0,92	1			
<i>Stiffness</i>	0,66	0,79	-0,83	-0,78	0,85	1		
Rasgamento	0,55	0,58	-0,52	-0,59	0,61	0,56	1	
<i>Zero-span</i>	0,62	0,62	-0,53	-0,59	0,60	0,57	0,46	1

Estas tabelas permitem avançar as seguintes considerações, aplicáveis quer às pastas não refinadas quer às refinadas:

- nos casos em que foi possível aplicar a análise de variância os valores de F_{exp} / F_{crit} são sempre superiores à unidade, o que permite afirmar, com uma probabilidade de erro praticamente nula (baixos valores de p), que no conjunto das várias pastas as diferenças encontradas têm significado (mais acentuado nas propriedades estruturais (índice de mão e resistência ao ar *Gurley*) do que nas de resistência mecânica);
- essas diferenças são fundamentalmente explicadas pela variabilidade entre pastas e não pela variabilidade entre ensaios de uma mesma pasta, pois os valores de SS_a/SS_t (em %) são consideravelmente elevados (geralmente superiores a 80%);

Tabela 7.2 – Valores relativos ao tratamento dos resultados da drenabilidade e de algumas propriedades papeleiras de todas as pastas não refinadas (os valores da drenabilidade encontram-se nas Tabelas I.1 e I.6 e os das propriedades papeleiras na Tabela II.1-B, em apêndice).

Tabela 7.3 – Valores relativos ao tratamento dos resultados da drenabilidade e de algumas propriedades papeleiras de todas as pastas refinadas (os valores da drenabilidade encontram-se nas Tabelas I.2 e I.8 e os das propriedades papeleiras na Tabela II.2-B, em apêndice).

- os valores mais baixos de SS_d/SS_t relativos ao índice de rasgamento e à resistência de *zero-span* demonstram que a contribuição das diferenças entre ensaios de uma mesma pasta para a variabilidade total é mais acentuada, ou seja, que a reprodutibilidade das medições destas propriedades é menor do que a das outras (como aliás já se adiantou em relação à resistência ao rasgamento); em consonância, os valores de F_{exp}/F_{crit} são também, no geral, os mais baixos, isto é, as diferenças entre pastas são aquelas com menor significado.

Tomando por sua vez em conta, para cada propriedade, os valores da média entre todas as pastas antes e após a refinação, constata-se que as variações ocorridas com esta operação são as esperadas e estão de acordo com as já ilustradas na Figura 6.9 ao construir as curvas de refinação da pasta do cozimento 2. Assim, ao refinar, o grau Schopper-Riegler aumentou e a maior resistência ao escoamento de água, no bolo, foi acompanhada, após secagem, da formação de uma folha com maior resistência ao ar e mais densa; além disso, o coeficiente específico de dispersão de luz foi reduzido em virtude da diminuição do número de interfaces fibra/ar, e, principalmente devido ao incremento das ligações entre as fibras, aumentaram também as resistências mecânicas (neste caso, contudo, só o aumento da resistência à tracção foi relevante).

Adicionalmente, da análise dos coeficientes de variação das Tabelas 7.2 e 7.3, conclui-se que a propriedade que mais varia entre as pastas, tanto não refinadas quanto refinadas, é a resistência ao ar *Gurley*, que se distingue claramente das demais, reflectindo assim uma acentuada sensibilidade às diferenças no arranjo e na composição da matriz fibrosa dessas pastas. Por outro lado, com a refinação, as diferenças entre as pastas aumentaram substancialmente no caso da permeabilidade ao ar e também, em menor escala, da drenabilidade, enquanto que relativamente às restantes propriedades se detectou um acréscimo apenas ligeiro no caso do coeficiente específico de dispersão de luz, uma redução também ligeira no caso das resistências mecânicas (à excepção do *zero-span*), e uma variação não significativa no caso do índice de mão.

Para interpretar estes factos deve recordar-se que as várias pastas foram produzidas em condições de cozimento distintas, apresentando por isso diferentes características quer físicas (espessuras de parede, flexibilidade, grau de colapso, ...) quer químicas (teor de lenhina residual e de pentosanas, viscosidade intrínseca, ...). Em consequência, respondem de modo

diverso à refinação, em termos de corte de fibras, de fibrilação (externa e interna), de formação de finos e de ganhos de conformabilidade, o que, no conjunto, acentua as diferenças existentes antes desta operação na estrutura da matriz fibrosa (que não ao nível do volume específico). Como resultado, entre as pastas, ocorre um incremento das diferenças nas propriedades mais dependentes desta estrutura, as resistências ao escoamento da água (no bolo) e do ar (nas folhas), incremento esse traduzido no aumento dos coeficientes de variação do °SR e da resistência ao ar *Gurley*. Nestas resistências, o papel dos finos é particularmente importante⁶³, não deixando de ser interessante notar que, no presente trabalho, também as diferenças nos teores de finos das pastas aumentaram com a refinação (conforme os coeficientes de variação das Tabelas III.8 e III.9, em apêndice, mostram). Importa contudo reter, por um lado, que além da quantidade, também o tipo de finos é determinante, e que, por outro, os valores obtidos para o teor de finos devem ser encarados com a devida reserva dadas as limitações associadas à sua determinação, como se adiantou na secção 4.2.3. Não obstante a estrutura da folha também afectar o coeficiente específico de dispersão de luz, ao nível do número de interfaces fibra/ar, o acréscimo da variabilidade entre pastas, ao serem refinadas, não é tão acentuado pois esta propriedade não é tão influenciada pela formação e presença dos finos quanto a drenabilidade e a permeabilidade ao ar o são⁶³.

No que diz respeito às resistências à tracção e ao rasgamento, estas devem ser, antes da refinação, e uma vez que então é reduzido o nível de ligação química, o resultado da contribuição simultânea de vários factores (interacções electrostáticas e mecânicas entre as fibras, resistência das fibras, finos,...), nenhum deles dominante, o que pode justificar as diferenças entre as várias pastas⁶⁴. Já após refinação estas diferenças são fundamentalmente explicadas pelos factores que agora prevalecem graças ao grande incremento da área de ligação: a quantidade e a intensidade das ligações efectivas que se estabelecem (principalmente por pontes de hidrogénio). O que os resultados obtidos indiciam é que, ao refinar (a 2000 revoluções PFI), a diferenciação na estrutura tridimensional das folhas das várias pastas não é acompanhada, à mesma escala, pela diferenciação no nível de ligação das fibras, havendo mesmo uma maior aproximação dos valores das propriedades mecânicas relativamente às pastas não refinadas.

Entretanto, o facto de, contrariamente às resistências à tracção e ao rasgamento, a variabilidade da resistência de *zero-span* ser menor antes da refinação encontra justificação no que já anteriormente se adiantou: nas pastas não refinadas esta propriedade é condicionada sobretudo pela resistência intrínseca das fibras, então fracamente ligadas, enquanto que nas

⁶³ Num já citado trabalho do autor (Ferreira *et al.*, 2000), ao remover os finos de pastas *kraft* detectou-se uma redução de cerca de 50% no valor do grau Schopper-Riegler e de cerca de 90% na resistência ao ar *Gurley* (sendo naturalmente maior a variação nas pastas refinadas, nomeadamente por possuírem mais finos). Relativamente ao coeficiente específico de dispersão de luz as variações encontradas foram pequenas.

⁶⁴ No caso da resistência ao rasgamento há todavia que ter em conta a menor reprodutibilidade das leituras.

pastas refinadas passa a incorporar também a influência de outras variáveis, como a do grau de ligação das fibras (e até da presença dos finos).

7.2 – Influência da morfologia

Para avaliar a influência da morfologia das fibras nas correspondentes propriedades papeleiras foi objectivo inicial, no âmbito do presente estudo, considerar o comprimento, o grau de curvatura e as dimensões transversais das fibras, complementado ainda com o teor de finos das pastas.

Porém, no que diz respeito ao comprimento das fibras, nomeadamente o pesado em comprimento nas pastas com finos, concluiu-se na secção 6.1.1 que, no geral, as diferenças encontradas entre as pastas não refinadas não têm significado, e que apenas três pastas se destacam das demais, não porque o comprimento real das fibras seja de facto diferente mas sim porque presumivelmente as condições de cozimento em que foram produzidas as pastas condicionaram a resistência intrínseca das fibras e a sua flexibilidade, o que se repercutiu no processo de medição desta dimensão. Perante tal situação, sendo então idêntico o comprimento médio das fibras de todas as pastas não refinadas, não faz sentido relacioná-lo com as propriedades físico-mecânicas dessas pastas, nem tão pouco analisar o seu efeito nas alterações destas propriedades durante a refinação. Adicionalmente, constata-se também que nas pastas refinadas não existe qualquer relação entre o comprimento das fibras e o seu desempenho papeleiro. Estes factos são comprovados pelos coeficientes de correlação da Tabela 7.4.⁶⁵

Quanto ao grau de curvatura das fibras, as limitações associadas à sua determinação, os valores bastante baixos que foram obtidos e o facto de não ter sido possível encontrar diferenças entre as várias pastas (vd. secção 5.2.5) não permite igualmente avaliar o efeito deste parâmetro nas propriedades das pastas não refinadas e na sua resposta à refinação, o mesmo se passando com o teor de finos das pastas (vd. secção 4.2.3).

⁶⁵ As conclusões apresentadas são igualmente extensíveis aos valores do comprimento médio pesado em comprimento determinado após remoção dos finos, e ainda aos do comprimento médio pesado em número.

Tabela 7.4 – Coeficientes de correlação linear entre o comprimento médio das fibras, pesado em comprimento (L_l), a drenabilidade ($^{\circ}\text{SR}$) e as seguintes propriedades físico-mecânicas das pastas não refinadas: resistência ao ar *Gurley*, índice de mão, coeficiente específico de dispersão de luz (CEDL), índice de tracção, índice de *stiffness*, índice de rasgamento e resistência de *zero-span* (a seco). A negrito indica-se o único coeficiente de correlação estatisticamente significativo.

		$^{\circ}\text{SR}$	<i>Gurley</i>	Mão	CEDL	Tracção	<i>Stiffness</i>	Rasgamento	<i>Zero-span</i>
L_l	Não refinadas	0,03	-0,24	0,47	0,42	-0,37	-0,31	-0,42	-0,75
	Refinadas	0,40	0,43	-0,24	-0,28	0,43	0,31	0,48	0,55

Perante o exposto, o objectivo acima formulado reduz-se ao estudo da influência das dimensões transversais das fibras, mas mesmo neste caso confinado às duas únicas pastas em que estas duas dimensões foram medidas – as dos cozimentos 8 e 14, antes e após a refinação. De acordo com a discussão da secção 5.3.5, os valores da maioria dos parâmetros transversais destas duas pastas, de entre os quais os da espessura da parede, podem admitir-se, do ponto de vista estatístico, como significativamente distintos, tendo as diferenças sido analisadas nas secções 6.1.2 e 6.2.3 com base nas condições de cozimento, nas características químicas das pastas e no modo como incorporaram as alterações induzidas pela refinação.

Na Tabela 7.5 estão resumidos, tanto para as pastas não refinadas quanto para as refinadas dos cozimentos 8 e 14, os valores de alguns parâmetros transversais das fibras (obtidos por microscopia confocal), da drenabilidade ($^{\circ}\text{SR}$) e das propriedades físico-mecânicas das pastas que têm sido consideradas neste capítulo, devendo consultar-se a Tabela 4.3 para identificar as condições de cozimento em cada caso bem como as características químicas das pastas não refinadas.

Tabela 7.5 – Dimensões transversais das fibras, drenabilidades das pastas e algumas propriedades papeleiras das pastas dos cozimentos 8 e 14 (vd. Tab. 4.3).

Cozimento	8		14		
	Pasta	Não refinada	Refinada	Não refinada	Refinada
Espessura da parede ($T \pm 0,01T$, μm)*		2,42	2,52	2,24	2,38
Diâmetro das fibras (μm)*		$10,06 \pm 0,05$	$9,59 \pm 0,06$	$9,55 \pm 0,06$	$9,07 \pm 0,05$
Índice de colapso das fibras*		$0,164 \pm 0,006$	$0,184 \pm 0,004$	$0,172 \pm 0,007$	$0,180 \pm 0,004$
Drenabilidade das pastas ($^{\circ}\text{SR}$)		$28,5 \pm 0,0$	$45,0 \pm 0,0$	$29,0 \pm 0,0$	$37,5 \pm 0,0$
Resistência ao ar (<i>Gurley</i>) (s/100 ml)*		$10,3 \pm 2,3$	$63,3 \pm 6,2$	$6,1 \pm 1,0$	$24,6 \pm 1,0$
Índice de mão (cm^3/g)*		$1,48 \pm 0,02$	$1,36 \pm 0,01$	$1,60 \pm 0,02$	$1,32 \pm 0,02$
CEDL* (m^2/kg)*		35,0	28,3	39,0	28,5
Índice de tracção (N.m/g)*		$73,0 \pm 1,5$	$92,5 \pm 2,5$	$65,0 \pm 1,5$	$89,0 \pm 2,9$
Índice de <i>stiffness</i> (kN.m/g)*		$8,5 \pm 0,1$	$9,2 \pm 0,3$	$8,2 \pm 0,2$	$8,5 \pm 0,4$
Índice de Rasgamento ($\text{kPa.m}^2/\text{g}$)*		$7,50 \pm 0,61$	$10,40 \pm 0,49$	$7,60 \pm 0,63$	$7,05 \pm 0,25$
<i>Zero Span</i> (Seco) (km)*		$19,7 \pm 0,6$	$20,7 \pm 1,1$	$18,0 \pm 2,1$	$18,7 \pm 0,8$

* Desvio para um nível de confiança de 95%.

Começando por confrontar as pastas não refinadas, constata-se que não apresentam diferenças no grau Schopper-Riegler, mas já quanto às restantes propriedades a pasta do cozimento 14 origina folhas com um pouco menos de resistência ao ar, com maior volume específico, maior capacidade de dispersão de luz e menor resistência à tracção, contrariamente ao esperado se se atender apenas às dimensões transversais das fibras⁶⁶. Na verdade, tendo em conta as considerações avançadas na secção 2.3.4, a conformabilidade das fibras desta pasta é maior do que a do cozimento 8, uma vez que têm parede mais fina e estão mais colapsadas, o que, em princípio, deveria favorecer a ligação entre elas e assim promover as resistências mecânicas das folhas, diminuir o índice de mão e também o número de interfaces para a dispersão da luz, e ainda aumentar a resistência ao escoamento do ar.

Há no entanto que ter presente dois factores relevantes: por um lado, trata-se de pastas *kraft*, e, como já se disse, nestas o efeito da espessura da parede na tendência das fibras para o colapso é menor do que nas pastas mecânicas e pelo sulfito, nas quais as fibras sofrem uma deterioração estrutural mais intensa; por outro, no caso vertente não é legítimo considerar isoladamente o efeito das dimensões transversais porquanto existem outros parâmetros que igualmente variam entre as duas pastas e que porventura exercem uma maior influência no seu desempenho papeleiro, designadamente o teor de pentosanas e a viscosidade (respectivamente 8,4% (em base madeira) e 1208 dm³/kg no cozimento 8, e 7,1% e 696 dm³/kg no cozimento 14).

De facto, como se analisou no capítulo anterior, as mais drásticas condições de tempo e temperatura às quais se realizou o cozimento 14 (181 °C durante 90 minutos, contra 170 °C durante 40 minutos do cozimento 8)) conduziram a uma maior dissolução de polissacarídeos e sobretudo a uma maior degradação das cadeias de celulose das fibras, como confirmam respectivamente os menores valores do teor de pentosanas e da viscosidade intrínseca, reflectindo-se a perda de material numa mais extensa redução da espessura da parede⁶⁷. Assim, apesar de serem ligeiramente mais conformáveis, as fibras da pasta não refinada do cozimento 14 têm menos grupos hidrofílicos à superfície, e portanto menos afinidade à água, donde resulta uma menor capacidade de estabelecer ligações entre si. Além disso, sendo a sua resistência intrínseca bastante inferior à das fibras do cozimento 8 (o que até certo ponto é visível no valor do comprimento de ruptura, o *zero-span*, um pouco mais baixo), estão mais danificadas e não suportam tão bem os esforços mecânicos a que são submetidas após secagem. Como consequência de todos estes factores, as fibras do cozimento 14 formam folhas menos densas, com maior porosidade, que dispersam mais a luz e que resistem menos às tensões de tracção (e de rebentamento). Entretanto, a drenabilidade de ambas as pastas é

⁶⁶ Os valores do índice de *stiffness* e da resistência de *zero-span* são também inferiores, embora neste caso as diferenças não sejam significativas (para um nível de confiança de 95%).

⁶⁷ O teor de lenhina residual das pastas não refinadas é muito semelhante: *IK* = 14,9 para o cozimento 8 e *IK* = 14,5 para o cozimento 14.

idêntica – como neste caso não há formação de ligações, a menor capacidade de intumescimento da pasta do cozimento 14 é de algum modo compensada pela maior conformabilidade das suas fibras, a húmido, dificultando fisicamente a passagem da água.

A fim de melhor comparar a evolução da aptidão papelreira das duas pastas ao serem refinadas a 2000 revoluções PFI é conveniente representar graficamente os valores da Tabela 7.5, o que se faz na Figura 7.9 para todas as propriedades à excepção do índice de *stiffness* e da resistência de *zero-span*. Nesta figura indicam-se ainda alguns elementos resultantes do tratamento estatístico efectuado com o objectivo de avaliar o significado das diferenças encontradas entre dois valores médios, tratamento esse já devidamente explicado quer no Capítulo 4 quer nos Apêndices I e II. Assim, no caso do grau Schopper-Riegler, só quando a diferença entre os valores médios de duas pastas exceder as 2 ou 4 unidades, consoante são não refinadas ou refinadas, é que é legítimo admitir que a sua drenabilidade não é a mesma. Quanto à resistência ao ar *Gurley*, ao índice de mão e à resistência ao rasgamento devem ter-se em conta os desvios de cada valor (para um nível de confiança de 95%) e também o resultado do teste de médias aplicado aos valores das duas pastas e expresso no termo $t_{s,exp}/t_s$ – só quando os intervalos de confiança não se interceptam ou quando, interceptando-se, o termo $t_{s,exp}/t_s$ é substancialmente superior à unidade, é que se podem tomar esses valores como significativamente distintos. No que diz respeito ao índice de tracção a comparação entre as duas pastas reduz-se à análise dos intervalos de confiança, pois não foi possível efectuar o teste de médias, e no caso do coeficiente específico de dispersão de luz baseia-se apenas na avaliação qualitativa da amplitude das diferenças entre as médias, porquanto a insuficiência de dados não permitiu qualquer tipo de tratamento estatístico dos valores obtidos.

Os vários gráficos da Figura 7.9, além de confirmarem as afirmações anteriores relativas à comparação das pastas não refinadas, mostram que, com a refinação, as variações na densidade das folhas, na dispersão de luz e na sua resistência à tracção são superiores na pasta do cozimento 14, à semelhança aliás do verificado com o comprimento (secção 6.2.2) e com as dimensões transversais (secção 6.2.3). Contudo, considerando apenas a influência das hemiceluloses na facilidade com que as fibras são refinadas e incorporam as alterações induzidas durante esta operação, a pasta do cozimento 8 deveria ser aquela com maiores ganhos nas propriedades papelreiras, o que não acontece na situação em análise. Há pois que atender a outros factores.

Por um lado, as fibras do cozimento 14 têm um pouco menos de lenhina, o que beneficia a refinação. Por outro, apresentam uma viscosidade demasiado baixa, sinal de que estão estruturalmente mais degradadas, em consequência de um cozimento mais prolongado e realizado a maior temperatura. Essa degradação pode favorecer a fibrilação externa e o acesso da água ao interior da parede, expondo mais extensivamente do que nas fibras do cozimento 8 os grupos iónicos mais interiores, o que de algum modo compensa o menor conteúdo global

Figura 7.9 – Diferença da drenabilidade ($^{\circ}\text{SR}$) e de algumas propriedades físico-mecânicas das pastas não refinadas e refinadas a 2000 rev. PFI (o – cozimento **8**; ■ – cozimento **14**).
CEDL – Coeficiente específico de dispersão de luz.

de pentosanas. Promove-se assim a ligação das fibras pelo que, embora partindo de uma situação mais desfavorável antes da refinação, a pasta do cozimento 14 se aproxima da do cozimento 8 após esta operação⁶⁸. Importa contudo notar que a drenabilidade e a permeabilidade ao ar não seguem idêntico comportamento, sendo agora a pasta do cozimento 14 aquela com menores ganhos. Uma explicação plausível assenta no facto de que com a refinação o incremento no grau de colapso das suas fibras é inferior ao das da pasta do cozimento 8 (como se vê na Tabela 7.5), e portanto a variação da correspondente distribuição espacial e da resistência ao escoamento de fluidos também o será. No caso do cozimento 8 as fibras são de início mais rígidas do que as outras e por isso, ao serem refinadas, têm maiores ganhos de conformabilidade, o que causa um maior aumento do grau Schopper-Riegler e da resistência ao ar *Gurley*, enquanto que as fibras do cozimento 14 já partem de uma situação em que são mais conformáveis. Deste modo, enquanto que relativamente à resistência à tracção, à dispersão de luz e à densidade das folhas prevalece o efeito do incremento na capacidade de ligação das fibras, o qual é mais intenso nas do cozimento 14 devido à disponibilização dos grupos de ligação mais interiores, relativamente às resistências ao escoamento da água e do ar prevalece o efeito do incremento na capacidade de as fibras formarem uma estrutura mais fechada, o qual é mais intenso nas do cozimento 8 pois são inicialmente menos flexíveis.

Os valores do índice de rasgamento, sendo inicialmente iguais, evoluem de forma oposta com a refinação, aumentando na pasta com fibras de parede mais espessa e maior resistência intrínseca e diminuindo na outra, a do cozimento 14, o que pode ter a ver com a maior degradação estrutural das suas fibras durante a refinação e com o importante papel da resistência intrínseca destas na resistência ao rasgamento (em especial quando aumenta o nível de ligação, como já se referiu).

Sendo claro que os parâmetros transversais das fibras influenciam as suas propriedades físico-mecânicas e o desenvolvimento da sua aptidão papeleira com a refinação (para o nível de refinação considerado), não é contudo possível, a partir da análise dos parágrafos anteriores, avançar com afirmações conclusivas quanto ao modo como essa influência é exercida. Se por um lado, nas pastas em estudo, aqueles parâmetros não divergem acentuadamente⁶⁹, também a avaliação do seu efeito é indissociável da do efeito de outras grandezas que igualmente variam entre as pastas e cuja acção é determinante, como sejam os teores de lenhina e hemiceluloses ou o nível de degradação da celulose. Justifica-se assim

⁶⁸ Uma explicação análoga é a avançada para justificar a melhor refinabilidade e o mais fácil acesso da água ao interior das fibras de pastas branqueadas – por acção do branqueamento estas fibras estão mais colapsadas e a sua parede é mais flexível do que a das fibras de pastas cruas, cuja rigidez dificulta o intumescimento associado à refinação (Salmén e Berthold, 1997).

