



**Universidade de  
Aveiro  
Ano 2016**

Departamento de Química

**Sofia Alexandra Costa  
Pinto**

**Modificação da pasta kraft com alta pressão  
hidrostática**





**Universidade de  
Aveiro**  
Ano 2016

Departamento de Química

**Sofia Alexandra Costa Pinto**    **Modificação da pasta kraft com alta pressão hidrostática**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtugin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Engenheira Sofia Reis Jorge, Gestora do Departamento de Controlo Técnico e Sistemas de Gestão da empresa CELBI – Celulose Beira Industrial.



Dedico este trabalho à minha família



## **o júri**

presidente

**Professora Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco**  
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtugin**  
Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Engenheiro José Luís Amaral**  
Diretor de I&D tecnológico do Instituto de Investigação da Floresta e do Papel (RAIZ)





## **agradecimentos**

Com a finalização deste trabalho, resta-me agradecer a todos aqueles que me ajudaram de qualquer modo.

Começo por agradecer ao professor Dmitry pelo acompanhamento e ajuda dada no decorrer deste trabalho. Agradeço também ao Ricardo pela paciência e disponibilidade facultada para a realização dos ensaios com alta pressão e à Margarida por todo o apoio dado no decorrer deste trabalho.

Um muito obrigada à Engenheira Sofia Reis Jorge e à Engenheira Leonor Margalho por terem aceite a realização deste trabalho e por me terem integrado na equipa de trabalho e disponibilizado todos os meios necessários para a realização deste trabalho.

Muito Obrigada a todos os que trabalham no laboratório, em especial à Paula, Raquel, Sofia Rebola e Micaela pela paciência e ajuda dada ao longo desta jornada. Agradeço também à Filipa, Sabrina, Urbano, Nuno e Sr. Paulo.

Quero agradecer aos meus colegas de curso, que ao longo deste percurso académico sempre mostraram a sua amizade e apoio, em especial à Micaela, Emanuel, Diana, Ana Patrícia, Sérgio, Ivo, Joana e Vanessa.

Agradeço também à Tatiana, Filipa, Nídia e João e Arménio Silva por todo o apoio prestado.

Por último e em nada menos importantes, agradeço à minha família, em especial aos meus pais, irmão e avó, sem eles nada disto seria possível. Obrigada por terem sempre acreditado que eu era capaz.

Muito Obrigada



## palavras-chave

Pasta kraft, tratamento hiperbárico, refinação, propriedades mecânicas e estruturais, papel tissue

## resumo

Este trabalho consiste no estudo das alterações das propriedades papeleiras através da modificação estrutural de pasta kraft de *Eucalyptus globulus* pela implementação de alta pressão hidrostática (TH) de modo a que as propriedades da pasta sejam as adequadas para a sua aplicação, papel tissue de baixa gramagem.

Este trabalho consiste no estudo da aplicação da alta pressão hidrostática ao nível das fibras celulósicas de modo a verificar qual a influência que este tipo de tratamento apresenta nas propriedades papeleiras, tais como as mecânicas e estruturais. Assim, começou-se por implementar um TH em pasta kraft não refinada, tendo em estudo quatro gamas de pressão diferentes, 4000 – 7000 bar, numa pasta com uma consistência de 1,5%. Com esta aplicação verificaram-se melhorias nas propriedades mecânicas da pasta, sendo que os melhores resultados foram obtidos aquando aplicada uma pressão de 6000 bar, onde se obteve uma taxa de crescimento de 2% para o índice de rotura à tração, 1% no alongamento percentual na rotura, 1% no índice de rigidez à tração e 6% no índice de rebentamento, sendo que para estas propriedades esta gama de pressão foi a única que apresentou valores superiores ao da pasta referência. No índice de rasgamento, a única gama de pressão que apresentou uma taxa de crescimento positiva foi a 4000 bar, com cerca de 1%. De um modo geral, a pressão que apresentou melhores resultados foi a de 6000 bar, sendo esta a gama utilizada para a continuação dos estudos.

De modo a verificar qual a influência da alta pressão na pasta kraft, foi refinada num moinho PFI em quatro gamas de refinação 0,500, 1000 e 2000 revoluções, pasta sem tratamento de alta pressão e pasta sujeita prévio tratamento de alta pressão a 6000 bar. Assim, verificou-se que as propriedades mecânicas da pasta kraft aumentaram com o número de revoluções quer em pasta sujeita a TH quer em pasta somente refinada, embora estas sejam superiores para pasta somente refinada, à exceção do índice de rasgamento que apresenta uma taxa de crescimento de 41% para uma refinação de 500 revoluções em pasta sujeita a TH a 6000 bar e essa taxa de crescimento em pasta somente refinada só é atingida para uma refinação de 1000 revoluções. De um modo geral o tratamento hiperbárico não é vantajoso nas propriedades mecânicas quando aplicado em conjunto com a refinação.

De modo a compreender melhor o efeito da alta pressão, foi feito um estudo ao grau de cristalinidade em pasta somente sujeita a alta pressão e em pasta refinada com prévio TH a 6000 bar. Neste estudo verificou-se que quando aplicada o TH a 4000 bar o grau de cristalinidade diminui, aumentando para as pressões seguintes progressivamente, facto este que se deve a ocorrência de rearranjos ao nível das cadeias de celulose, uma vez que as zonas paracristalinas sofrem recristalização. O mesmo não acontece na pasta refinada com prévio TH a 6000 bar, pois o grau de cristalinidade diminui, o que se pode dever ao facto da refinação degradar a parede celular.

Como o futuro da indústria de pasta de papel está cada vez mais direccionado para papéis de baixa gramagem, papel tissue, foi inserido neste trabalho uma componente de estudo das alterações das propriedades papeleiras deste tipo com a aplicação da alta pressão hidrostática. Ao realizar este estudo verificou-se que a velocidade e a capacidade de absorção é superior no caso da pasta refinada sujeita a prévio TH a 6000 bar em relação à pasta somente refinada. A maciez apresenta o seu máximo em pasta não sujeita a qualquer tratamento, 86,2, diminuindo com a aplicação da alta pressão, tendo o seu mínimo para uma pressão de 5000 bar, 81,8, voltando a aumentar até atingir a pressão de 7000 bar.



## Keywords

Kraft pulp, high pressure, refination, structural and mechanical properties, tissue paper.

## abstract

This work consists in the study of the changes of the paper proprieties through the structural modification of the kraft pulp coming from *Eucalyptus globulus* by the implementation of high hydrostatic pressure (HT) so that the proprieties of the pulp be the suitable ones to its application, tissue paper of low grammage.

This work aims at studying the application of the HT concerning the level of the cellulosic fibres in order to check which influence this kind of treatment presents in the paper proprieties, such as the mechanic and structural ones. Thus, a HT was first implemented in the kraft pulp which was not refined, having studied from ranges of different pressures, from 4000 to 7000 bar, in a pulp with a consistency of 1,5%. With this application some improvements were noticed concerning the mechanic proprieties of the pulp and the best results were obtained when a pressure of 6000 bar was applied, during which is obtained a raise of 2% for the tensile breaking length, 1% for the percentage on the elongation at break, 1% for the tensile strength and 6% for the burst index, having in mind that for these proprieties this range of pressure was the only one which presented values that were superior to the ones of the pulp reference. In the tear index, the only pressure range that presented a positive growth rate was the 4000 bar with about 1%. In a general way, the pressure that presented the best results was the one of 6000 bar which was the one used to the keeping on of studies.

In order to verify which was the influence of the high pressure in the kraft pulp, this one was refined in a PFI mill according to four ranges of refining: 0,500,1000 and 2000 revolution, pulp without HT and pulp subjected to previous HT according to 6000 bar. Thus, it was noticed that the mechanical proprieties of the pulp were increased according to the number of revolutions in both kinds of pulps although these mechanical proprieties are superior in a pulp which is only refined, except the tear index which presents a growth rate of 41% concerning a refining of 500 revolutions in the pulp subjected to a HT according to 6000 bar. This growth rate concerning the pulp that is only refined is only obtained according to a refining of 1000 revolutions. In a general way the HT is not advantageous in the mechanical proprieties when it is applied together with the refining.

In order to better understand the effect of the HT, a study was done to the level of crystallinity in the pulps only subjected to the HT and in the refined pulp with a previous HT according to 6000 bar. In this study it was applied a HT according to 4000 bar and that it increased when the following pressures were progressively increased, which was due when some rearrangements were done at the level of the cellulose chains, since the paracrystallines areas go through recrystallization. The same does not happen in the refined pulp submitted to a previous HT according 6000 bar, because the level of crystallinity decreases, which is due to the fact that the cell wall.

As the future of the pulp industry is directing itself to low grammage paper, tissue paper, it was inserted in this work a study component that changes the papermaking properties of this type of paper using the application of high hydrostatic pressure. In the process of this study we found that the speed and absorption capacity is higher in the case of refined pulp with a previous HT according to 6000 bar relative to the refined pulp alone. The softness presents its maximum in the pulp not subjected to any kind of treatment 86,2, decreasing according to an application of HT, having its minimum according to a pressure of 5000 bar, 81,8, starting increasing again till it reaches a pressure of 7000 bar.



# Índice

|  |      |
|--|------|
| Índice de Figuras .....  | xvii |
| Índice de Tabela .....   | xix  |
| Lista de abreviaturas .....  | xx   |
| Introdução.....  | 1    |
| Estrutura da Dissertação.....  | 1    |
| CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....                               | 3    |
| 1.1    Celbi.....  | 3    |
| 1.1.1    Os produtos do Grupo Altri – Celbi.....                       | 4    |
| 1.2    Estrutura da madeira .....                                      | 6    |
| 1.2.1    Estrutura macroscópica da madeira .....                       | 6    |
| 1.2.2    Estrutura microscópica da madeira .....                       | 7    |
| 1.3    Composição química da madeira .....                             | 9    |
| 1.3.1    Componentes macromoleculares .....                            | 10   |
| 1.3.2    Componentes de baixo peso molecular.....                      | 13   |
| 1.4    Processo de cozimento kraft.....                                | 14   |
| 1.5    Propriedades físico-mecânicas da pasta .....                    | 17   |
| 1.6    Refinação .....   | 17   |
| 1.6.1    Mecanismo de refinação .....                                  | 18   |
| 1.7    Tratamento de alta pressão.....                                 | 22   |
| 1.7.1    Sistema de Alta Pressão .....                                 | 22   |
| 1.7.2    Impacto do tratamento de alta pressão na celulose .....       | 23   |
| 1.8    Tissue .....  | 24   |
| CAPÍTULO II - MATERIAIS E MÉTODOS .....                                | 27   |
| 2.1    Matérias-primas.....  | 27   |
| 2.2    Determinação da Consistência da pasta .....                     | 27   |
| 2.3    Preparação da suspensão de pasta .....                          | 27   |
| 2.4    Tratamento hiperbárico .....                                    | 28   |
| 2.5    Refinação .....   | 29   |
| 2.6    Drenabilidade.....  | 30   |
| 2.7    Análise Biométrica de Fibras .....                              | 30   |
| 2.8    Avaliação das propriedades mecânicas, óticas e estruturais..... | 32   |
| 2.9    Difração de Raios-X.....  | 33   |

|   |   |    |
|---|---|----|
| 2.10  | Capilaridade Klemm .....  | 35 |
| 2.11  | Maciez.....   | 35 |
| 2.12  | Absorção por imersão .....  | 36 |
| CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO ..... |   | 37 |
| 3.1   | Caracterização da pasta de referência .....   | 37 |
| 3.2   | Resultados das propriedades mecânicas de uma suspensão de pasta com 1,5% .....  | 38 |
| 3.3   | Resultado das propriedades mecânicas de uma suspensão de pasta sujeita a tratamento hiperbárico com 1,5% de consistência, com posterior refinação. .... | 42 |
| 3.4   | Difração Raio X .....   | 45 |
| 3.5   | Análise propriedades papel tissue .....   | 47 |
| 3.5.1                                       | <i>Análise Biométrica de Fibras</i> .....   | 48 |
| 3.5.2                                       | <i>Ascensão Capilar – método Klemm</i> .....  | 49 |
| 3.5.3                                       | Absorção por imersão.....   | 50 |
| 3.5.4                                       | Maciez.....   | 51 |
| CAPÍTULO IV - CONCLUSÃO .....               |   | 53 |
| Bibliografia .....                          |   | 57 |
| Anexo I – Métodos de Cálculo .....          |   | 61 |
| Anexo II – Resultados preliminares .....    |   | 65 |



## Índice de Figuras

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1.1</b> – Representação das vendas de pasta de papel da Celbi consoante a sua aplicação final <sup>[1]</sup>   | 6  |
| <b>Figura 1.2</b> – Representação gráfica das vendas de pasta de papel da Celbi por região <sup>[1]</sup>  | 6  |
| <b>Figura 1.3</b> - Secção transversal de uma árvore adulta <sup>[7]</sup>   | 7  |
| <b>Figura 1.4</b> – Modelo da estrutura celular da madeira, onde: LM – lamela média, P- parede celular, S1 – camada 1 da parede secundária, S2 – camada 2 da parede secundária, S3- camada 3 da parede secundária e W – camada rugosa <sup>[5]</sup>                                     | 8  |
| <b>Figura 1.5</b> – Elementos constituintes da madeira de folhosas, onde: A,B,C – Elementos de vasos largos;D,E,F-Elementos de vasos estreitos; G – traqueoides, H-Fibrotraqueoides; I- Fibra libriforme; J- células de parênquima radial; K- células de parênquima axial <sup>[5]</sup> | 10 |
| <b>Figura 1.6</b> – Forma estereoquímica da celulose <sup>[15]</sup>   | 11 |
| <b>Figura 1.7</b> – Esquema de uma microfibrila de celulose, com uma zona cristalina intercalada com zonas amorfas <sup>[16]</sup>   | 12 |
| <b>Figura 1.8</b> – Célula unitária monocíclica de celulose <sup>[17]</sup>  | 12 |
| <b>Figura 1.9</b> – Representação dos principais planos da unidade cristalina da celulose <sup>[17]</sup>  | 12 |
| <b>Figura 1.10</b> – Representação de hemiceluloses, onde: (A)-Glucuroxilanas; (B)- Glucomanana <sup>[19]</sup>  | 13 |
| <b>Figura 1.11</b> – Estrutura química das unidades precursoras envolvidas na síntese da lenhina <sup>[9]</sup>  | 14 |
| <b>Figura 1.12</b> – Diagrama de blocos da produção de pasta de papel – processo kraft <sup>[25]</sup>   | 17 |
| <b>Figura 1.13</b> – Mecanismos de refinação <sup>[18]</sup>   | 20 |
| <b>Figura 1.14</b> – Fibra de uma folha de pasta de papel com e sem refinação, respetivamente <sup>[28]</sup>  | 21 |
| <b>Figura 1.15</b> – Sistema de alta pressão por compressão direta (imagem esquerda) e por compressão indireta (imagem da direita) <sup>[27]</sup>   | 24 |
| <b>Figura 2.1</b> – Preparação da pasta para posterior desintegração   | 29 |
| <b>Figura 2.2</b> – Desintegrador utilizado na preparação da suspensão de pasta  | 29 |
| <b>Figura 2.3</b> – Refinador de moinho PFI  | 30 |
| <b>Figura 2.4</b> – Imagem representativa do aparelho Kajaani Kappa Q <sup>[37]</sup>  | 32 |
| <b>Figura 2.5</b> – Equipamento para a determinação da capilaridade klemm  | 36 |
| <b>Figura 2.6</b> – Equipamento de determinação da maciez, TSA   | 37 |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Figura 3.1</b> – Desenvolvimento da de drenabilidade °SR , em%, em função do número de revoluções   | <b>38</b> |
| <b>Figura 3.2</b> – Desenvolvimento do índice de rotura à tração, em %, em função do número de revoluções  | <b>38</b> |
| <b>Figura 3.3</b> – Desenvolvimento do índice de rigidez à tração, em %, em função do número de revoluções   | <b>39</b> |
| <b>Figura 3.4</b> – Desenvolvimento do alongamento percentual na rotura, em % em função do número de revoluções  | <b>39</b> |
| <b>Figura 3.5</b> – Desenvolvimento do índice de rebentamento, em %, em função do número de revoluções   | <b>39</b> |
| <b>Figura 3.6</b> – Desenvolvimento do índice de rasgamento, em %, em função do número de revoluções   | <b>39</b> |
| <b>Figura 3.7</b> – Desenvolvimento da drenabilidade °SR em função do TH, em %   | <b>40</b> |
| <b>Figura 3.8</b> – Desenvolvimento do índice de rotura em função do TH, em %  | <b>40</b> |
| <b>Figura 3.9</b> – Desenvolvimento do índice de rigidez em função do TH, em %   | <b>41</b> |
| <b>Figura 3.10</b> – Desenvolvimento do alongamento percentual na rotura em função do TH, em %   | <b>41</b> |
| <b>Figura 3.11</b> – Desenvolvimento do índice de rebentamento em função do TH, em %   | <b>41</b> |
| <b>Figura 3.12</b> – Desenvolvimento do índice de rasgamento em função do TH, em %   | <b>41</b> |
| <b>Figura 3.13</b> –Desenvolvimento da drenabilidade °SR da pasta de papel em dois tipos de pasta refinada com e sem TH prévio, a 6000 bar, em %                 | <b>43</b> |
| <b>Figura 3.14</b> - Desenvolvimento do índice de rotura da pasta de papel em dois tipos de pasta refinada com e sem TH prévio, a 6000 bar, em %                 | <b>43</b> |
| <b>Figura 3.15</b> – Desenvolvimento do índice de rigidez da pasta de papel em dois tipos de pasta refinada com e sem TH prévio, a 6000 bar, em %                | <b>44</b> |
| <b>Figura 3.16</b> – Desenvolvimento do alongamento percentual na rotura da pasta de papel em dois tipos de pasta refinada com e sem TH prévio, a 6000 bar, em % | <b>44</b> |
| <b>Figura 3.17</b> – Desenvolvimento do índice de rebentamento da pasta de papel em dois tipos de pasta refinada com e sem TH prévio, a 6000 bar, em %           | <b>45</b> |
| <b>Figura 3.18</b> - Desenvolvimento do índice de rasgamento da pasta de papel em dois tipos de pasta refinada com e sem TH prévio, a 6000 bar, em %             | <b>45</b> |
| <b>Figura 3.19</b> – Espectro de difração Raio-X obtido da amostra da pasta de referência  | <b>47</b> |
| <b>Figura 3.20</b> – Ascensão capilar em pasta sujeita a TH sem refinação  | <b>51</b> |
| <b>Figura 3.21</b> – Ascensão capilar em pasta com e sem prévio TH, refinada   | <b>51</b> |
| <b>Figura 3.22</b> – Desenvolvimento da taxa de absorção em função da aplicação de TH  | <b>52</b> |
| <b>Figura 3.23</b> – Desenvolvimento da taxa de absorção de pasta com e sem prévio TH em função do número de revoluções  | <b>52</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Figura 3.24</b> – Resultados da maciez das folhas, 15g/m <sup>2</sup> , de pasta de papel sujeita a TH  | <b>53</b> |
| <b>Figura II.1</b> – Desenvolvimento da drenabilidade °SR da pasta de papel, com consistência de 2%, em função da aplicação de TH, em %                | <b>66</b> |
| <b>Figura II.2</b> - Desenvolvimento do índice de rotura da pasta de papel, com consistência de 2%, em função da aplicação de TH, em %                 | <b>66</b> |
| <b>Figura II.3</b> - Desenvolvimento do índice de rigidez da pasta de papel, com consistência de 2%, em função da aplicação de TH, em %                | <b>67</b> |
| <b>Figura II.4</b> - Desenvolvimento do alongamento percentual na rotura da pasta de papel, com consistência de 2%, em função da aplicação de TH, em % | <b>67</b> |
| <b>Figura II.5</b> - Desenvolvimento do índice de rebentamento da pasta de papel, com consistência de 2%, em função da aplicação de TH, em %           | <b>67</b> |
| <b>Figura II.6</b> - Desenvolvimento do índice de rasgamento da pasta de papel, com consistência de 2%, em função da aplicação de TH, em %             | <b>67</b> |

## Índice de Tabela

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Tabela 1.1</b> – Composição química da madeira de uma árvore folhosa <sup>[11]</sup>                      | <b>10</b> |
| <b>Tabela 1.2</b> – Composição química da espécie <i>E. globulus</i> <sup>[8]</sup>                          | <b>15</b> |
| <b>Tabela 1.3</b> – Efeitos secundários da refinação ao nível das fibras e da pasta de papel <sup>[18]</sup> | <b>22</b> |
| <b>Tabela 2.1</b> – Características do aparelho utilizado na realização do tratamento hiperbárico            | <b>30</b> |
| <b>Tabela 2.2</b> – Propriedades papelarias analisadas, normas, equipamentos e respetivas unidades           | <b>34</b> |
| <b>Tabela 3.1</b> – Caracterização da pasta de papel em estudo   | <b>38</b> |
| <b>Tabela 3.2</b> – Propriedades óticas da suspensão de pasta com uma consistência de 1,5% sujeita a TH      | <b>42</b> |
| <b>Tabela 3.3</b> - Propriedades estruturais da suspensão de pasta com uma consistência de 1,5% sujeita a TH | <b>42</b> |
| <b>Tabela 3.4</b> – Resultados das propriedades óticas de pasta refinada com e sem prévio TH                 | <b>45</b> |
| <b>Tabela 3.5</b> - Resultados das propriedades estruturais de pasta refinada com e sem prévio TH            | <b>46</b> |
| <b>Tabela 3.6</b> – Identificação das amostras estudadas na difração Raio-X                                  | <b>46</b> |
| <b>Tabela 3.7</b> – Resultados da difração Raio-X nas diversas amostras de pasta de papel.                   | <b>47</b> |
| <b>Tabela 3.8</b> – Resultados obtidos da análise biométrica de fibras realizada no aparelho Kajaani Kappa Q | <b>49</b> |

## Lista de abreviaturas

| <i>Abreviatura<br/>símbolo</i> | <i>Designação</i>  |
|--------------------------------|--|
| <i>A</i>                       | Área de uma folha, m <sup>2</sup>  |
| <i>b</i>                       | Altura média do cristalito   |
| <i>BHKP</i>                    | Bleached hardwood kraft pulp   |
| <i>C</i>                       | Consistência, %  |
| <i>CSF</i>                     | Grau Canadian Standard Freeness  |
| <i>d</i>                       | Espaçamento entre planos   |
| <i>d<sub>002</sub></i>         | Largura média do cristalino no plano 002, nm   |
| <i>d<sub>L</sub></i>           | Parâmetro relacionado com a distância entre os planos da rede 002, nm                  |
| <i>DRX</i>                     | Difração Raio X  |
| <i>e</i>                       | Espessura de uma folha, µm   |
| <i>FR</i>                      | Força de rasgamento, mN  |
| <i>G</i>                       | Gramagem, g/m <sup>2</sup>   |
| <i>GC</i>                      | Grau de cristalinidade, %  |
| <i>I<sub>am</sub></i>          | Intensidade da região amorga   |
| <i>I<sub>cr</sub></i>          | Intensidade da região cristalina   |
| <i>I<sub>rasg</sub></i>        | Índice de rasgamento, mN.m <sup>2</sup> /g   |
| <i>I<sub>reb</sub></i>         | Índice de rebentamento, kPa.m <sup>2</sup> /g  |
| <i>IRiT</i>                    | Índice de rigidez à tração, kN.m/g   |
| <i>IRT</i>                     | Índice de rotura à tração, N.m/g   |
| <i>kw</i>                      | Coefficiente de absorção de luz, m <sup>2</sup> /kg                                    |
| <i>Lc(l)</i>                   | Comprimento médio ponderado em comprimento, mm   |
| <i>Lc(n)</i>                   | Comprimento médio ponderado, mm  |
| <i>Lc(w)</i>                   | Comprimento médio ponderado em massa, mm   |
| <i>m</i>                       | Massa de uma folha, g  |
| <i>n</i>                       | Ordem do feixe difractado  |
| <i>Par</i>                     | Permeabilidade ao ar, µm/(Pa.s)  |
| <i>PR</i>                      | Pressão de rebentamento, kPa   |
| <i>Rar</i>                     | Resistência ao ar, s   |
| <i>RiT</i>                     | Rigidez à tração, kN/m   |
| <i>RT</i>                      | Resistência à tração, kN/m   |
| <i>sw</i>                      | Coefficiente de dispersão de luz, m <sup>2</sup> /kg                                   |
| <i>TH</i>                      | Tratamento hiperbárico   |
| <i>°SR</i>                     | Grau Schopper-Riegler  |
| <i>β<sub>002</sub></i>         | Largura na meia altura da reflexão do plano 002, rad                                   |
| <i>ρ<sub>aparente</sub></i>    | Densidade aparente de uma folha, g/m <sup>3</sup>                                      |
| <i>δ<sub>L</sub></i>           | Parâmetro relacionado com a distorção da rede perpendicular à direção do plano 002, nm |
| <i>θ<sub>002</sub></i>         | Angulo máximo da reflexão do plano 002, °  |
| <i>θ<sub>040</sub></i>         | Ângulo máximo da reflexão do plano 040, °  |
| <i>λ</i>                       | Comprimento de onda, nm  |

## **Introdução**

A indústria de pasta de papel apresenta um grande impacto a nível nacional, representando cerca de 2% do PIB Nacional. Ao longo destes anos tem-se visto um aumento considerável do uso das novas tecnologias e com este vem associado o decréscimo do uso de papel de impressão e escrita. Como tal, a indústria do papel viu-se obrigada a redirecionar a sua produção de pasta para outras aplicações como alternativa.

