



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Joana Patrícia de Jesus Moreira

**EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE CaCO_3
BIOGÉNICO E DE MICRO/NANOCELULOSES
EM PAPÉIS UWF**

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química
orientada pelo Professor Doutor Paulo Jorge Tavares Ferreira e
Engenheiro António Paulo Mendes de Sousa apresentada ao
Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e
Tecnologia da Universidade de Coimbra

julho de 2022

Joana Patrícia de Jesus Moreira

Efeito da incorporação de CaCO_3 biogénico e de micro/nanoceluloses em papéis UWF

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, apresentada ao
Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade de Coimbra

Supervisores

Professor Doutor Paulo Jorge Tavares Ferreira

Engenheiro António Paulo Mendes de Sousa

Instituições

Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra

RAIZ – Instituto de Investigação da Floresta e Papel

Coimbra, 2022

*“Happiness is not to be found in knowledge,
but in the acquisition of knowledge.”*

- Edgar Allan Poe

Agradecimentos

Na realização desta dissertação de mestrado contei com diversos apoios, sem os quais esta não se teria tornado uma realidade. Às diversas pessoas que desempenharam esse papel quero expressar um especial agradecimento.

Ao Professor Doutor Paulo Ferreira, quero agradecer a orientação, a atenção, a disponibilidade, a paciência, o conhecimento e motivação transmitida, e a exigência que ajudaram a construir esta dissertação.

Ao Engenheiro António Mendes de Sousa, agradeço a oportunidade e confiança que depositou em mim. Pelo conhecimento partilhado, pelo tempo despendido, pela motivação transmitida e, sobretudo, pela orientação, compreensão, paciência e enorme simpatia demonstradas ao longo deste processo.

Ao RAIZ (Instituto de Investigação da Floresta e Papel) pelo fornecimento das matérias-primas e por disponibilizar todas as condições, ao nível dos laboratórios e equipamentos necessários à elaboração deste trabalho. Um agradecimento sincero a todo o pessoal técnico e bolseiro do RAIZ, em especial ao José Carlos Teixeira, Sousa Pinto e Teresa Rodrigues por toda a paciência e ajuda prestada. Ao pessoal do gabinete 3 por me terem acompanhado desde o primeiro dia, familiarizado com os modos de funcionamento e pela ajuda. A todos quero agradecer pelo acolhimento, pelas conversas partilhadas e pelos momentos de boa disposição proporcionados.

À minha família, em especial aos meus pais e à minha irmã, um obrigado pela enorme paciência, pelo amor, pelo sacrifício e pelo apoio incondicional dado ao longo do meu percurso académico.

Não menos importante, um agradecimento aos meus amigos pelos desabafos nos momentos de frustração, por me motivaram e apoiaram nesta jornada.

Resumo

A necessidade de implementar novas técnicas e mudar o paradigma do pensamento humano, de modo a gerar cada vez menos resíduos que não são aproveitados para potenciais subprodutos ou outros materiais com valor acrescentado tem sido cada vez mais importante. Isto está relacionado com o facto destes resíduos ficarem acumulados no ambiente e desta forma agravarem mais as alterações climáticas, emissões de gases com efeito estufa e o aquecimento global. Surge então, como exemplo, as cascas dos ovos de galinha, um resíduo pouco valorizado, mas com grande potencial económico, que para além disso é uma fonte renovável de CaCO_3 , diminuindo assim o impacto sobre as reservas naturais de rocha calcária, uma fonte natural não-renovável.

Por outro lado, com a finalidade de se obter vantagens económicas na produção de papel, surgem as microfibrilas de celulose, na medida em que estas aumentam a retenção de carga mineral na folha sem prejudicar as resistências mecânicas do papel. As microfibrilas de celulose, material de origem renovável e biodegradável, apresentam várias propriedades atrativas, tais como: alta resistência, excelente rigidez, elevada área de superfície e transparência.

Assim, a presente dissertação tem como objetivos: propor e avaliar a aplicação de carbonato de cálcio biogénico (carbonato de cálcio contido na casca de ovo) em substituição do carbonato de cálcio moído (GCC) no papel como uma carga mineral; aplicar misturas de cargas minerais carbonato de cálcio biogénico e precipitado (BCC e PCC) na formação de folhas; e avaliar o impacto da incorporação de microfibrilas de celulose (CMF), produzidas a partir de celulose micronizada, nas propriedades do papel com carbonato de cálcio precipitado.

As cargas minerais utilizadas foram fornecidas pela empresa Omya, sendo que foi esta mesma empresa que as processou e caracterizou em termos de brancura, granulometria e área de superfície específica. No entanto, antes de se proceder à incorporação destas cargas no papel, avaliou-se o potencial de brancura de cada mistura de BCC e PCC a aplicar nas folhas de papel através de um espectrofotómetro. Através desta análise, conclui-se que quanto maior a percentagem nominal de BCC na mistura, menor é a brancura.