⁶⁹ As variações obtidas nas dimensões transversais com a manipulação das condições de cozimento são inferiores às que na maioria dos casos se detectam entre fibras de diferentes espécies ou mesmo entre fibras de lenho inicial e de lenho final de uma espécie (vd. secção 2.2).

que, na secção seguinte, satisfazendo aliás um dos objectivos da dissertação, se procure relacionar as características químicas das pastas (a sua viscosidade intrínseca, o teor de pentosanas e o índice *kappa*) com as propriedades que nelas foram quantificadas, na tentativa de melhor identificar o efeito de cada uma dessas características. Por outro lado, cumprido que está o objectivo de implementar e validar os métodos para a determinação dos parâmetros transversais, só o estudo de um maior número de pastas, estruturalmente mais diferenciadas, complementado com a medição de outros parâmetros não abrangidos neste trabalho (graus de flexibilidade, ângulos fibrilares, fibrilação interna, entre outros) permitirá aprofundar o conhecimento sobre a importante influência das dimensões transversais das fibras.

7.3 – Influência das características químicas

7.3.1 – Viscosidade Intrínseca

Na Figura 7.10 estão representados os valores da drenabilidade (avaliada pelo grau Schopper-Riegler) e das propriedades papeleiras das pastas não refinadas e refinadas de todos os cozimentos da Tabela 4.3, em função da viscosidade intrínseca das pastas não refinadas (apenas não são considerados os valores da opacidade, da resistência ao rebentamento e do comprimento de ruptura a húmido, pelas razões apontadas no início deste capítulo).

O que se constata é que, de um modo geral, o comportamento das várias propriedades é linear, exceptuando-se a resistência ao ar, que segue uma tendência exponencial (e por isso se representa o seu logaritmo), e a resistência ao rasgamento, com uma tendência de variação menos definida (o que desde logo não se pode dissociar da menor reprodutibilidade da técnica). Nas pastas não refinadas a viscosidade parece não se reflectir nem na drenabilidade, nem na permeabilidade ao ar, e parece favorecer a formação de folhas um pouco mais densas, com uma capacidade de dispersão de luz ligeiramente menor e com um pouco mais de resistência à tracção e de comprimento de ruptura de *zero-span* (quanto ao *tensile stiffness* e à resistência ao rasgamento nada se pode afirmar). Entretanto, verifica-se que com a refinação as pastas de maior viscosidade são aquelas com maiores ganhos nas propriedades de resistência ao escoamento da água e do ar, não sendo aparente qualquer efeito da viscosidade nos ganhos das restantes propriedades. É de notar que nas pastas refinadas existe um valor crítico da viscosidade abaixo do qual se verifica uma diminuição abrupta da resistência ao rasgamento. Esta situação é consistente com o facto de a resistência intrínseca das fibras ter maior peso na resistência das folhas ao rasgamento após refinação, e ainda com o elevado nível de despolimerização das cadeias de celulose quando a viscosidade é muito baixa.

Figura 7.10 – Variação da drenabilidade ($^{\circ}\text{SR}$) e de algumas propriedades físico-mecânicas das pastas não refinadas (o) e refinadas a 2000 rev. PFI (\cdot), em função da sua viscosidade intrínseca.
CEDL – Coeficiente específico de dispersão de luz.

Importa todavia salientar que a melhor forma de avaliar o efeito de qualquer característica é o de considerar pastas em que apenas essa característica é significativamente diferente, o que não acontece na Figura 7.10, pois no conjunto das pastas aí indicadas variam em simultâneo diversos outros factores. Tal estratégia reduz-se, no âmbito do estudo realizado, a considerar o efeito da viscosidade em pastas com teores muito próximos quer de pentosanas quer de lenhina residual, uma vez que o comprimento médio das fibras não difere de pasta para pasta, que não foi possível obter valores fiáveis nem para a curvatura das fibras nem para o teor de finos das pastas, que somente nas pastas de dois cozimentos se mediram as dimensões transversais, e que não foram quantificados diversos outros parâmetros (como por exemplo o ângulo fibrilar ou a flexibilidade das fibras).

Para analisar o efeito da viscosidade no universo de todas as pastas analisadas podem ser comparadas as dos cozimentos 1 e 2, 8 e 5, ou 1 e 3 (vd. Tab. 6.9 ou Tab. 4.3), recordando que só são relevantes diferenças deste parâmetro significativamente superiores a $50 \text{ dm}^3/\text{kg}$ (de igual modo, para avaliar a influência do índice *kappa* e do teor de pentosanas (em base pasta) consideram-se apenas as diferenças superiores a 0,4 unidades e a 0,5%, respectivamente). No entanto, é de realçar que nos pares de pastas referidos, a diferença na viscosidade entre duas pastas não excede $265 \text{ dm}^3/\text{kg}$, o que decorre da impossibilidade de, por mera manipulação das condições de cozimento, obter grandes variações deste parâmetro sem simultaneamente alterar os outros (no caso, o índice *kappa* e o teor de pentosanas).

A fim de facilitar a leitura, só o par de pastas 1 e 2, cujas características se resumem na Tabela 7.6, será aqui considerado, remetendo-se para o Apêndice VII os resultados relativos aos outros dois pares referidos (e que conduzem, no geral, a idênticas conclusões).

Tabela 7.6 – Características químicas das pastas representadas na Figura 7.11 para estudar o efeito da viscosidade intrínseca na sua drenabilidade e nas propriedades papeleiras. *PENTP* – Teor de pentosanas em base pasta; *IK* – Índice *kappa*.

Cozimentos / Pastas	Viscosidade intrínseca (dm^3/kg)	PENTP (%)	IK
1	1178	16,3	14,8
2	1316	16,4	

Tomando por base os gráficos da Figura 7.11, na qual constam, para as duas pastas, os valores de cada propriedade antes e após a refinação (vd. Tab. II.1-A e II.2-A, em apêndice), e também, consoante o caso, os limites de repetibilidade, os desvios para um nível de confiança de 95%, ou ainda os resultados do teste de médias ($t_{s,exp}/t_s$), pode adiantar-se o seguinte:

Figura 7.11 – Estudo do efeito da viscosidade intrínseca na drenabilidade ($^{\circ}\text{SR}$) e em algumas propriedades físico-mecânicas das pastas do cozimento **1** (o) e do cozimento **2** (■) (Tab. 7.6), quando refinadas a 2000 rev. PFI. CEDL – Coeficiente específico de dispersão de luz.

- as pastas não refinadas não diferem senão no que diz respeito à resistência à tracção. Embora este facto pareça em contradição com os resultados da Figura 7.9, que não os referentes ao grau Schopper-Riegler e à resistência ao ar *Gurley*, importa recordar que nesse caso se comparou o desempenho de uma pasta de muito baixa viscosidade ($696 \text{ dm}^3/\text{kg}$) com outra de viscosidade bem mais elevada ($1208 \text{ dm}^3/\text{kg}$), e além disso com mais pentosanas, a qual possui portanto uma capacidade de formação de ligações e de interacção entre as fibras significativamente maior, do que resultam propriedades distintas;
- após refinação as propriedades das duas pastas podem admitir-se como diferentes (considerando os critérios estabelecidos), sendo mais uma vez a resistência ao rasgamento a excepção;
- a pasta de maior viscosidade respondeu melhor à acção mecânica da refinação, o que, confirmando as tendências gerais já evidenciadas na Figura 7.10, é particularmente visível nas propriedades relacionadas com o arranjo das fibras – a drenabilidade e a permeabilidade ao ar. Possuindo as suas fibras maior rigidez estrutural, face ao maior grau de polimerização das moléculas de celulose, ganham mais conformabilidade ao serem refinadas, e isso reflecte-se na maior variação da resistência ao escoamento da água e do ar, como já se disse. Além disso, sobretudo por corte, podem originar mais finos, os quais também contribuem decisivamente para estas resistências (é a propósito interessante notar que o comprimento das fibras da pasta 2, com maior viscosidade, é o que mais diminuiu com o cozimento (vd. Tab. 6.7) e que foi também nesta pasta que o Kajaani detectou um maior aumento da percentagem numérica de partículas de tamanho inferior a $200 \mu\text{m}$ com a refinação (vd. Tabelas III.8 e III.9, em apêndice));
- também quanto às restantes propriedades (índice de mão, CEDL e resistência à tracção) se detecta agora uma ligeira influência da viscosidade, a qual não era visível na Figura 7.10 e que se explica com base no referido maior aumento da conformabilidade das fibras: sendo maiores os ganhos no grau de ligação destas, acentuam-se, mesmo que pouco, as variações (porém, para a resistência à tracção a diferença no comportamento das duas pastas é inferior ao esperado, tanto mais quanto outros trabalhos confirmaram já a acção positiva da viscosidade no desenvolvimento da resistência à tracção com a refinação (Wågberg e Annergren, 1997)). Entretanto, o facto de, para estas mesmas propriedades, o comportamento agora detectado não concordar com o da Figura 7.9 (pois nesse caso foi a pasta de menor viscosidade, a do cozimento 14, aquela que sofreu maiores variações da densidade, do coeficiente específico de dispersão de luz e do índice de tracção), não constitui estranheza: como então se explicou, por ter uma viscosidade numa gama de valores completamente distinta, demasiado baixa, e estar por isso mais degradada, a pasta do cozimento 14

sofreu uma acção de fibrilação externa e de entrada de água mais vigorosa, reflectida num ganho substancial da sua aptidão papeleira.

Os resultados relativos às outras pastas nas quais se analisou o efeito da viscosidade são comparados nas Figuras VII.1 e VII.2, em apêndice, e confirmam no geral as conclusões enunciadas, a menos de algumas excepções que podem ter origem nas diferenças um pouco superiores dos teores de pentosanas e/ou da viscosidade. Na verdade, no caso das pastas dos cozimentos 8 e 5 (Fig. VII.1), a de maior viscosidade, sendo como esperado aquela com mais ganhos durante a refinação, forma no entanto antes desta operação folhas com menor resistência à tracção e maior opacidade, talvez porque, na sequência de uma maior alcalinidade efectiva do licor de cozimento, o seu teor de pentosanas é um pouco inferior, sendo por isso menor a capacidade de formação de ligações. Por sua vez, no caso das pastas não refinadas dos cozimentos 1 e 3 (Fig. VII.2), com comportamentos semelhantes antes da refinação, nota-se que aquela com maior viscosidade e maior teor de pentosanas, obtida com um licor de sulfidez 50%, desenvolve apesar disso um pouco menos de tracção e perde menos índice de mão, muito provavelmente devido ao valor da sua viscosidade se situar já num patamar ($> 1400 \text{ dm}^3/\text{kg}$) que dificulta a acção da refinação. Em ambos os pares de pastas (8 e 5, 1 e 3), não são significativas as diferenças na resistência ao rasgamento quer antes quer após a refinação, tal como entre as pastas 1 e 2.

7.3.2 – Teor de pentosanas

O efeito das hemiceluloses, mais especificamente das pentosanas (as hemiceluloses mais abundantes no eucalipto), avaliado através do teor de pentosanas em base pasta, é visível na Figura 7.12, a qual evidencia tendências semelhantes às da Figura 7.10, se bem que aparentemente com uma maior dispersão de valores quer entre as pastas não refinadas quer entre as pastas refinadas.

Tal similitude de tendências é compreensível, na medida em que durante o cozimento a degradação das moléculas de celulose é acompanhada da dissolução de polissacarídeos, em especial os de menor peso molecular. Contudo, como se demonstra na Figura 7.13-A com os valores das pastas não refinadas do presente trabalho (14 casos, vd. Tab. 4.3) ou na Figura 7.13-B com os valores relativos a um universo de 43 pastas obtidas com estilhas do mesmo clone de *E. globulus* no âmbito do já citado estudo de influência das condições de cozimento nas características químicas das pastas (Carvalho,1999), a relação entre a viscosidade intrínseca e o teor de pentosanas não é linear na gama de valores considerados: se para viscosidades acima de cerca de $1000 \text{ dm}^3/\text{kg}$ o teor de pentosanas não varia acentuadamente, já para condições de cozimento mais drásticas, quando a despolimerização das cadeias de

Figura 7.12 – Variação da drenabilidade ($^{\circ}$ SR) e de algumas propriedades físico-mecânicas das pastas não refinadas (o) e refinadas a 2000 rev. PFI (\cdot), em função do seu teor de pentosanas (em base pasta). CEDL – Coeficiente específico de dispersão de luz.

Figura 7.13 – Variação do teor de pentosanas das pastas não refinadas com o valor da viscosidade intrínseca. A – Pastas da Tabela 4.3 (ζ - pastas com índice *kappa* próximo de 15); B – Pastas *kraft* de estilhas do mesmo clone de *E. globulus* (Carvalho, 1999).

celulose é mais intensa, sofre uma redução acentuada. Assim sendo, é natural que a dispersão de valores das várias propriedades seja distinta nas Figuras 7.10 e 7.12, o que aliás concorre para que, nesta última, não seja tão evidente a acção das pentosanas na evolução das várias propriedades durante a refinação.

Para esclarecer este aspecto importa, tal como se fez no caso da viscosidade, considerar pastas não refinadas nas quais apenas o teor de pentosanas é diferente, o que reduz a análise às pastas dos cozimentos 5 e 2 (vd. Tab. 6.10 ou Tab. 4.3), cujas características químicas constam da Tabela 7.7.

Tabela 7.7 – Características químicas das pastas representadas na Figura 7.14 para estudar o efeito do teor de pentosanas na sua drenabilidade e nas propriedades papeleiras. VISC – Viscosidade intrínseca; IK – Índice *kappa*.

Cozimentos / Pastas	Teor de pentosanas (%)	VISC (dm ³ /kg)	IK
5	15,5	1317	14,8
2	16,4	1316	

Da análise da Figura 7.14, referente a estas pastas, é possível verificar que:

- a relação entre os valores das pastas não refinadas estão em conformidade com os correspondentes teores de pentosanas – a pasta do cozimento 2, mais rica em hemiceluloses, é aquela com maior capacidade de retenção de água no ensaios de drenabilidade ($^{\circ}$ SR) e que origina folhas com maior resistência ao escoamento do ar⁷⁰,

⁷⁰ Como se pode confirmar na Tabela II.1-A, em apêndice, o valor da resistência ao ar *Gurley* do cozimento 2 é duplo do do cozimento 5 (11,1 s/100ml contra 5,5 s/100 ml), o que, por uma questão de escala, não é visível na Figura 7.14.

Figura 7.14 – Estudo do efeito do teor de pentosanas na drenabilidade ($^{\circ}\text{SR}$) e em algumas propriedades físico-mecânicas das pastas do cozimento **5** (o) e do cozimento **2** (■) (Tab. 7.7), quando refinadas a 2000 rev. PFI. CEDL – Coeficiente específico de dispersão de luz.

ligeiramente mais densas, com menor aptidão para dispersar a luz e com maior resistência à tracção (mesmo o índice de rasgamento é um pouco mais elevado). Todos estes factos estão em consonância com os já referidos efeitos benéficos das hemiceluloses: devido ao seu carácter hidrofílico, incrementam a afinidade à água, e assim promovem o contacto e a ligação entre as fibras, participando mesmo nessa ligação; por outro lado, também induzem a ocorrência de interacções electrostáticas entre as fibras, devido à presença de grupos carboxilo. Como consequência destes

fenômenos, diminui o número de interfaces fibra/ar e melhora a distribuição das tensões a que as folhas são sujeitas;

- além de as pastas refinadas apresentarem valores de drenabilidade e de resistências mecânicas que são próximos, não é aquela com mais pentosanas a que melhor responde ao processo de refinação (a não ser no respeitante à resistência ao ar). Trata-se de um comportamento inesperado, tanto mais quanto os valores da viscosidade intrínseca e do índice *kappa* são idênticos nas duas pastas, comportamento esse que, a menos de quaisquer outros parâmetros aqui não considerados, apenas pode ser explicado admitindo que a diferença no conteúdo de hemiceluloses de ambas as pastas (que é de somente 0,9%), não obstante se repercutir no seu desempenho antes da refinação, é ainda assaz reduzida para que se faça sentir na sua refinabilidade.

Perante o exposto, e no sentido de investigar a influência das pentosanas entre pastas com uma maior diferença no conteúdo destes polissacarídeos, foi também feita a comparação das pastas dos cozimentos 12 e 9, cujas características químicas se indicam na Tabela 7.8, encontrando-se por sua vez representados graficamente na Figura 7.15 os correspondentes valores do grau Schopper-Riegler e das propriedades físico-mecânicas.

Tabela 7.8 – Características químicas das pastas representadas na Figura 7.15 para estudar o efeito do teor de pentosanas na sua drenabilidade e nas propriedades papeleiras. *VISC* – Viscosidade intrínseca; *IK* – Índice *kappa*.

Cozimentos / Pastas	Teor de pentosanas (%)	VISC (dm ³ /kg)	IK
12	14,4	830	9,3
9	16,1	826	10,0

Este par de pastas não constituiu a primeira opção para investigar a influência do teor de pentosanas porque a diferença nos valores do índice *kappa* já não é negligenciável, contrariamente ao sucedido com as pastas da Tabela 7.7, na medida em que ultrapassa o limite de 0,4 unidades estabelecido como valor para além do qual o teor de lenhina residual se admite como realmente distinto.

Figura 7.15 – Estudo do efeito do teor de pentosanas na drenabilidade ($^{\circ}\text{SR}$) e em algumas propriedades físico-mecânicas das pastas do cozimento **12** (○) e do cozimento **9** (■) (Tab. 7.8), quando refinadas a 2000 rev. PFI. CEDL – Coeficiente específico de dispersão de luz.

Por outro lado, apesar de as pastas dos cozimentos 12 e 9 terem igual viscosidade, esta é bastante inferior aos valores encontrados nas pastas comerciais. Seguindo uma tendência normal, a pasta com menos pentosanas é também aquela com menos lenhina.

Como se conclui da observação da Figura 7.15, nas pastas não refinadas a acção da lenhina contraria a das pentosanas: conforme se adiantou na secção 2.3.6, a lenhina prejudica

todas as propriedades em análise, devido ao seu carácter hidrofóbico, e por isso a pasta do cozimento 9, apesar de ser mais rica em hemiceluloses, não exhibe, no geral, melhores propriedades (é inclusivamente pior em termos de resistência ao escoamento da água (menor grau Schopper-Riegler) e de resistência ao rasgamento).

Pelo contrário, a evolução da aptidão papelreira com a refinação é globalmente mais acentuada na pasta do cozimento 9, apesar de possuir mais lenhina, o que atesta o efeito dominante das pentosanas nesta operação. Na verdade, é ao nível da refinação, designadamente do intumescimento das fibras, da fibrilação interna, e do incremento da sua flexibilidade e colapsabilidade que a acção das hemiceluloses mais se faz sentir, o que no caso em apreço é tanto mais significativo quanto o teor de pentosanas é relativamente elevado e o teor de lenhina é baixo (o valor de 10 unidades no índice *kappa* corresponde a uma percentagem de lenhina residual de cerca de 1,5%).

Conjugando os resultados da Figura 7.14 com os da Figura 7.15 é legítimo admitir que, mantendo-se os restantes parâmetros constantes, diferenças de cerca de 1% no teor de pentosanas (em base pasta) não são suficientes para afectar a refinabilidade das pastas na gama de valores da viscosidade e do índice *kappa* (*IK*) comumente considerada (viscosidade entre 1100 e 1300 dm³/kg e *IK* próximo de 15), mas já se reflectirão na acção da refinação para valores mais baixos destes parâmetros, conseguidos sob condições de alcalinidade e/ou factor H mais drásticas.

7.3.3 – Índice *kappa* (teor de lenhina residual)

A relação entre o teor de lenhina residual das pastas, quantificada através do índice *kappa*, e as correspondentes propriedades que têm vindo a ser consideradas ao longo deste capítulo está contemplada nos gráficos da Figura 7.16. Nestes ressalta sobretudo a existência de um elevado número de pastas com valores do índice *kappa* próximos de 15 mas com desempenhos papelreiros substancialmente distintos, tanto antes quanto após a refinação, o que desde logo torna complexa a análise do efeito da lenhina.

Figura 7.16 – Variação da drenabilidade ($^{\circ}\text{SR}$) e de algumas propriedades físico-mecânicas das pastas não refinadas (o) e refinadas a 2000 rev. PFI (\cdot), em função do índice kappa. CEDL – Coeficiente específico de dispersão de luz.

Não havendo diferenças relevantes ao nível do comprimento das fibras das pastas não refinadas, não existindo informação suficiente nem quanto às suas dimensões transversais (porque apenas foram medidas nas pastas de dois cozimentos) nem quanto ao grau de curvatura (dadas as limitações já enunciadas na secção 5.2), o que permitiria uma comparação mais completa em termos de flexibilidade e colapsabilidade das fibras, e não tendo sido possível quantificar outros parâmetros eventualmente importantes, os diferentes comportamentos detectados nas pastas com índice *kappa* semelhante só podem aqui ser interpretados com base nas diferenças da viscosidade e do conteúdo em hemiceluloses das pastas. Na verdade, como é visível na Figura 7.13-A e na Tabela 4.3, através de uma adequada manipulação das condições de cozimento conseguiram produzir-se pastas com valores de *IK* na vizinhança de 15 mas nas quais a viscosidade intrínseca e o teor de pentosanas variam entre 700 e 1400 dm^3/kg e entre 13 e 16%, respectivamente, o que contribui decisivamente para a amplitude dos valores das propriedades representadas na Figura 7.16.

Como a partir desta figura não é possível antecipar quaisquer tendências relativas à influência da lenhina, contrariamente ao sucedido na Figura 7.10 com a viscosidade e na Figura 7.12 com as pentosanas, mais premente se torna agora estudar pastas nas quais apenas o índice *kappa* seja realmente diferente, isto é, consideravelmente superior a 0,4 unidades. Tal estudo contemplará dois pares de pastas, em gamas distintas de *IK*: as pastas dos cozimentos 6 e 8 e as dos cozimentos 3 e 11, cujas características se resumem na Tabela 7.9.

Tabela 7.9 – Características químicas das pastas representadas nas Figuras 7.17 e 7.18 para estudar o efeito do teor de lenhina residual (índice *kappa*) na sua drenabilidade e nas propriedades papeleiras. *VISC* – Viscosidade intrínseca; *PENTP* – Teor de pentosanas em base pasta.

Cozimentos / Pastas	Índice <i>kappa</i>	VISC (dm^3/kg)	PENTP (%)
6	12,7	1255	15,9
8	14,9	1208	
3	14,7	1443	16,7
11	18,2	1389	16,5

Sendo em qualquer das situações o índice *kappa* inferior a 20, o teor de lenhina não excede os 3%, em base pasta, o que, de acordo com o avançado na secção 2.3.6, significa que a lenhina superficial foi toda removida durante o cozimento e que a remanescente é a do interior da fibra, nas camadas da parede secundária. Assim sendo, durante a refinação, a

influência deste composto reflecte-se sobretudo na fibrilação interna, pois o seu carácter hidrofóbico prejudica a acção da água na separação das microfibrilas.

Contudo, importa notar que, nos casos em estudo, mesmo à maior diferença no índice *kappa* ($IK=14,7$ e $IK=18,2$) corresponde uma diferença na percentagem de lenhina residual das respectivas pastas muito baixa, inferior a 0,6%, o que de algum modo condiciona a avaliação do efeito deste parâmetro (embora fosse preferível considerar diferenças mais acentuadas, tal não é possível, no universo considerado, sem recorrer a outras pastas também distintas em termos de teor de pentosanas e/ou viscosidade intrínseca).