Esta indústria de pasta de papel tem apostado cada vez mais na produção de papel tissue de baixa gramagem. Este tipo de papel apresenta algumas propriedades específicas, tais como a maciez e absorção, bem como características de pasta celulósica distintas do papel de impressão e escrita, sendo necessário implementar algumas técnicas de modificação de pasta de papel de modo a obter estas propriedades específicas. A técnica mais utilizada para a obtenção destas modificações é a refinação, porém embora apresente bons resultados nas propriedades mecânicas da pasta, esta tecnologia apresenta elevados gastos de energia e por consequência elevados custos na produção. De modo a colmatar estes gastos surge o estudo de alternativas para otimizar as propriedades da pasta celulósica e a aumentar a eficiência do processo de produção da pasta.

Uma das alternativas possíveis para a modificação da pasta kraft é a aplicação de tratamento hiperbárico, mas este tipo de processamento é uma técnica muito utilizada na indústria alimentar para preservar as características dos alimentos entre outras funções e os efeitos desta técnica noutras indústrias não são conhecidos. Assim, ao longo deste trabalho será feito um estudo acerca dos efeitos deste tipo de tratamento em pastas de papel, de modo a obter as propriedades mecânicas e estruturais bem como as propriedades papelarias necessárias para a aplicação em papel tissue, de modo a ser possível a produção de papel tissue com as características específicas necessárias para este tipo de papel.

## **Estrutura da Dissertação**

Este trabalho encontra-se dividido em quatro partes distintas para melhor leitura.

No primeiro capítulo encontra-se uma pequena introdução acerca da empresa onde se realizou este trabalho, Celbi, bem como os seus produtos. De modo a compreender melhor o tipo de pasta que se trata, também se encontra a estrutura da madeira e a sua composição, em especial de madeira de folhosas. Como o ponto essencial deste trabalho consiste em modificação de pasta kraft, encontra-se descrito o processo de cozimento kraft e as duas técnicas de modificação de fibras celulósica, refinação e alta pressão. O segundo capítulo consiste na designação dos materiais e métodos utilizados no decorrer da parte experimental deste trabalho. O terceiro capítulo mostra os

resultados e discussão de todos os resultados que foram obtidos durante as análises realizadas à pasta sujeitas às duas técnicas de modificação de pastas celulósicas, quer ao nível das propriedades óticas e estruturais, quer ao nível das propriedades papeleiras específicas do papel tissue, como por exemplo a maciez e a absorção. De modo a compreender melhor a aplicação do tratamento de alta pressão, este capítulo apresenta também os resultados da difração raio-x bem como da análise biométrica de fibras. Por último, o quarto capítulo apresenta uma pequena conclusão acerca do trabalho realizado.

# CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1 Celbi

A Celulose Beira Industrial (CELBI), assim designada desde 1970, é uma empresa de produção e comercialização de pasta de papel de fibra curta, com elevada qualidade, a partir de *Eucalyptus globulus*. Esta empresa lançou a sua “primeira pedra” em 1965, encontrando-se localizada na Leirosa, a cerca de 15 km da Figueira da foz, na zona sul.<sup>[1,2]</sup>

Embora tenha sido criada em 1965, só em 1967 é que iniciou a produção de pasta solúvel, com uma capacidade máxima de 80 000 toneladas, para a produção de fibras têxteis, esta decisão viria a ser revista logo nos primeiros anos de produção, uma vez que este tipo de pasta defrontava problemas no mercado. A unidade fabril viria a ser ajustada para uma produção de pasta papeleira, naquela data, com uma capacidade que atingia 120 000 toneladas anuais.<sup>[2]</sup>

No decorrer dos anos, e já em 2006, surge o grupo Altri que anuncia a celebração de um contrato de aquisição de 100% dos direitos de voto da Celbi. Neste ano, a Celbi torna-se uma referência mundial na produção de pasta de eucalipto do tipo Bleached Eucalyptus Kraft Pulp (BEKP), sendo assim o mais eficiente dos produtores da Europa.<sup>[2]</sup>

Em 2007 é assinado um contrato de investimento com a API (Associação Portuguesa de Investimento) que se destina ao aumento da capacidade de produção de pasta de 300 000 para 550 000 toneladas anuais, tendo como impacto um aumento nas instalações, mais propriamente na área de recuperação de químicos e na produção de energia.<sup>[3]</sup>

Em 2014, esta empresa, que pertence ao grupo Altri, consegue atingir um novo recorde de produção anual de pasta branqueada de eucalipto ao conseguir uma produção de 687 mil toneladas, tendo uma capacidade de produção superior a 700 mil toneladas, o que faz com que seja um dos mais eficientes produtores mundiais deste tipo de pasta.<sup>[3]</sup>

Em 2015 completou 50 anos, sendo reconhecida no mercado pela sua elevada qualidade de produto aliada a um bom serviço ao cliente, baixo nível de sujidade, alta brancura, consistência das suas propriedades físicas, o que faz com que a Celbi seja um produtor de referência no panorama europeu.<sup>[1]</sup>

A Celbi visa ser o melhor produtor europeu de pastas de fibra curta, de maneira a satisfazer os seus clientes bem como as expectativas dos mesmos, para assim conquistar a sua fidelidade, conseguir ser vista pela sua excelência no mercado e no restante meio envolvente, mantendo os seus produtos e processos como referência nos setores de pasta e papel.<sup>[1]</sup>

No decorrer dos anos, e no âmbito ambiental, esta empresa tem também uma preocupação com o impacto ambiental, tendo como valor um empenho na defesa do meio ambiente, para tal, e

como exemplo desta preocupação, os gases que resultam da queima do licor negro na caldeira de recuperação, antes de serem enviados para o meio ambiente através da chaminé, sofrem um processo de depuração em precipitadores eletrostáticos para que seja possível a remoção de partículas.<sup>[1,2]</sup>

No âmbito económico, é também de salientar que a empresa tem uma capacidade de autossuficiência de energia elétrica que precisa para a produção de pasta de papel através de cogeração, aproveitando os componentes vegetais com propriedades de combustíveis que não podem ser utilizados para a produção de pasta de papel (com lenhina), que são enviados para a caldeira de recuperação para posterior produção de vapor.<sup>[1]</sup>

Este vapor é expandido numa turbina e convertido em energia elétrica, sendo esta energia que satisfaz as necessidades da fábrica. Esta energia elétrica está ligada em paralelo com a rede nacional, o que permite trocas de energia com a mesma.<sup>[1]</sup>

### 1.1.1 Os produtos do Grupo Altri – Celbi

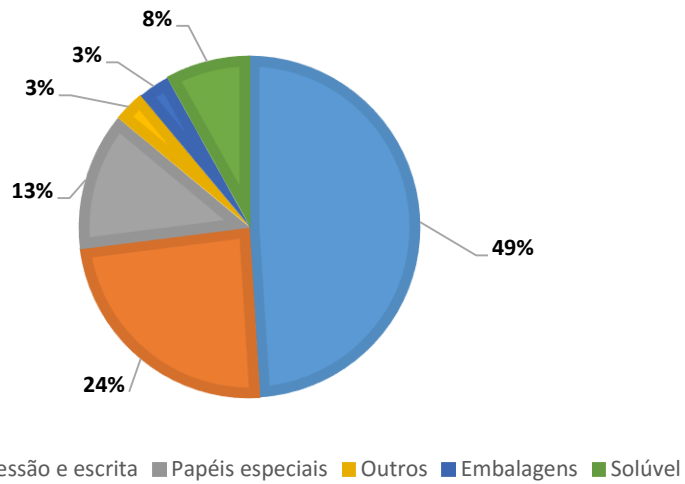
A Celbi é uma empresa que produz pasta de papel de eucalipto, utilizando um processo ao sulfato, designado por processo kraft, branqueada sem utilização de cloro elementar, ou seja pasta ECF.

A pasta produzida através de fibras curtas a partir do *E. globulus*, faz com que esta apresente características especiais devido às propriedades da fibra. Esta pasta quando comparada com outras existentes no mercado, que são produzidas usando outras espécies de eucaliptos, distingue-se pelas especificidades de resistência, opacidade e porosidade que apresenta.<sup>[1]</sup>

Tendo em conta a matéria-prima com que é produzida a pasta de papel, esta pasta torna-se indicada a produção de papéis finos para impressão, papéis para laminados decorativos e papel de uso doméstico.

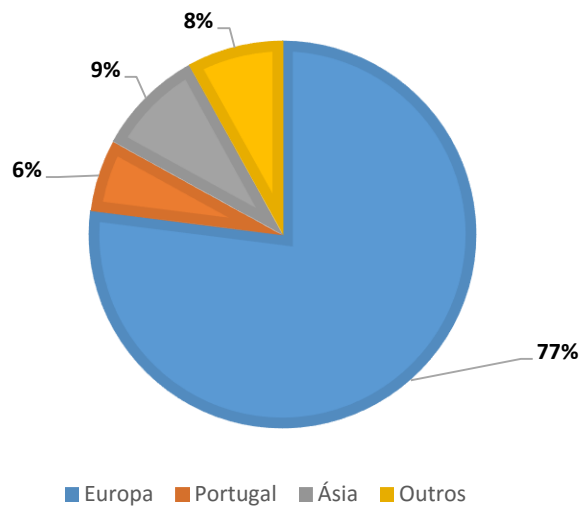
Como se pode verificar na **Figura 1.1**, onde se encontra representada a venda de pasta de papel consoante a sua aplicação final em termos percentuais de toneladas, cada vez mais a produção de pasta de papel está direcionada para a aplicação em papel tissue, tendo o papel de impressão e escrita bem como os papéis especiais uma aplicação em menor percentagem





**Figura 1.1** – Representação das vendas de pasta de papel da Celbi consoante a sua aplicação final<sup>[1]</sup>

Na atualidade, a Celbi é um dos principais produtores de pasta a nível europeu, assim, cerca de 96% da sua produção de pasta tem como fim os mercados da União Europeia. Na **Figura 1.2**, encontra-se representado o valor percentual, em termos de toneladas de pasta, da venda de pasta de papel consoante a região.



**Figura 1.2** – Representação gráfica das vendas de pasta de papel da Celbi por região.<sup>[1]</sup>

## 1.2 Estrutura da madeira

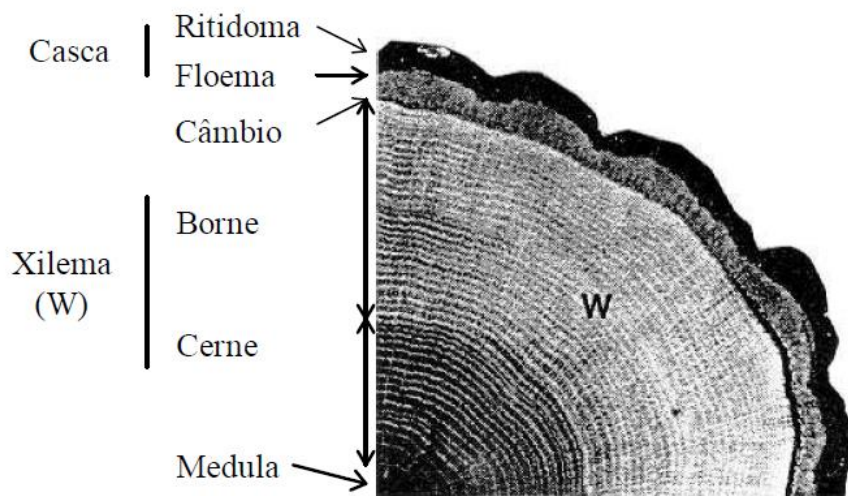
Existem dois tipos de árvores, que são classificadas em dois grupos, gimnospermas e angiospermas, também designadas por resinosas e folhosas, respetivamente. A constituição de ambas é diferente, pois cada tipo de árvore tem a sua composição específica.<sup>[4,5]</sup>

### 1.2.1 Estrutura macroscópica da madeira

A madeira, em modo geral, apresenta uma estrutura celular diversificada, exibindo assim uma vasta variedade de propriedades que a tornam apta para diversas aplicações independentemente da sua origem botânica.<sup>[8]</sup>

No caso em estudo, que usa maioritariamente a espécie *E. globulus*, como visto anteriormente, este tipo de madeira que provém de uma árvore do tipo folhosa, apresenta diversas características quer na sua estrutura, quer nas suas propriedades que a tornam viável para a produção de pasta.<sup>[1,8]</sup>

De modo a compreender melhor a sua estrutura, é apresentada na **Figura 1.3**, uma secção transversal de uma árvore adulta, esquematizada de modo a conseguir distinguir os seis tipos de tecidos existentes: a medula, o cerne, o borne, o câmbio, o floema e a ritidoma.<sup>[4,5,10,11,12]</sup>



**Figura 1.3** – Secção transversal de uma árvore adulta.<sup>[7]</sup>

A medula é a parte central do tronco e estende-se por todo o seu comprimento. O borne e o cerne fazem parte do xilema, que é o tecido que ocupa a maior fração do tronco e apresenta uma grande variedade de células que se encontram dispostas longitudinalmente.<sup>[8]</sup> O xilema constitui a maior fonte de material fibroso da árvore, ou seja, é quem lhe atribui a designação de madeira. O cerne só existe nas árvores adultas, sendo este constituído por células mortas que se encontram unicamente envolvidas por um suporte mecânico da árvore, a zona periférica. O borne, a

zona mais clara, é responsável pela condução de seiva bruta a partir da raiz e também pela sustentação da árvore.<sup>[8]</sup>

O câmbio é uma camada fina que aparece antes do final do primeiro ano de crescimento, e garante o crescimento radial da árvore através da produção de xilema e floema em ciclos, que variam tendo em conta as estações do ano.<sup>[8]</sup>

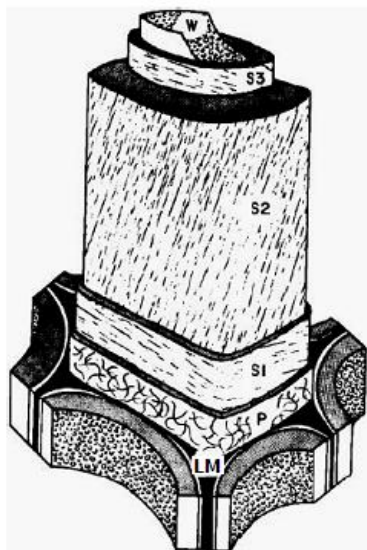
O floema é um tecido por onde é feito o transporte da seiva elaborada por toda a árvore.<sup>[8]</sup>

Por último, mas não menos importante, a ritidoma (periderme em árvores jovens) assegura a proteção da árvore contra agressões exteriores, como por exemplo alterações climatéricas, biológicas ou mecânicas. Esta é composta por tecidos inativos de espessura variável consoante a espécie. Quando esta se apresenta junta com o floema, forma a casca da árvore.<sup>[8]</sup>

A parte principal da árvore que é utilizada para a produção da pasta é o tronco, onde se encontra a parede celular.

### 1.2.2 Estrutura microscópica da madeira

A parede celular é constituída por diversas camadas como se pode visualizar na **Figura 1.4**, onde se encontra representada a lamela média (LM), a parede primária (P), a parede secundária que se encontra subdividida em três ( $S_1, S_2, S_3$ ) e por fim a camada rugosa (W).<sup>[5,12,13]</sup>



**Figura 1.4** – Modelo da estrutura celular da madeira, onde: LM – lamela média, P- parede celular,  $S_1$  – camada 1 da parede secundária,  $S_2$  – camada 2 da parede secundária,  $S_3$ - camada 3 da parede secundária e W – camada rugosa<sup>[5]</sup>

A lamela média (LM) é uma camada fina que se encontra entre as células individuais e tem como função unir as células entre si de maneira a formar um tecido. Esta é livre de celulose mas é

essencialmente composta por lenhina e no estágio da fase inicial apresenta formação de substâncias pécticas.<sup>[10]</sup>

Na parede principal (P) encontram-se as fibrilas de celulose que são arranjadas em camadas finas que se cruzam e formam uma espécie de rede. Esta parede é a primeira camada a ser depositada durante o desenvolvimento da célula, sendo assim esta que permite o crescimento da célula jovem.<sup>[5,10]</sup> Esta camada da parede celular apresenta essencialmente celulose, hemiceluloses e pectinas, envolvidas em lenhina.<sup>[5]</sup>

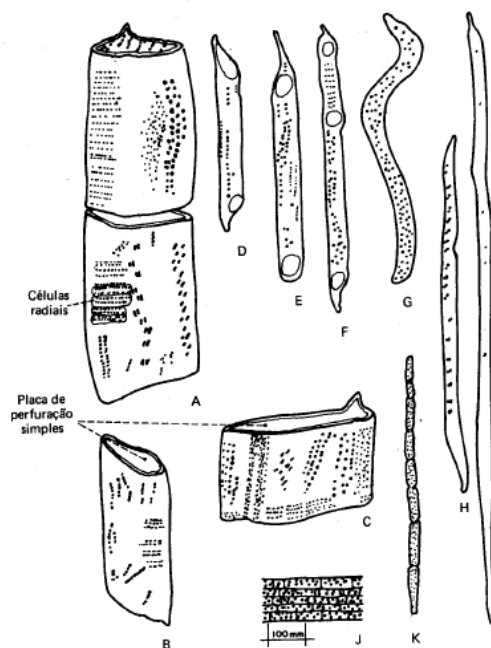
A parede secundária é a camada depositada sobre a parede primária após o seu crescimento estar completo. Esta camada divide-se em três paredes secundárias ( $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ), sendo que a camada  $S_1$  é mais lenhificada, sendo muito próxima da camada primária e é também mais resistente aos fungos do que a camada secundária seguinte.<sup>[5]</sup>, <sup>[14]</sup> A camada  $S_2$ , segunda camada da parede secundária, forma a porção principal da célula, cerca de 90%. <sup>[5]</sup> A camada  $S_3$ , terceira camada da parede secundária ou camada terciária como é designada por alguns autores, como apresenta uma concentração maior de substâncias não estruturais, a aparência da superfície do lume é mais ou menos lisa.<sup>[5],[10]</sup>

Por fim, a zona rugosa (W) é uma membrana delgada e amorfa e localiza-se na superfície interna da Camada  $S_3$ . Esta é constituída por um material semelhante a lenhina com pequenas quantidades de hidratos de carbono e substâncias pécticas.<sup>[5]</sup>

Para a produção de pasta de papel indicada para papeis de impressão e escrita, é mais usual a utilização de árvores folhosas, mais propriamente da espécie *E. globulus*, sendo que esta faz parte de 95% da plantação de eucaliptos em Portugal.<sup>[6,7,8,9]</sup>

A madeira das árvores resinosas é constituída por parênquima radial e longitudinal, que é responsável pelo armazenamento de nutrientes e os traqueoides são responsáveis pela condução de água e nutrientes, bem como do suporte da árvore.<sup>[4,5,10]</sup>

As árvores folhosas apresentam na sua constituição uma maior quantidade de células caracterizadas por diferentes funções, como por exemplo, as fibras servem para suportar a árvore, as células de parênquima tem como função o armazenamento e o transporte de nutrientes, já os vasos funcionam como condutores de água e nutrientes.<sup>[4]</sup> A madeira das árvores folhosas e das resinosas diferem na sua estrutura, sendo que a primeira tem uma estrutura mais densa e a segunda uma estrutura mais porosa. Além destas diferenças, também o comprimento das fibras difere, uma vez que as folhosas apresentam fibras curtas, como se pode visualizar na **Figura 1.5**, onde estão representados os diferentes tipos de células das folhosas, bem como os diferentes tamanhos e formatos dos vários elementos.<sup>[4,5]</sup>



**Figura 1.5** – Elementos constituintes da madeira de folhosas, onde: A,B,C – elementos de vasos largos; D,E,F-Elementos de vasos estreitos; G-Traqueóides; H-Fibrotraqueóides; I-Fibra libriforme; J-Células de parênquima radial; K-células de parênquima axial.<sup>[5]</sup>

As células parenquimáticas são curtas, compactas e com extremidades achatadas, e o seu número é maior do que na madeira de resinosas.

### 1.3 Composição química da madeira

A madeira é constituída por componentes macromoleculares, que representam cerca de 96 a 98% da sua constituição, e por componentes de baixo peso molecular, sendo que estes representam uma percentagem de cerca de 2 a 3%.<sup>[15]</sup>

Os componentes macromoleculares são essencialmente polissacarídeos (celulose e Hemicelulose) e lenhina, já os componentes de baixo peso molecular são cinzas e compostos extratáveis, cujas suas percentagens se encontram na **Tabela 1.1**.<sup>[11,15,16]</sup>

**Tabela 1.1** – Composição química da madeira de uma árvore folhosa<sup>[11]</sup>

| Madeira (Folhosas)           |        |                                     |    |
|------------------------------|--------|-------------------------------------|----|
| Componentes macromoleculares |        | Componentes de baixo peso molecular |    |
| 96-98%                       |        | 2-3%                                |    |
| <b>Lenhina</b>               | 18-25% | <b>Cinzas</b>                       | 1% |
| <b>Celulose</b>              | 40-53% | <b>Compostos extratáveis</b>        | 2% |
| <b>Hemiceluloses</b>         | 15-30% |                                     |    |

### 1.3.1 Componentes macromoleculares

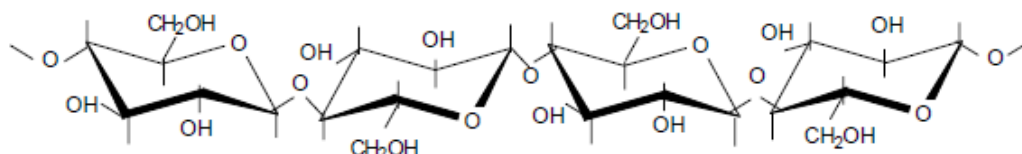
Este grupo é o grupo mais importante da constituição química da madeira, sendo constituído essencialmente por polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) e pela lenhina, cujas suas percentagens se encontram representadas na **Tabela 1.1**.