Da análise das propriedades do papel com a incorporação de 20% (w/w) de carga mineral, conclui-se que para as propriedades mais relevantes num papel fino de escritório (UWF), o BCC proporciona à folha de papel melhor índice de mão e resistências mecânicas que o GCC, mas prejudica a opacidade. Apesar dos resultados não serem totalmente positivos na aplicação

de carbonato de cálcio biogénico em papéis UWF em relação ao carbonato de cálcio moído, o BCC poderá ser útil em papéis onde as propriedades óticas não são fundamentais.

Relativamente às misturas de BCC e PCC, constatou-se que não existe nenhum equilíbrio entre índice de mão, opacidade e resistências mecânicas. Ou seja, se pretender-se uma folha com maior índice de mão e opacidade, a quantidade nominal de PCC na mistura de cargas minerais a incorporar é maior, à custa de perda de resistências mecânicas. Por outro lado, se a especificação do produto é apresentar melhor resistência, a quantidade nominal de BCC na mistura é maior, à custa de perda de *bulk* e opacidade.

As microfibrilas de celulose foram produzidas através de dois métodos diferentes. Num dos métodos utilizou-se celulose micronizada de 60 μ m em que se aplicou um pré-tratamento enzimático, hidrólise enzimática, e seguidamente um tratamento mecânico, onde se utilizou o refinador PFI e refinou-se a fibra a 10 000 rotações. Neste caso, produziu-se CMF com 25% de consistência. O outro método consistiu apenas num tratamento mecânico à celulose microzinada de 200 μ m, onde se recorreu ao refinador de discos, aplicando uma energia de refinação de 2.35Wh, sendo que se produziu CMF com 7.5% de consistência. Com o intuito de caracterizar as partículas de CMF obtidas, utilizou-se o *Fiber Tester* para analisar a morfologia das fibras e determinou-se o grau *Schopper-Riegler* (°SR). Conclui-se que com o aumento de energia de refinação e a aplicação de um pré-tratamento enzimático, o comprimento da fibra diminui, aumentando assim o teor de finos e conseqüentemente o °SR, tal como era de esperar.

A aplicação destas partículas de CMF em quantidade percentual de 2% e 5% (w/w) na matriz do papel aumentou a retenção de carga mineral de carbonato de cálcio precipitado, exceto no caso de 5% CMF obtidas pelo refinador de discos. Apesar disso, como era expectável, o índice de mão e opacidade diminuíram, e a resistência de rasgamento e ligações internas (*Scott*) aumentaram. Todavia, a resistência à tração e rebentamento diminuíram. Portanto, a incorporação de microfibrilas de celulose não trouxe benefícios para todas as propriedades relevantes num papel de impressão e escrita.

Palavras-Chave: Carbonato de Cálcio Biogénico; Cargas Minerais; Microfibrilas de Celulose; Retenção de Carga Mineral; Propriedades do Papel.

Abstract

The necessity to implement new techniques and change the way humans think has been increasingly important, in order to generate less and less waste that is not used for potential by-products or other materials with added value. The fact that this waste accumulates in the environment and thus further aggravates climate change, greenhouse gas emissions, and global warming. For example, eggshells are a low valued waste, but with great economic potential, which is also a renewable source of CaCO_3 , thus reducing the impact on the natural reserves of limestone, a non-renewable natural source.

On the other hand, to obtain economic advantages in papermaking, cellulose microfibrils have emerged, as they increase the retention of mineral load in the sheet without harming the mechanical strength of the paper. Cellulose microfibrils, a renewable and biodegradable material, present several attractive properties, such as: high strength, excellent stiffness, large surface area and transparency.

Thus, the present thesis aims to propose and evaluate: the application of biogenic calcium carbonate (calcium carbonate contained in eggshell), replacing ground calcium carbonate (GCC) in paper as a filler; the application of mixtures of biogenic and precipitated calcium carbonate fillers (BCC and PCC) in papermaking; and evaluate the impact of incorporating cellulose microfibrils (CMF), produced from micronized cellulose, on the properties of paper with precipitated calcium carbonate.

The fillers used were supplied by the Omya company, which processed and characterised them in terms of whiteness, granulometry and specific surface area. Nevertheless, before incorporating these fillers in the paper, the whiteness potential of each mixture of BCC and PCC to be applied in the paper was evaluated using a spectrophotometer. Through this analysis, it was concluded that the higher the nominal percentage of BCC in the blend, the lower its whiteness.

From the analysis of the paper properties with the incorporation of 20% (w/w) of filler, it was concluded that for the most relevant properties in a fine office paper (UWF), BCC provides the paper with better bulk and strengths properties than GCC, however it impairs the opacity. Although the results are not entirely positive in the application of biogenic calcium carbonate in UWF papers in relation to ground calcium carbonate, BCC may be useful in papers where optical properties are not fundamental.