No que diz respeito às pastas dos cozimentos 6 e 8 (com $IK=12,7$ e $IK=14,9$, respectivamente), cujos resultados se encontram representados graficamente na Figura 7.17, verifica-se que, quando não refinadas, apresentam valores muito próximos, com diferenças pouco ou mesmo nada significativas, para a resistência ao ar *Gurley*, o índice de mão e o coeficiente específico de dispersão de luz, enquanto que para a drenabilidade e a resistência à tracção os resultados são diferentes e inesperados. Na verdade, neste caso, a pasta com mais lenhina residual é, paradoxalmente, aquela que mais água retém no ensaio de Schopper-Riegler e também aquela que forma folhas com maior resistência à tracção (as diferenças são relevantes, pois no caso do °SR é superado o limite de repetibilidade de 2 unidades, e no caso do índice de tracção os intervalos de confiança não se interceptam). Já quanto ao efeito da lenhina na refinação, os resultados estão de acordo com o esperado, pois a pasta com mais lenhina é a que pior desenvolve a sua aptidão papeleira, não só em termos de ganhos de resistência ao escoamento da água e do ar, como também em termos de ganhos de resistência à tracção e de perda de capacidade de dispersão de luz.

No outro par em análise (com $IK=14,7$ e $IK=18,2$), os resultados da Figura 7.18 mostram que as propriedades das pastas não refinadas também não diferem substancialmente, embora agora, como esperado, a pasta com mais lenhina, a do cozimento 11, seja a que a húmido apresenta maior drenabilidade (menor valor do °SR) e a que, após secagem, origina folhas com ligeiramente menos resistência à tracção. Além disso, mesmo tendo o índice *kappa* mais elevado, esta pasta é a que melhor incorpora a acção da refinação no desenvolvimento das suas propriedades, igualando a outra pasta refinada em termos de grau Schopper-Riegler, e ultrapassando-a mesmo em termos de resistência à tracção. Trata-se de um comportamento aparentemente estranho, para o qual pode contribuir uma outra variável: a viscosidade, que não é exactamente igual nas duas pastas, ultrapassando o valor de $1400 \text{ dm}^3/\text{kg}$ na do cozimento 3. Ora, retomando o que foi afirmado ao comparar esta pasta com a do cozimento 1 (secção 7.3.1 e Figura VII.2), pode acontecer precisamente que o efeito da sua elevada viscosidade (e conseqüente maior resistência das fibras) se sobreponha, durante a refinação, ao do menor conteúdo em lenhina, não permitindo ganhos tão acentuados quanto os da pasta do cozimento 11.

Figura 7.17 – Estudo do efeito do teor de lenhina na a drenabilidade ($^{\circ}\text{SR}$) e em algumas propriedades físico-mecânicas das pastas do cozimento **6** (○) e do cozimento **8** (■) (Tab. 7.8), quando refinadas a 2000 rev. PFI. CEDL – Coeficiente específico de dispersão de luz.

Figura 7.18 – Estudo do efeito do teor de lenhina na drenabilidade ($^{\circ}\text{SR}$) e em algumas propriedades físico-mecânicas das pastas do cozimento **3** (o) e do cozimento **11** (■) (Tab. 7.8), quando refinadas a 2000 rev. PFI. CEDL – Coeficiente específico de dispersão de luz.

A concluir a análise da influência da morfologia e das características químicas das pastas na sua drenabilidade e nas suas propriedades papeleiras, é interessante comparar o desempenho das pastas dos cozimentos 1 e 8 – apesar de terem sido produzidas em condições de sulfidez do licor, tempo e temperatura de cozimento distintas (vd. Tab. 4.3), as pastas não refinadas apresentam características químicas que, atendendo aos critérios estabelecidos, se podem admitir como idênticas, conforme se indica na Tabela 7.10. Adicionalmente, além do comprimento médio das fibras ser igual (vd. Tab. V.1), também os valores obtidos para o teor de finos (Tab. III.8) e para os índices de *curl* e de *kink* (Tab, VI.1) o são (apesar de se ter concluído que, no conjunto de todas as pastas estudadas, os valores destas grandezas não permitem avançar com conclusões definitivas).

Tabela 7.10 – Características químicas das pastas representadas na Figura 7.19. *VISC* – Viscosidade intrínseca; *PENTP* – Teor de pentosanas em base pasta.

Cozimentos / Pastas	Índice <i>kappa</i>	VISC (dm ³ /kg)	PENTP (%)
1	14,8	1178	16,3
8	14,9	1208	15,9

O que os resultados da Figura 7.19 evidenciam, tomando em conta os limites de repetibilidade do grau Schopper-Riegler e, para as outras propriedades, os intervalos de confiança de cada valor bem como os resultados do teste de médias, é que, no geral, os comportamentos das pastas dos cozimentos 1 e 8 coincidem, não só porque exibem iguais propriedades papeleiras quando não refinadas mas ainda porque respondem à refinação da mesma maneira (para o nível de refinação aplicado)⁷¹. Este facto, extensível às propriedades não representadas na Figura 7.19 (como se pode observar nas Tabelas II.1-A e II.2-A) permite admitir como válida a hipótese de que as dimensões transversais das fibras das duas pastas também devem ser muito semelhantes, o que todavia não se pode comprovar pois estas dimensões só foram medidas nas pastas não refinada e refinada do cozimento 8.

Se, ao nível das propriedades avaliadas, é similar o desempenho de duas pastas com igual morfologia, igual viscosidade, igual teor de pentosanas e igual teor de lenhina residual, mesmo tendo sido produzidas em condições de cozimento distintas, é porque são estas características morfológicas e químicas que condicionam essas propriedades, justificando-se portanto, na perspectiva do autor, a profundidade com que foram estudadas ao longo do presente trabalho.

⁷¹ Apenas nos casos do índice de mão e do coeficiente específico de dispersão de luz se verifica uma pequena diferença após a refinação.

Figura 7.19 – Diferença da drenabilidade ($^{\circ}\text{SR}$) e de algumas propriedades físico-mecânicas das pastas não refinadas e refinadas a 2000 rev. PFI (o – cozimento **1**; ■ – cozimento **8** – Tab. 7.10). CEDL – Coeficiente específico de dispersão de luz.

Constituiu objectivo deste capítulo interpretar as diferenças na drenabilidade e nas propriedades papeleiras das pastas em função das diferenças na morfologia e nas características químicas das fibras. Numa avaliação preliminar dessas propriedades verificou-se existir, de um modo geral, uma boa correlação entre praticamente todas elas, quer nas pastas não refinadas quer nas refinadas. No entanto, constatou-se que as diferenças entre as pastas aumentaram após a refinação no que diz respeito à drenabilidade e à resistência ao ar, passando-se o oposto com as demais propriedades.

Relativamente à morfologia das fibras, só foi avaliado o efeito das dimensões transversais num par de pastas. Por esta razão, e sobretudo porque para interpretar os resultados obtidos houve necessidade de recorrer às características químicas das pastas, em especial à sua viscosidade, não se avançaram conclusões definitivas quanto ao efeito das referidas dimensões.

Na tentativa de melhor compreender a influência das características químicas das pastas no seu comportamento papeleiro, relacionaram-se depois os respectivos valores da drenabilidade e das propriedades físico-mecânicas com os dos teores de pentosanas e de lenhina e ainda com o nível de degradação das cadeias de celulose. Os resultados alcançados, detalhadamente discutidos em cada caso, confirmam que estes parâmetros são na verdade decisivos para explicar não só o desempenho das pastas não refinadas mas, sobretudo, para explicar o desenvolvimento da sua aptidão papeleira com a refinação. Tal afirmação é tanto mais válida quanto, no conjunto das várias pastas estudadas, a variação das características químicas é considerável, contrariamente ao verificado com o comprimento.

8. Conclusões

Quando da discussão dos resultados apresentados nos vários capítulos foram referidas em detalhe as correspondentes conclusões, sumariadas no final de cada capítulo, pretendendo-se agora fazer a síntese dessas conclusões, enquadrando-as nos objectivos globais do estudo desenvolvido.

Em primeiro lugar, é de sublinhar que todas as técnicas aplicadas neste trabalho para a caracterização das fibras e das pastas foram alvo de um exaustivo estudo não só de pesquisa bibliográfica mas principalmente de natureza experimental (envolvendo a comparação de resultados de uma mesma grandeza medida por diferentes técnicas, em muitas pastas), estudo esse que suportou todas as decisões tomadas sobre a adequabilidade de cada uma aos objectivos da sua utilização.

Porém, não obstante o esforço desenvolvido, parâmetros houve que não foi possível quantificar com fiabilidade. Exemplo disso é o teor de finos cujo conhecimento rigoroso permitiria, em princípio, explicar algumas variações no comportamento das pastas. Com efeito, o método baseado na separação de finos no *Dynamic Paper Chemistry Jar* (DPCJtm) usado neste trabalho, se bem que recomendado para medir a quantidade de finos (em percentagem mássica), não se revelou reprodutível. Em consequência, não foi possível relacionar essa quantidade com a drenabilidade das pastas (medida pelo grau Schopper-Riegler, °SR), apesar desta ser muito influenciada pela presença dos finos, como o autor já constatou noutro trabalho ao confrontar o comportamento de pastas com e sem finos. Tal facto motivou que os resultados do Kajaani, especialmente vocacionado para a medição de fibras, fossem depois utilizados para determinar a quantidade (numérica) de finos, mas, embora se tenham obtido valores mais reprodutíveis, comprovou-se que nem todos os finos eram contabilizados por este aparelho, pelo que a correlação com o °SR não melhorou significativamente.

Também o equipamento disponível para medição do *coarseness* (o *Fiber Quality Analyzer* - FQA) não se mostrou sensível a variações deste parâmetro com a refinação, pelo que, após alguns testes preliminares, foi abandonada a quantificação desta variável.

No que respeita à medição do comprimento das fibras, procedeu-se a um minucioso estudo comparativo de técnicas de medição que envolveu técnicas ópticas directas (análise de

imagem no microscópio de luz, no Galai e no FQA) e técnicas ópticas indirectas, como a do Kajaani, tendo-se optado por este último equipamento porquanto é mais sensível e mais reprodutível, sendo, de entre os analisadores automáticos, o que mais se aproxima da técnica de microscopia, tomada como referência. De entre os vários comprimentos médios, seleccionou-se como mais representativo o comprimento médio pesado em comprimento, L_i , que minimiza o efeito dos finos, e que, no conjunto de todas as pastas analisadas (refinadas e não refinadas), variou entre 775 e 855 μm .

Quanto aos parâmetros relacionados com o grau de curvatura das fibras (índices de *curl* e de *kink*), recorreu-se ao FQA, mas concluiu-se não ser este equipamento adequado para as pastas em questão, pois os valores medidos são bastante inferiores aos da literatura, ao que não é alheio o facto de serem eliminadas das contagens todas as fibras de comprimento inferior a 500 μm , o que, para fibras de reduzido comprimento como as do eucalipto, redundava num erro considerável. Na tentativa de confirmar estes resultados, foram determinados índices de *curl* por análise de imagem em fibras secas ao ar e depositadas em lâminas, tendo-se então obtido valores muito superiores aos do FQA, sendo a diferença imputada ao facto de, neste último, as fibras se apresentarem intumescidas e em escoamento. Face aos resultados, que além de questionáveis também não permitiram detectar eventuais efeitos das condições de cozimento na curvatura das fibras, foi decidido não os considerar posteriormente.

A morosidade na medição dos parâmetros transversais traduziram-se no reduzido número de pastas analisadas (apenas duas, cada uma antes e após a refinação). De facto, além dos resultados destas medições serem extremamente dependentes da técnica usada, são ainda, para a mesma técnica, função do algoritmo de cálculo e do procedimento experimental. Quando se pretendem detectar variações destes parâmetros em pastas entre as quais apenas variam as condições de cozimento, todos estes “pormenores” assumem especial relevância e por isso é indispensável um perfeito domínio quer da técnica quer do método de preparação das amostras. Após alguns ensaios preliminares, a escolha recaiu na técnica de microscopia confocal, com a qual se mediu a espessura da parede das fibras e o seu diâmetro, bem como a área transversal do lúmen e da parede, o *Aspect Ratio* e os índices de Runkel e de colapso, entre os mais significativos.

Uma vez na posse dos resultados de caracterização dimensional das fibras das várias pastas, e dado serem conhecidas as respectivas condições de cozimento, tentou-se avaliar a influência destas na biometria das fibras das pastas não refinadas. Concluiu-se então que o comprimento real das fibras não é afectado pelo cozimento, o que já não acontece com as dimensões transversais. Na verdade, no que toca a estas, foram encontradas diferenças (com significado) entre pastas obtidas em condições de cozimento diversas, diferenças que foram

interpretadas não directamente através das condições de cozimento mas indirectamente com base nas características químicas por elas induzidas.

Antes de investigar o efeito da refinação (no refinador laboratorial PFI) foi efectuado um estudo preliminar para selecção do número de revoluções mais adequado para este fim, tendo-se optado pelo valor de 2000 revoluções, pois se para níveis superiores a redução de comprimentos de fibras e o aumento do teor de finos é gradual (contrariamente ao detectado nas fases iniciais da refinação), já em contrapartida o decréscimo das resistências mecânicas das folhas é generalizado e acentuado (o que não é vantajoso).

Para este nível de refinação foram detectadas, como se esperava, diminuições no comprimento médio das fibras, de intensidade variável de pasta para pasta, facto que se justificou também com base nas características químicas das pastas não refinadas. Assim, registaram-se comportamentos diversos consoante os valores da viscosidade, do teor de pentosanas e do grau de deslenhificação dessas pastas, pelo que depois se analisaram alguns pares de pastas em que somente uma destas três características apresentava valores distintos, a fim de melhor identificar o seu efeito. No caso da viscosidade, identificaram-se comportamentos opostos consoante a gama de valores em causa: abaixo de $1100 \text{ dm}^3/\text{kg}$, o comprimento diminui acentuadamente com a diminuição da viscosidade, enquanto que acima daquele valor diminui também, se bem que mais ligeiramente, mas agora com o aumento da viscosidade. No caso das pentosanas, o decréscimo do comprimento é tanto menor quanto maior o teor daquelas, passando-se o inverso no caso do teor de lenhina residual.

Em termos das dimensões transversais, foi registado para ambas as pastas estudadas um aumento da espessura da parede das fibras com a refinação, a par de uma redução ligeira da largura das fibras, do que resultou um acentuado decréscimo da área do lúmen, confirmando que a “expansão” da parede ocorreu para o interior. Verificou-se no entanto que o modo como os parâmetros medidos incorporam as alterações induzidas pela refinação é função das características químicas das pastas, e, por consequência, das condições de cozimento – em pastas com muito baixa viscosidade (inferior a $800 \text{ dm}^3/\text{kg}$), o efeito desta sobrepõe-se ao também mais reduzido teor de pentosanas, promovendo a acção da refinação devido à mais fácil entrada de água na estrutura mais degradada da fibra.

A culminar este trabalho, e de acordo com o objectivo fulcral que presidiu à sua concretização, tentou-se relacionar as diferenças ao nível das características físicas e químicas das pastas não refinadas, decorrentes das distintas condições de cozimento com as quais foram produzidas, com a sua aptidão papeleira. Para o efeito efectuaram-se testes físico-mecânicos em folhas de pasta, antes e depois de refinada, que permitiram não só comparar o desempenho das pastas não refinadas mas, e sobretudo, detectar diferenças na sua refinabilidade e assim interpretar as variações no comportamento das pastas após a refinação.

Numa primeira fase, e por forma a validar os resultados obtidos, relacionaram-se entre si os valores das várias propriedades medidas (estruturais, ópticas e de resistência mecânica) tomando em conta os resultados de todas as pastas. As boas correlações (englobando pastas refinadas e não refinadas) encontradas entre o CEDL e a opacidade, e entre a resistência à tracção e ao rebenamento possibilitaram a redução do número de variáveis em jogo, o que obviamente facilitou a análise subsequente. A drenabilidade (medida pelo grau Schopper-Riegler, °SR) foi também relacionada com as propriedades papelarias, por ser destas um bom indicador, tendo-se obtido, de um modo geral, dependências lineares aceitáveis.

Com o tratamento estatístico efectuado foi possível concluir que as diferenças na drenabilidade e nas propriedades físico-mecânicas encontradas entre as pastas não refinadas têm significado à luz dos critérios estabelecidos, o mesmo se passando com as pastas refinadas. Constatou-se ainda que a variabilidade dos valores da drenabilidade e da resistência ao ar *Gurley* das várias pastas aumentou substancialmente com a refinação, ocorrendo o inverso, de forma mais ligeira, com as demais propriedades, tendo sido avançadas explicações fundamentadas nos mecanismos associados a cada uma das grandezas.

O estudo do efeito da morfologia das fibras na refinabilidade das pastas cingiu-se a um par de pastas, e nestas às dimensões transversais, uma vez que os comprimentos das fibras são idênticos e o grau de curvatura, bem como o teor de finos, não puderam ser devidamente quantificados. Todavia o desempenho papelheiro das duas pastas não se pôde explicar apenas com base nas alterações das dimensões transversais, e uma vez mais foi imprescindível recorrer às correspondentes características químicas – verificou-se que a pasta com menor viscosidade ($696 \text{ dm}^3/\text{kg}$, valor demasiado baixo e cerca de metade do da outra pasta em confronto), à partida com pior desempenho papelheiro, foi a que, de um modo geral, sofreu alterações mais notórias com a refinação.

Dado o importante papel das características químicas, a sua influência foi depois analisada a dois níveis: primeiro, através da representação dos valores da drenabilidade e das propriedades físico-mecânicas (previamente seleccionadas) de todas as pastas refinadas e não refinadas em função da viscosidade intrínseca, do teor de pentosanas e do grau de deslenhificação (IK), por forma a avaliar as tendências globais, e seguidamente apenas em pares de pastas onde duas destas características são semelhantes (dentro dos critérios adoptados), o que possibilitou o estudo do efeito isolado de cada uma delas.

Assim e no que respeita à viscosidade, constatou-se que, dum modo geral, pastas com maiores valores desta propriedade respondem melhor à acção mecânica da refinação, em particular no que se refere às propriedade de resistência ao escoamento, sendo menos evidente essa resposta nas propriedades ópticas e de resistência mecânica. São no entanto excepção quer as pastas com muito baixas viscosidades, que exibem ganhos substanciais com a refinação, quer as de viscosidade muito elevada (acima de $1400 \text{ dm}^3/\text{kg}$) que, devido à sua excessiva rigidez, parecem ser relativamente menos refináveis.

Idênticas tendências foram detectadas para o teor de pentosanas, o que era expectável dada a correlação positiva entre este teor e a viscosidade, embora neste caso as variações não tenham sido tão nítidas (os ganhos com a refinação só se tornaram mais evidentes para diferenças no teor de pentosanas acima de 1,5% (em base pasta)).

A análise do teor de lenhina residual mostrou-se no entanto mais difícil porquanto a maior parte das pastas em apreço têm índices *kappa* próximos de 15 e exibem muitas delas os mais dispares valores das propriedades físico-mecânicos, decorrentes das opções tomadas a nível das condições de cozimento. Da apreciação de dois pares de pastas foi possível constatar que num deles a presença da lenhina inibiu a aptidão papeleira, e no outro isso já não se verificou, neste caso provavelmente devido ao efeito preponderante da elevada viscosidade.

Finalmente e como corolário destas comparações, confrontaram-se duas pastas cujas características químicas eram semelhantes, e exibiam idêntico comportamento ao nível das propriedades papeleiras tanto antes quanto após a refinação, o que atesta a adequabilidade das variáveis seleccionadas no presente estudo tendo em conta os objectivos inicialmente definidos, e indicia que outros parâmetros não quantificados não serão muito relevantes.

Apesar de ser opinião corrente que a morfologia das fibras condiciona decisivamente as propriedades papeleiras (o que de facto é verdade quando se comparam pastas de origens diferentes), este estudo demonstrou que, quando se trabalha com fibras de um mesmo clone, não é possível, por manipulação das condições de cozimento (pelo menos na gama estudada), induzir relevantes alterações no comprimento das fibras, que se repercutam na aptidão papeleira das pastas. A este nível, as variações constatadas foram o reflexo das diferenças induzidas nas características químicas das pastas, essas sim substanciais. Por outro lado, também só tendo em conta estas diferenças foi possível interpretar o comportamento de pastas com ligeiras diferenças ao nível das dimensões transversais, dimensões que, contrariamente ao comprimento, se revelaram sensíveis às condições de cozimento aplicadas.

Com este resultado, que destaca a importância das características químicas das pastas e que era algo imprevisível (pelo menos com a extensão detectada), mas que é plenamente consentâneo com o objectivo fulcral do trabalho, inicialmente formulado, espera-se de algum ter contribuído para um melhor conhecimento do potencial da fibra de *E. globulus*. Além disso, se bem que alcançado à escala laboratorial, trata-se de um resultado que se deseja igualmente útil numa perspectiva industrial.

Trabalho futuro

Por último, e na sequência das várias limitações apontadas ao longo do trabalho, importa avançar algumas sugestões de trabalho futuro.

Não obstante ter sido desenvolvido um extenso trabalho ao nível da exploração das técnicas disponíveis para a caracterização morfológica, constatou-se que são questionáveis os resultados da medição do teor de finos com o DPCJtm, que o FQA não é adequado para medir as curvaturas de fibras de *E. globulus* e que nem este nem o Kajaani conseguem detectar pequenas variações no *coarseness*. Sendo estes parâmetros da maior utilidade para interpretar certos comportamentos, como se referiu, haverá que continuar a procurar alternativas.

Esta inadequabilidade dos aparelhos resulta de certa forma de se estarem a comparar pastas que à partida são bastante semelhantes, exigindo-se portanto grande reprodutibilidade de resultados. É de notar que esta semelhança foi imposta pela pretensão de estudar pastas com características próximas das comerciais, por forma a que as conclusões lhes sejam igualmente aplicáveis, e que se a opção tivesse sido a de extremar condições (ou utilizar diferentes árvores) de modo a obter grandes variações nos parâmetros estudados, estas limitações não se tinham provavelmente manifestado.

Embora não consequência de limitações de técnicas de medida mas sim do reduzido número de pastas analisadas, o estudo da influência dos parâmetros transversais revelou-se inconclusivo, não obstante ter sido aqui que se observaram diferenças com significado entre as pastas. Assim, e uma vez que já se domina a utilização da microscopia confocal na medição das fibras, será útil alargar estas medições a um maior universo de pastas para esclarecer e/ou confirmar alguns detalhes.

Em acréscimo, a caracterização do tamanho e da forma dos finos, a comparação dos finos primários e secundários e a influência de ambos nas propriedades papeleiras constituem também temas a aprofundar, embora algum trabalho tenha entretanto já sido feito pelo autor.

Eventualmente, seria útil também, para complementar o estudo, proceder à medição de outros parâmetros, tais como a flexibilidade das fibras e o ângulo fibrilar, bem como caracterizar as pastas após a refinação, do ponto de vista químico.