#### 1.3.1.1 Polissacarídeos

- Celulose

A celulose é o constituinte maioritário da madeira, sendo que aproximadamente metade da constituição da mesma é celulose (40-53%), tornando-a o principal componente da parede celular.<sup>[8]</sup>  
[11]

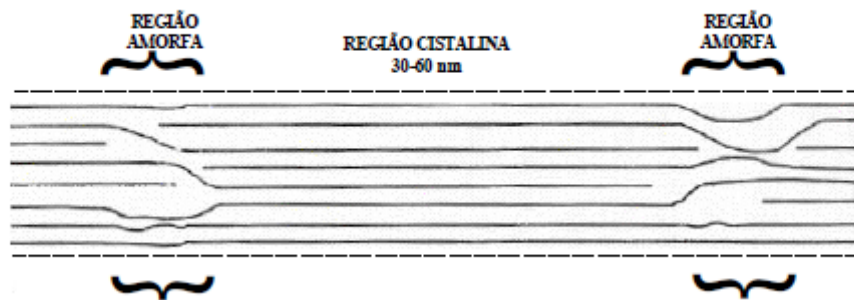
Este é um homopolímero linear natural, constituído essencialmente por unidades de  $\beta$ -D-glucopiranosose unidos entre si por ligações glicosídicas do tipo  $\beta(1\rightarrow4)$ , como representado na **Figura 1.6**. Como resultado destas ligações, a unidade estereoquímica que se repete na macromolécula de celulose é um dissacarídeo, designada por celobiose, sendo que é o número de moléculas de  $\beta$ -D-glucopiranosose presentes que determina o grau de polimerização da celulose, podendo atingir em média um grau de polimerização perto de 10000.<sup>[8,9,11]</sup>



**Figura 1.6** – Forma estereoquímica da celulose<sup>[15]</sup>

As moléculas de celulose estabelecem entre si ligações por pontes de hidrogénio intermoleculares ou intramoleculares que dão origem as fibrilas elementares que por sua vez quando estas se aglomeram formam as microfibrilas que dão origem às fibras, tornando este polissacarídeo mais estável e resistente.<sup>[4]</sup>

A constituição da celulose apresenta zonas amorfas e zonas cristalina, como se pode verificar na **Figura 1.7**, o que lhe confere uma maior ou menor organização, sendo esta dividida em dois tipos, celulose I e celulose II. A celulose I, também designada por celulose nativa, origina a celulose II, designada por celulose regenerada, quando sujeita a condições alcalinas. A celulose II é termodinamicamente mais estável, uma vez que apresenta ligações por pontes de hidrogénio na sua estrutura.<sup>[4,8,12,17]</sup>

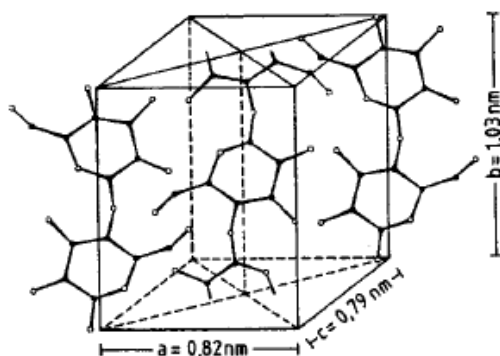


**Figura 1.7** – Esquema de uma microfibrila de celulose, com uma zona cristalina intercalada com zonas amorfas<sup>[16]</sup>

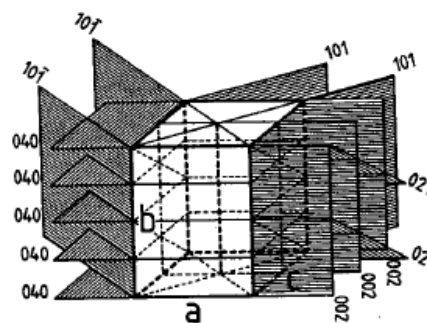
A existência de interação com água é um ponto importante, uma vez que a celulose apresenta zonas amorfas que prejudicam a estabilidade quanto à humidade. Assim, quanto maior for a cristalinidade, menor será a absorção de água pela celulose.<sup>[12]</sup>

O grau de cristalinidade difere consoante a espécie, a idade do tecido e o tipo do mesmo, sendo que este é elevado tal como o grau de polimerização, o que faz com que a celulose confira à fibra uma grande resistência estrutural que por sua vez faz com que a sua flexibilidade, reatividade química e solubilidade sejam moderadas.<sup>[8,18]</sup> Este pode ser determinado por difração Raio X, no caso do *E. Globulus*.<sup>[7]</sup>

As cadeias de celulose podem ser apresentadas numa célula monocíclica, ou seja, numa célula que contém três eixos de diferentes tamanhos e com um ângulo diferente de 90°. Na **Figura 1.8**, é possível visualizar que a cadeia central desta unidade tem um arranjo no sentido inverso das que se encontram em cada aresta. Já na **Figura 1.9**, existem os principais planos da unidade cristalina da celulose, sendo que estes são representados por picos com diferentes intensidades em diagramas de DRX.<sup>[17]</sup>



**Figura 1.8** – Célula unitária monocíclica de celulose<sup>[17]</sup>



**Figura 1.9** – Representação dos principais planos da unidade cristalina da celulose<sup>[17]</sup>

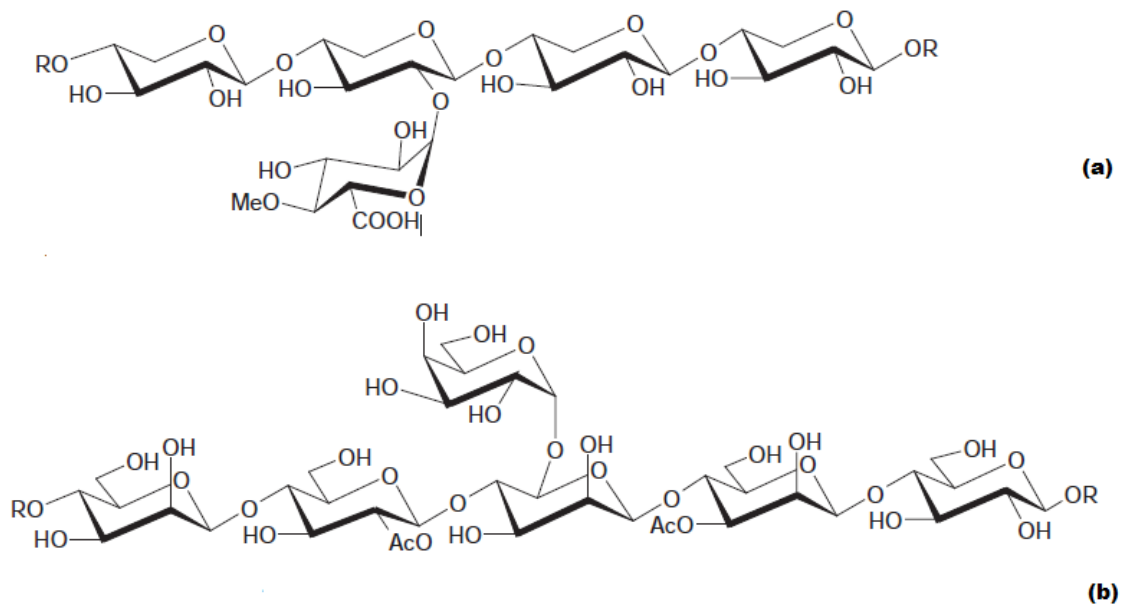
- Hemiceluloses

As hemiceluloses são macromoléculas constituídas essencialmente por cinco açúcares neutros, sendo estes englobados em dois grupos:<sup>[8], [11]</sup>

- ✓ Hexosanas- constituídas por unidades de hexoses, por exemplo, glucose, manose e galactose;
- ✓ Pentosanas – constituídas por unidades de pentoses, por exemplo, xilose e arabinose;

As hemiceluloses diferem das celuloses, não só por terem vários tipos de unidades de açúcar e um menor peso molecular, mas também por apresentarem como morfologia uma cadeia principal quase sempre ramificada, que faz com que esta seja amorfa, com menor comprimento e com um grau de polimerização que varia entre 50 e 300 na madeira e 50 a 150 na pasta.<sup>[8]</sup>

Enquanto, nas árvores resinosas, as hemiceluloses mais abundantes são as galactoglucamanas, nas árvores folhosas são glucuroxilanas e glucomananas, que se encontram representadas na **Figura 1.10**, correspondendo a um intervalo de percentagem da constituição das hemiceluloses de (15-30%) e (2-5%) respetivamente.<sup>[4,11,18,19]</sup>



**Figura 1.10** –Representação de hemiceluloses, onde: (a) – Glucuroxilanas; (b) – Glucomananas<sup>[19]</sup>

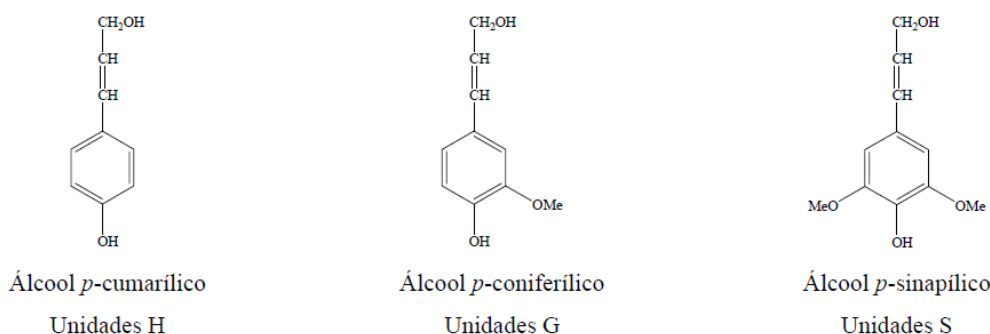
### 1.3.1.2 Lenhina

A lenhina é o segundo componente mais abundante da madeira, cerca de 18-25%, é um heteropolímero natural aromático altamente ramificado, tem um elevado peso molecular e uma complexa estrutura tridimensional constituída por unidades derivadas do fenilpropano, **Figura 1.11**, que apresentam ligações do tipo alquilo-arilo, arilo-arilo e alquilo-alquilo.<sup>[8], [9], [11]</sup> Estas unidades



estabelecem entre si ligações covalentes de modo aleatório, originando assim macromoléculas, em que, quer a composição quer o arranjo espacial dependem da espécie, da idade, da natureza das células de xilema, da localização na árvore e na parede celular.<sup>[8,20]</sup>

No caso das árvores folhosas, mais propriamente no *E. globulus*, temos fundamentalmente lenhina com derivados do fenilpropano do tipo álcool coniferílico e álcool sinapílico, apresentando uma proporção relativa de 80% deste último, como se podem visualizar na **Figura 1.11**, já nas resinosas só se encontra o álcool p-cumarílico.<sup>[4,11,12,21]</sup>



**Figura 1.11** – Estrutura química das unidades precursoras envolvidas na síntese da lenhina<sup>[9]</sup>

A lenhina é uma substância amorfa e encontra-se localizada na lamela média composta e na parede secundária. Como é o último componente a ser integrado na parede celular, funciona como material agregador das fibrilas e das próprias fibras, fortalecendo a parede celular.<sup>[7,20]</sup>

Sabe-se ainda que a lenhina é um composto hidrofóbico, uma vez que apresenta um número muito reduzido de grupos polares hidroxilo. Este facto prejudica o estabelecimento de ligações fibra-a-fibra na formação do papel, o que pode ter vantagens e desvantagens, ou seja se não for removida corretamente durante o cozimento e o branqueamento, mantém as fibras e as fibrilas de celulose unidas entre si, mas dificulta o intumescimento que é um ponto negativo na refinação.<sup>[8,20]</sup>

As ligações com maior influência na lenhina são as ligações do tipo éter, representadas como  $\beta$ -O-4 e  $\alpha$ -O-4, uma vez que estas são mais fáceis de quebrar. Existem ainda ligações entre unidades aromáticas que são mais difíceis de quebrar, sendo designadas por  $\beta$ -5, 4-O-5 e  $\beta$ -1.<sup>[21]</sup>

### 1.3.2 Componentes de baixo peso molecular

Os componentes de baixo peso molecular são divididos em dois tipos: nos compostos extratáveis e nas cinzas, cujas suas percentagens são de cerca de 2 e 1%, respetivamente, como se pode verificar na **Tabela 1.1**. Estes dois compostos aparecem em pequenas quantidades na composição da madeira.<sup>[11]</sup>

### 1.3.2.1 Compostos extratáveis

Os compostos extratáveis são compostos orgânicos de baixo peso molecular presentes em pequena quantidade (2-3%) e que na sua maioria desaparecem após o tratamento químico. O genótipo e a idade das árvores, as condições climáticas e a localização das mesmas são fatores que condicionam o tipo e a quantidade destes compostos.<sup>[8,11,16]</sup>

Estes compostos tem maior abundância das árvores folhosas e formam-se nas células de parênquima, sendo armazenados como nutrientes.<sup>[8]</sup>

### 1.3.2.2 Cinzas

As cinzas correspondem a uma percentagem muito pequena (1%) na massa total da madeira, são constituídas essencialmente por sulfatos, fosfatos, silicatos, oxalatos e carbonato de cálcio, potássio e magnésio. A sua presença depende da espécie, da composição mineral dos solos, das condições ambientais, sendo alguns deles importantes para o crescimento da árvore.<sup>[8]</sup>

Uma vez que este trabalho se irá focar na espécie *E. globulus*, a **Tabela 1.2**, representa a percentagem da composição química desta mesma espécie.

**Tabela 1.2** – Composição química da espécie *E. globulus*<sup>[8]</sup>

| Celulose (%m/m) | Hemicelulose (%m/m) | Lenhina (%m/m) | Compostos extratáveis (%m/m) | Cinzas (%m/m) |
|-----------------|---------------------|----------------|------------------------------|---------------|
| 44,8            | 21,6                | 20,4           | 2,5                          | 0,4           |

## 1.4 Processo de cozimento kraft

O processo de cozimento kraft ou processo de sulfato como também é designado, tem um grande destaque na sua utilização a nível nacional e mundial na indústria papelreira, sendo assim o mais comum para a obtenção de pastas químicas.<sup>[1,18]</sup>

No processo de fabricação de papel, uma das operações fundamentais passa pela degradação e eliminação de lenhina da lamela média e da parede principal, uma vez que esta funciona como agente ligante na madeira, sendo uma substancia de agregação das fibras.<sup>[1,8]</sup> Esta libertação pode ocorrer através da ação de agentes químicos que promovem a degradação da lenhina, ao que chamamos deslenhificação, recorrendo ao cozimento e do qual resultam as chamadas pastas químicas. Pode também ocorrer um tratamento da madeira através da combinação de ação de agentes químicos e de ação mecânica.<sup>[4,8,22]</sup>

O ideal para este processo seria apenas a degradação da lenhina, mas isto não acontece, uma vez que a celulose e as hemiceluloses também sofrem degradação durante o cozimento, com a alcalinidade, o que se torna desvantajoso, sendo que as celuloses dissolvidas durante este processo são cerca de 10 a 15%.

O processo kraft envolve diversos passos, como se pode verificar na **Figura 1.12**. Este processo é realizado em meio alcalino, utilizando uma solução composta por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfureto de sódio (Na<sub>2</sub>S), que é designado por licor branco.<sup>[8,12,18]</sup>

Neste processo de produção de pasta de papel começa-se pela recolha dos toros de madeira com casca, provenientes de camiões, ou outros tipos de transporte, que são armazenados no parque de madeiras. Depois de recolhida a madeira, esta é preparada começando por retirar a casca dos toros, uma vez que esta é pobre em celuloses o que implicaria um consumo de energia desnecessário, sendo que assim esta é enviada para uma caldeira de biomassa para posterior produção de energia. Os toros de madeira são enviados para um destrocador, para a obtenção das aparas de madeira para posterior cozimento. Estas aparas são enviadas para um digestor contínuo juntamente com licor branco, químico utilizado para cozimento, que como referido anteriormente é uma solução de NaOH e Na<sub>2</sub>S, para que ocorra o cozimento químico.<sup>[1,12,23]</sup>

O cozimento de madeira de folhosas ocorre a uma temperatura que varia entre os 150 e 160 °C, durante 1 a 1.5 h, tendo em atenção que a pressão do mesmo deve estar no intervalo de 5 a 8 bar. O cozimento de madeira de resinosas, ou seja de madeira de fibra longa, deve ocorrer num intervalo de temperaturas de cerca de 170 a 175°C na mesma gama de pressão.<sup>[12,19]</sup>

Depois de realizado o cozimento, obtém-se as aparas de madeira cozidas juntamente com o licor negro, licor este que resulta da degradação e solubilização dos componentes da madeira. Estas aparas são desintegradas, formando assim a pasta crua que é posteriormente lavada, para que ocorra a remoção produtos residuais resultantes do processo de cozimento, e crivada para retirar os pedaços de madeira que não foram cozidos bem como o licor negro. Estes são posteriormente introduzidos novamente no digestor para que ocorra o cozimento e para que a pasta crua prossiga para o branqueamento, sem parar o processo.<sup>[1,4]</sup>

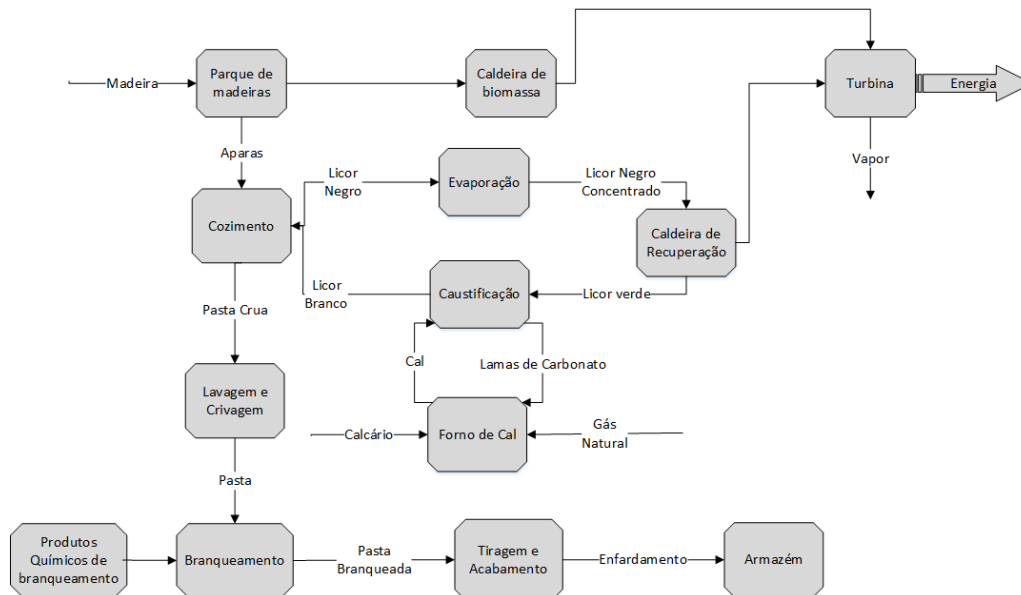
A pasta crua pode sofrer inicialmente um pré-branqueamento com oxigénio, resultando a pasta semi-branqueada, cuja tonalidade é amarela, que é enviada de seguida para a instalação de branqueamento. Esta pasta contém ainda compostos residuais, que resultaram da degradação da lenhina, sendo que estes são eliminados quase na totalidade no processo de branqueamento através de reações químicas com agentes branqueadores como o oxigénio, dióxido de cloro e o peróxido de hidrogénio, mais conhecido por água oxigenada, aplicados em torres de branqueamento.<sup>[1,19,24]</sup>

Depois de branqueada, a pasta é sujeita a um processo de crivagem e depuração final, de onde é retirada grande parte da água existente, inicialmente devido a um processo de prensagem e posteriormente devido à ação de vácuo. A pasta é prensada e seca através de um processo de secagem com ar quente. Depois de seca, a folha de pasta é cortada e empilhada em fardos, sendo estes armazenados no armazém da pasta para posterior envio para clientes. Além da produção de pasta,

existe uma linha de recuperação de químicos utilizados no cozimento e produção de energia térmica e elétrica.<sup>[1,12]</sup>

O licor negro, recolhido no processo de cozimento, é encaminhado para a caldeira de recuperação, onde é queimado formando o “smelt” inorgânico com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{S}$ , que é dissolvido em água para formar o licor verde.<sup>[12], [18]</sup> O licor verde é enviado para um caustificador, onde é adicionada cal viva que forma o licor branco e carbonato de cálcio, processo que é designado por caustificação. O licor branco resultante é enviado para utilização no cozimento, e o carbonato de cálcio é enviado para um forno de cal para transformar em cal viva, de modo a ser utilizado novamente.<sup>[1,18]</sup>

A energia que é utilizada no processo de produção de pasta é obtida através da queima do licor negro na caldeira de recuperação e da queima de gás natural numa caldeira auxiliar, sendo que esta última queima só é realizada quando necessário.



**Figura 1.12** – Diagrama de blocos da produção de pasta de papel – processo kraft (adaptado)<sup>[25]</sup>

Quando comparado com outros processos de cozimento, o processo kraft é o mais rentável, pois apresenta diversas vantagens perante os restantes, sendo estas:<sup>[7,12,20]</sup>

- Processo menos exigente;
- Apresenta um curto tempo de cozimento;
- Tem uma elevada resistência físico-mecânica das pastas obtidas;
- Apresenta uma recuperação eficiente dos produtos químicos e de energia;
- A obtenção de subprodutos comercialmente relevantes e pode ser processado para diversos tipos de madeira;

Embora seja um processo vantajoso, também apresenta alguns contras quando comparado com outros processos, como por exemplo:<sup>[7,12,20]</sup>

- A dificuldade em branquear a pasta, o que leva a um maior consumo de químicos;
- Apresenta baixos rendimentos obtidos devido às perdas de polissacarídeos, celulose e as hemiceluloses;
- A existência de produção e emissão de odores intensos provenientes do cozimento da pasta;

### **1.5 Propriedades físico-mecânicas da pasta**

As características da pasta, exceto as propriedades químicas, estão agrupadas nas propriedades físicas. Dentro destas propriedades existem as óticas, as intrínsecas e as de resistência mecânica. Estas propriedades podem ser melhoradas com a refinação.<sup>[12]</sup>

Dentro das propriedades estruturais existem a massa volúmica, a espessura, o índice de mão, a rugosidade ao ar e a resistência ao ar. Sendo que a espessura é definida com a distância perpendicular entre as duas faces da folha, o índice de mão é dado pelo inverso da massa volúmica, dando também o volume por unidade de peso de folha, a resistência ao ar quantifica a capacidade que o papel tem em se deixar atravessar pelo mesmo. Por fim, a rugosidade ao ar dá-nos a informação se o papel é mais ou menos rugoso, ou seja se é mais liso ou não.<sup>[4,12]</sup>

As propriedades de resistência mecânica são a tração, o rebentamento, o rasgamento, a resistência interna das fibras, entre outras. A tração é a força necessária para quebrar o papel, o rebentamento indica a pressão máxima uniforme que é suportada por um único provete. O rasgamento consiste na força média necessária para continuar o rasgamento de um corte inicial de uma folha simples de papel ou cartão.<sup>[12,25]</sup>

As propriedades óticas são a opacidade, o coeficiente específico de dispersão de luz e o coeficiente de absorção de luz. A opacidade da folha é a capacidade da folha impedir a observação de caracteres impressos na face oposta, o coeficiente específico de dispersão mede a capacidade da folha em dispersar a luz, afetando assim a opacidade e o coeficiente de absorção de luz mede a capacidade da folha absorver a luz incidente.<sup>[4,12]</sup>

### **1.6 Refinação**

Como referido anteriormente, as fibras celulósicas apresentam diversas propriedades que lhe conferem uma boa capacidade de aptidão para o fabrico de papel e cartão. Contudo, durante o cozimento, como já referido, e após a remoção da lenhina (deslenhificação), as suas capacidades são reduzidas, sendo que a sua flexibilidade e a capacidade de se ligarem entre sí diminuem, o que causa problemas nas máquinas de papel. Estes ocorrem porque a tendência para a floculação e a ocorrência de quebra é elevada, o que vai provocar a formação de uma folha que em nada é uniforme e apresenta uma resistência baixa.<sup>[4,8,18,26]</sup>

Com o intuito de fornecer ao papel uma resistência mecânica específica para o tipo de papel, como por exemplo, melhorar a uniformidade da folha bem como a sua formação e reduzir a sua opacidade, é necessário aplicar uma operação adicional antes da formação da folha.