Concerning the mixtures of BCC and PCC, it was found that there is no balance between bulk, opacity and mechanical strengths, i.e., if a sheet with higher bulkiness and opacity is desired, the nominal amount of PCC in the blend of mineral fillers to be incorporated is higher, at the expense of loss in mechanical strengths. On the other hand, if the product's specification is to have better resistance, the nominal amount of BCC in the mixture is higher, at the expense of loss of bulk and opacity.

Cellulose microfibrils were produced by two different methods. In the first method, 60 μ m micronized cellulose was used in which an enzymatic pre-treatment, enzymatic hydrolysis, was applied and then, a mechanical treatment, where the PFI refiner was used and the fibre was refined at 10 000 rotations. Using this method, the CMF was produced with 25% of consistency. The second method consisted only in a mechanical treatment to the 200 μ m micronized cellulose, where the disc refiner was used, applying a refining energy of 2.35Wh, producing CMF with 7.5% of consistency. To characterise the obtained CMF particles, the Fiber Tester was used to analyse the fibres morphology and the Schopper-Riegler degree ($^{\circ}$ SR) was determined. It is concluded that with the increase of the refining energy and the application of an enzymatic pre-treatment, the fibre length decreases, increasing the fines content and consequently the $^{\circ}$ SR, as it was expected.

The application of these CMF particles in percentage amounts of 2% and 5% (w/w) in the paper matrix increased the retention of mineral load of precipitated calcium carbonate, except in the case of 5% CMF obtained by the disc refiner. Nevertheless, and as expected, the bulk and opacity decreased, and the tear strength and internal bonds (Scott) increased. However, tensile strength and burst strength decreased. Therefore, the incorporation of cellulose microfibrils did not provide benefits for all relevant properties in a printing and writing paper.

Keywords: Biogenic Calcium Carbonate; Fillers; Cellulose Microfibrils; Retention of Filler; Paper Properties.

Índice

Índice de Figuras	xiii
Índice de Tabelas	xv
Nomenclatura.....	xvii
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento e Motivação	1
1.2. Objetivos.....	3
1.3. Estrutura da Tese.....	3
2. Papel.....	5
2.1. História e Mercado do Papel.....	5
2.2. Constituintes do Papel.....	7
2.2.1. Matéria-Prima.....	7
2.2.2. Aditivos Químicos.....	9
2.2.2.1. Aditivos de Processo	9
2.2.2.2. Aditivos Funcionais.....	10
2.3. Cargas Minerais	11
2.3.1. Tipos de Cargas Minerais	12
2.4. Carbonato de Cálcio Biogénico	17
2.4.1. Métodos de Extração da Casca de Ovo	19
2.4.2. Aplicações	20
2.5. Micro e Nanofibrilas de Celulose	21
2.5.1. Métodos de Produção	23
2.5.2. Aplicações	23
2.6. Propriedades do Papel.....	24
3. Materiais e Métodos	27
3.1. Caracterização das Misturas de Cargas Minerais	28
3.2. Produção de Microfibrilas de Celulose.....	28
3.2.1. Caracterização das Microfibrilas de Celulose	29
3.3. Formação de Folhas com Carbonato de Cálcio	30
3.4. Testes Papeleiros.....	32
3.5. Teor de Cinzas	33
4. Resultados e Discussão	35
4.1. Curva de Refletância.....	35

4.2.	Caracterização das Microfibrilas de Celulose	37
4.3.	Caracterização das Folhas	38
4.3.1.	Retenção de Carga Mineral	39
4.3.1.1.	Cargas Minerais	39
4.3.1.2.	Misturas de Carbonato de Cálcio Biogénico e Precipitado	40
4.3.1.3.	Microfibrilas de Celulose e Carbonato de Cálcio Precipitado	41
4.3.2.	Propriedades do Papel	41
4.3.2.1.	Cargas Minerais	42
4.3.2.2.	Misturas de Carbonato de Cálcio Biogénico e Precipitado	48
4.3.2.3.	Microfibrilas de Celulose e Carbonato de Cálcio Precipitado	53
4.3.2.3.1.	Microfibrilas de Celulose Método Refinador PFI	53
4.3.2.3.2.	Microfibrilas de Celulose Método Refinador de Discos	55
4.3.2.3.3.	Comparação do efeito das diferentes Microfibrilas de Celulose	58
5.	Conclusões	61
6.	Trabalhos Futuros	63
	Referências Bibliográficas	65
	Anexos	71
	Anexo A - Figuras Auxiliares	73
	Anexo B - Hidrólise Enzimática Microfibrilas de Celulose	75
	Anexo C - Incorporação de Carbonato de Cálcio em massa no Papel	76
	Anexo D - Caracterização do Amido Catiónico	79
	Anexo E - Dados para a construção da Curva de Refletância	80
	Anexo F - Caracterização das Microfibrilas de Celulose	81
	Anexo G - Retenção de Carga Mineral a utilizar na formação das Folhas	83
	Anexo H - Teor de Cinzas	84
	Anexo I - Propriedades do Papel das folhas com PCC	87
	Anexo J - Propriedades do Papel das folhas de referência e folhas com cargas	88
	Anexo K - Propriedades do Papel das folhas com misturas BCC e PCC	91
	Anexo L - Propriedades do Papel das folhas com microfibrilas de celulose e PCC	95