Um outro aspecto a ter em conta num trabalho futuro perante uma quantidade de dados tão vasta e diversificada é o do tratamento de resultados. Não obstante se terem ilustrado algumas relações lineares entre propriedades ou mesmo utilizado matrizes de correlação linear, não houve intenção (nem isso seria viável em tempo útil) de propor correlações multivariáveis (porquanto é reduzido o número de pastas analisadas relativamente ao elevado número de variáveis em jogo). Este assunto, deliberadamente deixado para uma fase posterior, exige a manipulação de técnicas de tratamento de resultados mais avançadas, designadamente PCA (*Principal Component Analysis*) e PLS (*Partial Least Squares*) cuja implementação seria da maior relevância para este tipo de estudos.

Referências bibliográficas

1. Abitz, P., Luner, P. (1991) – The relationships of wet fiber flexibility (WWF) to fiber and pulps properties, *Research Report*, 94, Empire State Paper Research Institute, State University of New York, College of Environmental Science and Forestry, Syracuse, New York, 67-87.
2. Adams, M. J. (1995) – Chemometrics in analytical spectroscopy, Barnett, N. (Ed.), *RSC - Analytical Spectroscopy Monographs*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
3. Amidon, T. E. (1981) – Effect of the wood properties of hardwoods on kraft paper properties, *Tappi*, 64 (3): 123-126.
4. Assumpção, R. M. V., Pinho, M. R., R., Cahen, R., Philipp, P. (1988) – Polpação química, *Celulose e Papel: tecnologia da fabricação do papel*, Vol. I, 2ª ed., Escola SENAI; Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 169-320.
5. Astals i Coma, F. (1988) – Naturaleza, efectos y medida del refinado, *Últimos avances en la tecnología del refinado*, Universidad Politecnica de Cataluña, Escuela Tecnica Superior de Ingenieros Industriales de Terrassa, 43-72.
6. Bailey, J. (1998) – Mills still have a long wish list of testing equipment needs, *Pulp & Paper Canada*, 99 (10): 22-24.
7. Bamber, R. K. (1985) – The wood anatomy of eucalypts and papermaking, *Appita*, 38 (3): 210-216.
8. Barreiros, M. F., Ferreira, P. J., Figueiredo, M. M. (1996) – Calculating shape factors from particle sizing data, *Particle & Particle Systems Characterization*, 13: 368-373.
9. Barrichelo, L. E. G., Brito, J. O. (1976) – Potencialidade de espécies tropicais de eucalipto para a produção de celulose sulfato branqueada, *IPEF*, Piracicaba, (13): 9-38.
10. Barrichelo, L. E. G., Nariyoshi, A. H., Beig, O., Diniz, A. S. (1984) – Variação das características da madeira de eucalipto para diferentes espécies, idades e locais, Proc. *Congresso Anual da ABTCP – Semana do Papel*, XVII, S. Paulo, 385-399.
11. Barzyk, D., Page, D. H., Ragauskas, A. (1997) – Carboxylic acid groups and fibre bonding, in Baker, C.F. (Ed.), Proc. *Fundamental Research Symposium – The Fundamentals of Papermaking Materials*, 11th, Vol. 2, Pira International, Surrey, 893-907.
12. Bastos, M. M. S. M. (1999) – Influência da sulfidez em algumas características químicas de pastas de *Eucalyptus globulus* igualmente deslignificadas. Tese para o Grau de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
13. Beck, M., Sommer, K. (1995) – Particle size and shape analysis of fibres by automatic image analysis, Leschonski, K. (Ed.), *Partec 95 –European Symposium Particle Characterization*, 6th, Preprints, NürnbergMesse GmbH, 79-89.

14. Béland, M. C., Mangin, P. J. (1995) – Three-dimensional evaluation of paper surfaces using confocal microscopy, Conners, T.E., Banerjee, S. (Ed.), *Surface analysis of paper*, CRC Press, New York, 1-40.
15. Bentley, R. G., Scudamore, P., Jack, J. S. (1994) – A comparison between fibre length measurement methods, *Pulp & Paper Canada*, 95 (4): 41-45.
16. Berthold, J. (1996) – Water adsorption and uptake in the fibre cell wall as affected by polar groups and structure. Thesis for the degree of Doctor of Philosophy, KTH – Royal Institut of Technology, Stockholm.
17. Bichard, W., Scudamore, P. (1988) – An evaluation of the comparative performance of the Kajaani FS-100 and FS-200 fiber length analysers, *Tappi Journal*, 71 (12): 149-155.
18. Bland, D. E. (1985) – The composition and analysis of eucalypt woods, *Appita*, 38 (4): 291-294.
19. Borch, J. (1984) – Optical and appearance properties, Mark, R.E. (Ed.), *Handbook of physical and mechanical testing of paper and paperboard*, Vol. 2., Marcel Dekker, New York, 1-54.
20. Borralho, N. M. G., Cotterill, P. P., Kanowski, P. J. (1992) – Genetic parameters and gains expected from selection for dry weight in *Eucalyptus globulus* ssp. *globulus* in Portugal, *Forest Science*, 38 (1): 80-94.
21. Brasil, M. A. M., Ferreira, M. (1979) – Características das fibras de madeira de *Eucalyptus grandis* Hill Ex Maiden, aos 3 anos de idade, *IPEF*, Piracicaba, (19): 80-97.
22. Brindley, C. L., Kibblewhite, R. P. (1996) – Comparison of refining response of eucalipte and a mixed hardwood pulp and their blends with softwood, *Appita Journal*, 49 (1): 37-42.
23. Buchert, J., Teleman, A., Harjunpää, V., Tenkanen, M., Viikari, L., Vuorinen, T. (1995) – Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp, *Tappi Journal*, 78 (11):125-130.
24. Busnardo, C. A., Foelkel, C. E. B., Zvinakevicius, C., Kajiya, S., Alves, E. E. (1978) – Estudo comparativo da qualidade da madeira de algumas espécies de eucaliptos tropicais, *O Papel*, 39 (Feb): 191-197.
25. Cao, B., Tschirner, U., Ramaswamy, S. (1998) – Impact of pulp chemical composition on recycling, *Tappi Journal*, 81 (12): 119-127.
26. Carpim, M. A., Barrichelo, L. E. G., Cláudio-da-Silva, Jr., E., Dias, R.L.V. (1987) – A influência do número de fibras por grama nas propriedades do papel, Proc. *Congresso Anual da ABCP – Semana do Papel*, XX, S. Paulo, 183-205.
27. Carrasco, F. (1991) – Modelos de predición de las propiedades papeleras de pastas de explosión o quimicomecánicas, *Investigación y Técnica del Papel*, Madrid, 109: 459-479.
28. Carvalho, A. (1962) – Madeira de eucalipto (*Eucalyptus globulus* Labill): estudos, ensaios e observações, Direção Geral dos Serviços Florestais e Aquícolas, Lisboa.
29. Carvalho, M. G., Martins, A. A., Figueiredo, M. M. (1997a) – Fraccionamento de pastas kraft de eucalipto: caracterização físico-química e desempenho papeleiro, *O Papel*, 58 (7): 83-86.

30. Carvalho, M. G., Ferreira, P. J., Martins, A. A., Figueiredo, M. M. (1997b) – A comparative study of two automated techniques for measuring fiber length, *Tappi Journal*, 80 (2): 137-142.
31. Carvalho, M.G., Bastos, M. M. S. M., Silva, V. L. F., Pires, C. M. M., Figueiredo, M. M. (1998) – Estudos de variabilidade num clone de *Eucalyptus globulus*, Proc. *Encontro Nacional Tecnicelpa, XVI*, Covilhã, 331-338.
32. Carvalho, M. G. (1999) – Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas kraft de *Eucalyptus globulus*. Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
33. Caucutt, R., Boddy, R. (1983) – Statistics for analytical chemists, Chapman and Hall, London.
34. Celpa (1998) – Boletim Estatístico da Indústria Papeleira Portuguesa, Associação da Indústria Papeleira, Lisboa.
35. Celpa – Endereço URL:<http://www.celpa.pt> (página consultada em 06/2000)
36. Chan, B. K., Jang, H. F., Seth, R. S. (1998) – Measurement of fibre wall thickness by confocal microscopy and image analysis, *Appita Journal*, 51 (3): 229.
37. Clark, J. d'A. (1962a) – Weight average fiber lengths: a quick, visual method, *Tappi*, 45 (1): 38-45
38. Clark, J. d'A. (1962b) – Effects of fiber coarseness and length. I. Bulk, burst, tear, fold and tensile tests, *Tappi*, 45 (8): 628-634.
39. Clark, J. d'A. (1985) – Pulp technology and treatment for paper, 2nd ed., Miller Freeman Publications, San Francisco.
40. Clarke, B., Ebeling, K. I., Kropholler, H. W. (1985) – Fibre coarseness: a new method for its characterisation, *Paperi ja Puu – Paper och Trä*, (9): 490-499.
41. Clarke, C. R. E., Garbiutt, D. C. F., Pearce, J. (1997) – Growth and wood properties of provenances and trees of nine Eucalypt species, *Appita Journal*, 50 (2): 121-129.
42. Cláudio-da-Silva, Jr., E. (1981) – Chemical pulp beating related to fiber structure. Thesis for the degree of Doctor of Philosophy, State University of New York, Syracuse, New York .
43. Cotterill, P., MacRae, S. (1997) – Improving Eucalyptus pulps and paper quality using genetic selection and good organisation, *Tappi Journal*, 80 (6): 82-89.
44. Cornéer, B. E. (1986) – Eucalyptus: an ideal pulp for printing paper, *Paper Technology and Industry*, (Fev): 21-22.
45. Dadswell, H. E., Wardrop, A. B. (1959) – Growing trees with properties desirable for paper manufacture, *Appita*, 12 (4): 129-136.
46. Dean, G. H. (1995) – Objectives for wood fibre quality and uniformity, Proc. *CRC for Temperate Hardwood Forestry – IUFRO*, Hobart, 5-9.
47. Demuner, B. J., Manfredi, V., Cláudio-da-Silva, Jr., E. (1990) – Refino de celulose de eucalipto: uma análise fundamental, *O Papel*, 51 (8): 44-54.
48. Dias, R. L. V., Cláudio-da-Silva, Jr., E. (1985) – Pulp and paper properties as influenced by wood density: same species and age of Eucalyptus, Proc. *Fundamental Research Symposium*, 8th, Oxford, 7-36.

49. Dillner, B., Ljunger, Å., Herud, O. A., Thune-Larsen, E. (1970) – The breeding of *Eucalyptus globulus* on the basis of wood density, chemical composition and growth rate, *Timber Bull. Europe*, 73, (Supl. 5):120-153.
50. Dillner, B., Jonsson, P. (1979) – A classification of hardwood pulps for paper, Haas, L.E. (Ed.), *New Pulps for the Paper Industry*, Miller Freeman, San Francisco, 25-35.
51. Dinwoodie, J. M. (1965) – The relationship between fibre morphology and paper properties. A review of literature, *Tappi*, 48 (8): 440-447.
52. Dodd, R. S. (1986) – Fiber length measurement systems: a review and modification of an existing method, *Wood Fiber and Science*, 18 (2): 276-287.
53. El-Hosseiny, F., Anderson, D. (1999) – Effect of fiber length and coarseness on the burst strength of paper, *Tappi Journal*, 82 (1): 202-203.
54. Emerton, H. W. (1980) – The fibrous raw materials of paper, Rance, H. F. (Ed.), *Handbook of paper science*, Elsevier, New York, 91-138.
55. Esau, K. (1977) – Anatomy of seed plants, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York .
56. Evans, R., Downes, G., Menz, D., Stringer, S. (1995) – Rapid measurement of variation in tracheid transverse dimensions in a radiata pine tree, *Appita Journal*, 48 (2): 134-138.
57. Evans, R., Kibblewhite, R. P., Stringer, S. (1997) – Kraft pulp fibre property prediction from wood properties in eleven radiata pine clones, *Appita Journal*, 50 (1): 25-33.
58. Fengel, D., Wegener, G., Wood (1984) – Chemistry, ultrastructure, reactions, Walter de Gruyter, Berlin; New York.
59. Fernandez, E. O., Young, R. (1998) – An explanation for the deviation from linearity in properties of blends of mechanical and chemical pulps, *Tappi Journal*, 81 (3): 221-224.
60. Ferreira, P. J. (1992a) – Técnicas experimentais para a medição da concentração de sólidos em suspensão, Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica – Dissertação, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
61. Ferreira, P. J. (1992b) – Influência da forma das partículas nos resultados de análise granulométrica, Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica – Relatório da aula, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
62. Ferreira, P. J., Carvalho, M. G., Martins, A. A., Figueiredo, M. M. (1996) – Caracterização dimensional de fibras de eucalipto, Proc. *Encontro Tecnicelpa*, XV, Aveiro, 208-218.
63. Ferreira, P. J., Matos, S. M., Figueiredo, M. M. (1999) – Size characterisation of fibres and fines in hardwood kraft pulps, *Particle & Particle Systems Characterization*, 16: 20-24.
64. Ferreira, P. J., Martins, A. A., Figueiredo, M. M. (2000) – Primary and secondary fines from *Eucalyptus globulus* kraft pulps: characterisation and influence, *Paperi Ja Puu - Paper and Timber*, 82 (6) (no prelo).
65. Filho, M. T. (1987) – Variação radial da densidade básica e da estrutura anatómica da madeira do *Eucalyptus globulus*, *E. pellita* e *E. acmenioides*, *IPEF*, Piracicaba, 36: 35-42.

66. Fjerdingen, H., Forseth, T. F., Gregersen, Ø. W., Helle, T., Johnsen, P. O. (1997) – Some mechanical pulp fibre characteristics, their process relationships and papermaking significance, *Proc. Fundamental Research Symposium – The Fundamentals of Papermaking Materials*, 11th, Vol. 2, Baker, C.F. (Ed.), Pira International, Surrey, 547-605.
67. Foelkel, C. E. B., Zvinakevicius, C., Andrade, J. O. M. (1976) – Avaliação da qualidade da madeira *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus grandis* afetados por cancro, *O Papel*, 37 (12): 113-125.
68. Fonseca, F. M. A., Sardinha, R. M. A., Louzada, J. L. P. (1988) – Analysis of density, growth and productivity of *Eucalyptus saligna* x *Eucalyptus grandis* grown in Angola with spacing, *Proc. All Division 5 Conference*, International Union of Forestry Research Organizations, S. Paulo, 1-9.
69. FQA Op. Manual (1997) – Fiber Quality Analyser, Operation and Service Manual (1997) – Code LDA96, Op. Test Equipment, Hawkesbury (Canada).
70. Funk, W., Dammann, V., Donnevert, G. (1995) – Quality assurance in analytical chemistry, VCH Publishers, New York .
71. Galai Op. Manual (1991) – Fiber Length Analyser, Operation Manual – CIS-100, V. 1.2, Galai Production, Migdal Haemek (Israel).
72. Galaz, V. A. (1982) – Características físico-mecánica de diez especies de eucalyptus crecidas en Chile, Instituto Forestal, División Industrias, Santiago Chile, (Informe Técnico N° 84).
73. Garland, C. P., James, F. C., Nelson, P. J., Wallis, A. F. A. (1986a) – Chemical analyses and oxidative studies of *Eucalyptus regnans*, *E. diversicolor*, *E. marginata* and *E. tetrodonta* woods samples, *Appita*, 39 (5): 361-368.
74. Garland, C. P., James, F. C., Nelson, P. J., Wallis, A. F. A. (1986b) – A study of the delignification of *Eucalyptus regnans*, *E. diversicolor*, *E. marginata* and *E. tetrodonta* woods, *Appita*, 39 (5): 369-373.
75. Geladi, P., Kowalski, B. R. (1986) – Partial least-squares regression: a tutorial, *Analytica Chimica Acta*, 185: 1-17.
76. Gellerstedt, G., Gustafsson, K., Northey, R. A. (1988) – Structural changes in lignin during kraft cooking – Part 8. Birch lignins, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 3 (2): 87-94.
77. Gomide, J. L., Neto, H. F. (2000) – Aspectos fundamentais da polpação *kraft* de madeira de *Eucalyptus*, *O Papel*, 61 (3): 62-68.
78. 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.
79. Guedes, L. G. (1989) – Aspectos biomorfológicos e biométricos da fibra de *E. globulus*, Tecnocel, Eixo. Relatório interno.
80. Gurnagul, N., Page, D. H. (1989) – The difference between dry and rewetted zero-span tensile strength of paper, *Tappi Journal*, 72 (12): 164-167.
81. Hasvold, K., Lund, H. (1974) – *Eucalyptus* in fine paper: a highly desirable fibre?, *Paper Technology*, 131-134.

82. Hatvani, T., Evans, R. (1997) – Effects of pulping and drying on fibre perimeter and wall thickness, *Proc. Appita Annual General Conference*, 51st, Vol. 2, Melbourne, 541-543.
83. Helle, T., Ødegård, R. (1996) – Quantification of fibre kink curvature characteristics, *Proc. Progress in Paper Physics - A Seminar*, Stockholm, 85-91.
84. Helle, T., Gregersen, Ø. W (1998) – Fibre properties studied by microscopy, *Proc. Improvement of Recyclability and Recycling Paper Industry of the Future*, Las Palmas, Espanha, 295-305.
85. 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.
86. Henry, F., Brandt, A., Noé, P. (1988) – Estudio de las pastas refinadas por espectrometria de microondas, *Últimos avances en la tecnología del refinado*, Universidad Politecnica de Cataluña, Escuela Tecnica Superior de Ingenieros Industriales de Terrassa, 73-90.
87. Higgins, H. G. (1970) – Technical assessment of eucalypt pulps in the papermaking economy, *Appita*, 23 (6): 417-426.
88. Higgins, H. G., de Yong, J., Balodis, V., Phillips, F. H., Colley, J. (1991) – The density and structure of hardwoods in relation to paper surface characteristics and other properties, *Process Engineering Handbook, Appendix*, Tappi Press, Atlanta, 77-81.
89. Hillis, W. E. (1972) – Properties of eucalypt woods of importance to the pulp and paper industry, *Appita*, 26 (2): 113-122.
90. Hillis, W. E., Udompongsanon, P. (1990) – The proportion of fibres in the bark of *E. globulus* and *E. regnans*, *Appita Journal*, 43 (5): 363-366.
91. Hillis, W. E. (1991) – Eucalypts: chemistry, uses, *Appita Journal*, 44 (4): 239-244.
92. Hortal, J. A. G., Pastor, J. F. C. (1987) – El processo al sulfato, Vol. 1, Universidad Politecnica de Cataluña, Escuela Tecnica Superior de Ingenieros Industriales de Terrassa.
93. Hudson, I., Wilson, L., Beveren, K. (1997) – Whole tree maps of fibre morphological variation from pith to bark and at 9 percentage heights in a 7 year old *Eucalyptus globulus* tree: comparison of lower stem variation of a 7 year old *E. nitens* tree, *Proc. Appita Annual General Conference*, 51st, Vol. 1, Melbourne, 165-176.
94. Humphries, C. J., Press, J. R., Sutton, D. A. (1996) – Árvores de Portugal e Europa, Fundo para a Protecção dos Animais Selvagens; Câmara Municipal do Porto, Porto.
95. ISO 534 (1988). Paper and board – Determination of thickness and apparent bulk density or apparent sheet density.
96. ISO 536 (1976). Paper and board – Determination of grammage.
97. ISO 1924/2 (1974). Paper and board – Determination of tensile properties – Part2: Constant rate of elongation method.
98. ISO 1974 (1990). Paper – Determination of tearing resistance (Elmendorf method).
99. ISO 2469 (1977). Paper, board and pulps – Measurement of diffuse reflectance factor.

100. ISO 2471 (1977). Paper and board – Determination of opacity (paper backing) – Diffuse reflectance method.
101. ISO 2758 (1983). Paper – Determination of bursting strength.
102. ISO 4119 (1978). Pulps – Determination of stock concentration.
103. ISO 5264/2 (1979). Pulps – Laboratory beating – Part 2: PFI mill method.
104. ISO 5267/1 (1979). Pulps – Determination of drainability – Part 1: Schopper-Riegler method.
105. ISO 5269/1 (1979). Pulps – Preparation of laboratory sheets for physical testing – Part 1: Conventional sheet-former method.
106. ISO 5270/1 (1979). Pulps – Laboratory sheets – Determination of physical properties.
107. ISO 5636/5 (1986). Paper and board – Determination of air permeance (medium range) – Part 5: Gurley method.
108. Ito, M. H. (1977) – The refining of eucalyptus fibre, *O Papel*, 38 (12): 99-113.
109. Jackson, F. (1988) – Fibre length measurement and its application to paper machine operation, *Appita Journal*, 41 (3): 212-216.
110. Jackson, M., Falk, B., Moldenius, S., Edstrom, A. (1988) – The manufacture and end-use potential of high-yield pulps from eucalyptus, *Pulp & Paper Canada*, 89 (10): 79-86.
111. James, R., Matussek, H., Janssens, I., Kenny, J. (1998) – Annual review: P&B breaks the 300 million barrier, *Pulp & Paper International*, 41 (7):10-24.
112. Jang, H. F., Robertson, A. G, Seth, R. S. (1992) – Transverse dimensions of wood pulp fibres by confocal laser scanning microscopy and image analysis, *Journal of Materials Science*, 27, 6391-6400.
113. Jang, H. F., Amiri, R., Seth, R. S., Karnis, A. (1996) – Fiber characterization using confocal microscopy: collapse behaviour of mechanical pulp fibers, *Tappi Journal*, 79 (4): 203-210.
114. Jang, H. F. (1998) – Measurement of fibril angle in wood fibres with polarization confocal microscopy, *Journal of Pulp and Paper Science*, 24 (7): 224-230.
115. Jang, H. F., Seth, R. S. (1998) – Using confocal microscopy to characterize the collapse behavior of fibres, *Tappi Journal*, 81 (5): 167-173.
116. Janin, G. (1999) – Relações entre a qualidade da madeira e as propriedades das pastas para papel, Seminário, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 29-30 Março.
117. Janin, G., Baudouin, A., Raymond, C., Ory, J.-M., Charrier, B., Gonzalez, J. C., Zanuttini, R., Castro, G., Lavischi, P. (1995) – La détermination du nombre indicatif N de fibres par gramme de pâte chimique à l'aide de critères anatomiques: longueur, largeur et épaisseur de paroi, *Révue A.T.I.P.*, 49, (4): 145-151.
118. Janin, G., Ory, J.-M. (1994) – Le bois, les fibres, les pâtes à papier. Transformation du bois en pâte à papier. Qualité des fibres et leur préparation pour la fabrication du papier, *Le bois: matériau d'ingénierie*, Arbolor, Association pour la recherche sur le bois en Lorraine, Nancy, 402-426.