Esta operação adicional, designa-se por refinação e passa pela preparação da pasta por ação de um tratamento mecânico da parede celular das fibras em meio aquoso, de modo a alterar a morfologia das fibras e a sua estrutura física e química, para que estas possam adquirir as características necessárias para a produção do papel, com propriedades específicas. Tal acontece, uma vez que a refinação aumenta a flexibilidade da fibra, bem como a sua área de interação interfibrilar.

A refinação consiste na remoção da parede primária, que permite intumescer a parede secundária, na remoção da fibrilação externa e interna, por tratamento mecânico e deslocamento de fibrilas e microfibrilas, respetivamente.

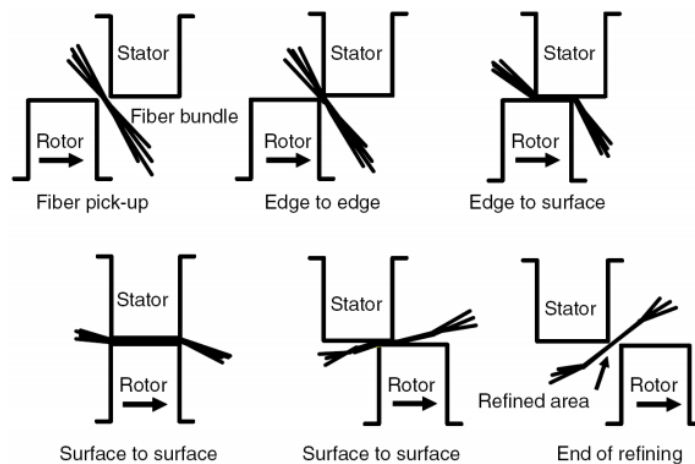
O principal objetivo da refinação é a hidratação da fibra, tornando-a mais flexível e com maior intumescimento o que melhora a adesão entre as fibras e as propriedades físico-mecânicas da pasta.<sup>[8]</sup>

Quando aplicada a refinação a uma fibra branqueada, o papel formado é translúcido, denso e resistente, enquanto que o papel de uma fibra branqueada não refinada é opaco, apresenta uma elevada porosidade e uma baixa resistência.

### 1.6.1 Mecanismo de refinação

Apesar de existirem vários modelos de refinadores, todos eles apresentam o mesmo princípio, ou seja, a operação de refinação baseia-se na passagem de uma suspensão de fibras entre duas superfícies abrasivas, denominadas por estator e rotor, a uma distância pré-definida entre si, que pode ser ajustada, que se denomina por entreferro.<sup>[18]</sup>

Dependendo do tipo de refinador, o estator pode estar fixo, enquanto o rotor tem um movimento rotacional, ou então podem estar ambos em movimento. Em cada superfície, estão colocadas barras metálicas que exercem diversos tipos de força sobre as fibras, **Figura 1.13.**<sup>[18]</sup>



**Figura 1.13** – Mecanismos de refinação <sup>[18]</sup>

Como se pode verificar na representação do mecanismo de refinação, **Figura 1.13**, os flocos da suspensão de fibras, que é essencialmente constituída por água, são recolhidos pelas arestas das barras. Quando a aresta da barra do rotor se aproxima da do estator, os flocos da suspensão são comprimidos recebendo assim uma forte pancada, proveniente da explosão de água para o exterior dos mesmos.

De seguida os flocos da suspensão são pressionados entre as arestas e as superfícies planas das barras opostas, acontecendo sempre o mesmo movimento até que as arestas opostas das barras se cruzem.

No caso do *E. globulus*, que é a espécie de madeira folhosa mais utilizada na produção de pasta de papel, as fibras da pasta são curtas, ou seja, são mais difíceis de apanhar pelas arestas das barras metálicas formando assim flocos mais fracos, que são mais facilmente quebrados durante a operação da refinação, tendo assim uma fibrilação externa menor.<sup>[18]</sup>

A diminuição do entreferro origina uma menor ação da refinação, visto que menos fibras são recolhidas pelas arestas e mais fibras circulam nos sulcos entre as barras.

Os resultados do efeito da refinação podem ser distinguidos em dois níveis: em nível primário e em nível secundário.<sup>[27]</sup>

- **Efeitos Primários na refinação de pasta**

Os efeitos primários estão relacionados com a alteração na estrutura da fibra, sendo que esta deve ser irreversível.

No decorrer da operação de refinação, as barras metálicas exercem diversos tipos de força sobre as fibras, como por exemplo: tração, compressão, torção, tensão de corte e fricção. Da execução destas forças resultam os efeitos primários que podem ser classificados em quatro efeitos diferentes:

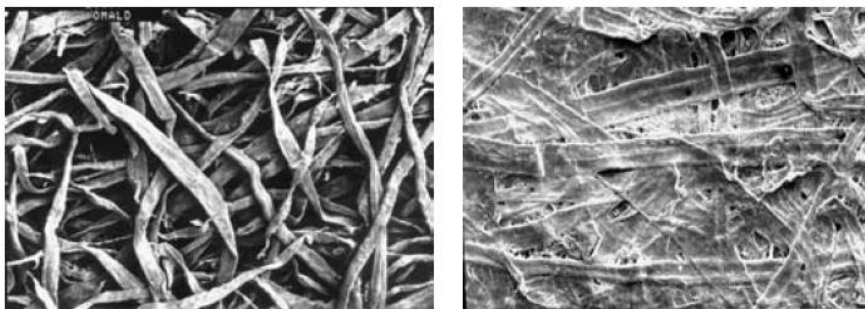
a fibrilação externa, fibrilação interna, formação de finos e o corte das fibras. Destes quatro efeitos, só dois são considerados de elevada importância, sendo a fibrilação externa, que para alguns autores, é importante do ponto de vista da influência no desenvolvimento da aptidão papelreira das fibras, e a fibrilação interna que alguns autores dizem que tem um papel importante no aumento da flexibilidade das fibras.<sup>[18,27]</sup>

No primeiro ponto da refinação, quando a energia aplicada é baixa, a remoção da parede primária das fibras é completa, caso isso não tenha acontecido durante o cozimento.<sup>[18,27]</sup> Remove-se a camada S1 da parede secundária, sendo esta removida na sua totalidade durante a refinação, aparecendo à superfície das fibras as fibrilas das camadas S<sub>2</sub> e S<sub>3</sub> da parede secundária.<sup>[18,27]</sup> Assim, a fibrilação externa engloba a degradação, a separação e a perda parcial da microfibrila das camadas externas da parede celular. Como estas são constituídas essencialmente por hemiceluloses, a possibilidade de formação de ligações com as fibras ao seu redor aumenta com a ocorrência da refinação.<sup>[18,27]</sup>

Como consequência dessa remoção, a parede da fibra torna-se mais porosa, o que faz com que seja possível a ocorrência do intumescimento, aumentando assim a extensão com a quantidade de água que entra na fibra. Com isto, e sobretudo pela entrada de água e ação mecânica de fricção, as ligações intermoleculares nas lamelas das camadas S<sub>2</sub> e S<sub>3</sub> são quebradas, com o aumento das zonas amorfas, da desorganização da estrutura microfibrilar e da separação das lamelas, sendo este último designado assim por fibrilação interna. Sendo que, a fibrilação interna surge como consequência da fibrilação externa.<sup>[18,27]</sup>

Quanto maior for a extensão quer da fibrilação externa ou interna, mais vantajosa é a ação da refinação, desde que a resistência das fibras não seja afetada de modo a que o seu efeito se sobreponha ao do incremento da ligação entre fibras no desenvolvimento das resistências mecânicas.<sup>[18,27]</sup>

O corte da fibra, que é um efeito primário mas de importância reduzida, é prejudicial para as resistências mecânicas, mas apresenta um efeito positivo na uniformidade da folha, em especial se a fibra for longa.<sup>[18,27]</sup>



**Figura 1.14** – Fibra de uma folha de pasta de papel com e sem refinação, respetivamente<sup>[28]</sup>



- **Efeito secundário da refinação de pastas**

Os efeitos secundários da refinação, representados na **Tabela 1.3**, dependem dos primários, refletindo-se diretamente nas propriedades papeleiras, sendo vistos como os efeitos mais importantes para os fabricantes de papel.<sup>[18]</sup>

Devido a remoção da parede primária, do corte das fibras e da fibrilação externa são produzidas elevadas quantidades de finos, que devido a sua elevada superfície específica, afinidade à água e consequente capacidade de intumescimento, estes aumentam o potencial de ligação das fibras, aumentando a densidade da folha.

**Tabela 1.3** – Efeitos secundários da refinação ao nível das fibras e da pasta <sup>[18]</sup>

| <b>Efeitos Secundários da refinação</b> |  |                          |   |
|---|--|--------------------------|---|
| <b>Ao nível das fibras</b>              |  | <b>Ao nível da pasta</b> |   |
| <b>Aumento</b>                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Flexibilidade da fibra</li> <li>• Área disponível de ligação entre fibras bem como a sua intensidade</li> <li>• Capacidade de intumescimento</li> </ul> | <b>Aumento</b>           | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Resistência à drenagem</li> <li>• Número de ligações por fibra</li> <li>• Densidade</li> <li>• Propriedades mecânicas</li> </ul> |
| <b>Diminuição</b>                       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Rigidez da fibra com a deformação das zonas amorfas</li> <li>• Comprimento das fibras</li> </ul>  | <b>Diminuição</b>        | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Permeabilidade ao ar, absorção de líquidos e opacidade</li> </ul>  |

- **Grau de refinação**

O grau de refinação de uma pasta é geralmente avaliado tendo em conta a medição do comprimento das fibras, da análise das curvas de distribuição bem como dos valores médios e na capacidade de retenção de água pelas fibras ou ainda com base na drenabilidade da pasta, que depende da resistência a passagem da água que aumenta com a refinação, devido à perda de porosidade da matriz fibrosa, bem como devido ao intumescimento das fibras, que são consequências da fibrilação externa e do aumento da flexibilidade da fibra.<sup>[18]</sup>

Existem dois métodos para a medição da drenabilidade das pastas, sendo estes: o grau de Schopper-Riegler (SR) e o grau Canadian Standard Freeness (CSF). Ambos os métodos focam-se no escoamento da suspensão de fibras com um certo volume e concentração através do bolo que se forma sobre uma malha metálica que posteriormente mede o volume de água que o atravessa.<sup>[18]</sup>

O método mais usual para a medição da drenabilidade das pastas é o grau Schopper-Riegler (°SR). Ocorre o aumento deste grau à medida que se dá a intensificação do processo, ou seja, quando a energia da refinação aumenta. Já o método CSF diminui com o aumento da refinação.<sup>[18]</sup>

## **1.7 Tratamento de alta pressão**

O tratamento de alta pressão é um processo muito utilizado, principalmente, na indústria alimentar, uma vez que esta tecnologia permite preservar as características do alimento e permite a inativação microbiana a temperaturas baixas ou moderadas.<sup>[28,29,30]</sup>

Embora o seu uso seja em grande parte na indústria alimentar, esta também é aplicável na produção de materiais compósitos, cerâmicos e metálicos, plásticos e diamante artificial.<sup>[29,30,31]</sup>

Na atualidade existem dois métodos de processamento de alta pressão: o método hidrostático (UAP – Ultra Alta Pressão) e o método de homogeneização (HAP – Homogeneização à alta pressão).

Para o trabalho em questão, será utilizado o método hidrostático. Este método consiste na submissão do produto num vaso de pressurização, onde se utiliza um meio que transfere a pressão do produto.

O método hidrostático tem como base dois princípios gerais bem conhecidos, o princípio de Le Chatelier e o princípio isostático.

- Princípio de Le Chatelier: diz-nos que qualquer fenómeno (transição de fase, mudança de conformação molecular ou reação química) acompanhado por redução de volume é favorecido através do aumento da pressão, e vice-versa. Quando aplicado a uma reação, a pressão altera o equilíbrio na direção do sistema com menor volume.<sup>[4,26]</sup>
- Princípio isostático: diz-nos que a pressão é transmitida de uma forma uniforme e quase instantânea através de uma amostra biológica, ou seja, o processo de pressurização é independente do volume e da forma da amostra, o que não acontece no processo térmico. No processo à alta pressão é utilizado um líquido de baixa compressibilidade como a água.<sup>[4]</sup>

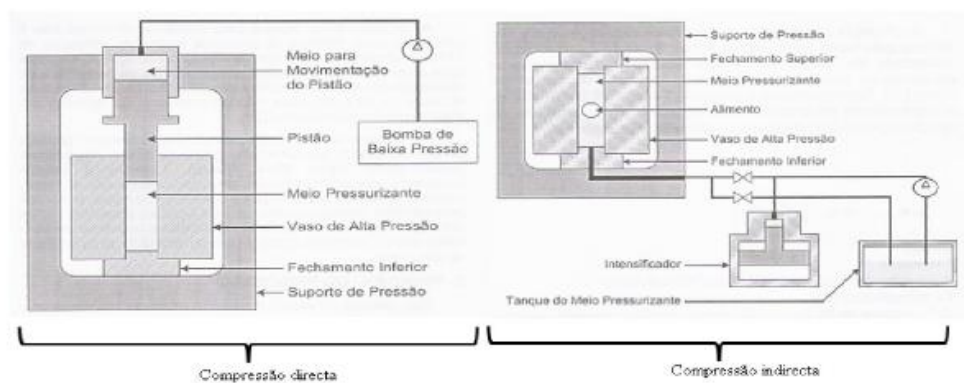
### **1.7.1 Sistema de Alta Pressão**

O sistema de alta pressão é constituído por quatro sistemas principais, sendo estes o vaso de alta pressão, o sistema gerador de pressão, o dispositivo para controlo de temperatura e o sistema operacional.

A amostra em estudo é colocada no interior do vaso de alta pressão, de seguida é fechado e o reservatório é completado com um meio transmissor de pressão (água). Este vaso é pressurizado através de uma bomba de baixa pressão, juntamente com um sistema que elimina o ar do vaso de alta pressão. Quando já não existe ar no vaso é aplicada a alta pressão.<sup>[4,26,28]</sup>

Esta aplicação da alta pressão pode ser realizada de três métodos:

- Por compressão direta – onde esta aplicação é gerada por uma bomba de baixa pressão na extremidade de um pistão que se encontra no interior do vaso de alta pressão. Como a compressão é rápida mas a selagem é deficiente, e juntamente com aspetos mecânicos associados ao sistema, esta é utilizada à escala laboratorial.<sup>[26]</sup>
- Por compressão indireta – esta aplicação é realizada com um amplificador de alta pressão, que bombeia o fluido através de um sistema de tubos ate ao vaso de alta pressão. Este é um dos métodos mais utilizados atualmente a nível industrial.<sup>[26]</sup>
- Por aquecimento através de pressão – esta aplicação consiste numa ação conjunta entre a temperatura e a pressão, uma vez que este método tem por base a expansão do meio transmissor de pressão devido ao aumento da temperatura, o que leva a um aumento de pressão.<sup>[26]</sup>



**Figura 1.15** – Sistema de alta pressão por compressão direta (imagem da esquerda) e por compressão indireta (imagem da direita)<sup>[27]</sup>

### 1.7.2 Impacto do tratamento de alta pressão na celulose

Quando aplicado o tratamento de alta pressão, ocorre um fenómeno designado por hornificação que está relacionado com o processo de cozimento, branqueamento e secagem da pasta, uma vez que nestes ocorrem um conjunto de fenómenos físico-químicos que ocorrem na polpa durante a remoção de água.<sup>[4,26]</sup>

As alterações morfológicas que ocorrem nas fibras estão relacionadas com as propriedades físicas e químicas das fibras de celulose que são perturbadas pela capacidade de retenção na presença de água, o que faz com que se tornem mais vulneráveis ao humedecimento e a secagem. No processo de secagem, as fibrilas formam um agregado que torna estrutura da supramolécula mais rígida.<sup>[4,26,31]</sup>

A pasta celulósica produzida no cozimento kraft quando é sujeita a um tratamento de alta pressão hidrostática, ou seja, numa gama de 100 a 700 MPa e a uma temperatura média de cerca de 0 a 100°C, permite a penetração em profundidade da água no interior das fibras, aumentando o nível

de hidratação da pasta e ainda permite o afastamento das fibras celulósicas, implicando uma maior flexibilidade, elasticidade e capacidade de ligação. As propriedades físicas das pastas processadas melhoram sem que haja diminuição do índice de mão.<sup>[4,26]</sup>

O uso deste tipo de tratamento confere propriedades diferentes às propriedades celulósicas, que podem ser utilizadas quer na produção de papel com propriedades melhoradas e diferentes, quer na obtenção melhorada de produtos que derivam da modificação química da celulose. Com o aumento das propriedades mecânicas obtidas com a aplicação do tratamento de alta pressão, a quantidade de pasta celulósica necessária para atingir uma mesma resistência no papel é menor, o que promove uma maior economia na matéria-prima. Assim, com todas estas alterações obtidas na pasta, a pasta celulósica torna-se uma matéria-prima adequada para a produção de papel com propriedades melhoradas e também para outras aplicações.<sup>[4,24]</sup>

O tratamento de alta pressão hidrostática das pastas promove o aumento do tamanho dos cristaltos de celulose, através da cocristalização e recristalização parcial dos domínios para cristalinos na superfície das fibrilas elementares, que provoca o aumento da largura média de cristalito da celulose assim como o aumento do grau de cristalinidade.<sup>[4,26,29,31]</sup> O fenómeno da recristalização consiste na modificação da celulose paracristalina em cristalina, facto este que se deve à saída de água da celulose.<sup>[32]</sup>

## **1.8 Tissue**

Com a evolução das tecnologias, o consumo de papel de escrita e impressão tem vindo a diminuir, uma vez que a população opta cada vez mais pelas tecnologias, o que força a que a produção de pasta de papel seja direccionada para outros fins, como tal tem-se apostado cada vez mais em papel alternativo. Assim, e olhando para o futuro, a maior aplicação de pasta de papel será em papel alternativo, como o papel tissue que é utilizado para o uso doméstico (papel de cozinha, papel higiénico, etc).<sup>[33]</sup>

O processo de produção deste tipo de folhas é diferente do convencional, uma vez que a densidade é diferente e a gramagem das folhas obtidas é menor. De modo a garantir que as propriedades papeleiras são as mais desejáveis para o seu produto final, o processo de produção deste tipo de papel é por compressão seca e retenção de água, ou seja, as folhas produzidas apenas passam por um secador cilíndrico que remove toda a água existente nas mesmas, aderindo a folha ao cilindro. Para a retirar do cilindro, recorre-se a umas laminas na parte exterior, criando assim um fenómeno chamado de “creping”, que faz com que existam dobras na folha.<sup>[34]</sup>

À medida que as laminas de enrugamento atravessam a superfície da folha, rompem as ligações das fibras, fazendo assim com que a superfície da folha seja menos densa e consecutivamente haja um aumento da sensação de maciez.

A maciez é determinada pelo tato do consumidor, sendo que pode ser diferente de analista para analista, uma vez que a sensação sentida é diferente de pessoa para pessoa, consistindo em amassar uma folha com as mãos, tendo assim uma maior importância a rigidez da folha de papel a partir do qual o produto é feito. <sup>[34]</sup>

A absorvidade é medida pela capacidade que a folha de papel tem para absorver uma quantidade de líquido específica, particularmente água ou solução aquosa/suspensão. É importante não só saber a quantidade absoluta de fluido de uma dada quantidade de papel que irá realizar, mas também a taxa à qual o papel vai absorver. Quando o papel é formado num dispositivo, tal como as toalhas de limpar, a capacidade do papel para fazer com que o fluido seja absorvido também é importante, uma vez que o cliente querará que o papel absorva imediatamente o líquido existente. <sup>[35]</sup>



## CAPÍTULO II - MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 *Matérias-primas*

Para a execução deste trabalho, foi analisada uma pasta, fabricada na CELBI, recolhida no dia 22 de Dezembro de 2015, que foi utilizada para a aplicação de tratamento hiperbárico para posterior análise de propriedades.

A pasta recolhida sofre um branqueamento do tipo EFC (elemental chlorine free) passando ainda por diversos estágios, sendo estes a deslenhificação com oxigénio, a oxidação com dióxido de cloro, a extração alcalina com oxigénio e peróxido de hidrogénio e por último um outro estágio de dióxido de cloro e outro com peróxido de hidrogénio. Esta é recolhida da linha de acabamento de pasta da fábrica e é designada por BHKP, pastas kraft de eucalipto branqueada.

A pasta recolhida foi analisada, de modo a verificar se era viável a sua utilização, tendo-se determinado os kappas após o digestor, O<sub>2</sub> e PO obtendo-se 16.3, 11.44, 3.42, respetivamente. Também a sua viscosidade de pasta acabada foi determinada tendo-se obtido um valor de 842 cm<sup>3</sup>/g.

### 2.2 *Determinação da Consistência da pasta*

Para determinar a consistência da pasta de papel é preciso ter em conta o método Celbi C(ISO)-11, baseado na norma ISO 4119:1995. Assim, começou-se por pesar a massa de uma proveta, seguindo-se da pesagem da mesma proveta com suspensão. De seguida, removeu-se a água existente na suspensão através do uso de um papel de filtro, cuja sua massa é conhecida, usando um equipamento do tipo de formador de folhas.

Depois, colocou-se o filtrado a secar na mufla a uma temperatura de 105 °C ± 2 °C durante 1 hora. Ao fim de 1 hora, retira-se o filtrado da mufla e coloca-se num exsiccador, para arrefecer, durante um intervalo de 15/30 minutos.

Por último, pesa-se a massa do conjunto papel de filtro e filtrado, calcula-se a massa de sólidos presentes na massa de solução, usando a **Equação 5**, que se encontra no **Anexo I – Métodos de Cálculo**

### 2.3 *Preparação da suspensão de pasta*

A preparação da pasta requer diversos passos, tendo estes que obedecer o método interno da Celbi C-15.

Inicialmente, rasgam-se manualmente as margens das folhas de pasta, uma vez que esta anteriormente foi cortada na máquina da pasta o que faz com que a estrutura das fibras seja

danificada. De seguida rasga-se a pasta em pequenos pedaços cujas dimensões devem ser aproximadamente 25x25 mm, como se pode verificar na **Figura 2.1**.

Para a formação da suspensão de pasta para posterior formação de folhas e análise de propriedades mecânicas foi necessário pesar 30,0 g de pasta seca, para tal foi necessário ter em conta a secura da pasta, 91,9 %. Depois de determinada a massa de pasta seca, procedeu-se a desintegração da mesma a 30 000 rotações, utilizando um desintegrador apropriado para o efeito, **Figura 2.2**.

Depois de desintegrada, foi realizado o tratamento hiperbárico da mesma bem e seguidamente a formação de folhas.



**Figura 2.1** – Preparação da pasta para posterior desintegração



**Figura 2.2** – Desintegrador utilizado para a preparação da suspensão de pasta

#### **2.4 Tratamento hiperbárico**

O tratamento hiperbárico utilizado neste trabalho teve como objetivo a modificação das propriedades mecânicas ou estruturais da pasta de papel.

Para tal, foi utilizada pasta branqueada não refinada, colocada em frascos de polietileno com capacidade de 500 mL completamente cheios e sem formação de bolhas, de modo a verificar qual a pressão com que se obtinha melhor resultados.

A consistência da pasta utilizada inicialmente foi de 2 %, sendo posteriormente alterada para 1,5 %, o que corresponde a uma quantidade de pasta seca de 30,0 g, para a preparação da suspensão de pasta, adicionando uma quantidade de água desmineralizada necessária para a obtenção da respetiva consistência.



O tratamento hiperbárico foi realizado no aparelho *Stansted Fluid Power FPG 7100*, que tem como estrutura um vaso com uma capacidade de 2L, onde é colocado o frasco, que é posteriormente selado com uma tampa e preenchido com água. A máquina opera com um pistão de duplo efeito que força a entrada de água no vaso até atingir a pressão desejada, mantendo a mesma durante o período pré-programado do ciclo. No final do ciclo, a água que se encontra dentro do vaso é descarregada, sendo recirculada para nova utilização num novo tratamento.

Neste trabalho, o tratamento foi aplicado para uma gama de pressões entre 400 e os 700 MPa com uma duração de ciclo de 10 minutos.

**Tabela 2.1** – Características do aparelho utilizado na realização do tratamento hiperbárico

| <b>Características do aparelho: Stansted Fluid Power FPG 7100</b> |                     |
|---|---------------------|
| <b>Intervalo de pressão permitido</b>                             | 0 a 700 MPa         |
| <b>Intervalo de temperatura</b>                                   | -20 a 130 °C        |
| <b>Volume</b>   | 0,5 a 1L            |
| <b>Diâmetro interno do vaso</b>                                   | 250 mm              |
| <b>Comprimento interno do vaso</b>                                | 100 mm              |
| <b>Líquido de pressurização</b>                                   | Água: etilenoglicol |

## 2.5 Refinação

A refinação constitui um passo intermédio no processo de formação de folhas para posterior análise de propriedades físicas. Esta realiza-se num moinho PFI, onde para cada amostra é realizada uma refinação.

As pastas que são submetidas ao processo de refinação, consoante explicito na norma ISO 5264-2:2011 no moinho do tipo PFI, **Figura 2.3**, são inicialmente processadas conforme norma ISO 5263-1 (método Celbi C-15), em que é necessário o uso de água, cujo seu pH e condutividade são específicos, e uma consistência de 1,5 % para uma desintegração de 30 000 revoluções.



**Figura 2.3** – Refinador de moinho PFI

Depois de submetidas a este processo de desintegração de pasta, temos uma suspensão de pasta que é posteriormente drenada num funil de Buchner até que se obtenha uma consistência num intervalo de 11 % a 20 %.

A pasta drenada forma um bolo, que é colocado no refinado e em seguida é adicionada a água, a 20 °C, necessária para que se obtenha uma consistência de 10 %, consoante explicito na norma anteriormente referida para a realização da refinação num moinho do tipo PFI.

## 2.6 Drenabilidade

Para verificar a drenabilidade, é realizado o ensaio Schopper-Riegler que proporciona uma medição do grau a que uma suspensão diluída de pasta pode ser drenada, sendo que esta esta relacionada com as condições superficiais e inchamento das fibras. Assim, a drenabilidade indica a quantidade de tratamento mecânico que a pasta sofreu.

A determinação do grau de Schopper-Riegler consiste em verter 1000 mL de suspensão de pasta, com uma temperatura de  $20,0\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$  e com uma consistência de  $0,2\% \pm 0,002\%$ , para a câmara de drenagem, que se encontra equipada com um crivo de rede que apresenta um orifício calibrado que não permite a passagem total da suspensão. De seguida procede-se à descarga do orifício lateral para uma proveta graduada em números SR de 0 até 100.

Quanto maior for o numero de SR, menor é a drenabilidade da água, ou seja, menor é a quantidade de água que se obtém na proveta, podendo verificar-se se a quantidade de tratamento mecânico que a pasta sofreu.

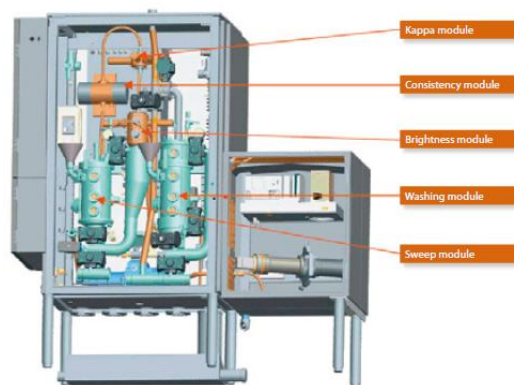
## 2.7 Análise Biométrica de Fibras

A análise biométrica de fibras consiste num estudo estatístico das características morfológicas das fibras de uma amostra de pasta de papel, através da análise de imagens de alta resolução, permitindo assim determinar o comprimento, a largura, a *coarseness*, o *kink*, o *curl*, a quantidade de finos e de vasos na fibra. Para tal recorreu-se a um aparelho designado por Kajaani kappa Q.<sup>[36]</sup>

O Kajaani kappa Q encontra-se inserido no meio industrial, sendo utilizado para a caracterização das fibras de celulose, uma vez que este é o mais apropriado para tal efeito, uma vez que permite medir em simultâneo e de forma rápida os dois parâmetros acima referidos, sem necessidade de um operador a acompanhar a análise todo o tempo.<sup>[36]</sup>

Para a realização deste ensaio, é necessária a preparação de uma suspensão de pasta com cerca de 15 g de pasta seca em cerca de 1 L, como referido no método Celbi C-73:2008, colocando posteriormente a suspensão de pasta de papel no aparelho, que se encontra representado na **Figura 2.4**.

As dimensões lineares das fibras, tais como o comprimento, largura e a espessura da parede, são muito importantes no comportamento do papel, bem como alguns parâmetros físicos, como o *coarseness*, a flexibilidade, a curvatura e o *curl*.<sup>[36]</sup>



**Figura 2.4** – Imagem representativa do aparelho Kajaani Kappa Q<sup>[37]</sup>

As características mais importantes retiradas da análise das fibras por imagem de alta resolução são o *coarseness*, o *curl*, o *kink*, o comprimento da fibras e a quantidade de finos.

- *Coarseness*

O *coarseness* depende da espessura e da densidade da parede, bem como da largura e do comprimento, sendo assim uma variável largamente estudada, sendo a sua determinação feita por um método ótico. Este parâmetro consiste na massa média de fibra que existe numa determinada unidade de comprimento de fibra, sendo expressa em mg/m.

Este é um dos parâmetros que mais influencia a qualidade do papel tissue, sendo que quanto menor o valor de *coarseness*, melhores serão os resultados da maciez, aumentando a flexibilidade bem como a tração.

- Espessura da Parede

A espessura da parede é um dos parâmetros mais importantes das dimensões das fibras. Este parâmetro é calculado tendo em conta o *coarseness* e a largura das fibras, sendo que para tal é necessário que seja conhecida a densidade da parede e que estas tenham uma secção reta cilíndrica.

- *Curl*

As variações na forma e o desvio das fibras em relação à linearidade tem sido quantificado de diferentes formas, tendo em conta o conceito de curvatura, raio de curvatura e o índice de *curl*. Assim,

o *curl* descreve o desvio global da morfologia das fibras à linearidade, sendo expresso em percentagem. Um maior índice de *curl* significa uma melhor maciez e uma maior capacidade de absorção.

- *Kink*

O *kink*, ou torção, consiste na mudança brusca da curvatura da fibra, resultante da compressão e deformação nas regiões amorfas das fibras. Este é expresso em 1/1000, ou seja no número de torções por 1000 fibras.

- Finos

Os finos são divididos em dois grupos, nos Finos A e nos Finos B. Os Finos A indicam a quantidade de finos com menos de 0,2 mm de comprimento e mais de 10 µm de largura, enquanto que os Finos B indicam a quantidade de finos com um comprimento compreendido entre 0,2 e 7 mm e uma largura entre 2 a 10 µm, sendo esta quantidade expressa em %.

- Comprimento das fibras

O comprimento das fibras é dividido em três tipos de comprimento, o comprimento médio ponderado em comprimento,  $L_c(l)$ , que é o parâmetro mais significado nesta análise, o comprimento médio aritmético,  $L_c(n)$  e o comprimento médio ponderado em massa,  $L_c(w)$ , sendo estes expressos em mm.

## 2.8 Avaliação das propriedades mecânicas, óticas e estruturais

A avaliação das propriedades das folhas produzidas através da pasta tratada é realizada tendo em conta os diversos ensaios apresentados na **Tabela 2.2**, seguindo as respetivas normas para a sua realização.

Estes ensaios foram realizados numa sala que apresenta uma climatização própria, tendo uma temperatura de  $23\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$  e uma humidade relativa de  $50\% \pm 2\%$ .

As folhas são colocadas neste ambiente durante 3 horas, antes de serem analisadas, para que as suas condições sejam as mesmas que a sala apresenta.

Os cálculos para a determinação das diferentes propriedades apresentadas na **Tabela 2.2**, encontram-se explicados no **Anexo I – Métodos de Cálculo**.

**Tabela 2.2** – Propriedades papeleiras analisadas, normas e respectivas unidades

|                          | Propriedades Papeleiras          | Norma      | Unidades             | Equipamento                                  |
|--------------------------|----------------------------------|------------|----------------------|--|
| Propriedades estruturais | Gramagem                         | ISO 536    | g/m <sup>2</sup>     | Balança Mettler (mod. PM400)                 |
|                          | Resistência ao ar, Gurley        | ISO 5636-5 | s                    | Lorentzen & Wettre (mod.E 121)               |
|                          | Permeabilidade ao ar, Gurley     | ISO 5636-5 | µm/(Pa.s)            | Lorentzen & Wettre (mod. E 121)              |
|                          | Massa Volúmica                   | ISO 534    | g/cm <sup>3</sup>    | Lorentzen & Wettre (Micrómetro mod.51 D2)    |
| Propriedades mecânicas   | Índice de rotura à tração        | ISO 1924-2 | N.m/g                | Lorentzen & Wettre (Tensile Strength Tester) |
|                          | Alongamento percentual na rotura | ISO 1924-2 | %                    | Lorentzen & Wettre (Tensile Strength Tester) |
|                          | Índice de rigidez à tração       | ISO 1924-2 | kN.m/g               | Lorentzen & Wettre (Tensile Strength Tester) |
|                          | Índice de rebentamento           | ISO 2758   | kPa.m/g              | Lorentzen & Wettre (Tensile Strength Tester) |
|                          | Índice de rasgamento             | ISO 1974   | mN.m <sup>2</sup> /g | Lorentzen & Wettre (Tearing Tester)          |
| Propriedades óticas      | Coefficiente de dispersão de luz | ISO 9416   | m <sup>2</sup> /kg   | Lorentzen & Wettre (Reflectómetro Elrepho)   |
|                          | Coefficiente de absorção de luz  | ISO 9416   | m <sup>2</sup> /kg   | Lorentzen & Wettre (Reflectómetro Elrepho)   |
|                          | Opacidade                        | ISO 2471   | %                    | Lorentzen & Wettre (Reflectómetro Elrepho)   |

## 2.9 Difração de Raios-X

A difração raio x é utilizada neste trabalho para determinar o grau de cristalinidade,  $GC_0$ , e a largura média de cristalito da celulose no plano 002,  $d_{002}$ , de pasta sujeita a tratamento de alta pressão hidrostática, de modo a analisar qual a sua influência nestes parâmetros.

A radiação raio-x consiste em ondas eletromagnéticas cujo seu comprimento de onda está compreendido num intervalo de  $10^{-2}$  até  $10^2 \text{ \AA}$ .<sup>[38]</sup>

A difração de raio-x é dada pela Lei de Bragg, **Equação 3**, onde é estabelecida a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originam, ou seja, os feixes de comprimento de onda são difratados num cristal, sendo a distância dos átomos no cristal e a estrutura cristalina determinada tendo em conta a medida dos ângulos de difração dos raios emergentes.<sup>[38,39]</sup>

Na aplicação deste método podem-se fazer variar dois parâmetros, o comprimento de onda ( $\lambda$ ) e o ângulo de difração ( $\theta$ ). O difractómetro empregado mantém o comprimento de onda  $\lambda$  fixo (feixe de radiação monocromática de CuK $\alpha$ ), enquanto o ângulo de difração pode ser alterado.<sup>[38]</sup>

Quando a operação é de  $\Theta$ -2 $\theta$ , o ângulo de incidência é posicionado em diversos valores de  $\Theta$  e para cada um destes ângulos de difração, o detetor de direção de difração é reposicionado em 2 $\theta$ , sendo também registada a sua intensidade de difração  $I(2\theta)$ .<sup>[38]</sup>

As análises da difração raio-x em pasta de papel foram realizadas num difractor Philips X'Pert MPD, utilizando uma fonte de Cu.Ka,  $\lambda=0.154\text{nm}$ , numa gama de 2 $\theta$  entre 2-40° e um varrimento de 0.02°/scan. As pastilhas utilizadas apresentam um diâmetro de 1.2 cm e uma espessura de aproximadamente 1mm, tendo-se utilizado aproximadamente 50mg de pasta para a sua preparação a uma pressão de 50 MPa.

Depois de analisadas, é recolhido um ficheiro *Excel* com os dados obtidos, onde é separada a fase amorfa da fase cristalina, procedendo-se então ao cálculo do grau de cristalinidade da celulose, sendo este determinado pela comparação da magnitude das duas fases, tendo em conta a **Equação 1**.

$$GC_0 = \frac{I_{cr}}{I_{cr} + I_{am}} \times 100 \quad (1)$$

Onde,  $I_{cr}$  e  $I_{am}$  representam a intensidade das regiões de celulose cristalina e amorfa, respetivamente.

O cálculo da largura média do cristalito no plano 002,  $d_{002}$ , é realizado através da equação de Scherer, **Equação 2**.

$$d_{002} = \left[ \left( \frac{\beta_{002} \cdot \cos \theta_{002}}{\lambda} \right)^2 - \left( \frac{\delta_L}{d_L} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2)$$

Onde,  $\beta_{002}$  corresponde à largura a meia altura da reflexão do plano,  $\theta_{002}$  corresponde ao máximo da reflexão no plano 002,  $\lambda$  é o comprimento de onda utilizado pela fonte de Raio-x, sendo este um valor fixo de 0,154 nm,  $\delta_L$  é um parâmetro relacionado com a distorção da rede perpendicular à direção do plano 002, tendo um valor de 0,05, e o  $d_L$  é o parâmetro relacionado com a distancia entre dos planos da rede 002, apresentando um valor de 0,395 nm.<sup>[38]</sup>

Por último, e afim de calcular a altura média do cristalito,  $b$ , é necessário analisar o reflexo do plano 040 e por fim aplicar a lei de Bragg, **Equação 3**.

$$n\lambda = 2d \sin \theta_{040} \quad (3)$$

Onde,  $n$  representa a ordem do feixe difratado,  $d$  define o espaçamento entre os planos de difração e  $\theta_{040}$ . Assim, e como numa célula unitária de celulose nativa é possível identificar quatro secções que são originadas por este plano, a altura média do cristalito é dada pela **Equação 4**.<sup>[38]</sup>

$$b = 4 \times d \quad (4)$$

### 2.10 Capilaridade Klemm

O método da capilaridade klemm consiste na determinação da ascensão capilar do papel/cartão, ou seja, consiste na recolha da altura a que se eleva um líquido numa tira de papel/cartão.

Pela Norma Portuguesa, NP 686:1990, este método consiste em colocar um provete com a sua extremidade inferior imersa em água, numa tina, e verificar qual a sua ascensão ao fim de 10 minutos.

Este ensaio tem de ser realizado numa atmosfera condicionada, cuja sua temperatura deve ser  $23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  e com uma humidade de  $50 \% \pm 2\%$ , dentro de um recipiente aberto, sendo que a sua ascensão deve ser medida através de um catetómetro ou de uma escala. O equipamento utilizado é o que se encontra na **Figura 2.5**



**Figura 2.5** – Equipamento para a determinação da capilaridade klemm

### 2.11 Maciez

A maciez é um dos parâmetros mais importantes do papel tissue, do ponto de vista do utilizado, sendo esta designada como a qualidade do papel percebida através do tato.<sup>[40]</sup>

Esta característica tem sido cada vez mais desenvolvida, sendo dividida em dois tipos de maciez, na maciez estrutural (volume) e maciez de superfície (handfeel). A maciez estrutural consiste na perceção de maciez obtida quando se pressiona a amostra com as mãos, ou seja, quando se amarrota o papel. A maciez de superfície define-se pela perceção quando se passa com as pontas dos dedos na superfície da amostra, sendo determinada pela fricção dos dedos na superfície do papel.<sup>[40]</sup>

Ao longo dos tempos, foi desenvolvido um método capaz de correlacionar os resultados a partir de painéis de testes humanos. O TSA, Tissue Softness Analyser, representado na **Figura 2.6**, é o primeiro aparelho capaz de fornecer informações precisas acerca da suavidade de superfície. Este reúne os dados de três parâmetros que têm uma maior influência sobre a sensação humana ao tato, sendo a suavidade da fibra, a textura e a rigidez da folha.<sup>[41]</sup> O método de cálculo utilizado por este aparelho é um algoritmo que calcula o handfeel tendo em conta os três parâmetros anteriores juntamente com a gramagem e a espessura da folha.<sup>[41]</sup>



**Figura 2.6** – Equipamento de determinação da maciez, TSA

### ***2.12 Absorção por imersão***

A absorção por imersão, método usado para a determinação da absorvidade do papel Tissue, segundo a Norma ISO 12625-8, consiste na colocação de uma quantidade específica de papel, aproximadamente 5 g, num cesto cujas suas dimensões e peso são específicas, aproximadamente 3,0g. O cesto é largado a uma altura de 2,5 cm da superfície da água destilada e contam-se 30 segundos a partir do momento que este fica imergido na água. Ao fim destes 30 segundos, o cesto é retirado e colocado a escorrer num suporte que garante uma amplitude de 30°, durante 60 segundos. Ao fim destes 60 segundos, o cesto é pesado de modo a conseguir determinar a quantidade de água que o papel conseguiu absorver neste tempo.



## CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Devido à confidencialidade empresarial, ao longo deste capítulo, os resultados obtidos para as propriedades mecânicas serão apresentados em termos de variação percentual.

### 3.1 Caracterização da pasta de referência

De modo a avaliar as propriedades da pasta recolhida para a realização das diversas análises, começou-se por preparar uma suspensão de pasta, tendo em conta o método interno da Celbi (C-15), para posterior refinação da pasta.

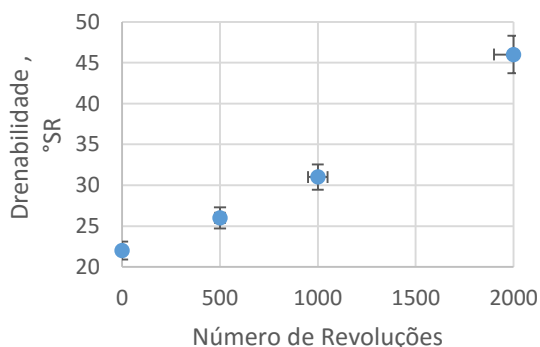
Esta pasta foi sujeita a uma prévia caracterização quanto ao valor do kappa, viscosidade e aos consumos específicos nos diversos estágios no branqueamento, como se pode verificar na

**Tabela 3.1**

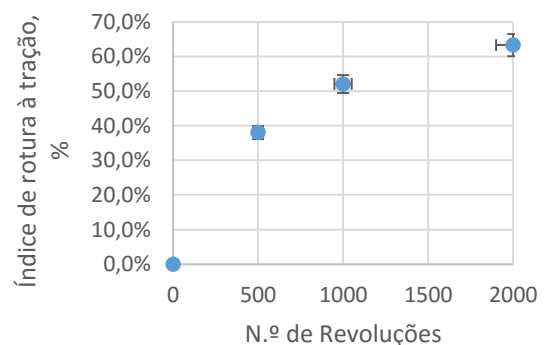
**Tabela 3.1** – Caracterização da pasta de papel em estudo

| Kappa                            |       |
|----------------------------------|-------|
| Após Digestor                    | 16,3  |
| Após O2                          | 11,44 |
| Após PO                          | 3,43  |
| Viscosidade (cm <sup>3</sup> /g) |       |
| Pasta acabada                    | 842   |

Depois de preparada a suspensão procedeu-se à refinação da pasta de papel num moinho PFI com o número de revoluções de 500, 1000, 2000, seguindo-se a formação das folhas para posterior análise das propriedades mecânicas das mesmas. Com isto verificou-se que à medida que se aumenta o número de revoluções, verifica-se que o grau de drenabilidade também aumenta, como se pode observar na **Figura 3.1**. O índice de rotura à tração apresenta um aumento acentuado quando aplicada as 1000 revoluções, aumenta em cerca de 50 %, aumentando gradualmente até aos 60% para as 2000 revoluções.