119. Johnsen, P.-O., Gregersen, Ø. W, Berglie, S., Skinnarland, I., Borthen, B., Helle, T. (1997) – Processing of the SEM micrographs of fibre sections and image analysis of the cross sections, *Nordpap Project Report*, Trondheim, 1-11.
120. Johnson, J., Bennett, K. A., Montrey, H. (1984) – Failure Phenomena, Mark, R. E. (Ed.), *Handbook of physical and mechanical testing of paper and paperboard*, Vol. 1, Marcel Dekker, New York; Basel, 145-253.
121. Johnson, K. G., Overend, R. P. (1991) – Lignin-carbohydrate complexes from *Populus Deltoides* I. Purification and characterization, *Holzforschung*, 45: 469-475.
122. 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.
123. Jones, T., Richardson, J. D. (1997) – Relationships between wood and chemimechanical pulping properties of New Zealand-grown *Eucalyptus nitens* trees, *Proc. Appita Annual General Conference*, 51st, Vol. 1, Melbourne, 109-117.
124. Jordan, B. D., Nguyen, N. G., Page, D. H. (1982) – An image analysis procedure for pulp coarseness determinations, *Paperi ja Puu – Paper och Trä* (11): 691-701.
125. Jordan, B. D., Nguyen, N. G. (1986) – Curvature, kink and curl, *Paperi ja Puu – Paper och Trä*, (4): 313-318.
126. Jorge, M. F. T. F. (1994) – Variabilidade anatómica, física e química da madeira da *Eucalyptus globulus* Labill., Tese de Doutorado, Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.
127. Jurasek, L. (1998) – Molecular modelling of fibre walls, *Journal of Pulp and Paper Science*, 24 (7): 209-212.
128. Kallmes, O. (1972) – A comprehensive view of the structure of paper, Jayne, B. E. (Ed.), *Theory and design of wood and fiber composite materials*, Syracuse Univ. Press, Syracuse, New York, 157-175.
129. Kandeel, E. S. A., Badran, O. A., Tewfik, S. A. (1977) – Sampling for fiber length in small tropical hardwoods samples, *Wood Science*, 9 (3): 140-143.
130. Kärenlampi, P., Yu, Y. (1997) – Fibre properties and paper fracture: fibre length and fibre strength, *Proc. Fundamental Research Symposium – The Fundamentals of Papermaking Materials*, 11th, Vol. 2, Baker, C.F. (Ed.), Pira International, Surrey, 521-545.
131. Kenny, J., Lockie, M., Matussek, H., Janssens, I. (1998) – Preview: Growth prospects look generally flat for 1999, *Pulp & Paper International*, 41 (1):22-35.
132. Kerekes, R. J., Schell, C. (1995) – Effects of fibre length and coarseness on pulp flocculation, *Tappi Journal*, 78 (2): 133-139.
133. Khan, M. I. H., Khan, S., Khan, A. H., Iqbal, S. (1979) – A comparative study on the variation in cell size of wood fibres and their mother initials in some species of *Eucalyptus*, *Australian Forest Research*, 9: 143-145.
134. Kibblewhite, R. P., Bailay, D. G. (1988) – Measurement of fibre cross-section dimensions using image processing, *Appita Journal*, 41 (4): 297-303.
135. Kibblewhite, R. P., Bawden, A. D., Hughes, M. C. (1991) – Hardwood market kraft fibre and pulp qualities, *Appita Journal*, 44 (5): 325-332.

136. Kibblewhite, R. P., Evans, R., Riddell, M. J. C (1997a) – Handsheet property prediction from kraft-fibre and wood-tracheid properties in eleven radiata pine clones, *Appita Journal*, 50 (2): 131-138.
137. Kibblewhite, R. P., Riddell, M. J. C, Shelbourne, C. J. A. (1997b) – Kraft-fibre and pulp qualities of 29 trees of 15-year-old New Zealand grown Eucalyptus Nitens, Proc. *Appita Annual General Conference*, 51st, Vol. 1, Melbourne, 149-157.
138. Kline, J. E. (1990) – Paper and paperboard: manufacturing and converting fundamentals, 5th ed., Miller Freeman, San Francisco.
139. Koga, M. E. T. (1988) – Matérias primas fibrosas, *Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica*, Vol. I, 2^a ed., Escola SENAI; Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 15-44.
140. Kuan, G. S. S., Benazi, R. C., Bergman, S. (1988) – Matérias primas, *Celulose e Papel: tecnologia da fabricação do papel*, Vol. II, 2^a ed., Escola SENAI; Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 561-582.
141. Laine, J., Hynynen, R., Stenius, P. (1997) – The effect of surface chemical composition and charge on the fibre and paper properties of unbleached and bleached kraft pulps, Baker, C. F. (Ed.), Proc. *Fundamental Research Symposium – The Fundamentals of Papermaking Materials*, 11th, Vol. 2, Pira International, Surrey, 859-892.
142. 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
143. Law, K.-N., Valade, J. L., Gonzales, E. (1999a) – Response of jack pine chemimechanical pulp to PFI mill beating, *Appita Journal*, 52 (4): 269-274.
144. Law, K.-N., Lanouette, R., Valade, J. L. (1999b) – Properties of CTMP from mixtures of aspen, birch and maple, *Pulp and Paper Canada*, 100 (12): 117-122.
145. Lee, J. (1993) – Relations between properties of pulp-fibre and paper, UMI Dissertation Services, Bell & Howell, Michigan, 1-19. Thesis for the degree of Doctor of Philosophy, University of Toronto, Toronto.
146. Levlin, J. E. (1986) – Different hardwood pulps in papermaking, *Paper*, 206 (9): 28-30.
147. Li, J., Gellerstedt, G. (1997) – On the structural significance of kappa number measurement, Proc. *International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, 9th, Montréal, G1.1-G1.4.
148. López, A. L. T. (1988) – Introduccion al refinado: aspectos generales, *Últimos avances en la tecnologia del refinado*, Universidad Politecnica de Cataluña, Escuela Tecnica Superior de Ingenieros Industriales de Terrassa, 1-18.
149. Luukko, K. (1998) – On the characterization of mechanical pulp fines, *Paperi ja Puu – Paper and Timber*, 80 (6): 441-448.
150. Luukko, K., Paulapuro, H. (1999) – Mechanical pulp fines: effect of particle size and shape, *Tappi Journal*, 82 (2): 95-101.
151. L&W Handbook'98 (1997) – AB Lorentz & Wettre, Kista (Sweden), 111-113.
152. Machado, F. J. J., Gomide, J. L., Campos, W. O., Capitani, L. R. (1987) – Estudo comparativo de Eucalyptus torelliana e Eucalyptus grandis para produção de polpa kraft, *O Papel*, 48 (8): 56-60.

153. Marien, J. N., Chaoui, M. (1990) – Selection clonale des Eucalyptus pour la valeur papetière au Maroc, Institut National de la Recherche Agronomique, Centre de Recherches Forestières de Nancy, 1-13. Relatório interno.
154. Mark, R. E. (1984a) – 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.
155. Mark, R. E. (1984b) – Fiber structure, Mark, R.E. (Ed.), *Handbook of physical and mechanical testing of paper and paperboard*, Vol. 2., Marcel Dekker, New York; Basel, 445-484.
156. Martinez-Nistal, A., Alonso, M., González-Rio, F., Sampedro, A., Astorga, R. (1998) – 3D reconstruction of wood fibres using confocal microscopy, *European Microscopy and Analysis*, (January), 23-24.
157. Matheson, A. C., Turner, C. H., Dean, G. H. (1986) – Genetic variation in the pulp qualities of Eucalyptus obliqua L'Hérit., *Appita*, 39 (3): 205-212.
158. McKenzie, A. W. (1989) – The tear-tensile relationship in softwood pulps, *Appita Journal*, 42 (3): 215-221.
159. McMurtrie, D. C. (1982) – O Livro, 2ª ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
160. Melo, J. R., Morais, M. H., Sardinha, R. M. A., Seabra, L. V. (1983) – O eucaliptal da Serra de Ossa. Utilização integral para a produção de celulose. Estudo químico. Pastas Kraft e valor papeleiro. Componente tronco, Instituto Nacional de Investigação Agrária e de Extensão Rural, Lisboa, *Divulgação*, 18.
161. Milne, G. G. (1989) – Optics, Halsey, W.D., Johnston, B. (Eds.), *Collier's Encyclopedia*, MacMillan Educational, New York, 18, 170-178.
162. Mohlin, U-B., Alfredsson, C. (1990) – Fiber deformation and its implications in pulp characterization, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, (4): 172-179.
163. Mohlin, U-B., Dahlbom, J., Hornatowska, J. (1996) – Fiber deformation and sheet strength, *Tappi Journal*, 79 (6): 105-111.
164. Mohlin, U-B. (1997) – Fibre development during mechanical pulp refining, *Journal of Pulp and Paper Science*, 23 (1): J28-J33.
165. Morud, B. (1972) – Papermaking properties of hardwood pulps, *Norsk Skogindustri*, 2: 30-32.
166. Moss, P. A., Retulainen, E., Paulapuro, H., Aaltonen, P. (1993) – Taking a new look at pulp and paper: applications of confocal laser scanning microscopy (CLSM) to pulp and paper research, *Paperi ja Puu - Paper and Timber*, 75 (1-2): 74-79.
167. 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.
168. Moura, M. J. (1999) – Caracterização morfológica da madeira de Eucalyptus globulus: estudos de variabilidade numa árvore. Tese de Mestrado da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.

169. Neto, C. P. (1992) – Le bois d'Eucalyptus globulus Labill: délignification par les procédés alcalins et par solvolysse oxydante en milieux éthanol/eau et acide acétique/eau. Thèse pour obtenir le titre de Docteur, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble.
170. Nguyen, N. G., Jordan, B. D. (1995) – Curvature measurement of crossing fibres by image analysis, *Journal of Pulp and Paper Science*, 20 (8): J226-J230.
171. Nordström, A., Gudmundson, P., Carlsson, L. A. (1998) – Influence of sheet dimensions on curl of paper, *Journal of Pulp and Paper Science*, 24 (1): 18-25.
172. NP 582 (1991) – Norma Portuguesa. Pastas, papel, cartão e termos relativos.
173. Olson, J. A., Robertson, A. G., Finnigan, T. D., Turner, R. R. H. (1995) – An analyzer for fiber shape and length, *Journal of Pulp and Paper Science*, 21 (11): J367-J373.
174. Ona, T., Sonoda, T., Ito, K., Shibata, M., Tamai, Y., Kojmo, Y. (1996) – Use of the radially divided increments core method to assess pulp wood quality for eucalypt breeding in *E. camaldulensis* and *E. globulus*, *Appita Journal*, 49 (5): 325-331.
175. Paavilainen, L. (1989) – Effect of sulphate cooking parameters on the papermaking potential of pulp fibres, *Paperi ja Puu – Paper and Timber*, 71 (4): 356-363.
176. 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.
177. Paavilainen, L. (1991) – Importance of coarseness and fiber length in papermaking, *Process Engineering Handbook, Appendix*, Tappi Press, Atlanta, 98-108.
178. Paavilainen, L. (1993a) – Importance of cross-dimensional fibre properties and coarseness for the characterization of softwood sulphate pulp, *Paperi ja Puu – Paper and Timber*, 75 (5): 343-351.
179. Paavilainen, L. (1993b) – Conformability - flexibility and collapsibility - of sulphate pulp fibres, *Paperi ja Puu – Paper and Timber*, 75 (9-10): 689-701
180. Paavilainen, L. (1994) – Influence of fibre morphology and processing of the paper making potential of softwood sulphate pulp fibres, *Proc. Pulping Conference*, San Diego, Vol. 2, 857-867.
181. Page, D. H., Seth, R. S. (1988) – A note on the effect of fiber strength on the tensile strength of paper, *Tappi Journal*, 71 (10): 182-183.
182. Pande, H., Roy, D. N. (1998) – Influence of fibre morphology and chemical composition on the papermaking potential of kenaf fibres, *Pulp and Paper Canada*, 99 (11): 31-34.
183. Panshin, A. J., Zeeuw, C. (1980) – Testbook of wood technology, 4th ed., McGraw-Hill, New York.
184. Parham, R. A. (1983a) – Trees and their production of wood, Kocurek, M. J., Stevens, F. (Eds.), *Properties of fibrous raw materials and their preparation for pulping*, 3rd ed., Vol. 1, The Joint Textbook Comitee of the Paper Industry – TAPPI/CPA, Atlanta; Montréal, 10-21.

185. Parham, R. A. (1983b) – Wood structure: softwoods, Kocurek, M. J., Stevens, F. (Eds.), *Properties of fibrous raw materials and their preparation for pulping*, 3rd ed., Vol. 1, The Joint Textbook Comitee of the Paper Industry – TAPPI/CPA, Atlanta; Montréal, 22-27.
186. Parham, R. A. (1983c) – Wood structure: hardwoods, Kocurek, M.J., Stevens, F. (Eds.), *Properties of fibrous raw materials and their preparation for pulping*, 3rd ed., Vol. 1, The Joint Textbook Comitee of the Paper Industry – TAPPI/CPA, Atlanta; Montréal, 28-34.
187. Parham, R. A. (1983d) – Ultra-structure and chemistry, Kocurek, M.J., Stevens, F. (Eds.), *Properties of fibrous raw materials and their preparation for pulping*, 3rd ed., Vol. 1, The Joint Textbook Comitee of the Paper Industry – TAPPI/CPA, Atlanta; Montréal, 35-45.
188. Pereira, H. (1988) – Variability in the chemical composition of plantation eucalyptus (*Eucalyptus globulus* Labill), *Wood Fiber Science*, 20 (1): 82-90.
189. Pereira, H., Sardinha, R. (1984) – Chemical composition of Eucalyptus globulus Lab., *Appita*, 37 (8): 661-664.
190. Pereira, R. A. G. (1970) – Celulose sulfato de madeira de espécies de eucalipto, *O Papel*, 31 (1): 24-46.
191. Perez, M., Kallmes, O. J. (1965) – The role of fiber curl in paper properties, *Tappi*, 48 (10): 601-606.
192. Peterson, R. A., Williams, C. L. (1992) – Determining paper-coating thickness with electron microscopy and image analysis, *Tappi Journal*, 75 (10): 122-126.
193. Piirainen, R. (1985) – Optical method provides quick and accurate analysis of fiber length, *Pulp & Paper*, (Nov): 69-71.
194. Pires, F. S., Kuan, G. S. S., Benazzi, R. C., Bugajer, S. (1988) – Preparação da massa, *Celulose e papel: tecnologia de fabricação do papel*, Vol. II, 2^a ed., Escola SENAI; Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 583-656.
195. Queiroz, M. G. (1973) – L'eucalyptus dans les pâtes au sulfate, *Papier, Carton et Cellulose*, (Jan-Fev): 48-52.
196. RAIZ - Instituto de Investigação a Floresta e Papel (1998) – Características relevantes para as utilizações papeleiras das pastas. Relatório 08/98.
197. Rao, N. S., Srinivasan, G. K., Rajan, T. N. S. (1988) – The effect of age and height on the fibre length and pulping characteristics of eucalyptus, *IPPTA*, 25 (4): 34-41.
198. Raymond, C. A., Banham, P., MacDonald, A. C. (1998) – Within tree variation and genetic control of basic density, fibre length and coarseness in Eucalyptus regnas in Tasmania, *Appita Journal*, 51 (4): 299-305.
199. Raymond, C. A., MacDonald, A. C. (1998) – Where to shoot your pilodyn: within tree variation in basic density in plantation E. globulus and E. nitens in Tasmania, *New Forests*, 15 : 205-221.
200. Reeves, R.H. (1991) – Fibrous raw materials for papermaking, Kocurek, M. J. (Ed.), *Pulp and paper manufacture*, Vol. 7, 3rd ed., The Joint Textbook Comitee of the Paper Industry – TAPPI/CPA, Atlanta; Montréal, 26-53.

201. Reinoso, E. (1988) – Utilización de las pastas de eucalipto en la fabricación del papel, *Últimos avances en la tecnología del refinado*, Universidad Politécnica de Cataluña, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Terrassa, 205-240.
202. Riddout, B. G., Sands, R. (1993) – Within tree variation in cambial anatomy and xylem cell differentiation in *Eucalyptus globulus*, *Trees: Structure and Function*, 8: 18-22.
203. Robertson, A. G., Olson, J. A., Allen, P., Chan, B., Seth, R. (1999) – Measurement of fiber length, coarseness, and shape with the fiber quality analyzer, *Tappi Journal*, 82 (10): 93-98.
204. Rolo, L. B. (1985) – Expansão e evolução no uso de pasta de eucalipto portuguesa, *Investigación y Técnica del Papel*, (86): 784-798.
205. Rudie, A. W. (1998) – Wood and how it relates to paper products, *Tappi Journal*, 81 (5): 223-228.
206. Rudman, P. (1970) – The influence of genotype and environment on wood properties of juvenile *Eucalyptus camaldulensis* Dehn., *Silvae Genetica*, 19 (2-3): 49-54.
207. Rydholm, S. A. (1985) – Pulping processes, Robert Krieger Publishing, Malabar.
208. Sabourin, M. J., Ayer, J. (1993) – New methods for fiber analysis using optical fiber length and width measurement, *Proc. Appita Annual General Conference*, 677-684.
209. Salmén, L., Berthold, J. (1997) – The swelling ability of pulp fibres, Baker, C. F. (Ed.), *Proc. Fundamental Research Symposium – The Fundamentals of Papermaking Materials*, 11th, Vol. 2, Pira International, Surrey, 683-701.
210. Salmén, L., Olsson, A.-M. (1998) – Interaction between hemicelluloses, lignin and cellulose: structure-properties relationships, *Journal of Pulp and Paper Science*, 24 (3): 99-103.
211. Scallan, A. M., Borch, J. (1976) – Fundamental parameters affecting the opacity and brightness of uncoated paper, Bolam, F. (Ed.), *The fundamental properties of paper related to its uses*, Vol. 1, The British Paper and Board Industry Federation, London, 152-171.
212. SCAN - C27:76 (1976). Light scattering coefficient.
213. Santos, C. C. F., Falcão, L. A. (1980) – Matérias-primas fibrosas utilizadas no fabrico de pastas para papel, Separata do Boletim *Madeira e Derivados*, Instituto dos Produtos Florestais, Lisboa.
214. Seabra, L. S. V., Oliveira, J. F. S. (1972) – Estudo papeleiro da madeira de eucalipto utilizáveis no repovoamento florestal do país, Separata das *Publicações da Direcção-Geral dos Serviços Florestais e Aquícolas*, 34.
215. Seth, R. S., Page, D. H. (1985) – Fiber properties and tearing resistance, *Tappi Journal*, 68 (2): 103-107.
216. Seth, R. S., Chan, B. K. (1997) – Measurement of fiber coarseness with optical fiber length analysers, *Tappi Journal*, 80 (5): 217-221.
217. Seth, R. S., Jang, H. F., Chan, B. K., Wu, C. B. (1997) – Transverse dimensions of wood pulp fibres and their implications for end use, Baker, C. F. (Ed.), *Proc. Fundamental Research Symposium – The Fundamentals of Papermaking Materials*, 11th, Vol. 2, Pira International, Surrey, 473-503.

218. Sharma, Y. K., Bhandari, K. S. (1983) – *Eucalyptus* for pulp and paper making, *The Indian Forester*, 109 (12): 944-968.
219. Sidaway, S. (1985) – Startling variations in eucalyptus pulps, *Paper* 16, (Dez): 28-29.
220. 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.
221. Sjöholm, E., Gustafsson, K., Norman, E., Colmsjö, A. (1997) – The effect of degradation on the strength of hardwood kraft pulp fibres, Proc. *International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, 9th, Montréal, 106.1-106.4.
222. Smook, G.A. (1990) – Manual para técnicos de pulpa y papel, Tappi Press, Atlanta.
223. Statsoft (1995) - Statistica: manual de utilização, 3201-3233.
224. T 220 (1988). Tappi Official Test Method T 220 om-88, Physical testing of pulp handsheets, Tappi Press, Atlanta.
225. T 231 (1996). Tappi Classical Test Method T 231 cm-96, Zero-span breaking length of pulp (dry zero-span tensile), Tappi Press, Atlanta.
226. T 232 (1985). Tappi Classical Test Method T 232 cm-85, Fiber length of pulp by projection, Tappi Press, Atlanta.
227. T 233 (1982). Tappi Classical Test Method T 233 cm-82, Fiber length of pulp by classification, Tappi Press, Atlanta.
228. T 234 (1984). Tappi Classical Test Method T 234 cm-84, Coarseness of pulp fibers, Tappi Press, Atlanta.
229. T 261 (1994). Tappi Classical Test Method T 261 cm-94, Fines fraction of paper stock by wet screening, Tappi Press, Atlanta.
230. T 271 (1991). Tappi Provisional Test Method T 271 pm-91, Fiber length of pulp and paper by automated optical analyser, Tappi Press, Atlanta.
231. T 273 (1995). Tappi Provisional Test Method T 273 pm-95, Wet zero-span tensile strength of pulp, Tappi Press, Atlanta.
232. T 410 (1993). Tappi Official Test Method T 410 om-93, Grammage of paper and paperboard (weight per unit area), Tappi Press, Atlanta.
233. T 1206 (1991). Tappi Recommended Practice T 1206 rp-91, Precision statement for test methods, Tappi Press, Atlanta.
234. Tekin, B., Luner, P. (1994) – The effect of fiber characteristics and polymers on curl formation in chemical pulps, *Research Report*, 101, Empire State Paper Research Institute, State University of New York, College of Environmental Science and Forestry, Syracuse, New York, 2-30.
235. Tiikkaja, E. (1999) – Fibre dimensions: their effect on paper properties and required measured accuracy, *Pulp & Paper Canada*, 100 (12): 114-116.
236. Ting, T. H. D., Johnston, R. E., Chiu, W.K. (1998) – Confocal laser scanning microscope imaging of network changes in unbeaten handsheets under in-plane tensile elongation, *Appita Journal*, 51 (4): 281-286.
237. Trepanier, R. J. (1998) – Automatic fiber length and shape measurement by image analysis, *Tappi Journal*, 81 (6): 152-154.