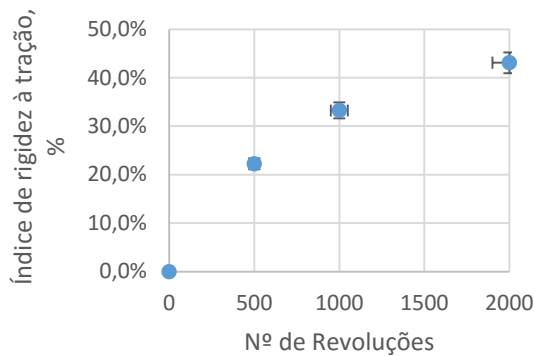


**Figura 3.1** – Desenvolvimento da drenabilidade °SR em função do número de revoluções

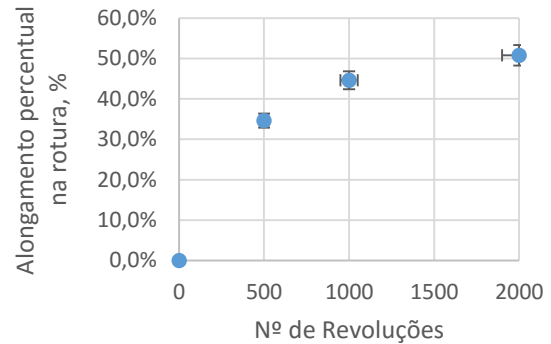


**Figura 3.2** – Variação do índice de rotura à tração em função do número de revoluções

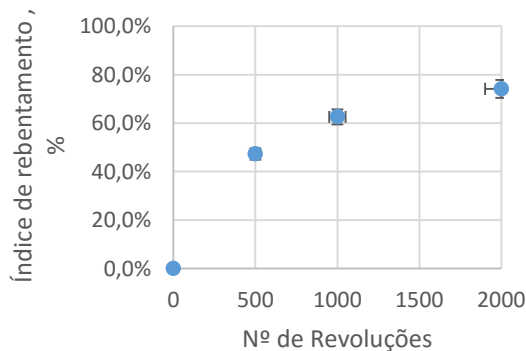
A existência de um aumento da drenabilidade indica que existe uma melhoria nas propriedades mecânicas, uma vez que existe uma maior possibilidade de hidratação da pasta o que faz com que haja um melhoramento das fibras, o que se pode comprovar nas seguintes figuras abaixo, uma vez todas as propriedades mecânicas apresentam o mesmo comportamento que o índice de rotura à tração, onde a taxa de crescimento da pasta não refinada para pasta refinada a 1000 revoluções é acentuada, diminuindo o crescimento até às 2000 revoluções.



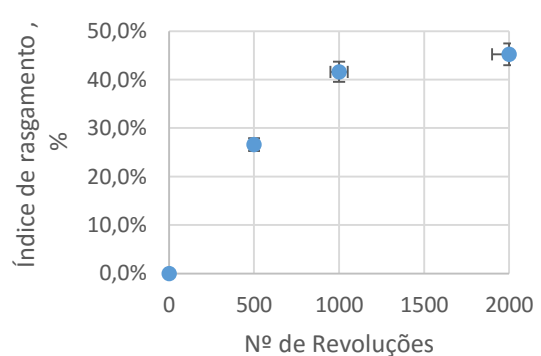
**Figura 3.3** – Variação do índice de rigidez à tração em função do número de revoluções



**Figura 3.4** – Variação do alongamento percentual na rotura em função do número de revoluções



**Figura 3.5** – Variação do índice de rebentamento em função do número de revoluções



**Figura 3.6** – Variação do índice de rasgamento em função número de revoluções

### 3.2 Resultados das propriedades mecânicas de uma suspensão de pasta com 1,5%

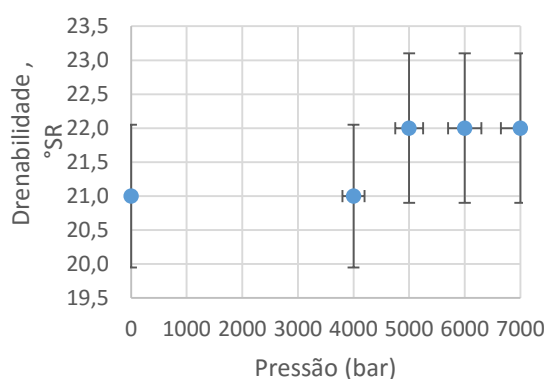
Para a preparação da suspensão de pasta de papel com uma consistência de 1,5 %, para posterior aplicação de tratamento hiperbárico, numa gama de quatro pressões diferentes, para análise das propriedades mecânicas e estruturais da pasta de papel.

Para tal, preparou-se a suspensão da pasta tendo em conta o método interno da Celbi (C-15), como referido anteriormente no ponto 2.3.

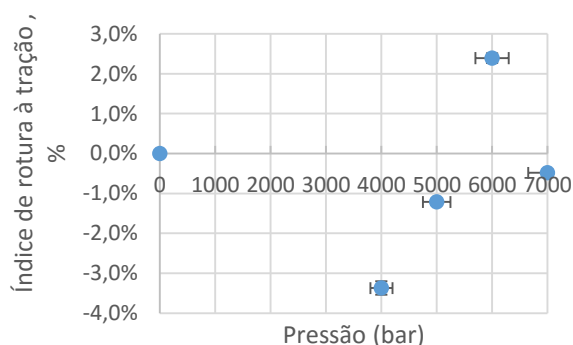
Depois de tratada a pasta e de formadas as folhas, procedeu-se à análise das propriedades mecânicas e estruturais das mesmas, tendo-se registado os resultados em formato de gráfico, como se pode verificar nas seguintes figuras, onde estão representadas as diferentes propriedades em relação à não aplicação de tratamento hiperbárico e posterior aplicação da mesma nas quatro gamas diferentes.

Na **Figura 3.7** é possível verificar que o grau de drenabilidade aumentou aquando aplicada a alta pressão a 5000 bar mantendo-se constante até à pressão mais elevada.

Na **Figura 3.8** é visível que quando aplicada uma pressão de 4000 bar, o índice de rotura diminuiu em cerca de 3%, tendo um aumento significativo até uma aplicação de 6000 bar, uma taxa de crescimento em relação à pasta referência em 2%, voltando a diminuir quando aplicada uma pressão de 7000 bar, onde a taxa de crescimento em relação à pasta referência é praticamente nula.

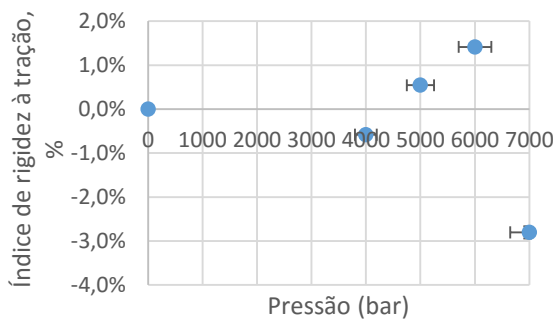


**Figura 3.7** – Desenvolvimento da drenabilidade °SR em função do TH

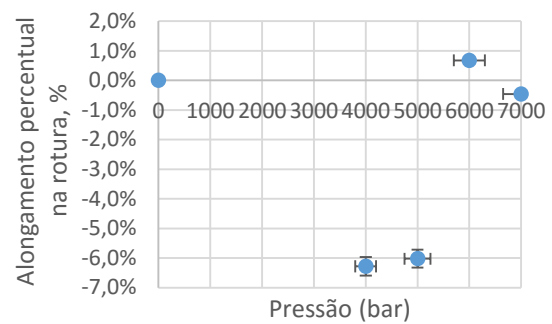


**Figura 3.8** – Variação do índice de rotura à tração em função do TH

Na **Figura 3.9**, verifica-se que o comportamento do índice de rigidez à tração é idêntico ao índice de rotura à tração, tendo um decréscimo em relação à aplicação de tratamento hiperbárico a 4000 bar de cerca de 1%, aumentando até à pressão de 6000 bar, sendo eu a taxa de crescimento para esta propriedades foi a maior apresentado um aumento de cerca de 2%, voltando a diminuir aquando aplicada uma pressão de 7000 bar, um decréscimo de 3%. Na **Figura 3.10**, pode verificar-se que o comportamento do alongamento percentual na rotura tem um comportamento idêntico aos índices de rotura e rigidez à tração, voltando a ter uma diminuição aquando aplicado tratamento hiperbárico a 4000 bar, embora apresente a variação mais acentuada que é um decréscimo em 6%, tendo um aumento até à aplicação de 6000 bar, apresentando um valor máximo com um aumento apenas de 1% a, voltando a diminuir quando aplicada uma pressão de 7000 bar, onde a taxa de crescimento é praticamente nula.



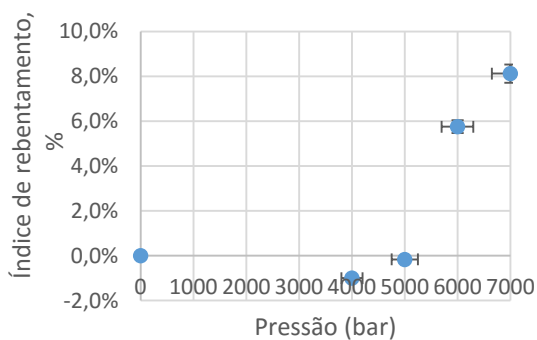
**Figura 3.9** – Variação do índice de rigidez à tração em função do TH



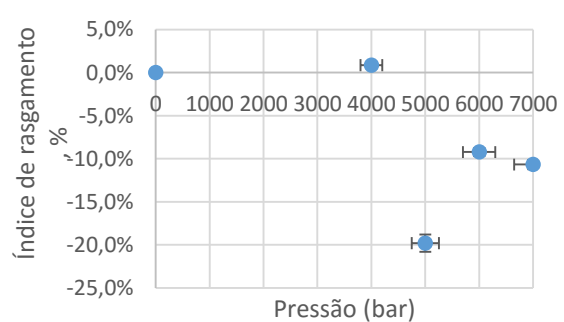
**Figura 3.10** – Variação do alongamento percentual na rotura em função do TH

Na **Figura 3.11**, verifica-se que o índice de rebentamento diminui com a aplicação de tratamento hiperbárico a 4000 bar, cerca de 1%, aumentando posteriormente para as seguintes pressões, atingindo um máximo para a maior pressão, 7000 bar, ultrapassando o índice de rebentamento inicial em 8%.

Na **Figura 3.12**, verifica-se um aumento do índice de rasgamento aquando aplicado o tratamento hiperbárico, a uma pressão de 4000 bar, embora mínimo com uma taxa de crescimento de 1%, tendo uma diminuição acentuada para uma pressão de 5000 bar, cuja sua alteração foi de aproximadamente 20%. A taxa de crescimento para uma pressão de 6000 bar aumentou perante a pressão anterior em cerca de 10%, voltando novamente a diminuir para a maior pressão, 7000 bar. Estas variações nunca ultrapassaram as propriedades da pasta sem tratamento hiperbárico.



**Figura 3.11** – Variação do índice de rebentamento em função do TH



**Figura 3.12** – Variação do índice de rasgamento em função do TH

Com esta análise, pode concluir-se que a pressão aplicada à pasta, que apresenta melhores resultados é a de 6000 bar, embora o índice de rasgamento tenha apresentado valores mais baixos para esta pressão. Em modo geral esta gama de pressão utilizada apresenta resultados satisfatórios,

sendo que assim os restantes ensaios em estudos da pasta de papel serão realizados em pasta tratada a 6000 bar.

Depois de analisadas as propriedades mecânicas, procede-se à análise das propriedades óticas, que se encontram na **Tabela 3.2**, sendo que as variações nestas não são significativas, pois a variação não é significativa quando aplicado o tratamento hiperbárico em relação ao valor sem tratamento.

**Tabela 3.2** – Propriedades óticas da suspensão de pasta de papel com uma consistência de 1,5% sujeita a TH

|                     |   | Pressão (MPa) |      |      |      |      |
|---------------------|---|---------------|------|------|------|------|
|                     |   | 0             | 400  | 500  | 600  | 700  |
| Propriedades óticas | Coefficiente de dispersão da luz (m <sup>2</sup> /kg) | 39            | 39   | 40   | 39   | 40   |
|                     | Opacidade (%)   | 77,3          | 76,6 | 76,5 | 75,9 | 76,0 |

As propriedades estruturais, que se encontram apresentadas na **Tabela 3.3**, sofreram alterações aquando aplicado o TH, sendo que a resistência ao ar sofre uma diminuição aquando a aplicação deste tratamento, sofrendo uma oscilação em 0,1 nas diferentes pressões. A permeabilidade ao ar aumentou com o tratamento hiperbárico, sofrendo oscilações para as diferentes pressões, sendo que o ponto máximo é para uma pressão de 400 MPa, tendo um valor muito próximo para uma pressão de 600 MPa.

A massa volúmica sofre uma diminuição aquando aplicada a alta pressão nas duas primeiras gamas, embora que, esta não seja significativa, aumentando apenas nas duas últimas pressões.

**Tabela 3.3** – Propriedades estruturais da suspensão de pasta de papel com uma consistência de 1,5% sujeita a TH

|                          |  | Pressão (MPa) |       |       |       |       |
|--------------------------|--|---------------|-------|-------|-------|-------|
|                          |  | 0             | 400   | 500   | 600   | 700   |
| Propriedades estruturais | Resistência ao ar, Gurley (s)            | 1,6           | 1,2   | 1,3   | 1,2   | 1,3   |
|                          | Permeabilidade ao ar, Gurley (μm/(Pa.s)) | 87,3          | 116,4 | 107,5 | 116,4 | 107,5 |
|                          | Massa Volúmica (g/cm <sup>3</sup> )      | 0,58          | 0,56  | 0,56  | 0,57  | 0,57  |

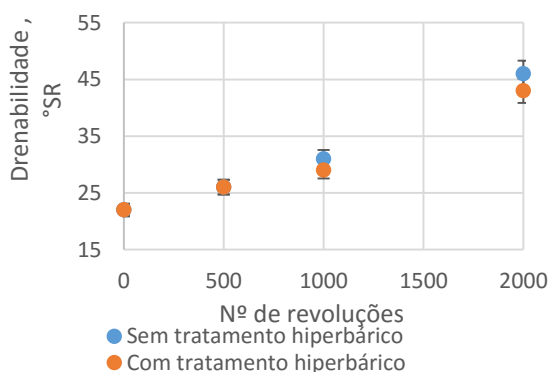
### 3.3 Resultado das propriedades mecânicas de uma suspensão de pasta sujeita a tratamento hiperbárico com 1,5% de consistência, com posterior refinação.

Como referido no ponto anterior, com base nas análises realizadas na pasta de papel com recorrência à aplicação da alta pressão hidrostática, concluiu-se que a gama de pressão com melhores resultados nas propriedades mecânicas e estruturais da pasta kraft é a de 6000 bar. Assim, procedeu-se à refinação de pasta com tratamento hiperbárico, de modo a verificar a sua evolução ao longo das refinações executadas num moinho PFI para as refinações de 500, 1 000 e 2 000 revoluções.

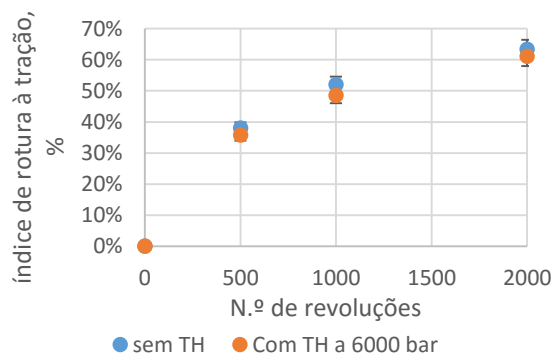
Depois da pasta refinada, procedeu-se á formação das folhas para posterior análise de propriedades mecânicas e estruturais, tendo-se verificado que as propriedades aumentam com a aplicação da refinação em pasta sujeita a tratamento hiperbárico. De modo a verificar as diferenças das propriedades mecânicas com pasta refinada sem tratamento hiperbárico e com pasta sujeita a prévio TH a 6000 bar e posterior refinação para a mesma gama de revoluções, foram analisadas as propriedades mecânicas, óticas e estruturais das mesmas, sendo estas representadas nas seguintes figuras.

Na **Figura 3.13**, pode-se verificar que a drenabilidade  $^{\circ}\text{SR}$  aumenta quer quando a pasta é sujeita somente a refinação, quer quando a pasta é sujeita previamente a alta pressão hidrostática a 6000 bar e posteriormente à refinação, não apresentando grandes diferenças.

Na **Figura 3.14**, o índice de rotura à tração aumenta com o aumento das revoluções da pasta em ambos os casos, sendo que da pasta refinada sem alta pressão e para a pasta com alta pressão o comportamento é idêntico, apresentando um aumento de aproximadamente 50% para uma gama de refinação de 1000, sendo este aumento mais gradual ate as 2000, aumentando 10%.



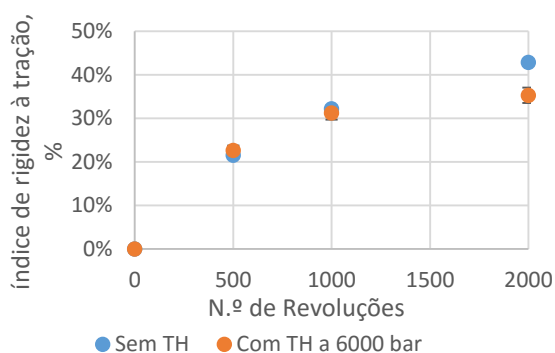
**Figura 3.13** – Desenvolvimento da drenabilidade  $^{\circ}\text{SR}$  da pasta de papel em dois tipos de pasta refinada com e sem tratamento hiperbárico a 6000 bar



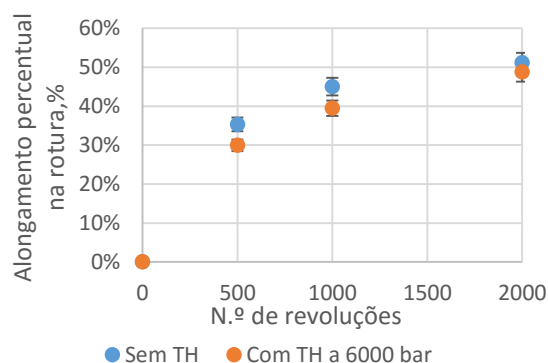
**Figura 3.14** – Variação do índice de rotura à tração da pasta de papel em dois tipos de pasta refinada com e sem tratamento hiperbárico a 6000 bar

Na **Figura 3.15** pode verificar-se que o índice de rigidez à tração aumenta para ambos os casos, embora que para a pasta somente refinada entre a revolução 1000 e 2000 o aumento seja maior do que na pasta tratada a 6000 bar, sendo que sem TH a pasta passa de 32% para 43 % respetivamente, enquanto que para a pasta com TH a 6000 bar este aumento é apenas de 4%..

O alongamento percentual na rotura, representado na **Figura 3.16** apresenta melhores resultados para a pasta apenas refinada, embora em ambos os casos esta propriedades aumente. Apresentando um aumento significativo até as 1000 revoluções de aproximadamente 39 % para pasta sujeita a TH a 6000 bar e 45 % para pasta somente refinada, aumentado nos dois cadcos em 6% para a última gama de refinação aplicada.



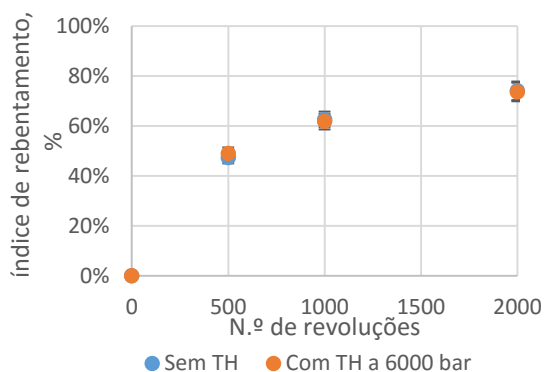
**Figura 3.15** – Variação do índice de rigidez à tração da pasta de papel em dois tipos de pasta refinada com e sem tratamento hiperbárico a 6000 bar



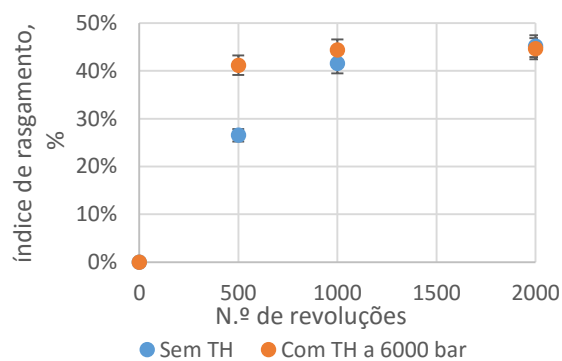
**Figura 3.16** – Variação do alongamento percentual na rotura da pasta de papel em dois tipos de pasta refinada com e sem tratamento hiperbárico a 6000 bar

O índice de rebenamento, como se pode verificar na **Figura 3.17**, aumenta constantemente, sendo que a pasta previamente tratada com alta pressão tem valores aproximados aos da pasta apenas refinada. Esta é a propriedade que apresenta uma maior taxa de crescimento, sendo que para a aplicação de uma refinação a 1000 revoluções a taxa de crescimento perante a pasta referência é de 62%.

O índice de rasgamento, **Figura 3.18**, apresenta maiores variações, tendo um aumento significativo quando aplicada a refinação a 500 revoluções para pasta sujeita a TH a 6000 bar, aumentando cerca de 41%, mantendo os seus valores constantes ao longo das restantes revoluções. Já na pasta somente refinada, esta apresenta um aumento acentuada para as 1000 revoluções onde atinge 42% de crescimento em relação à pasta referência, aumentando mais lentamente nas duas últimas gamas de refinação.



**Figura 3.17** – Variação do índice de rebentamento tração da pasta de papel em dois tipos de pasta refinada com e sem tratamento hiperbárico a 6000 bar



**Figura 3.18** – Variação do índice de rasgamento da pasta de papel em dois tipos de pasta refinada com e sem tratamento hiperbárico a 6000 bar

Além das propriedades mecânicas foram também analisadas as propriedades óticas e estruturais. Como se pode verificar na **Tabela 3.4** o coeficiente de dispersão de luz quando aplicado o tratamento hiperbárico a 6000 bar antes de refinar aumentou, enquanto que a opacidade diminuiu, aumentando apenas para as últimas duas gamas de revoluções.

**Tabela 3.4** – Resultados das propriedades óticas em pasta refinada com e sem prévio TH

|   |  | Propriedades óticas |      |      |      |
|---|--|---------------------|------|------|------|
| N.º de Revoluções                                 |  | 0                   | 500  | 1000 | 2000 |
| Coeficiente Dispersão de luz (m <sup>2</sup> /kg) | Sem tratamento alta pressão            | 39                  | 34   | 30   | 27   |
|   | Com tratamento alta pressão a 6000 bar | 39                  | 34   | 32   | 28   |
| Opacidade %                                       | Sem tratamento alta pressão            | 77,3                | 73,5 | 70,9 | 67,8 |
|   | Com tratamento alta pressão a 6000 bar | 75,9                | 73,4 | 71,6 | 69,6 |

As propriedades estruturais apresentaram diversas alterações com a aplicação da refinação em pasta sem e com alta pressão a 6000 bar, uma vez que, como se pode observar na **Tabela 3.5**, a resistência ao ar e a massa volúmica sofreram uma diminuição nos seus valores, enquanto que a permeabilidade ao ar aumentou significativamente.