238. Turner, C. H., Balodis, V., Dean, G. H. (1983) – Variability in pulping quality of *E. globulus* from Tasmanian provenances, *Appita*, 36 (5): 371-376.
239. Uesaka, T. (1984) – Determination of fiber-fiber bond properties, Mark, R. E. (Ed.), *Handbook of physical and mechanical testing of paper and paperboard*, Vol. 2., Marcel Dekker, New York; Basel, 379-402.
240. Uesaka, T., Moss, C. (1997) – Effects of fibre morphology on hygroexpansivity of paper – a micromechanics approach, Baker, C. F. (Ed.), Proc. *Fundamental Research Symposium – The Fundamentals of Papermaking Materials*, 11th, Vol. 2, Pira International, Surrey, 663-679.
241. Valente, C. A., Sousa, A. P. M. (1988) – A componente tecnológica de um melhoramento florestal, Proc. *Encontro Nacional Tecnicelpa*, 9, Covilhã, 53-64.
242. Valente, C. A., Sousa, A. P. M., Furtado, F. P., Carvalho, A. P. (1992) – Improvement program for *Eucalyptus globulus* at Portucel: technological component, *Appita Journal*, 45 (6): 403-407.
243. Valey, R. B., Morse, T. H. (1965) – Measurement of fiber length using a modified Coulter Particle Counter, *Tappi*, 48 (6): 372-376.
244. Van den Akker, J. A. (1959) – Structural aspects of bonding, *Tappi*, 42 (12): 940-947.
245. Vasara, P., Jallinoja, K., Lobbás, P., Luntiala, P. (1999) – The evolution of paper grades, *Paperi ja Puu – Paper and Timber*, 81 (1): 34-38.
246. Xu, L., Parker, I., Osborne, C. (1997) – Technique for determining the fibre distribution in the z-direction using confocal microscopy and image analysis, *Appita Journal*, 50 (4): 325-328.
247. Xu, L., Filonenko, Y., Li, M., Parker, I. (1997) – Measurement of wall thickness of fully collapsed fibres by confocal microscopy and image analysis, *Appita Journal*, 50 (6): 501-504.
248. Wågberg L., Annergren G. (1997) – Physicochemical characterization of papermaking fibres, Baker, C. F. (Ed.), Proc. *Fundamental Research Symposium – The Fundamentals of Papermaking Materials*, 11th, Vol. 1, Pira International, Surrey, 1-82.
249. Wallbäck, L., Edlund, U., Nordén, B., Iversen, T., Mohlin, U. (1991) – Multivariate characterization of pulp, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 6 (3): 104-109.
250. Wardrop, A. B. (1969) – Fiber morphology and papermaking, *Tappi*, 52 (3): 396-408.
251. Weger, E., Karasikov, N. (1988) – A dual discipline technique to characterize both particle size and shape, *International Labmate*, Vol. 13 (6). Reprint.
252. Weise, U. (1998) – Hornification: mechanisms and terminology, *Paperi ja Puu – Paper and Timber*, 80 (2): 110-115.
253. Welch, L. V., Kerekes, R. (1994) – Characterization of the PFI mill by the C-factor, *Appita Journal*, 47 (5): 387-390.
254. Wilson, L., Hudson, I., Beveren, K. (1997) – Vessel distribution at two percentage heights from pith to bark in a seven year old *Eucalyptus globulus* tree, *Appita Journal*, 50 (6): 495-500.
255. Zobel, B. (1988) – *Eucalyptus* in the forest industry, *Tappi Journal*, 71 (12): 42-46.

I. Resultados da medição da drenabilidade das pastas

Neste apêndice são apresentados os resultados da medição da drenabilidade de todas as pastas analisadas no presente estudo, drenabilidade essa expressa através do grau Schopper-Riegler (°SR). São igualmente apresentados e discutidos os resultados do tratamento estatístico efectuado, baseado nas metodologias mais correntemente utilizadas (Caulcutt e Boddy, 1983; Adams, 1995; Funk *et al.*, 1995), assentes designadamente na determinação de médias, de desvios padrão, de coeficientes de variação (CV) e ainda de limites de repetibilidade (r), bem como na análise de variância (ANOVA). É importante referir que a determinação do °SR foi sempre feita em pelo menos duas suspensões de cada amostra de pasta (suspensão *stock*), com uma leitura por suspensão, calculando-se a média dos valores obtidos. Em alguns cozimentos foram efectuadas duas amostragens de pasta (duas suspensões *stock*) e calculada a média final a partir das respectivas médias.

I.1 – Pastas não refinadas e refinadas a 2000 revoluções PFI

Nas Tabelas I.1 e I.2 encontram-se os resultados referentes às pastas não refinadas e refinadas a 2000 revoluções dos 14 cozimentos seleccionados (28 casos). Da análise destas tabelas verifica-se que:

- para cada amostra de pasta dos vários cozimentos (cada suspensão *stock*) a repetibilidade dos resultados é elevada, pois os respectivos coeficientes de variação (quociente entre o desvio padrão e a média (em %)) são bastante baixos, na maioria dos casos nulos e sempre inferiores a 2,5%;
- para cada uma das pastas em que se analisaram duas amostras (12 casos), as diferenças entre as réplicas de uma dada amostra (ensaios correspondentes a suspensões preparadas a partir da mesma suspensão *stock*) são menores do que as diferenças entre os valores médios das amostras. De facto, a média dos coeficientes de variação relativos às diferenças entre ensaios de uma amostra (2 × 12 casos) é de 0,6%, enquanto que a média dos coeficientes de variação relativos às diferenças entre as médias das duas amostras de cada pasta (1 × 12 casos) é de 3,0%. Assim, os resultados da técnica são relativamente sensíveis ao efeito da amostragem.

Na tentativa de melhor interpretar os resultados e a sua variabilidade, recorreu-se também à análise de variância. De um modo geral, os resultados da análise de variância de um só factor, aplicada a m amostras diferentes sobre as quais se fazem no total N leituras, são quantificados através dos parâmetros estatísticos que constam da Tabela I.3. Nesta tabela, o significado das variáveis é o seguinte:

SS – Soma dos quadrados dos desvios totais (SS_t), entre amostras (SS_a) e entre réplicas de uma amostra (SS_w), dadas respectivamente pelas seguintes equações (Adams, 1995):

$$SS_t = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{ij}^2 - \left[\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{ij} \right]^2 / N \quad (\text{I.1})$$

$$SS_a = \sum_{j=1}^m \left[\sum_{i=1}^n x_{ij} \right]^2 / n - \left[\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n x_{ij} \right]^2 / N \quad (\text{I.2})$$

$$SS_w = SS_t - SS_a \quad (\text{I.3})$$

x_{ij} – leitura da réplica i da amostra j

n – número de réplicas da amostra j

df – graus de liberdade;

s^2 – variância amostral;

p – probabilidade de erro (quanto menor p , maior é nível de significância da decisão estatística, sendo aceitáveis valores de p inferiores a 0,05);

F_{crit} – valor tabelado de f-Fischer, função do nível de confiança $(1 - \alpha) \times 100 (\%)^1$ e dos graus de liberdade df_w e df_a , i.e., $F_{\text{crit}} = F(\alpha, df_w, df_a)$.

Tabela I.3 – Forma usual de apresentação dos resultados da análise de variância aplicada a um conjunto de N valores correspondentes a leituras efectuadas em m amostras diferentes.

Fonte de variação	SS	df	s^2	F_{exp}	p	F_{crit}
Entre amostras	SS_a	$df_a = m - 1$	$s_a^2 = SS_a/df_a$	s_a^2 / s_w^2	p-value	F-value
Entre réplicas de uma amostra	SS_w	$df_w = N - m$	$s_w^2 = SS_w/df_w$			
Total	SS_t	$df_t = N - 1$				

a de "among samples"; w de "within samples"; t de "total".

Os resultados da análise de variância, considerando os valores de todas as amostras das Tabelas I.1 e I.2, não refinadas e refinadas, tratando as amostras como se todas fossem de pastas diferentes ($m = 40$ casos), e usando um nível de confiança de 95%, encontram-se na Tabela I.4.

¹ Para um grau de confiança de 95% e uma distribuição bilateral, $\alpha = 0,05$ (α é a probabilidade de cometer um erro do tipo I, ou seja, a probabilidade de rejeitar uma hipótese de partida quando ela é verdadeira (Caulcutt e Boddy, 1983)).

Tabela I.4 – Resultados da análise de variância aplicada aos valores do °SR das Tabelas I.1 e I.2, considerando 40 amostras diferentes e um nível de confiança de 95%.

Fonte de variação	SS	Contribuição para a variação total (%)	df	s^2	F_{exp}	p	F_{crit}
Entre amostras	$SS_a = 9898,8$	99,9995	$df_a = 39$	$s_a^2 = 253,81$	2161,5	1,00E-61	1,67
Entre leituras de uma amostra	$SS_w = 5,2$	0,0005	$df_w = 44$	$s_w^2 = 0,12$			
Total	$SS_t = 9904,0$		$df_t = 83$				

Da Tabela I.4 conclui-se, com uma probabilidade de erro (p) praticamente nula, que os resultados das várias amostras são globalmente distintos ($F_{exp} \gg \gg F_{crit}$) e que a quase totalidade da variação dos resultados (>99,99%) é explicada por diferenças entre amostras da mesma pasta e/ou entre pastas, e não por diferenças entre ensaios de uma mesma amostra de pasta (mesma suspensão *stock*).

Adicionalmente, para analisar em maior detalhe a amplitude da diferença entre os resultados, determinou-se o limite de repetibilidade das medições (r), isto é, o valor limite da diferença, em valor absoluto, entre duas réplicas (neste caso, dois ensaios de uma mesma suspensão *stock*). Para um nível de confiança de 95% este limite é dado por (Caulcutt e Boddy, 1983):

$$r = 1,96 \times \sqrt{2} \times s_w \quad (I.4)$$

tendo-se então, com o valor da variância entre ensaios indicado na Tabela I.4 ($s_w^2=0,12$), $r = 0,95$ °SR. Assim, com base nos resultados obtidos, pode antecipar-se que a maior diferença entre dois ensaios de uma mesma suspensão *stock* (de uma mesma amostra de pasta) é, no máximo, de 1 °SR, com 95% de confiança, quer a pasta seja refinada quer seja não refinada. Por isso, quando a diferença entre dois valores é superior a 1 °SR, pode afirmar-se que não correspondem à mesma amostra, mas tanto podem ser de pastas diferentes como de amostras diferentes da mesma pasta.

No sentido de explorar as diferenças entre amostras e as diferenças entre pastas aplicou-se a mesma metodologia às médias dos ensaios de cada amostra. No entanto, como é visível que a diferença entre os valores do °SR de pastas distintas é muito maior no caso de elas serem refinadas (o respectivo coeficiente de variação entre pastas é de 20%, enquanto que o coeficiente de variação entre pastas não refinadas é de 11%), analisaram-se separadamente as pastas não refinadas e as refinadas. Para as primeiras, são quatro as pastas com duas amostras (1, 2, 5 e 13), encontrando-se na Tabela I.5 as respectivas médias. Na Tabela I.6 apresentam-se os resultados da correspondente análise de variância e o valor do limite de repetibilidade entre amostras.

Tabela I.5 – Valores médios do °SR das amostras de pastas não refinadas de que foram analisadas duas amostras (Tab. I.1).

Cozimento / Pasta	1	2	5	13
Amostra 1 (média de °SR)	28,9	29,5	25,5	23,0
Amostra 2 (média de °SR)	28,0	29,5	23,8	23,0

Tabela I.6 – Resultados da análise de variância aplicada aos valores da Tabela I.5, com um nível de confiança de 95%.

Fonte de variação	SS	Contribuição para a variação total (%)	df	s^2	F_{exp}	p	F_{crit}	r (°SR)
Entre pastas	$SS_a = 56,9$	96,85	$df_a = 3$	$s_a^2 = 18,96$	40,99	1,84E-03	6,59	1,88
Entre amostras de uma pasta	$SS_w = 1,8$	3,15	$df_w = 4$	$s_w^2 = 0,46$				
Total	$SS_t = 58,7$		$df_t = 7$					

Também neste caso se verifica que a variação associada à diferença entre as pastas é bastante superior à associada à diferença entre amostras de uma mesma pasta ($SS_a \gg SS_w$), e que, com um elevado nível de significância, os resultados das várias pastas são diferentes ($F_{exp} > F_{crit}$). Por seu lado, o limite de repetibilidade indica que a maior diferença previsível entre as médias de duas amostras (duas suspensões *stock*) de uma mesma pasta não refinada é, no máximo, de 1,88 °SR, com 95% de confiança.

Para as pastas refinadas, são oito os cozimentos para os quais se analisaram duas amostras (1, 2, 4, 5, 6, 9, 10 e 13), apresentando-se na Tabela I.7 as respectivas médias, e na Tabela I.8 os resultados da análise de variância e o valor do limite de repetibilidade entre amostras. O que se adiantou no parágrafo anterior quanto aos valores de SS e de F aplica-se igualmente para as pastas refinadas. Além disso, confirmando o que se adiantou quanto à diferença dos valores do °SR entre as pastas não refinadas e entre as pastas refinadas, verifica-se que nas primeiras a contribuição dessa diferença para a variabilidade dos resultados é de cerca de 97%, enquanto nestas aumenta para cerca de 99%. Por isso também o limite de repetibilidade é agora de 3,66 °SR e só acima desta diferença é que se pode admitir, com 95% de confiança, que dois valores correspondem a duas pastas refinadas distintas.

Tabela I.7 – Valores médios do °SR das amostras de pastas refinadas de que foram analisadas duas amostras (Tab. I.2).

Cozimento / Pasta	1	2	4	5	6	9	10	13
Amostra 1 (média de °SR)	42,2	52,6	38,8	51,6	53,2	36,3	56,2	32,8
Amostra 2 (média de °SR)	39,7	52,2	36,3	51,6	52,7	36,8	57,2	29,8

Tabela I.8 – Resultados da análise de variância aplicada aos valores da Tabela I.7, com um nível de confiança de 95%.

Fonte de variação	SS	Contribuição para a variação total (%)	df	s^2	F_{exp}	p	F_{crit}	r (°SR)
Entre pastas	$SS_a = 1267,8$	98,91	$df_a = 7$	$s_a^2 = 181,12$	104,1	3,19E-07	3,50	3,66
Entre amostras de uma pasta	$SS_w = 13,9$	1,09	$df_w = 8$	$s_w^2 = 1,74$				
Total	$SS_t = 1281,8$		$df_t = 15$					

Face ao exposto, quando duas leituras do °SR diferem mais do que 2 °SR ou 4 °SR, consoante se trata de pastas não refinadas ou refinadas a 2000 revoluções PFI, elas referem-se a pastas decididamente diferentes (tanto mais quanto, em qualquer das situações, estes valores são superiores a duas vezes a incerteza da técnica ($\pm 0,5$ °SR)).

I.2 – Pastas do cozimento 2 – pasta não refinada e pastas refinadas a vários níveis de refinação

Os resultados da medição da drenabilidade das pastas utilizadas no estudo preliminar para selecção do nível de refinação mais adequado, envolvendo o cozimento 2, estão apresentados na Tabela I.9. À luz da análise anterior, são igualmente significativas as diferenças dos valores do °SR correspondentes aos vários níveis de refinação.

Tabela I.9 - Drenabilidade da pasta do cozimento 2 (vd. Tab. 4.3) submetida a diferentes níveis de refinação no refinador laboratorial PFI.

* Variação positiva de 0,2 °SR por cada °C quando a temperatura do ensaio é diferente de 20 °C.

** A média é calculada a partir das médias corrigidas, e os resultados são apresentados com aproximação de 0,5 °SR.

II. Resultados da medição das propriedades papelarias das pastas

O Apêndice II contém os resultados dos ensaios efectuados para determinação das propriedades físicas das pastas, designadamente das propriedades estruturais, ópticas e de resistência mecânica. Estes resultados serão utilizados nos Capítulos 6 e 7, ao avaliar os efeitos da refinação, da morfologia e das características químicas das fibras no desempenho papelero das pastas. Neste apêndice são igualmente apresentados os valores de todas as leituras efectuadas em cada pasta, a partir dos quais se obtiveram os resultados finais de cada propriedade, são dados alguns parâmetros obtidos por análise de variância (SS_a/SS_r , (%), F_{exp} , F_{crit} e p), e é ainda explicada a metodologia seguida para a comparação dos resultados de duas pastas, a qual compreendeu, de um modo geral, o cálculo de intervalos de confiança e o recurso a testes de médias.

II.1 – Pastas não refinadas e refinadas a 2000 revoluções PFI

Nas Tabelas II.1-A e II.2-A encontram-se os resultados finais referentes às pastas não refinadas e refinadas a 2000 revoluções dos catorze cozimentos seleccionados. Cada resultado corresponde à média de várias leituras, em número variável consoante a propriedade (vd. Tab. 4.7), e, para a maioria das propriedades, tanto essas leituras quanto a respectiva média, desvio padrão e coeficiente de variação da média são apresentados nas Tabelas II.3 a II.18^{II}. Relativamente às propriedades ópticas, à resistência à tracção e ao *tensile stiffness* não foi possível, por limitações instrumentais, recolher os valores das leituras que conduziram às médias finais indicadas nas Tabelas II.1-A e II.2-A (embora para as propriedades de tracção seja conhecido, em cada caso, o coeficiente de variação e o número de leituras, e com base nestes se tenha determinado o respectivo desvio padrão (Tabelas II.19 a II.22)).

Por sua vez, nas Tabelas II.1-B e II.2-B encontram-se, para cada propriedade, os valores da média dos catorze cozimentos, bem como o respectivo coeficiente de variação (CV). Além disso, para aquelas propriedades em que, por se conhecerem os valores das várias leituras, se efectuou a análise de variância, apresentam-se também os resultados desta análise.

^{II} Mais exactamente, os valores das Tabelas II.1 e II.2 são as médias indicadas nas Tabelas II.3 a II.18 a negrito, apresentadas com os arredondamentos determinados pela norma ISO 5270, quando aplicável.

Da análise das Tabelas II.1-B e II.2-B verifica-se que:

- a propriedade que mais varia, quer entre as pastas não refinadas quer entre as pastas refinadas, é a resistência ao ar *Gurley* (maior valor do coeficiente de variação), passando-se o oposto com a opacidade (menor valor do coeficiente de variação);
- de um modo geral, a variação entre as pastas não refinadas é superior à que ocorre entre as pastas refinadas, pois os coeficientes de variação da Tabela II.1-B são superiores aos da Tabela II.2-B, sendo excepção o que se passa com a resistência ao ar *Gurley* e com as propriedades ópticas (opacidade e coeficiente específico de dispersão de luz, CEDL);
- tanto antes quanto após a refinação, a variabilidade dos resultados é fundamentalmente devida às diferenças entre pastas e não entre réplicas de uma mesma pasta – os valores de SS_d/SS_t (em %) são bastante elevados;
- atendendo aos valores de F_{exp} e F_{crit} , nos casos em que foi possível aplicar a análise de variância, pode afirmar-se, com uma probabilidade de erro praticamente nula (altos valores de p), que, na globalidade, as diferenças entre as pastas não refinadas têm significado estatístico, pois $F_{exp} \gg F_{crit}$ (mais acentuado nas propriedades estruturais do que nas de resistência mecânica). O mesmo se passa com as pastas refinadas.

Embora não sejam apresentados os resultados, as constatações enunciadas nos parágrafos anteriores mantêm-se no geral quando se desprezam para efeitos do tratamento estatístico as pastas os cozimentos 13 e 14, que correspondem a cozimentos cujo licor não possui sulfureto de sódio (índice de sulfureto nulo), isto é, cozimentos à soda.

Para, ao longo do presente trabalho, comparar duas pastas do ponto de vista de desempenho papeleiro, os correspondentes valores médios relativos a uma determinada propriedade estrutural ou de resistência são considerados significativamente diferentes quando for nula a intercepção dos respectivos intervalos de confiança (a um nível de confiança de 95%).

Sendo N o número de leituras efectuadas para obter um dado valor médio x com um desvio padrão amostral s , os limites do intervalo de confiança de \bar{x} são dados por (Funk *et al.*, 1995):

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{s \cdot t_s}{\sqrt{N}} \quad (\text{II.1})$$

onde t_s é o valor tabelado de t-Student para $N - 1$ graus de liberdade e para um nível de confiança $(1 - \alpha) \times 100$ (%). No presente trabalho, o termo $s.t_s/\sqrt{N}$ foi calculado para todas as pastas e propriedades (excepto a gramagem e as propriedades ópticas), apresentando-se também nas respectivas tabelas sob a designação simplificada de *intervalo de confiança*.

Em complemento à comparação de valores médios baseada na análise dos respectivos intervalos de confiança, no Capítulo 7 é aplicado o teste t de médias a cada par de pastas sempre que seja necessário confrontar as suas propriedades papeteiras. Este teste assenta no cálculo do valor experimental de t-Student, $t_{s,exp}$ (Adams, 1995; Funk *et al.*, 1995):

$$t_{s,exp} = \left| \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_p} \right| \cdot \sqrt{\frac{N_1 \cdot N_2}{N_1 + N_2}} \quad (\text{II.2})$$

com

$$s_p = \sqrt{\frac{(N_1 - 1) \cdot s_1^2 + (N_2 - 1) \cdot s_2^2}{N_1 + N_2 - 2}} \quad (\text{II.3})$$

sendo N_1 e N_2 o número de leituras com médias \bar{x}_1 e \bar{x}_2 , respectivamente, s_1^2 e s_2^2 as variâncias associadas a cada uma destas médias, e s_p o desvio padrão agregado. Se o valor de $t_{s,exp}$ for superior ao valor tabelado de t_s , para $N_1 + N_2 - 2$ graus de liberdade e para um nível de confiança de 95%, as médias podem considerar-se como diferentes. Esta metodologia de comparação de médias de duas amostras, combinando o efeito das correspondentes variâncias para calcular o desvio padrão agregado, é mais robusta do que a que recorre apenas aos limites de confiança das médias, razão pela qual foi também utilizada.

Para ilustrar a aplicação de ambos os métodos seguidos na comparação de médias, tome-se, como exemplo, o índice de rasgamento das pastas não refinadas dos cozimentos 1 e 2 (Tab. II.13). Para um nível de confiança de 95%, tem-se então:

$$\begin{aligned} \text{Índice de rasgamento (Pastas 1, não refinada)} &= 8,84 \pm 0,63 \text{ mN.m}^2/\text{g} && (8,25 - 9,47 \text{ mN.m}^2/\text{g}) \\ \text{Índice de rasgamento (Pastas 2, não refinada)} &= 9,38 \pm 0,55 \text{ mN.m}^2/\text{g} && (8,83 - 9,93 \text{ mN.m}^2/\text{g}) \end{aligned}$$

Como a intercepção dos intervalos das duas médias não é nula, os resultados não se podem considerar como diferentes, e o teste de médias confirma esta afirmação:

$$\begin{aligned} t_{s,exp} &= 1,57 && (\text{Eq. II.2}) \\ t_s &= 2,18 \end{aligned}$$

De facto, sendo $t_{s,exp} < t_s$, não se pode concluir, com um nível de confiança de 95%, que as duas médias sejam realmente diferentes^{III}. Uma situação oposta ocorre se comparadas, para a mesma propriedade, as médias das pastas refinadas dos cozimentos 2 e 8 (Tab. II.14):

$$\begin{aligned} \text{Índice de rasgamento (Pasta 2, refinada)} &= 9,50 \pm 0,25 \text{ mN.m}^2/\text{g} && (9,25 - 9,75 \text{ mN.m}^2/\text{g}) \\ \text{Índice de rasgamento (Pasta 8, refinada)} &= 10,40 \pm 0,49 \text{ mN.m}^2/\text{g} && (9,91 - 10,89 \text{ mN.m}^2/\text{g}) \\ t_{s,exp} &= 3,87 && (\text{Eq. II.2}) \\ t_s &= 2,23 \end{aligned}$$

Na verdade, neste caso não só os intervalos de confiança não se interceptam como $t_{s,exp} > t_s$, o que indicia que as médias são na verdade distintas.

Já considerando o índice de rasgamento das pastas refinadas dos cozimentos 9 e 10 (Tab. II.14), o recurso aos intervalos de confiança leva a concluir que as pastas são iguais, pois esses intervalos têm pontos comuns, enquanto que o teste de médias conduz à conclusão contrária, na medida em que $t_{s,exp} > t_s$:

$$\begin{aligned} \text{Índice de rasgamento (Pasta 9, refinada)} &= 9,11 \pm 0,38 \text{ mN.m}^2/\text{g} && (8,73 - 9,49 \text{ mN.m}^2/\text{g}) \\ \text{Índice de rasgamento (Pasta 10, refinada)} &= 9,72 \pm 0,34 \text{ mN.m}^2/\text{g} && (9,38 - 10,06 \text{ mN.m}^2/\text{g}) \\ t_{s,exp} &= 2,86 && (\text{Eq. II.2}) \\ t_s &= 2,14 \end{aligned}$$

É em situações como esta, quando a intercepção dos intervalos de confiança é reduzida, que o teste de médias se revela particularmente útil, pois desde que $t_{s,exp}$ seja maior do que o valor tabelado de t_s é legítimo admitir, com o grau de confiança definido, que as médias são de facto diferentes, não obstante a referida intercepção^{IV}.