**Tabela 3.5** – Resultados das propriedades estruturais em pasta refinada com e sem prévio TH

|   |  | <b>Propriedades estruturais</b> |          |            |             |             |
|---|--|---------------------------------|----------|------------|-------------|-------------|
|   |  | <b>N.º de Revoluções</b>        | <b>0</b> | <b>500</b> | <b>1000</b> | <b>2000</b> |
| <b>Resistência ao ar (s)</b>  | Sem tratamento alta pressão            |                                 | 1,6      | 3,2        | 7,5         | 38          |
|   | Com tratamento alta pressão a 6000 bar |                                 | 1,2      | 2,6        | 4,1         | 29          |
| <b>Permeabilidade ao ar (<math>\mu\text{m}/(\text{Pa}\cdot\text{s})</math>)</b> | Sem tratamento alta pressão            |                                 | 87,3     | 41,9       | 18          | 3,52        |
|   | Com tratamento alta pressão a 6000 bar |                                 | 114      | 51,6       | 32,8        | 4,7         |
| <b>Massa Volúmica (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>                       | Sem tratamento alta pressão            |                                 | 0,58     | 0,63       | 0,67        | 0,73        |
|   | Com tratamento alta pressão a 6000 bar |                                 | 0,57     | 0,62       | 0,66        | 0,72        |

### 3.4 Difração Raio X

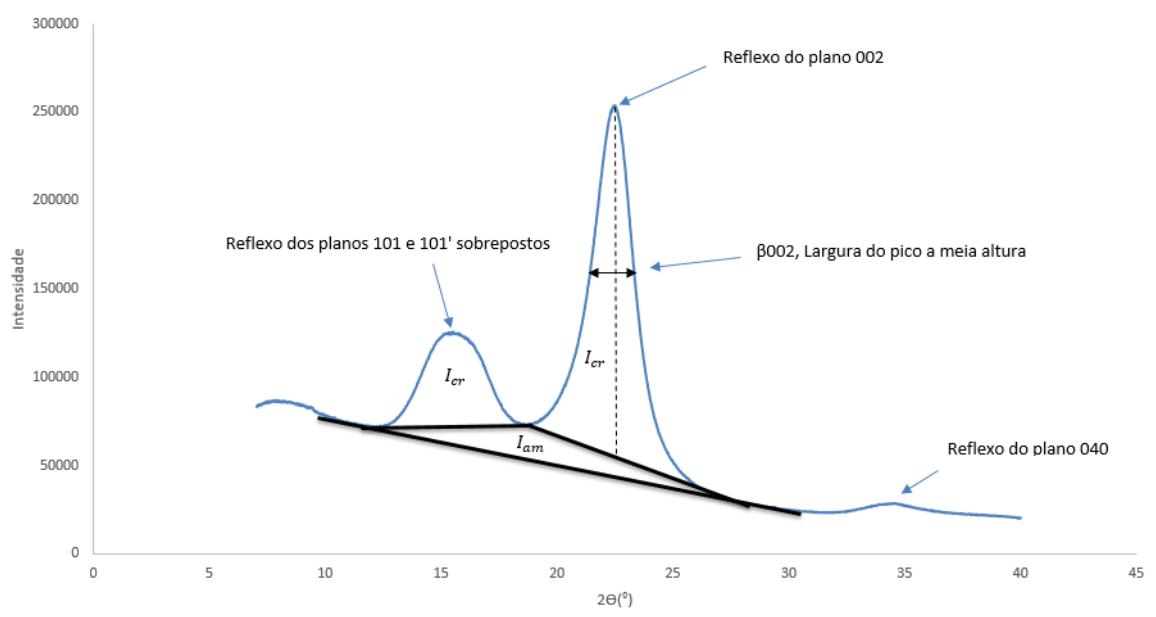
Depois de analisadas as propriedades mecânicas e estruturais da pasta para os diversos ensaios, procedeu-se à análise da difração raio-x para os mesmos ensaios, de modo a ver qual a influencia da aplicação de alta pressão hidrostática no grau de cristalinidade e na largura média do cristalito.

Assim, para este estudo foram realizados oito ensaios, sendo estes os apresentados na **Tabela 3.6**.

**Tabela 3.6** – Identificação das amostras estudadas na difração Raio-X

| <b>Amostra</b> | <b>Designação</b>   |
|----------------|---|
| <b>Pref</b>    | Pasta referência sem aplicação de TH e refinação                      |
| <b>P1</b>      | Pasta sujeita a TH a 4000 bar   |
| <b>P2</b>      | Pasta sujeita a TH a 5000 bar   |
| <b>P3</b>      | Pasta sujeita a TH a 6000 bar   |
| <b>P4</b>      | Pasta Sujeita a TH a 7000 bar   |
| <b>P5</b>      | Pasta sujeita a TH a 6000 bar e posterior refinação a 500 revoluções  |
| <b>P6</b>      | Pasta sujeita a TH a 6000 bar e posterior refinação a 1000 revoluções |
| <b>P7</b>      | Pasta sujeita a TH a 6000 bar e posterior refinação a 2000 revoluções |

Começou-se por analisar a pasta referência,  $P_{\text{ref}}$ , tendo-se obtido o espectro de difração representado na **Figura 3.19**, sendo que todos os picos se encontram identificados na figura.



**Figura 3.19** – Espectro de difração Raio-X obtido da amostra da pasta de referência

Depois de identificados todos os reflexos de plano, as regiões cristalinas e amorfas obtidas nos espectros, torna-se possível determinar a largura média do cristalito no plano 002,  $d_{002}$ , o grau de cristalinidade,  $GC_0$ , bem como a altura média de um cristalito,  $b$ , sendo que os resultados se encontram representados na **Tabela 3.7**. A amostra P2 não foi realizada devido à indisponibilidade do aparelho da difração Raio-X.

**Tabela 3.7** – Resultados da difração Raio-X das diversas amostras de pasta de papel

| Amostra | $d_{002}$ (nm) | $b$ (nm) | $GC_0$ (%) |
|---------|----------------|----------|------------|
| Pref    | 5,3            | 1,037    | 81,3       |
| P1      | 5,3            | 1,038    | 79,8       |
| P3      | 5,3            | 1,043    | 81,5       |
| P4      | 5,0            | 1,039    | 81,8       |
| P5      | 5,3            | 1,040    | 81,9       |
| P6      | 5,3            | 1,037    | 79,4       |
| P7      | 5,1            | 1,038    | 80,4       |

- **Aplicação de tratamento de alta pressão hidrostática**

Com a aplicação de TH na pasta de papel, e através deste tipo de análise, verificou-se que ao nível da largura média do cristalito não ocorrem alterações, apresentando apenas uma diminuição aquando aplicada uma gama de pressão muito elevada, 7000 bar, como e pode verificar na **Tabela 3.7**. Quanto à altura média do cristalito, esta aumenta em função da pressurização, mantendo o seu valor no intervalo estimado pela literatura.

O grau de cristalinidade, quando aplicado o TH a 4000 bar diminui para 79,8%, uma vez que sem tratamento hiperbárico apresenta um GC de 81,3%, aumentando progressivamente em função da pressão aplicada, atingindo um valor de 81,8% para a gama de pressão mais elevada, 7000 bar. Este aumento do grau de cristalinidade em função da aplicação do TH na pasta de papel está relacionado com a ocorrência de rearranjos ao nível das cadeias de celulose, o que se pode dever ao facto de quando ocorre esta pressurização as zonas paracristalinas sofrem recristalização.

- ***Aplicação da refinação em pasta sujeita previamente a TH numa gama de 6000 bar***

Quando a pasta que sofreu tratamento de alta pressão hidrostática é sujeita a refinação verifica-se que a largura média do cristalito diminui com a aplicação da refinação mantendo-se constante ao longo do número de revoluções. A altura média do cristalito diminui com a aplicação da refinação, mantendo-se no intervalo estimado pela literatura.

O grau de cristalinidade neste tipo de pasta aumenta com a aplicação da refinação para um número de revoluções de 500, diminuindo quando se aplica uma gama de refinação maior, 1000 revoluções, voltando a aumentar quando se aplica a refinação PFI máxima, 2000, sendo este valor menor do que o do grau de cristalinidade para o valor de referência. Embora o TH favoreça a cocrystalização das cadeias de celulose na superfície do cristalito, a aplicação de um tratamento mecânico após TH este vai tornar a estrutura da parede das fibras mais porosa e menos rígida, o que facilita a entrada de água, destruindo o rearranjo da cadeia celular provocado pelo TH.

Assim, conclui-se que quando se aplica a refinação em parceria com o TH, o grau de cristalinidade e a altura média e largura média do cristalito diminui.

### ***3.5 Análise propriedades papel tissue***

As propriedades do papel tissue dependem de diversas características, sendo estas principalmente a maciez e absorvidade. Estas são analisadas através de diversos métodos, tais como o softness, a absorção por imersão e por capilaridade, sendo este último pelo método Klemm. Como este estudo consiste numa alternativa à aplicação do tratamento mecânico, refinação, na estrutura da pasta de modo a obter melhores propriedades para a pasta kraft sem necessidade de gastos dispendiosos de energia que conseqüentemente apresentam gastos para a indústria, estudou-se também a aplicação do tratamento hiperbárico em pasta kraft para posterior estudo da morfologia das fibras e verificar o seu impacto nas propriedades do papel tissue.

Assim, começou-se por realizar a análise biométrica de fibras, recorrendo ao aparelho Kajaani kappa Q, para analisar o comportamento do comprimento das fibras, o *coarseness*, o *curl*, o *kink* bem como a quantidade de finos.

Posteriormente realizou-se a análise da ascensão capilar em três tipos de pasta, pasta somente refinada, pasta somente tratada com alta pressão e pasta tratada a 6000 bar e posteriormente refinada, bem como para os ensaios da absorvidade e maciez.

### 3.5.1 Análise Biométrica de Fibras

A morfologia das fibras é estudada tendo em conta o seu comprimento, *coarseness*, *curl* e *kink*. Estes parâmetros dependem de diversos aspetos, tais como o processo de fabricação da pasta bem como as características do tipo de madeira utilizado para a sua produção. A análise biométrica de fibras foi realizada de modo a comparar as alterações das fibras consoante os tratamentos aplicados, sendo inicialmente estudada a pasta de referência sem tratamento de alta pressão e refinação, com pasta apenas refinada, apenas com alta pressão e com ambos os tratamentos. Devido a uma avaria no equipamento de alta pressão, apenas foi possível realizar análise na pasta sem tratamento algum e em pasta sujeita a tratamento hiperbárico a uma pressão de 6000 bar, não sendo possível a sua comparação com pasta refinada e com pasta com prévio tratamento hiperbárico e posterior refinação a 1000, que pela drenabilidade foi o número de revoluções que melhores resultados apresentou.

As características de análise das fibras são modificadas aquando aplicado tratamento mecânico, refinação, na pasta de papel, assim e de modo a compreender qual o impacto que o tratamento de alta pressão tem sob a morfologia da pasta procedeu-se a análise da mesma, tendo-se obtido os resultados representados na **Tabela 3.8**.

**Tabela 3.8** - Resultados obtidos da análise biométrica de fibras realizada no aparelho Kajaani Kappa Q.

|                   | Lc(n)<br>mm | Lc(l)<br>mm | Lc(w)<br>mm | Coarseness<br>mg/m | Curl<br>% | Kink<br>1/m | Fines A<br>% | Fines B<br>% |
|-------------------|-------------|-------------|-------------|--------------------|-----------|-------------|--------------|--------------|
| Sem TH            | 0,45        | 0,85        | 1,19        | 0,139              | 8,78      | 878,41      | 6,02         | 5,82         |
| Com TH a 6000 bar | 0,46        | 0,86        | 1,20        | 0,133              | 8,72      | 841,44      | 7,40         | 7,83         |

Os três primeiros parâmetros apresentados na **Tabela 3.8** representam o comprimento médio ponderado em comprimento, Lc(l), parâmetro mais importante para a determinação do comprimento da fibra, o comprimento médio aritmético, Lc(n) e o comprimento médio ponderado em massa, Lc(w) sendo que o comprimento médio ponderado em comprimento é o que mais importante para a realização da análise do comprimento das fibras. Quando realizado o estudo ao comprimento das fibras verificou-se que este aumentou com a aplicação de pressão a 6000 bar, como se pode verificar na **Tabela 3.8**, o que faz com que a resistência a tração, rasgo e dobras aumente, bem como a densidade das folhas, uma vez que comprimentos de fibras maiores tem impacto nestes aspetos.

Uma das propriedades mais importantes da análise biométrica de fibras é o *coarseness* que indica a massa média de fibras que existe numa determinada unidade de comprimentos de fibras, em mg/m. Esta propriedade apresenta também um impacto importante no papel tissue, uma vez que quanto menor for o valor de *coarseness* melhor será a maciez do papel, e se este parâmetro aumentar, ou seja se for elevado, a flexibilidade diminui bem como a resistência a tração. Como se pode visualizar na **Tabela 3.8**, o valor de *coarseness* diminui de 0,139 para 0,133 mg/m, o que significa que a maciez da folha de papel teve melhorias.

Outro dos parâmetros importantes nesta análise é o *curl* que descreve o desvio global da morfologia das fibras à linearidade, sendo expresso em %. Este parâmetro diminuiu, como se pode verificar na **Tabela 3.8**, quando foi aplicada a alta pressão a 6000 bar, passando de 8,78 para 8,72 %. Acerca deste parâmetro, sabe-se que quando aplicada a refinação, apresenta um aumento, tendo impacto na porosidade e na capacidade de absorção que aumenta bem como o volume específico do papel, o índice de rasgamento tendo assim uma melhoria na maciez e na drenagem (maior drenabilidade).

O *kink*, ou torção, consiste na mudança brusca da curvatura da fibra, sendo que esta resulta da compressão e deformação das zonas amorfas das fibras. Esta propriedade, aquando aplicada a pressão a 6000 bar, diminuiu como se pode verificar na **Tabela 3.8**, onde passa de 878,41 para 841,44.

Por último, a quantidade de finos na morfologia da pasta é também um dos parâmetros importantes para a análise das propriedades, uma vez que quanto maior for o valor de finos, mais difícil é a drenabilidade e conseqüentemente melhores serão as resistências mecânicas e menor a porosidade. Como se pode verificar na **Tabela 3.8**, a quantidade de finos aumentou aquando a aplicação do TH a 6000 bar, porém as propriedades mecânicas obtidas para esta pressão foram as melhores.

### 3.5.2 Ascensão Capilar – método Klemm

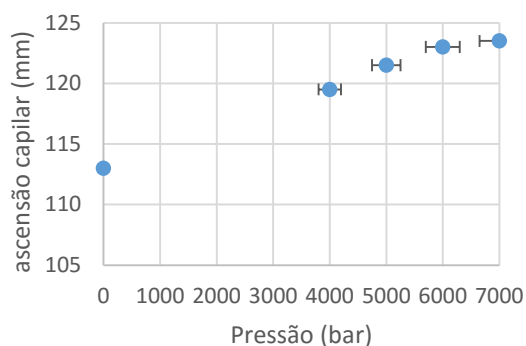
No seguimento do estudo das propriedades do papel tissue, foi realizado o teste da capilaridade pelo método Klemm, que indica a velocidade da capacidade absorção de água que o papel apresenta.

Realizou-se este método para três tipos de pasta diferentes, pasta que sofreu tratamento hiperbárico a 6000 bar e posterior refinação, pasta que apenas foi submetida a tratamento hiperbárico e pasta de referência, sem tratamento hiperbárico, mas refinada.

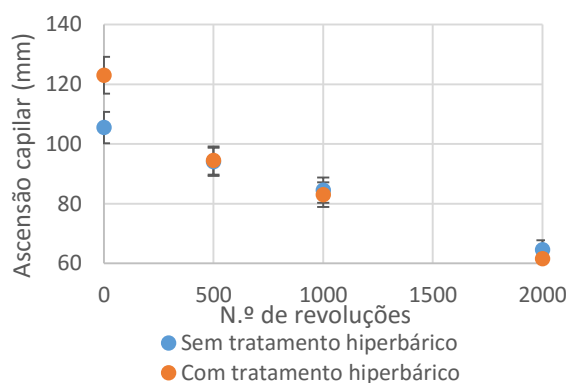
Quando realizado o método de klemm em pasta somente sujeita a tratamento hiperbárico para 4 gamas diferentes, verificou-se que ao contrário da pasta refinada, quando se aumenta a pressurização aplicada, a ascensão capilar aumenta, como se pode observar na **Figura 3.20**.

Começou-se por analisar a pasta de referência, sendo esta apenas sujeita a refinação e pode-se concluir que quando realizado o método klemm a ascensão capilar tende a diminuir consoante se aumenta o número de revoluções, tal como se pode verificar na **Figura 3.21**.

De modo a concluir qual a aplicação tem maior impacto na ascensão capilar, analisaram-se pasta previamente sujeita a tratamento hiperbárico, gama de 6000 bar, e posteriormente refinou-se a mesma para três gamas de revoluções, tendo-se verificado que a ascensão capilar diminui ao longo das revoluções, mesmo quando a pasta é sujeita a tratamento de alta pressão, como se pode observar na **Figura 3.21**.



**Figura 3.20** – Ascensão capilar em pasta sujeita a TH sem refinação



**Figura 3.21** – Ascensão capilar em pasta com e sem prévio TH, refinada

### 3.5.3 Absorção por imersão

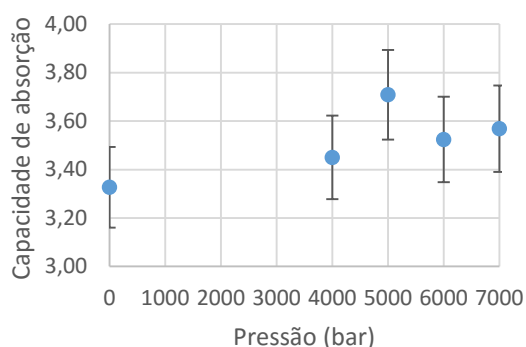
A análise da absorção por imersão foi realizada com folhas de gramagem superior à considera para papel tissue, uma vez que a máquina utilizada para realizar o processamento de alta pressão hidrostática na pasta de papel avariou, o que impossibilitou a conclusão deste estudo com folhas de baixa gramagem. Assim, os resultados obtidos são resultados relativos.

Começou-se por analisar a taxa de absorção, através da absorção por imersão com um cesto em papel sujeito a tratamento hiperbárico em quatro gamas diferentes, bem como em pasta de referência. Os resultados deste estudo encontram-se na **Figura 3.22**, onde se pode verificar que à medida que se aumenta a pressão aplicada, a taxa de absorção aumenta, tendo um máximo desta taxa para a pressão de 5000 bar, apresentando 3,709.

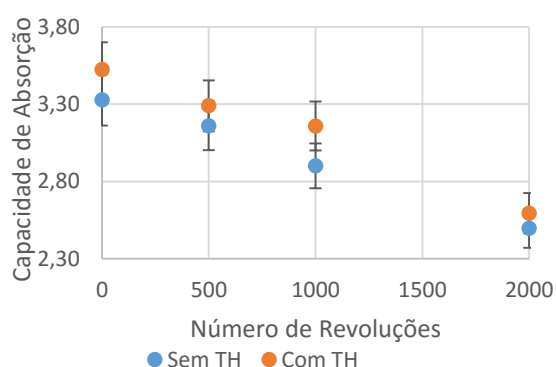
Assim, sabe-se que à aplicação do processamento de alta pressão em pasta de papel tem impacto na taxa de absorção uma vez que para todas as pressões e em relação à pasta de referência, esta aumenta. Na continuação das decisões tomadas consoante as propriedades mecânicas, foi refinada pasta previamente sujeita ao processamento de alta pressão numa gama de 6000 bar, uma vez que as propriedades mecânicas para esta gama foram as melhores, e foi realizado também o

estudo da absorção por imersão para esta pasta em comparação a pasta refinada sem tratamento de alta pressão.

Como se pode verificar na **Figura 3.23**, a taxa de absorção para estes dois tipos de pasta diminui, sendo que quando sujeita a um prévio TH esta pasta apresenta uma taxa de absorção superior à pasta sem tratamento prévio qualquer. Assim, e comparando com a capacidade de absorção determinada no ensaio da ascensão capilar, no *ponto 3.5.2*, verifica-se que a refinação tem maior impacto na absorção de água, uma vez que nos dois casos, quando se combina o TH com refinação, o comportamento obtido é de uma pasta somente refinada, embora neste caso a taxa de absorção seja superior a uma pasta sem TH apenas refinada.



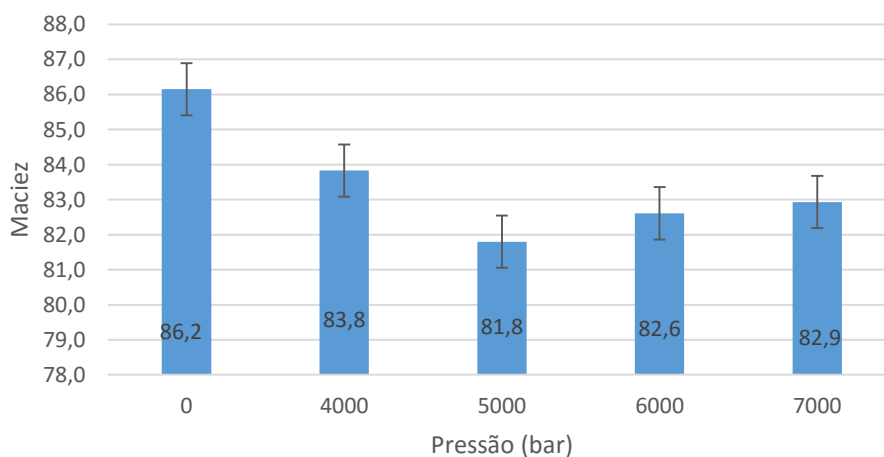
**Figura 3.22** – Desenvolvimento da capacidade de imersão em função da aplicação de TH



**Figura 3.23** – Desenvolvimento da capacidade de imersão de pasta com e sem prévio TH em função do número de revoluções

### 3.5.4 Maciez

O estudo da maciez foi realizado em pasta de papel sujeita a tratamento de alta pressão hidrostática em várias gamas de pressão, apresentando uma gramagem de 15 g/m<sup>2</sup>, sendo que os seus resultados se encontram demonstrados na **Figura 3.24**.



**Figura 3.24** – Resultados do maciez de folhas, 15 g/m<sup>2</sup>, de pasta de papel sujeita a TH

Embora a maciez não tenha um comportamento linear em função da aplicação da pressurização, verifica-se que a maciez diminui aquando aplicado este processamento atingindo o seu mínimo na pressão de 5000 bar com um valor de handfeel de 81,8, sendo que quando se aplica a pressão de 6000 bar este parâmetro aumenta para 82,6, continuando até à última gama de pressão aplicada.

De salientar que o resultado das propriedades mecânicas para esta pressão foram as melhores e a uma pressão de 4000bar as propriedades mecânicas apresentavam-se baixas. Assim, conclui-se que a aplicação do tratamento hiperbárico favorece as propriedades mecânica, não tendo o mesmo impacto na maciez, embora os valores da maciez se encontrem acima de 80, o que é um bom resultado uma vez que os valores de mercado estão compreendidos num intervalo de maciez de 60 a 70.

Quando comparados estes resultados com os obtidos na absorção por imersão, verifica-se que a pressão para a qual a capacidade de absorção é superior, 5000 bar, é a pressão na qual a maciez apresenta um valor mais baixo, o que pode dever-se ao facto da rugosidade da folha ser superior, o que leva a uma maior absorção e uma menor maciez.



## CAPÍTULO IV - CONCLUSÃO

A utilização do tratamento hiperbárico é muito usual na indústria alimentar, sendo que a sua aplicação bem como os efeitos do mesmo na pasta de papel não são conhecidos, mas ao longo deste trabalho foi possível verificar algumas alterações das propriedades papelarias, mais em específico nas propriedades mecânicas da pasta.

Iniciou-se este estudo com a aplicação de refinação em pasta não sujeita a alta pressão hidrostática. Esta pasta foi sujeita a três gamas de refinação de um moinho PFI, a 0, 5000, 1000, 2000 revoluções, tendo-se obtido aumentos significativos nas propriedades mecânicas da pasta kraft, sendo que todas as propriedades apresentam um aumento acentuado das 0 revoluções até a aplicação das 1000 revoluções, onde o índice de rebentamento foi a propriedade que apresentou uma taxa de crescimento superior, sendo esta de 63%.