Para a resistência à tracção e a rigidez à tracção (*tensile stiffness*) não foi possível realizar testes t de médias dado o aparelho utilizado não fornecer os valores de cada leitura mas apenas a média final das leituras e o correspondente coeficiente de variação, como já se adiantou. Todavia, a partir deste coeficiente, do valor da média e do número de leituras associado (também conhecido), determinaram-se, para cada pasta, o desvio padrão e o termo $s.t_s / \sqrt{N}$ dos limites do intervalo de confiança da média (Equação II.1). Os resultados encontram-se nas Tabelas II.19 a II.22. É de referir que, para calcular o índice de tracção e o índice de *stiffness* de cada pasta, se efectuou o quociente entre a resistência à tracção e a gramagem, tomando-se então para coeficiente de variação do quociente o valor do coeficiente de variação composto, dado por (Caulcutt e Boddy, 1983):

^{III} No entanto, basta reduzir o nível de confiança para 94% para que os resultados já se possam admitir diferentes.

^{IV} Verifica-se assim que a aplicação do teste t de médias reduz a probabilidade de se cometerem erros do tipo II, i.e., de não rejeitar uma hipótese de partida quando ela é falsa (Caulcutt e Boddy, 1983) (no caso vertente, o erro equivale a admitir, pelos intervalos de confiança, que as médias não são diferentes, quando o teste de médias prova que realmente o são).

$$\text{Coeficiente de variação composto} = \sqrt{CV_{P1}^2 + CV_{Gramagem}^2} \quad (\text{II.4})$$

onde P1 designa a resistência à tracção ou o *tensile stiffness*.

Por sua vez, e porque para cada pasta foi apenas determinado um valor da gramagem^V, considerou-se como coeficiente de variação desta grandeza o limite de repetibilidade (em %) dado pela norma T 410 om-93 (0,94%), usando a equação (T 1206 rp-91):

$$CV_{Gramagem} = \frac{0,94}{\sqrt{2} \cdot 1,96} \quad (\text{II.5})$$

Relativamente às propriedades ópticas também não foi aplicado o teste de médias nem a análise de variância, pelas mesmas razões associadas às propriedades de tracção, mas além disso o desconhecimento dos valores do coeficiente de variação e do desvio padrão das médias não permitiu igualmente calcular intervalos de confiança.

^V Nos cálculos da densidade aparente e dos índices de tracção, de rebentamento e de rasgamento relativos a todas as leituras de cada pasta usou-se o valor único da gramagem determinado por pesagem de um macete de seis provetes.

II.2 – Pastas do cozimento 2 – pasta não refinada e pastas refinadas a vários níveis de refinação

Os valores das propriedades papeleiras das pastas utilizadas no estudo preliminar para selecção do nível de refinação mais adequado, envolvendo o cozimento 2, são apresentados na Tabela II.23.

Tabela II.23 - Valores das propriedades papeleiras (estruturais, ópticas e de resistência mecânica) da pasta do cozimento 2 (vd. Tab. 4.3) submetida a diferentes níveis de refinação no refinador laboratorial PFI.

* CEDL – Coeficiente específico de dispersão de luz.

À semelhança do procedimento seguido na secção II.1, encontram-se nas Tabelas seguintes (II.24 a II.33), para cada propriedade e para cada pasta, os valores de todas as leituras realizadas, bem como as respectivas médias (correspondentes aos valores da Tabela II.23), coeficientes de variação e limites dos intervalos de confiança dessas médias.

Tabela II.24 – Resultados da medição da **espessura** das folhas laboratoriais da pasta do cozimento 2 (vd. Tab. 4.3) submetida a diferentes níveis de refinação no refinador laboratorial PFI.

Tabela II.25 – Resultados relativos à **densidade aparente** das folhas laboratoriais da pasta do cozimento 2 (vd. Tab. 4.3) submetida a diferentes níveis de refinação no refinador laboratorial PFI.

Tabela II.26 – Resultados relativos ao **índice de mão** das folhas laboratoriais da pasta do cozimento 2 (vd. Tab. 4.3) submetida a diferentes níveis de refinação no refinador laboratorial PFI.

Tabela II.27 – Resultados da medição da **resistência ao ar (Gurley)** das folhas laboratoriais da pasta do cozimento 2 (vd. Tab. 4.3) submetida a diferentes níveis de refinação no refinador laboratorial PFI.

Tabela II.28 – Resultados relativos ao **índice de rebentamento** das folhas laboratoriais da pasta do cozimento 2 (vd. Tab. 4.3) submetida a diferentes níveis de refinação no refinador laboratorial PFI.

Tabela II.29 – Resultados relativos ao **índice de rasgamento** das folhas laboratoriais da pasta do cozimento 2 (vd. Tab. 4.3) submetida a diferentes níveis de refinação no refinador laboratorial PFI.

Tabela II.30 – Resultados relativos ao **zero-span (seco)** das folhas laboratoriais da pasta do cozimento 2 (vd. Tab. 4.3) submetida a diferentes níveis de refinação no refinador laboratorial PFI.

Tabela II.31 – Resultados relativos ao *zero-span* (húmido) das folhas laboratoriais da pasta do cozimento 2 (vd. Tab. 4.3) submetida a diferentes níveis de refinação no refinador laboratorial PFI.

Tabela II.32 – Resultados relativos à **resistência à tracção** das folhas laboratoriais da pasta do cozimento 2 (vd. Tab. 4.3) submetida a diferentes níveis de refinação no refinador laboratorial PFI.

Tabela II.33 – Resultados relativos ao *tensile stiffness* das folhas laboratoriais da pasta do cozimento 2 (vd. Tab. 4.3) submetida a diferentes níveis de refinação no refinador laboratorial PFI.

III. Resultados da medição do teor de finos das pastas

Este apêndice contém os valores do teor de finos de todas as pastas (com finos), antes e após refinação no refinador laboratorial PFI, e inclui ainda a análise desses valores com base no tratamento estatístico já aplicado no Apêndice I aos resultados da drenabilidade das pastas (grau Schopper-Riegler). Este tratamento engloba portanto o cálculo de médias, de desvios padrão e de coeficientes de variação, mas também a análise de variância e o cálculo de limites de repetibilidade, sendo utilizado tanto para os valores da percentagem em massa obtida a partir da separação dos finos no *Dynamic Paper Chemistry Jar* (DPCJtm), quanto para os valores da percentagem numérica, decorrentes da determinação da distribuição do comprimento das fibras no Kajaani FS-200.

III.1 – Percentagem mássica de finos

Nas Tabelas III.1 e III.2 encontram-se os resultados da medição do teor de finos (em massa) nas pastas estudadas – 9 não refinadas e 14 refinadas (2000 revoluções PFI) – bem como, para cada pasta, a média, o desvio padrão e o coeficiente de variação relativos aos ensaios correspondentes (dois no mínimo). Da análise destas tabelas alguns factos ressaltam:

- para grande parte das pastas, as variações entre ensaios de uma mesma pasta são elevadas, como o mostram os correspondentes coeficientes de variação, CV (em média, 5,2% para as pastas não refinadas e 7,2% para as refinadas), pelo que a repetibilidade dos resultados é relativamente baixa;
- entre pastas distintas as diferenças dos valores médios são também notórias, com coeficientes de variação de 23,4% e 12,3%, respectivamente antes e após a refinação;
- em média, a percentagem mássica de finos das pastas refinadas são superiores aos das não refinadas.

Com o intuito de melhor avaliar a variabilidade dos resultados e identificar as contribuições quer da técnica quer das diferentes pastas para essa variabilidade, foi feita a análise de variância dos valores das tabelas III.1 e III.2 e calcularam-se os respectivos limites de repetibilidade (r), apresentando-se nas Tabelas III.3 e III.4 os resultados obtidos. Destes resultados conclui-se, com uma probabilidade de erro baixa ($p < 0,05$), que:

- os teores de finos são globalmente diferentes, pois $F_{exp} > F_{crit}$, confirmando o valor de SS_t que a variabilidade total das pastas não refinadas é maior;

Tabela III.3 – Resultados da análise de variância aplicada aos valores da Tabela III.1, com um nível de confiança de 95%.

Fonte de variação	SS	Contribuição para a variação total (%)	df	s^2	F_{exp}	p	F_{crit}	r (% , w/w)
Entre pastas	$SS_a = 82,63$	94,47	$df_a = 8$	$s_a^2 = 10,33$	29,89	2,0E-07	2,70	1,63
Entre ensaios de uma pasta	$SS_w = 4,84$	5,53	$df_w = 14$	$s_w^2 = 0,35$				
Total	$SS_t = 87,47$		$df_t = 22$					

Tabela III.4 – Resultados da análise de variância aplicada aos valores da Tabela III.2, com um nível de confiança de 95%.

Fonte de variação	SS	Contribuição para a variação total (%)	df	s^2	F_{exp}	p	F_{crit}	r (% , w/w)
Entre pastas	$SS_a = 39,05$	73,72	$df_a = 13$	$s_a^2 = 3,00$	4,10	3,0E-03	2,28	2,37
Entre ensaios de uma pasta	$SS_w = 13,92$	23,28	$df_w = 19$	$s_w^2 = 0,73$				
Total	$SS_t = 52,97$		$df_t = 32$					

- a contribuição das diferenças entre ensaios de uma mesma pasta para a variação total dos resultados, quantificada por $SS_w \times 100 / SS_t$, é assinalável, para ambos os tipos de pastas – sendo 5,5% nas não refinadas, atinge 23,3% nas refinadas;
- os limites de repetibilidade (r) são elevados, quando confrontados com os valores da percentagem mássica de finos, o que contribui para que na maioria dos casos os teores de duas pastas não se possam considerar significativamente distintos. É o que se mostra nas Tabelas III.5 e III.6, nas quais se indica com o sinal \neq os pares de pastas em que o módulo da diferença dos respectivos teores é superior a r .

A Tabela III.7 contém os resultados da medição do teor de finos nas pastas utilizadas no estudo preliminar para selecção do nível de refinação mais adequado, envolvendo o cozimento 2. Apesar de se detectar um aumento constante da percentagem de finos com a refinação, a variação entre as pastas não é significativa, designadamente tendo em conta os valores do desvio padrão.

Tabela III.5 - Pastas não refinadas*: casos em que os valores do teor de finos (em massa) de duas pastas se podem admitir como diferentes (\neq), tomando como referência o limite de repetibilidade (r) da Tabela III.3 (finos separados na malha de 200 mesh do *Dynamic Paper Chemistry Jartm*).

		Cozimentos / Pastas													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
%		8,093	7,974	10,288	—	—	10,044	—	7,053	—	10,482	5,708	—	10,495	5,553
Cozimentos / Pastas	1	8,093													
	2	7,974													
	3	10,288	\neq	\neq											
	4	—	—	—	—										
	5	—	—	—	—	—									
	6	10,044	\neq	\neq		—	—								
	7	—	—	—	—	—	—								
	8	7,053			\neq	—	—	\neq	—						
	9	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
	10	10,482	\neq	\neq		—	—		—	\neq	—				
	11	5,708	\neq	\neq	\neq	—	—	\neq	—		—	\neq			
	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	13	10,495	\neq	\neq		—	—		—	\neq	—		\neq	—	
	14	5,553	\neq		\neq	—	—	\neq	—		—	\neq		—	\neq

* — Pastas cujo teor de finos (em massa) não foi determinado.

Tabela III.6 - Pastas refinadas (2000 rev.): casos em que os valores do teor de finos (em massa) de duas pastas se podem admitir como diferentes (\neq), tomando como referência o limite de repetibilidade (r) da Tabela III.4 (finos separados na malha de 200 mesh do *Dynamic Paper Chemistry Jartm*).

		Cozimentos / Pastas													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
%		9,970	9,589	9,935	8,673	8,808	9,299	8,349	12,147	8,838	10,630	8,865	9,530	8,737	11,938
Cozimentos / Pastas	1	9,970													
	2	9,589													
	3	9,935													
	4	8,673													
	5	8,808													
	6	9,299													
	7	8,349													
	8	12,147		\neq		\neq	\neq	\neq	\neq						
	9	8,838								\neq					
	10	10,630													
	11	8,865								\neq					
	12	9,530								\neq					
	13	8,737								\neq					
	14	11,938				\neq	\neq	\neq	\neq		\neq		\neq	\neq	\neq

Tabela III.7 – Resultados da medição do teor de finos (em massa) da pasta do cozimento 2 (vd. Tab. 4.3), submetida a diferentes níveis de refinação no refinador laboratorial PFI (finos separados na malha de 200 mesh do *Dynamic Paper Chemistry Jartm*).

III.2 – Percentagem numérica de finos

Nas Tabelas III.8 e III.9 (página seguinte) são apresentados os resultados da determinação da percentagem numérica de finos nas diferentes pastas, sendo cada valor o correspondente à percentagem de material com comprimento inferior a 200 μm , quando medido no analisador de fibras Kajaani FS-200. Da análise destas tabelas e da comparação com as Tabelas III.1 e III.2, verifica-se que:

- a repetibilidade dos resultados é maior do que a do teor de finos em massa, sendo por isso mais fiáveis, pois os coeficientes de variação para os ensaios de uma mesma pasta são menores (3,1% contra 5,2% ou 7,2%);
- as diferenças entre pastas distintas são menos acentuadas para as pastas não refinadas do que para as refinadas (o coeficiente de variação das médias é de 6,7% nas primeiras e de 13,0% nas segundas), contrariamente ao sucedido com o teor de finos em massa.

Por sua vez, da análise de variância (Tabelas III.10 e III.11) conclui-se que:

- os resultados são também globalmente diferentes ($F_{exp} > F_{crit}$), mas agora é nas pastas refinadas que a variabilidade total é maior e a contribuição das diferenças entre réplicas de uma pasta para essa variabilidade é menor;
- os limites de repetibilidade, apesar de serem cerca de metade dos da percentagem mássica de finos, são ainda consideravelmente elevados em relação às correspondentes percentagens numéricas de finos, pelo que continua a ser reduzido o número de casos em que os resultados de duas pastas se podem assumir como significativamente distintos (Tabelas III.12 e III.13).

Tabela III.10 – Resultados da análise de variância aplicada aos valores da Tabela III.8, com um nível de confiança de 95%.

Fonte de variação	SS	Contribuição para a variação total (%)	df	s^2	F_{exp}	p	F_{crit}	r (% , n/n)
Entre pastas	$SS_a = 8,52$	86,46	$df_a = 12$	$s_a^2 = 0,71$	6,92	7,0E-04	2,60	0,89
Entre ensaios de uma pasta	$SS_w = 1,33$	13,54	$df_w = 13$	$s_w^2 = 0,10$				
Total	$SS_t = 9,85$		$df_t = 25$					

Tabela III.11 – Resultados da análise de variância aplicada aos valores da Tabela III.9, com um nível de confiança de 95%.

Fonte de variação	SS	Contribuição para a variação total (%)	df	s^2	F_{exp}	p	F_{crit}	r (% , n/n)
Entre pastas	$SS_a = 51,83$	94,58	$df_a = 12$	$s_a^2 = 4,32$	18,89	3,0E-06	2,60	1,32
Entre ensaios de uma pasta	$SS_w = 2,97$	5,42	$df_w = 13$	$s_w^2 = 0,23$				
Total	$SS_t = 54,80$		$df_t = 25$					

Tabela III.12 - Pastas não refinadas: casos em que os valores do teor de finos (em número) de duas pastas se podem admitir como diferentes (\neq), tomando como referência o limite de repetibilidade (r) da Tabela III.10 (finos considerados como o material de comprimento inferior a 200 μm , medido no Kajaani FS-200).

		Cozimentos / Pastas													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
%		9,055	9,377	9,625	9,120	8,340	—	9,615	9,005	9,140	9,180	8,655	8,625	7,365	8,680
Cozimentos / Pastas	1	9,055													
	2	9,377													
	3	9,625													
	4	9,120													
	5	8,340		\neq	\neq										
	6	—	—	—	—	—	—								
	7	9,615					\neq	—							
	8	9,005						—							
	9	9,140							—						
	10	9,180								—					
	11	8,655			\neq						—				
	12	8,625			\neq							—			
	13	7,365	\neq	\neq	\neq	\neq	\neq						—		
	14	8,680			\neq										\neq

* — Pasta cujo teor de finos (em número) não foi determinado.

Tabela III.13 – Pastas refinadas (2000 rev.): casos em que os valores do teor de finos (em número) de duas pastas se podem admitir como diferentes (\neq), tomando como referência o limite de repetibilidade (r) da Tabela III.11 (finos considerados como o material de comprimento inferior a 200 μm , medido no Kajaani FS-200).

		Cozimentos													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
%		10,265	11,650	10,795	10,535	10,245	—	12,365	9,745	11,975	10,495	10,365	10,555	13,910	14,460
Cozimentos	1	10,265													
	2	11,650	\neq												
	3	10,795													
	4	10,535													
	5	10,245		\neq											
	6	—	—	—	—	—	—								
	7	12,365	\neq		\neq	\neq	\neq	—							
	8	9,745		\neq					—	\neq					
	9	11,975	\neq			\neq	\neq			—	\neq				
	10	10,495									—	\neq			
	11	10,365										—	\neq		
	12	10,555											—	\neq	
	13	13,910	\neq	\neq	\neq	\neq	\neq							—	\neq
	14	14,460	\neq	\neq	\neq	\neq	\neq								—

* — Pasta cujo teor de finos (em número) não foi determinado.

A finalizar o apêndice, apresentam-se na Tabela III.14 os valores do teor de finos (em número) das pastas obtidas a partir da refinação da pasta do cozimento 2 com níveis crescentes de energia. Embora seja visível um muito ligeiro e permanente aumento da percentagem de finos com a refinação, as diferenças encontradas nos valores médios não são estatisticamente relevantes (exceptuando as diferenças entre a pasta não refinada e as demais).

Tabela III.14 – Resultados da medição do teor de finos (em número) da pasta do cozimento 2 (vd. Tab. 4.3), submetida a diferentes níveis de refinação no refinador laboratorial PFI (finos considerados como o material de comprimento inferior a 200 μm , medido no Kajaani FS-200).

IV. Resultados da medição do “coarseness” das fibras

A Tabela IV.1 contém os resultados da medição do *coarseness* (e também do comprimento) das fibras de várias fracções de uma pasta comercial *kraft* de *E. globulus*, branqueada, fracções essas obtidas por separação no classificador Bauer-McNett (Carvalho *et al.*, 1997a). Por sua vez, na Tabela IV.2 são apresentados os valores do *coarseness* relativos às pastas utilizadas no estudo realizado para seleccionar o nível de refinação mais adequado, envolvendo o cozimento 2 (vd. Tab. 4.3). Da primeira tabela conclui-se que, entre sucessivas medições de uma mesma pasta, é reduzida a concordância dos valores do *coarseness* quando medido segundo o método da norma Tappi T 234 cm-84, e que este método conduz a resultados significativamente distintos dos fornecidos pelo Kajaani. Da segunda tabela constata-se, entretanto, que também o Kajaani não é adequado para medir as variações do *coarseness* que ocorrem com a refinação das fibras.

Tabela IV.1 – *Coarseness* das fibras das várias fracções de uma pasta comercial *kraft*, branqueada, após separação no classificador Bauer-McNett (Carvalho *et al.*, 1997a).

Fracção Retida*	Comprimento (L_1^{**} , μm) (Kajaani)	Coarseness (mg/100 m)							
		Microscópio (T 234 cm-84)				Kajaani			
		Leituras			Média	Leituras			Média
1	2	3	1	2		3			
Não classificada	570	7,4	5,4	9,0	7,3	7,3	7,4	7,2	7,3
R-48	825	6,6	7,4	6,7	6,9	8,1	8,1	8,0	8,1
P-48/R-100	655	6,3	5,1	—	5,7	6,6	6,5	6,5	6,5
P100/R-200	385	6,0	—	—	6,0	5,4	5,6	5,3	5,4

* Não classificada – Pasta inicial, não submetida a fraccionamento.

R-48 – Fracção retida no peneiro de 48 *mesh*.

P-48/R-100 – Fracção que passou no peneiro de 48 *mesh* e ficou retida no de 100 *mesh*.

P-100/R-200 – Fracção que passou no peneiro de 100 *mesh* e ficou retida no de 200 *mesh*.

** L_1 – Comprimento médio pesado em comprimento

Tabela IV.2 – *Coarseness* das fibras das pastas do cozimento 2 (vd. Tab. 4.3) submetidas a diferentes níveis de refinação no refinador laboratorial PFI (medições efectuadas no Kajaani FS-200).

Revoluções PFI	Comprimento (L_1 , μm)	Coarseness (mg/100 m)
0	826,7	5,8
1000	800,0	5,9
2000	796,7	5,9
4000	780,0	5,7
6000	785,0	5,8

V. Resultados da medição do comprimento das fibras

Os valores médios das distribuições do comprimento das fibras, resultantes das medições efectuadas no Kajaani FS-200, são apresentados neste apêndice. Embora no presente estudo se tenha optado por utilizar, por regra, o comprimento médio pesado em comprimento (L_l) das pastas com finos, também são apresentados nas tabelas seguintes os comprimentos relativos às pastas sem finos e ainda, para todas as pastas, incluindo as relativas aos estudos complementares de selecção do nível de refinação mais adequado, os comprimentos médios pesados em número (L_n), na medida em que, em determinadas circunstâncias, poderá interessar igualmente analisar estes valores. Para cada pasta e para cada parâmetro (L_n e L_l) foi calculado um valor médio a partir das medições realizadas em pelo menos duas suspensões diluídas (preparadas a partir de uma mesma suspensão inicial, a suspensão *stock*), indicando-se em cada caso não só esse valor médio mas também os correspondentes desvio padrão e coeficiente de variação. Adicionalmente, com o objectivo de interpretar a variabilidade dos resultados e, sobretudo, de estabelecer limites que permitam avaliar até que ponto as diferenças nos comprimentos médios de duas pastas são significativas, o tratamento estatístico dos valores de L_n e de L_l envolveu ainda, tal como para o grau Schopper-Riegler (Apêndice I) e para os teores de finos (Apêndice III), a análise de variância e o cálculo de limites de repetibilidade (r), agora aplicado quer às pastas com finos quer às pastas sem finos, antes e após a refinação a 2000 revoluções. Os respectivos resultados são apresentados e discutidos também neste apêndice.