Depois de estudado o comportamento das propriedades da pasta aquando aplicada a refinação, e de modo a reduzir os gastos existentes com a aplicação deste tratamento mecânico, foi aplicado o tratamento de alta pressão hidrostática na pasta, pois uma vez que os seus efeitos em pasta de papel não são conhecidos seria necessário um estudo com este tipo de tratamento para estudar qual a sua influência nas propriedades mecânicas. Este tipo de processamento foi aplicado em quatro gamas de pressão diferentes, de 4000 bar até 7000 bar em pasta acabada sem qualquer tipo de tratamento. Inicialmente este estudo foi realizado numa pasta cuja a sua consistência era de 2%, mas os resultados obtidos não eram consistentes, uma vez que as propriedades mecânicas oscilavam consoante a aplicação da alta pressão.

Com isto, diminui-se a consistência da pasta para 1,5% e procedeu-se à aplicação da alta pressão na pasta kraft, sendo que estes resultados, embora não sejam totalmente consistentes, apresentam melhorias em relação aos anteriores. Assim, verificou-se que de um modo geral, quando aplicado o tratamento de alta pressão a 4000 bar, as propriedades mecânicas diminuíam, exceto para o caso do índice de rasgamento que apresenta uma taxa de crescimento de 1%. O índice de rebentamento é a propriedade que apresenta melhores resultados, pois embora diminua com a aplicação da pressão até aos 5000 bar, quando aplicada a pressão de 6000 bar, a taxa de crescimento é de 6% aumentando ainda até aos 8% quando aplicada uma pressão de 7000 bar. De um modo geral, a pressão de 6000 bar é a que apresenta melhores resultados nas propriedades mecânicas, tendo uma taxa de crescimento de 2 % no índice de rotura à tração, 1% no alongamento percentual na rotura, 1% no índice de rigidez à tração. Sendo assim a única pressão com valores superiores aos da pasta referências nestas propriedades. Posto isto, conclui-se que a pressão a usar na pasta de papel para posterior refinação é a de 6000 bar.

Depois de tratada a pasta a 6000 bar procedeu-se à refinação da pasta para as mesmas gamas utilizadas na pasta sem tratamento hiperbárico, de modo a verificar se a alta pressão é vantajosa para a diminuição dos gastos quando aplicada em conjunto com a refinação.

Quando comparados os dois casos em estudo, pasta somente refinada e pasta sujeita a TH a 6000 bar e posterior refinação, verifica-se que a alta pressão não apresenta variações significativas nas propriedades mecânicas, exceto no índice de rasgamento em que para uma refinação de 500 a taxa de crescimento é de 41% e na pasta somente refinada esta taxa de crescimento só é conseguida para uma refinação de 1000, pois para a refinação de 500 só se atinge uma taxa de crescimento de 27%. Assim, conclui-se que o tratamento hiperbárico não favorece as propriedades mecânicas quando aplicado em conjunto com a refinação, assim também não diminuirá os gastos exercidos com a aplicação deste tratamento.

Como o futuro da indústria da pasta de papel, como dito anteriormente, tende para a aplicação em papéis alternativos, tal como papel tissue, estudaram-se as variações das propriedades papelarias deste tipo de papel usando tratamento de alta pressão em pasta não refinada.

De modo a compreender o efeito do tratamento hiperbárico, refinação e dos ambos em conjunto, realizou-se o método de Klemm para verificar a ascensão capilar, verificando-se que o tratamento predominante é o tratamento mecânico, pois quando analisada a pasta de referência pode verificar-se que a ascensão capilar diminui com o número de revoluções. Quando aplicada somente o tratamento hiperbárico verificou-se que a ascensão capilar aumenta com o aumento das gamas de pressão utilizadas, e quando aplicados os dois tratamentos em conjunto, primeiro o tratamento de alta pressão e posteriormente a refinação, a ascensão capilar diminui com o aumento do número de revoluções em pasta tratada a 6000 bar. O estudo à absorção por imersão apresentou resultados idênticos aos do método klemm, o que leva a concluir, que o processamento de alta pressão apresenta melhorias na absorção, mas não é tão dominante como a refinação, que quando aplicada em conjunto com o TH faz com que a velocidade e a capacidade de absorção diminuam.

Neste trabalho concluiu-se também que o tratamento de alta pressão hidrostática faz com que a maciez do papel aumente, embora estes resultados apresentem o inverso da absorção, uma vez que para a gama de pressão que apresentou melhor capacidade de absorção, 5000 bar, a maciez não é a mais elevada, embora o seu máximo seja na pasta sem qualquer tratamento. No modo geral, a pasta em estudo apresenta uma maciez acima de 80, o que quando comparado com os valores obtidos no mercado deste tipo de papel são muito bons, pois estes encontram-se num intervalo entre 60 e 70.

Por último, e não menos importante, foi realizado um estudo da difração raio-x para estudar a influência da aplicação de TH na pasta em relação ao grau de cristalinidade e relacionar estes resultados com as propriedades mecânicas. Quando aplicado o tratamento hiperbárico, verificou-se que o grau de cristalinidade aumenta com o aumento da pressão hiperbárica, o que se deve ao facto

de ocorrerem rearranjos ao nível das cadeias de celulose, isto pode dever-se ao facto de quando ocorre esta pressurização as zonas paracristalinas sofrem recristalização. Quando aplicada a refinação após TH, verifica-se que o grau de cristalinidade diminui, o que pode estar associado com o facto de na fase inicial da refinação ocorrer a delaminação parcial das camadas primárias e secundárias da parede das fibras, antes da sua remoção, o que em conjunto com a fibrilação interna torna a estrutura da parede mais porosa e menos rígida, facilitando a entrada de água, destruindo o rearranjo da cadeia de celulosos provocado pelo TH.



## **Bibliografia**

- [1] Celbi, “Declaração ambiental” 2014 (Online) Disponível em: [http://www.celbi.pt/documentos/3784Celbi\\_Declaracao\\_Ambiental\\_2014\\_PT.pdf](http://www.celbi.pt/documentos/3784Celbi_Declaracao_Ambiental_2014_PT.pdf),  
acedido em: 25 Outubro 2015
- [2] Celbi, “Relatório de sustentabilidade” 2014. (Online). Disponível em: <http://www.celbi.pt>,  
acedido em: 25 Outubro 2015
- [3] Celbi, “História”,2016 (online) Disponível em: <http://www.celbi.pt/pt/historia/31/>,  
em : 25 Outubro 2015
- [4] Ribeiro, C., “Efeito do pré-tratamento hiperbárico da madeira para o cozimento kraft”, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2011
- [5] Klock, U.; Muniz, G.; Hernandez, J.; Andrade, A., “Química da Madeira”, Universidade Federal do Paraná, 3ª Edição, 2005
- [6] Cruz, C. S., “Efeito hiperbárico na deslenhificação da pasta com oxigénio”, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2012
- [7] Carvalho, M. G., “Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas kraft de Eucalyptus Globulus”, Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra, Coimbra, 1999
- [8] Ferreira, P. J., “Estudos de Pastas kraft de Eucalyptus Globulus: características estruturais e Aptidão papelreira”, Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2000
- [9] Santos, F. R., “Efeito do teor e estrutura de xilana de pastas brancas de E. Globulus na sua tendência para hornificação”, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2005
- [10] Santiago, A. S. V. M., “Estratégias para o aumento da retenção de polissacarídeos durante a produção de pasta kraft de Eucalyptos Globulus”, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008
- [11] Evtyugin, D.V., “Química dos Materiais Agro-Florestais”, Sebenta de aulas, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2013
- [12] Novo, C. C., “Cozimento e Branqueamento de pasta kraft da Paulownia”, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2009
- [13] Dardes, K., Rothe,A.,” The Structural Conservation of Panel Paintings”: Proceedings of a Symposium at the J. Paul Getty Museum, 24-28 April 1995. Los Angeles, CA: Getty Conservation Institute, 1998
- [14] Hon, D.N.S.; Shiraishi, N., “Wood and cellulosic Chemistry” Second edition, Marcel Dekker, New York, 2000
- [15] Sjostrom, E., “Wood Chemistry – Fundamentals and Applications”, second edition, Academic Press, New York, 1981

- [16] Silva, M.E.C.M., “Apontamentos de Tecnologias dos produtos florestais”, UTAD, 2010
- [17] Fengel, D.; Wegener, G., “Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions”, Walter de Gruyter, Berlin, 1983
- [18] Sousa, C. T., “Parâmetros responsáveis pela variação da refinabilidade de pastas”, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2012
- [19] Sixta, H., “Handbook of Paper and Board “, Volume 1, Wiley – VCH Verlag GmbH & Co.k.GaA, Weinheim, 2006
- [20] Faria, F. A. C., “Aplicação de lenhinas em sistemas sensoriais”, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2010
- [21] Evtugin, D.V., Neto, C.P., Silva, A.M.S., Domingues, P.M., Amado, F.M.L., Robert, D. and Faix,O. “Comprehensive Study on the Chemical Structure of Dioxane Lignin from Plantation Eucalyptus globulus Wood”, *O. J. Agric. Food Chem.*, 49(9), 4252-4261, 2001
- [22] Ré, C. C. S. C., “Efeito do estágio final redutor no desenvolvimento da brancura da pasta kraft”, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2010
- [23] Migueis, A. P. J. , “Estudos de NPE na recuperação química do processo kraft da Celbi”, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2013
- [24] Carvalho, M.; Fernandes, J.; Ferreira, A.; Van Zeller, C.; Ferreira, J.;Ferreira, P. , “Efeito da secagem no potencial papeleiro de pastas kraft de eucalipto - uma experiência industrial”, Artigo Técnico, 2005
- [25] Frinhani, E. M. D.; Daltoé, R., “Comparação das propriedades físico mecânicas de polpas celulósicas Kappa 15 e Kappa 100 destinada à fabricação de papéis para embalagens rígidas”, Unoesc & Ciência-ACET, Joaçaba, 2012
- [26] Oliveira, S. C. T., “Efeito do tratamento hiperbárico na hidrólise de pasta kraft com xilanase”, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2010
- [27] Ek, M.; Gellerstedt, G.; Henriksson, G., “Wood Chemistry and Biotechnology”, Volume 1, Walter de Gruyter GmbH & Co.kG, Berlin, 2009
- [28] Brites, A. R.; Rendeiro, F.; Gomes, J.; Vieira, T. M., “Altas pressões na indústria alimentar”, trabalho de licenciatura em Engenharia Alimentar, 2010
- [29] Oliveira, S. C.T; Figueiredo, A. B.; Evtugin, D. V.; Saraiva, J. A., “High Pressure treatment as a tool for engineering og enzymatic reactions in cellulosic fibres”, *Bioresource Technology* 107 (2012) 530–534, 2011
- [30] Ferreira, Ana R.F.C.; Figueiredo, Andreia B.; Evtugin, Dmitry V.; Saraiva Jorge A., “High Pressure pre-treatments promote higher rate and degree of enzymatic hydrolysis of cellulose”, *Green Chemistry* , **13** 2764-2767, 2011

- [31] Evtyugin, Dmitry V.; Saraiva, Jorge M.A.; Santos, Andreia F.B.F.D., “Pastas celulósicas modificadas, métodos de preparação por processamento por alta pressão e respetivas aplicações”, Fascículo de Patente de Invenção, PT 105422, 2010
- [32] Ferreira, A. R. F. C., “Efeito do tratamento hiperbárico na hidrólise de pasta kraft com celulose”, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2010
- [33] Osborn, T. W. “US 4,351,699 – Soft, Absorbent Tissue paper”, The procter & Gamble company, patente,1982
- [34] Bracken, L.A., “Potential for utilization of novel modified pulps in Tissue paper grades”, Tese de Mestrado, Miami University, Oxford, 2014
- [35] Horton, J. E., Goerg-Wood, K. A., Dutkiewicz, J., Hu, S-H., “US 6,024,834 - Fractionatio process for cellulosic fibers”, Patente, Kimberly-clark worldwide, Inc, 2000
- [36] Ferreira, P. J.; Carvalho, M.G.; Martins, A.A.; Figueiredo,M.M., “Caracterização dimensional de fibras de eucalipto” Artigo, Coimbra
- [37] Koskinen, J., “Kajaani Kappa Q – Raising the bar in process and”, Teuvo Peltomaki, Automation 1, 2007
- [38] Figueiredo, A. F. B., “Produção de celulose microcristalina a partir de pasta sulfito ácido”, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008
- [39] Albers, A.P.F.; Melchiades, F.G.; Machado, R.; Baldo, J.B.; Boschi, A.O., “Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de Raio X”, Cerâmica [online] vol.48, n.305, ISSN 0366-6913,2002
- [40] Milanez, A.; Rost, E. M., “Antena Tecnológica – Tissue paper”, Relatório Técnico, Technical Report, P&D - 306/05, 2005
- [41] Kullander, Johan, “Evaluation of Furnishes for Tissue Manufacturing”, Tese de Licenciatura, Karlstad University Studies, ISSN 1403-8099, 2012





## Anexo I – Métodos de Cálculo

- Cálculo da consistência da suspensão de pasta

Para determinar a consistência da pasta de papel,  $c$ , expressa em % (m/m) utiliza-se a equação seguinte:

$$c = \frac{m_1 - m_2}{m_3} \times 100 \quad (5)$$

$m_1$ - corresponde á massa, em gramas, do conjunto fibras de pasta e papel de filtro

$m_2$ - corresponde á massa, em gramas, do papel de filtro

$m_3$ - corresponde á massa, em gramas, da amostra retirada inicialmente.

- **Determinação das propriedades mecânicas da pasta**

- ✓ Cálculo da gramagem

A gramagem, expressa em  $g/m^2$ , é determinada tendo em conta a seguinte expressão:

$$G = \frac{m}{A} \quad (6)$$

Onde:

G representa a gramagem, expressa em  $g/m^2$

m representa a massa de uma folha, expressa em gramas

A representa a área de uma folha, expressa em  $m^2$ , sendo esta de aproximadamente  $0,19899 m^2$

- ✓ Cálculo da resistência à rotura por tração

A resistência à tração (RT), expressa em  $kN/m$ , é determinada pela seguinte fórmula:

$$RT = \frac{RT \times 1000}{G} \quad (7)$$

- ✓ Cálculo do índice de rotura à tração

O índice de rotura à tração (IRT), expresso em  $N.m/g$ , é determinado através da seguinte fórmula:

$$IRT = \frac{RT \times 1000}{G} \quad (5)$$

Onde:

RT é a resistência à tração em  $kN/m$

G representa a gramagem, dada em  $g/m^2$

- ✓ Cálculo do índice de rigidez à tração

O índice de rigidez á tração (IRiT), expresso em  $kN.m/g$ , é determinado através da seguinte fórmula:

$$IRiT = \frac{RiT}{G} \quad (8)$$

Em que:

RiT é a rigidez á tração, dada em kN/m

G é a gramagem expressam em g/m<sup>2</sup>

✓ Cálculo do índice de rebentamento

O índice de rebentamento, expresso em kPa.m<sup>2</sup>/g, é dado pelo quociente entre a pressão de rebentamento, expresso em kPa, e a gramagem, expressa em g/m<sup>2</sup>, como se pode verificar na seguinte fórmula.

$$I_{reb} = \frac{PR}{G} \quad (9)$$

✓ Cálculo do índice de rasgamento

O índice de rasgamento, expresso em mNm<sup>2</sup>/g, é determinado pelo quociente entre a força de rasgamento, cujas unidades são mN, e a gramagem, expressa em g/m<sup>2</sup>

$$I_{rasg} = \frac{FR}{G} \quad (10)$$

✓ Cálculo da permeabilidade ao ar

A permeabilidade ao ar, cujas unidades são μm/(Pa.s), é determinada tendo em conta o quociente entre a constante do ar e a média das resistências ao ar obtidas nos ensaios, expressos em s, como se pode verificar na seguinte fórmula.

$$P_{ar} = \frac{135.3}{R_{ar}} \quad (11)$$

✓ Cálculo da densidade de uma folha de pasta

A densidade de uma folha, expressam em g/m<sup>3</sup>

$$\rho_{aparente} = \frac{G}{e \times 1000} \quad (12)$$

Em que:

G representa a gramagem, dado em g/m<sup>2</sup>

e representa a espessura de uma folha expressa em μm

- **Determinação das propriedades óticas da pasta**

- ✓ Cálculo do coeficiente de dispersão da luz

O coeficiente de dispersão da luz é calculado tendo em conta a equação de Kubelka-Munk

$$s_w = \frac{\overline{s_w} \times 10}{G} \quad (13)$$

- ✓ Cálculo do coeficiente de absorção da luz

O coeficiente de absorção da luz é calculado tendo em conta a equação de Kubelka-Munk

$$k_w = \frac{\overline{k_w} \times 10}{G} \quad (14)$$



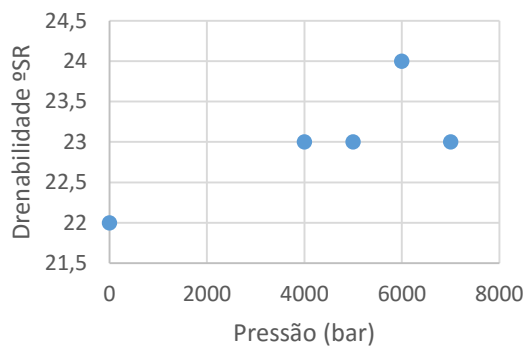
## Anexo II – Resultados preliminares

Neste trabalho começou-se por preparar uma suspensão de pasta de papel com uma consistência de aproximadamente 2 %, para posterior tratamento hiperbárico, de modo a verificar as alterações resultantes do mesmo nas propriedades mecânicas e estruturais da pasta de papel.

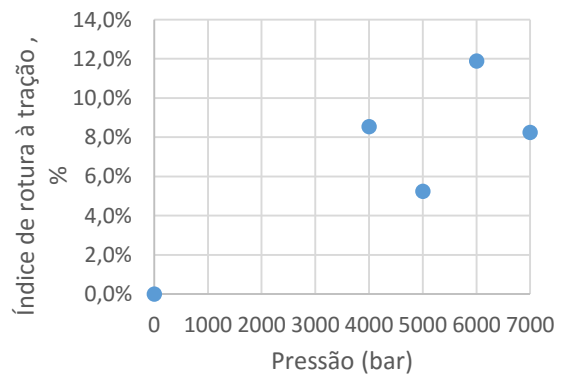
A preparação da pasta foi efetuada tendo em conta o método C-15, usando uma massa de pasta seca com cerca de 30 g, tendo em conta que a secura da pasta era de 91,9 %.

Depois de realizado o tratamento de alta pressão, procedeu-se à formação das folhas para posterior análise das propriedades.

Como se pode verificar nas seguintes figuras, nada se pode concluir, uma vez que não ocorre um decréscimo ou um aumento constante, existindo oscilações com o aumento da pressão.



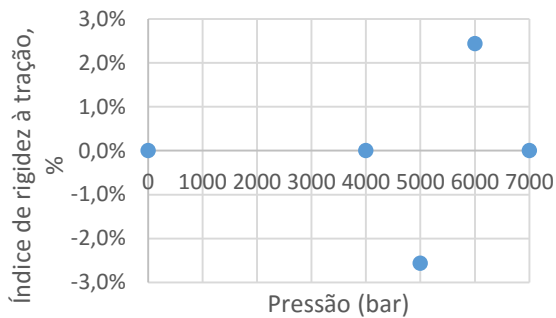
**Figura II.1** - Desenvolvimento do grau de drenabilidade °SR da pasta de papel, com consistência de 2%, em função da aplicação de TH



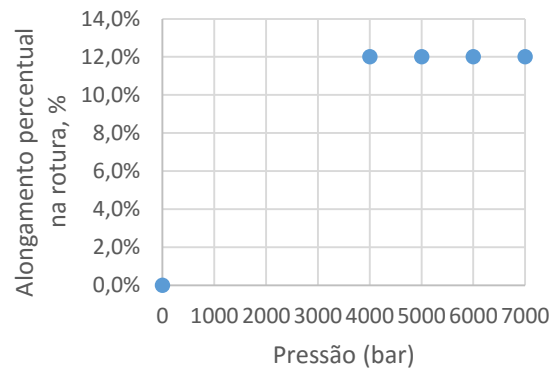
**Figura II.2** - Variação do índice de rotura da pasta de papel, com consistência de 2%, em função da aplicação de TH

Com a aplicação do tratamento hiperbárico, seria de esperar que as propriedades mecânicas da pasta de papel aumentassem à medida que a pressão aumenta, melhorando assim as mesmas. Isto não se verificou, pois como se pode verificar nas Figuras anteriores, o índice de rotura à tração e de rigidez à tração, apresentam um comportamento idêntico, sendo que ocorre uma diminuição entre as pressões de 400 MPa e 500 MPa, seguindo-se num aumento entre os 500 MPa e os 600 MPa, sendo que diminui novamente quando aplicada uma pressão mais elevada, nomeadamente 700 MPa.

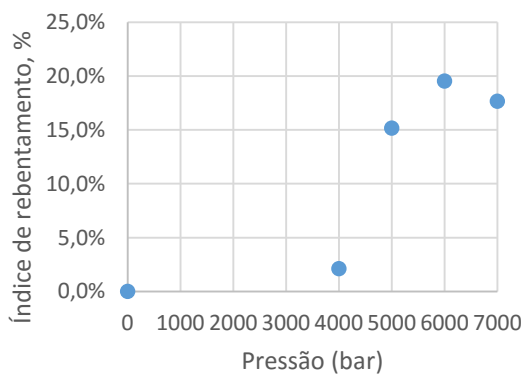
alongamento percentual na rotura mantém-se constante ao longo das 4 pressões, sendo que nada se pode concluir acerca disso. Em relação ao índice de rasgamento e de rebentamento, estes também apresentam um comportamento semelhante, sendo que ocorre um aumento destas propriedades no intervalo de pressão de 400 MPa até 600 MPa, seguido de uma diminuição quando aplicada uma pressão de 700 MPa.



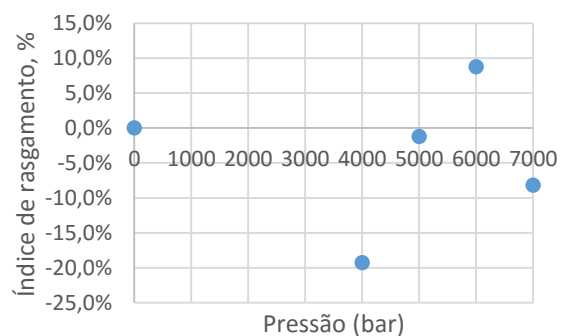
**Figura II.3** – Variação do índice de rigidez da pasta de papel, com consistência de 2%, em função da aplicação de TH



**Figura II.4** – Variação do alongamento percentual na rotura da pasta de papel, com consistência de 2%, em função da aplicação de TH



**Figura II.5** - Variação do índice de rebentamento da pasta de papel, com consistência de 2%, em função da aplicação de TH



**Figura II.6** - Variação do índice de rasgamento da pasta de papel, com consistência de 2%, em função da aplicação de TH

Com estes resultados, poder-se-ia verificar que a pressão mais vantajosa seria a de 600 MPa, uma vez que foi o ponto máximo das propriedades mecânicas, tendo assim melhorias nas mesmas, mas como ocorreram oscilações nos resultados quando comparados, não se pode retirar quaisquer conclusões.