V.1 – Pastas não refinadas e refinadas a 2000 revoluções PFI

Nas Tabelas V.1 e V.2 encontram-se os valores médios do comprimento das fibras das pastas com finos dos 14 cozimentos seleccionados neste estudo: na primeira os valores das pastas não refinadas e na segunda os das pastas refinadas a 2000 revoluções. Por sua vez, as Tabelas V.3 e V.4 contêm o mesmo tipo de resultados mas referentes às medições efectuadas nas pastas após a remoção dos finos, usando uma malha de 200 *mesh*. Da análise conjunta destas tabelas constata-se que:

- para cada pasta (cada suspensão *stock*) a repetibilidade dos resultados é elevada, pois o coeficiente de variação relativo a dois ou três ensaios é bastante baixo, muitas das vezes nulo e sempre inferior a 2,5%. Este facto confirma a fiabilidade do Kajaani FS-200 na medição dos comprimentos de fibras;

- como o coeficiente de variação da média dos resultados das diferentes pastas é inferior a 5% (na maioria dos casos bastante inferior até), qualquer que seja o parâmetro considerado (L_n ou L_l) e o tipo de pasta (não refinada ou refinada, com finos ou sem finos), conclui-se que os comprimentos médios pouco variam de pasta para pasta (contrariamente ao sucedido com o grau Schopper-Riegler (Tabelas I.1 e I.2), com coeficientes de variação até 20%;
- as variações entre pastas são maiores nas pastas refinadas do que nas pastas não refinadas e também maiores nas pastas sem finos do que nas pastas com finos, como se deduz dos coeficientes de variação das correspondentes médias. Do mesmo modo, encontram-se, entre as várias pastas, maiores diferenças nos comprimentos médios pesados em número do que nos pesados em comprimento.

Os resultados da análise de variância e os valores dos limites de repetibilidade (r) de cada pasta e de cada comprimento médio de (L_n e L_l) são apresentados nas Tabelas V.5 a V.12 (idênticas às do Apêndice I), verificando-se que o nível de significância obtido é, em qualquer caso, bastante elevado (os valores de p são muito baixos).

Tabela V.5 – Resultados da análise de variância aplicada aos valores de L_n da Tabela V.1 (pastas com finos, não refinadas), com um nível de confiança de 95%.

Fonte de variação	SS	Contribuição para a variação total (%)	df	s^2	F_{exp}	p	F_{crit}	r (μm)
Entre pastas	$SS_a = 2813,0$	88,9	$df_a = 12$	$s_a^2 = 234,4$	9,38	9,69E-05	2,53	13,8
Entre ensaios de uma pasta	$SS_w = 350,0$	11,1	$df_w = 14$	$s_w^2 = 25,0$				
Total	$SS_t = 3163,0$		$df_t = 26$					

Tabela V.6 – Resultados da análise de variância aplicada aos valores de L_l da Tabela V.1 (pastas com finos, não refinadas), com um nível de confiança de 95%.

Fonte de variação	SS	Contribuição para a variação total (%)	df	s^2	F_{exp}	p	F_{crit}	r (μm)
Entre pastas	$SS_a = 3133,3$	82,5	$df_a = 12$	$s_a^2 = 261,1$	5,48	1,77E-03	2,53	19,1
Entre ensaios de uma pasta	$SS_w = 666,7$	17,5	$df_w = 14$	$s_w^2 = 47,6$				
Total	$SS_t = 3800,0$		$df_t = 26$					

Tabela V.7 – Resultados da análise de variância aplicada aos valores de L_n da Tabela V.2 (pastas com finos, refinadas), com um nível de confiança de 95%.

Fonte de variação	SS	Contribuição para a variação total (%)	df	s^2	F_{exp}	p	F_{crit}	r (μm)
Entre pastas	$SS_a = 7946,3$	95,0	$df_a = 12$	$s_a^2 = 662,2$	22,25	4,83E-07	2,53	15,1
Entre ensaios de uma pasta	$SS_w = 416,7$	5,0	$df_w = 14$	$s_w^2 = 29,8$				
Total	$SS_t = 8363,0$		$df_t = 26$					

Tabela V.8 – Resultados da análise de variância aplicada aos valores de L_l da Tabela V.2 (pastas com finos, refinadas), com um nível de confiança de 95%.

Fonte de variação	SS	Contribuição para a variação total (%)	df	s^2	F_{exp}	p	F_{crit}	r (μm)
Entre pastas	$SS_a = 4046,3$	92,7	$df_a = 12$	$s_a^2 = 337,2$	14,9	6,06E-06	2,53	13,2
Entre ensaios de uma pasta	$SS_w = 316,7$	7,3	$df_w = 14$	$s_w^2 = 22,6$				
Total	$SS_t = 4363,0$		$df_t = 26$					

Tabela V.9 – Resultados da análise de variância aplicada aos valores de L_n da Tabela V.3 (pastas sem finos, não refinadas), com um nível de confiança de 95%.

Fonte de variação	SS	Contribuição para a variação total (%)	df	s^2	F_{exp}	p	F_{crit}	r (μm)
Entre pastas	$SS_a = 14853,4$	97,1	$df_a = 13$	$s_a^2 = 1142,6$	38,1	4,53E-09	2,45	15,2
Entre ensaios de uma pasta	$SS_w = 450,0$	2,9	$df_w = 15$	$s_w^2 = 30,0$				
Total	$SS_t = 15303,4$		$df_t = 28$					

Tabela V.10 – Resultados da análise de variância aplicada aos valores de L_l da Tabela V.3 (pastas sem finos, não refinadas), com um nível de confiança de 95%.

Fonte de variação	SS	Contribuição para a variação total (%)	df	s^2	F_{exp}	p	F_{crit}	r (μm)
Entre pastas	$SS_a = 9,388,5$	97,2	$df_a = 13$	$s_a^2 = 722,2$	40,6	2,74E-09	2,45	11,7
Entre ensaios de uma pasta	$SS_w = 266,7$	2,8	$df_w = 15$	$s_w^2 = 17,8$				
Total	$SS_t = 9655,2$		$df_t = 28$					

Tabela V.11 – Resultados da análise de variância aplicada aos valores de L_n da Tabela V.4 (pastas sem finos, refinadas), com um nível de confiança de 95%.

Fonte de variação	SS	Contribuição para a variação total (%)	df	s^2	F_{exp}	p	F_{crit}	r (μm)
Entre pastas	$SS_a = 19729,6$	98,2	$df_a = 12$	$s_a^2 = 1644,1$	62,8	4,92E-10	2,53	14,2
Entre ensaios de uma pasta	$SS_w = 366,7$	1,8	$df_w = 14$	$s_w^2 = 26,2$				
Total	$SS_t = 20096,3$		$df_t = 26$					

Tabela V.12 – Resultados da análise de variância aplicada aos valores de L_l da Tabela V.4 (pastas sem finos, refinadas), com um nível de confiança de 95%.

Fonte de variação	SS	Contribuição para a variação total (%)	df	s^2	F_{exp}	p	F_{crit}	r (μm)
Entre pastas	$SS_a = 9007,4$	97,1	$df_a = 12$	$s_a^2 = 750,6$	39,4	1,13E-08	2,53	12,1
Entre ensaios de uma pasta	$SS_w = 266,7$	2,9	$df_w = 14$	$s_w^2 = 19,0$				
Total	$SS_t = 9274,1$		$df_t = 26$					

Confirmando a análise baseada nos coeficientes de variação, verifica-se que, em qualquer caso, a variabilidade dos resultados é principalmente devida às diferenças entre pastas e não às diferenças entre réplicas (ensaios) de uma mesma pasta, pois SS_w é de um modo geral muito inferior a SS_a , o que valida a reprodutibilidade da técnica. Por outro lado, embora os valores das várias pastas não sejam muito diferentes, como se adiantou, eles são globalmente distintos ($F_{exp} > F_{crit}$). Nas tabelas anteriores atesta-se ainda que:

- as diferenças entre dois ensaios de uma mesma pasta contribuem menos para a variabilidade total dos resultados nas pastas refinadas do que nas não refinadas (o valor do termo *contribuição para a variação total (%)*, dado por $SS_w \times 100 / SS_t$, é menor). No entanto, em geral, nas pastas refinadas a variabilidade total dos resultados é maior (SS_t é maior), como aliás se adiantou ao comparar os coeficientes de variação, tendo mais significado estatístico a diferença entre as várias pastas (F_{exp} é maior);
- a contribuição da variabilidade entre ensaios para a variabilidade total dos resultados é menor nas pastas sem finos do que nas pastas com finos (menor $SS_w \times 100 / SS_t$), mas a variabilidade total é maior (maior SS_t) e os comprimentos médios são “menos semelhantes” (maior F_{exp});
- as diferenças entre réplicas do comprimento médio pesado em número são, de um modo geral, menos acentuadas do que as ocorridas com o comprimento médio pesado em comprimento ($SS_w \times 100 / SS_t$ mais baixo), embora a variabilidade total seja maior e de maior peso estatístico (SS_t e F_{exp} mais elevados).

No que diz respeito aos valores dos limites de repetibilidade, não se encontra uma tendência definida quanto à sua variação ao comparar pastas não refinadas e pastas refinadas, nem ao comparar pastas com finos e pastas sem finos, ou ainda valores de L_n e de L_l . Perante este facto, para comparar o comprimento médio (seja L_n seja L_l) das fibras de duas quaisquer pastas, foi decidido usar, por precaução, um majorante de todos os valores do limite de repetibilidade: 20 μm . Assim, à semelhança da estratégia adoptada com o grau Schopper-Riegler, apenas quando os valores de L_n ou de L_l de duas pastas, não refinadas ou refinadas, com ou sem finos, diferirem mais do que 20 μm , é que se admite que o comprimento das fibras dessas pastas é de facto distinto. Caso contrário, as diferenças encontradas nos parâmetros médios não são associadas a reais diferenças no comprimento das fibras mas são sim reflexo da resolução do aparelho e/ou da incerteza da técnica de medida, podendo então corresponder quer a pastas distintas quer a réplicas de uma mesma pasta.

Um tratamento estatístico realizado sobre os resultados do FQA, não apresentado mas em tudo idêntico ao até aqui descrito, conduz, para os mesmos comprimentos médios, a valores do coeficiente de variação das medições numa mesma pasta superiores aos do Kajaani FS-200, o mesmo se passando com a contribuição da variação entre ensaios para a variabilidade total dos resultados (maiores valores de $SS_w \times 100 / SS_t$).

V.2 – Pastas do cozimento 2 – pasta não refinada e pastas refinadas a vários níveis de refinação

Além das pastas não refinadas e refinadas a 2000 revoluções PFI, foi também medido o comprimento das fibras da pasta do cozimento 2 submetida a diferentes níveis de refinação, encontrando-se nas Tabelas V.13 e V.14 os correspondentes valores médios. A primeira tabela corresponde às pastas com finos e a segunda às pastas sem finos. A análise detalhada dos resultados apresentados é efectuada no Capítulo 6, ao avaliar os efeitos da refinação nas dimensões das fibras.

Tabela V.13 - Resultados da medição do comprimento das fibras da pasta do cozimento 2 (vd. Tab. 4.3) submetida a diferentes níveis de refinação no refinador laboratorial PFI. Valores obtidos no Kajaani FS-200 nas pastas com finos.

Tabela V.14 - Resultados da medição do comprimento das fibras da pasta do cozimento 2 (vd. Tab. 4.3) submetida a diferentes níveis de refinação no refinador laboratorial PFI. Valores obtidos no Kajaani FS-200 nas pastas sem finos.

VI. Resultados da medição do grau de curvatura das fibras

O Apêndice VI inclui os resultados da medição do grau de curvatura das fibras de todas as pastas dos cozimentos da Tabela 4.3, não refinadas e refinadas a 2000 revoluções no refinador laboratorial PFI.

As Tabelas VI.1 e VI.2 contêm os valores médios obtidos no *Fiber Quality Analyzer* (FQA) para os índices de *curl* e de *kink* (Equações 5.17 e 5.16, respectivamente). No que diz respeito ao índice de *curl*, apresentam-se somente os valores da média ponderada em comprimento ($I_{c,i}$) por serem os seleccionados para a análise dos resultados de todas as pastas, conforme se refere na secção 5.2.4. Para cada pasta efectuaram-se pelo menos duas leituras, com base nas quais se calculou um valor médio de cada um dos referidos índices, assim como os respectivos desvio padrão e coeficiente de variação. A partir destes últimos, e tendo em consideração que ao resultado de cada ensaio está associado um desvio de cerca de 10%, facilmente se conclui que o índice de *curl* das diferentes pastas não refinadas é semelhante, para quase todas. Já o índice de *kink* (I_k) apresenta variações mais significativas. O mesmo se passa com as pastas refinadas, quer relativamente ao índice de *curl* quer relativamente ao índice de *kink*.

Para confrontar o desempenho do FQA com o do microscópio de luz na avaliação do grau de curvatura das fibras, são utilizados os resultados relativos às pastas sem finos, em particular os valores da média aritmética do índice de *curl* ($I_{c,n}$) (a fim de poder ter em conta o desvio que afecta cada valor, que só com médias aritméticas se calcula). Na Tabela VI.3 encontram-se os resultados relativos ao FQA, contemplando apenas as pastas analisadas em ambos os aparelhos.

Quanto às medições efectuadas no microscópio de luz, os respectivos resultados são apresentados na Tabela VI.4, incluindo os valores da curvatura C (Eq. 5.15), cuja determinação não é possível no FQA. Para cada pasta, os valores do índice de *curl* pesados em número são muito semelhantes aos pesados em comprimento, facto já detectado nos resultados do FQA relativos às pastas com finos e não refinadas (vd. Fig. 5.19-A). Por sua vez, a variação da curvatura C acompanha a variação do índice de *curl*^{VI}, confirmando também uma tendência de acréscimo do nível de encurvamento das fibras com a refinação, sendo os valores obtidos cerca de dez vezes inferiores (em média) aos indicados na literatura para fibras longas de pastas *kraft* branqueadas (Helle e Ødegård, 1996).

^{VI} A excepção é o valor da pasta não refinada do cozimento 13, inferior ao do da pasta do cozimento 5, contrariamente ao que acontece com o índice de *curl*.

Tabela VI.3 – Índice de *curl* (média aritmética) das fibras das pastas sem finos dos cozimentos 1, 5 e 13 (vd. Tab. 4.3), obtidos no FQA.

Tabela VI.4 – Índices de curvatura das fibras das pastas sem finos dos cozimentos 1, 5 e 13 (vd. Tab. 4.3), obtidos por microscopia de luz com análise automática de imagem.

Cozimento	1		5		13	
Pasta	Não refinada	Refinada	Não refinada	Refinada	Não refinada	Refinada
Índice de curl ($I_{c,n}$)*	0,081 (± 0,016)	0,104 (± 0,027)	0,105 (± 0,018)	0,134 (± 0,025)	0,116 (± 0,020)	0,140 (± 0,021)
Índice de curl ($I_{c,l}$, Eq. 5.17)**	0,085	0,097	0,098	0,126	0,112	0,135
Curvatura ($C \times 10^3 \mu\text{m}^{-1}$, Eq. 5.16)	0,839 (± 0,154)	1,190 (± 0,274)	1,203 (± 0,217)	1,361 (± 0,315)	1,029 (± 0,196)	1,483 (± 0,275)

* $I_{c,n}$ – Média aritmética do índice de *curl*.

** $I_{c,l}$ – Índice de *curl* (média ponderada em comprimento).

VII. Efeito da viscosidade intrínseca das pastas na sua drenabilidade e nas propriedades papeleiras

Para analisar o efeito da viscosidade intrínseca na drenabilidade e nas propriedades físico-mecânicas das pastas não refinadas e na correspondente variação com o processo de refinação, foram seleccionados pares de pastas com valores idênticos do teor de pentosanas e do teor de lenhina – a saber, os pares constituídos pelas pastas dos cozimentos 1 e 2, 8 e 5 e 1 e 3 (vd. Tab. 4.3). Porém, a fim de não sobrecarregar o conteúdo do Capítulo 7, e tendo em conta que as conclusões decorrentes da análise destes três pares são semelhantes, aí apenas são apresentados os resultados relativos às pastas dos cozimentos 1 e 2, contendo o presente apêndice os resultados dos outros dois casos e uma breve apreciação dos mesmos (apreciação essa que é também incluída na discussão efectuada no Capítulo 7).

As características químicas das pastas dos cozimentos 8 e 5 e 1 e 3 são as constantes na Tabela VII.1, estando representadas nos gráficos das Figuras VII.1 e VII.2 as correspondentes propriedades. Da análise destes gráficos verifica-se que, a menos de raras excepções, as propriedades das pastas não refinadas não variam com a variação da viscosidade, contrariamente ao que acontece após a refinação (sobretudo no que diz respeito ao grau Schopper-Riegler e à permeabilidade ao ar), e que as pastas de maior viscosidade respondem melhor à refinação (maiores declives dos segmentos que unem os valores das pastas não refinadas e refinadas). A resistência ao rasgamento é única propriedade relativamente à qual não é possível avançar tendências quanto ao efeito da viscosidade pois os valores das pastas em confronto nunca se podem admitir como significativamente distintos, quer considerando a intercepção dos intervalos de confiança quer os resultados dos testes de médias ($F_{s,exp}/F_s < 1$).

Tabela VII.1 – Características químicas das pastas representadas nas Figuras VII.1 e VII.2 para estudar o efeito da viscosidade intrínseca na drenabilidade e nas propriedades papeleiras. *PENTP* – Teor de pentosanas em base pasta; *IK* – Índice *kappa*.

Cozimentos / Pastas	Viscosidade intrínseca (dm ³ /kg)	PENTP (%)	IK
8	1208	15,9	14,9
5	1317	15,5	14,8
1	1178	16,3	14,8
3	1443	16,7	14,7

Figura VII.1 – Estudo do efeito da viscosidade intrínseca na drenabilidade ($^{\circ}\text{SR}$) e em algumas propriedades físico-mecânicas das pastas do cozimento **8** (o) e do cozimento **5** (■) (Tab. VII.1), quando refinadas a 2000 rev. PFI. CEDL – Coeficiente específico de dispersão de luz.

Figura VII.2 – Estudo do efeito da viscosidade intrínseca na drenabilidade ($^{\circ}\text{SR}$) e em algumas propriedades físico-mecânicas das pastas do cozimento **1** (o) e do cozimento **3** (■) (Tab. VII.1), quando refinadas a 2000 rev. PFI. CEDL – Coeficiente específico de dispersão de luz.

The main thing is that it is written and finished.

Let the world take up with it ...

Goethe

FICHA TÉCNICA

AUTOR: Paulo Jorge Tavares Ferreira

TÍTULO: Estudo de pastas *kraft* de *Eucalyptus globulus*:
características estruturais e aptidão papeleira

DATA: Junho 2000

CAPA: Imagem de uma fibra de *E. globulus*, obtida por microscopia óptica,
sobre uma folha laboratorial de pasta crua
(Concepção gráfica de Victor Hugo Fernandes)

IMPRESSÃO DA CAPA: Gráfica de Coimbra

Nº DE EXEMPLARES: 50

Estudos de Pastas Kraft de *Eucalyptus globulus*:
Características estruturais e aptidão papelreira

ERRATA

Página	Linha	Onde se lê	Deve ler-se
4	13	macio duradouro	macio e duradouro
4	18	falcão	Falcão
5	27-28	sobre qual	sobre a qual
6	4	aparas	estilhas
6	14	10% de celulose	10% de celulose e
7	3	formar	formarem
7	13	sólida numa teia	sólida retida numa teia
7	21	usos higiénico	uso higiénico
7	27	coma	com a
7	31	35,8%	36%
9	13	recorrer á	recorrer à
9	15	sul a	sul e
10	1 – Rodapé	quer o seu desempenho	quer do seu desempenho
11	7	norma norma NP	norma NP
12	8	dimensionais no ponto	dimensionais referidos no ponto
12	24-25	onde efectuou	onde se efectuou
13	23	compara	comparar
19	34	do estas	do que estas
22	Fig. 2.3	radial; C – Corte tangencial	tangencial; C – Corte radial
24	12	fechadas	fechados
24	14	desenvolvidas	desenvolvidos
25	34	ao câmbio	à casca
26	21	porção de borne	porção de cerne
27	2	a sua espessura	a espessura do borne
27	6	0,5 cm	0,6 cm
27	7	6 cm	5 cm
35	14,15	xilana	xilose
54	13	a <i>softwoods</i>	a de <i>softwoods</i>
55	Tab. 2.6	5-30	5-35
59	(Ref. Tabela)	e oliveira	e Oliveira
66	9	resistência ao ar	permeabilidade ao ar
79	2	e são também menos	e são por isso menos
82	Fig. 2.28	Runke	Runkel
82	Fig. 2.28	(μ m	(μ m)
86	15	e o branqueamento.	, a refinação e o branqueamento.
93	4	rugosidade	lisura
95	Tab. 2.15	(não revestidos)	(não revestidos)**
95	Tab. 2.15	(revestidos)	(revestidos)**
100	1	<i>E. Grandis</i>	<i>E. grandis</i>
111 / 113	12 / 15	ao pela	pelo
123	4-5	Ferreira <i>et al.</i> , 2000); Henriques, 1999).	Henriques, 1999; Ferreira <i>et al.</i> , 2000).
135	Tab. 4.3	Penúltima coluna (PENTM)	<i>Os 2 primeiros valores são os 2 últimos e os restantes sobem 2 linhas</i>
147	2 – Rodapé	Equação.I.4	Equação I.4
149	27	refinadas, é que	refinadas, respectivamente, é que
159	3	das fibras,...quantificar o seu teor.	das fibras.
160	29	técnicas directas	técnicas ópticas directas

Página	Linha	Onde se lê	Deve ler-se
167	Eq. 5.4	$w_i=c.l_i$	$w_i=c.n_i.l_i$
1688	Eq. 5.6	$w_i=c_i.l_i=k.l_i.l_i=k.l_i^2$	$w_i=c_i.n_i.l_i=k.l_i.n_i.l_i=k.n_i.l_i^2$
171	22	Barreiros, 1996	Barreiros <i>et al.</i> , 1996
172	2 – Rodapé	não em filtros	não filtros
178	1	muito grandes	partículas muito grandes
189	19	reprodutibilidade	repetibilidade
196	5	Tabelas V.1 e V.2	Tabelas VI.1 e VI.2
197	12	Tabela V.1 em anexo	Tabela VI.1 em apêndice
200	3, 8	Tab. V.1	Tab. VI.1
201	Fig. 5.23	A – lenho inicial ; B – lenho final	A – lenho final ; B – lenho inicial
206	14	parede: Confirma-se	parede. Confirma-se
214	1 – Rodapé	Figura 5.30	Figura 5.31-A
224	3 - Tab. 6.2	alcalinidade activa	carga alcalina activa
225	5	alcalinidade efectiva	alcalinidade activa
226	9	Tabela 6.1	Tabela 6.2
227	16	Tabela IV.1	Tabela VI.1
230	3	7,1%	7,3%
236	8	e até do	e do
242	3	1,9%	0,2%
242	5	das propriedades papeleiras.	de algumas propriedades papeleiras.
259	18	7,1%	7,3%
283	25-26	(o <i>Fiber Quality Analyzer – FQA</i>)	(o Kajaani FS-200)
285	19	tanto menor quanto	tanto maior quanto
315	4	serão	são
318	16	(altos	(baixos
350	6	20%;	20%);
352	4	reprodutibilidade	repetibilidade
316-332	Cabeçalho	Apêndice VI (nas páginas pares)	Apêndice II

301 – A Refª 213 deve ser colocada antes da referência 211