Índice de Figuras

Figura 1 - Estrutura da madeira.	7
Figura 2 - Estrutura molecular de a) ASA e b) AKD.	11
Figura 3 - Diferentes morfologias do PCC (isolado ou agregado). A- escalenoédrica; B- romboédrica; C- acicular.	17
Figura 4 - Estrutura da casca de ovo de galinha.	18
Figura 5 - Esquema de produção de nanofibras de celulose por processo mecânico.	22
Figura 6 - Metodologia adotada na formação das diferentes folhas.	27
Figura 7 - Curva de Refletância das amostras de PCC e BCC e respectivas misturas utilizadas.	36
Figura 8 - Retenção de carga mineral utilizada na formação das folhas com PCC, BCC e GCC.	39
Figura 9 - Retenção de carga mineral utilizada na formação das folhas com BCC, PCC e misturas de ambas as cargas.	40
Figura 10 - Retenção de carga mineral utilizada na formação das folhas com PCC e microfibrilas de celulose.	41
Figura 11 - Propriedades estruturais, óticas e de resistência mecânica das folhas produzidas sem carga mineral e com carga mineral (PCC, BCC e GCC).	44
Figura 12 - Opacidade em função do índice de mão das folhas com cargas PCC, BCC e GCC.	46
Figura 13 - Índice de rebentamento em função do índice de mão das folhas com cargas PCC, BCC e GCC.	46
Figura 14 - Índice de tração em função do índice de mão das folhas com cargas PCC, BCC e GCC.	46
Figura 15 - Índice de rasgamento em função do índice de mão das folhas com cargas PCC, BCC e GCC.	47
Figura 16 - Ligações internas em função do índice de mão das folhas com cargas PCC, BCC e GCC.	47
Figura 17 - Propriedades estruturais, óticas e de resistência mecânica das folhas produzidas sem carga mineral, com carga mineral (BCC e PCC) e mistura de ambas.	49
Figura 18 - Opacidade em função do índice de mão das folhas com misturas de cargas BCC e PCC.	50
Figura 19 - Índice de rebentamento em função do índice de mão das folhas com misturas de cargas BCC e PCC.	51

Figura 20 - Índice de tração em função do índice de mão das folhas com misturas de cargas BCC e PCC.	51
Figura 21 - Índice de rasgamento em função do índice de mão das folhas com misturas de cargas BCC e PCC.	52
Figura 22 - Ligações internas em função do índice de mão das folhas com misturas de cargas BCC e PCC.	52
Figura 23 - Propriedades estruturais, óticas, resistência mecânica e de absorção das folhas produzidas com microfibrilas de celulose obtidas pelo método refinador PFI e com PCC. ...	54
Figura 24 - Propriedades estruturais, óticas, resistência mecânica e de absorção das folhas produzidas com microfibrilas de celulose obtidas pelo método refinador de discos e com PCC.	57
Figura 25 - Crivo (a) vista de lado, (b) vista de cima.	73
Figura 26 - ABB <i>L&W Elrepho</i> 071.	73
Figura 27 - <i>L&W Fiber Tester Plus+</i>	73
Figura 28 - Viscosímetro modelo <i>Brookfield LV DV-II</i>	74
Figura 29 - Opacidade em função do índice de mão das folhas sem cargas minerais e com cargas minerais.	88
Figura 30 - Índice de rebentamento em função do índice de mão das folhas sem cargas minerais e com cargas minerais.	89
Figura 31 - Índice de tração em função do índice de mão das folhas sem cargas minerais e com cargas minerais.	89
Figura 32 - Índice de rasgamento em função do índice de mão das folhas sem cargas minerais e com cargas minerais.	90
Figura 33 - Ligações internas em função do índice de mão das folhas sem cargas minerais e com cargas minerais.	90
Figura 34 - Opacidade em função do índice de mão das folhas sem cargas minerais, com cargas minerais e misturas de BCC e PCC.	92
Figura 35 - Índice de rebentamento em função do índice de mão das folhas sem cargas minerais, com cargas minerais e misturas de BCC e PCC.	92
Figura 36 - Índice de tração em função do índice de mão das folhas sem cargas minerais, com cargas minerais e misturas de BCC e PCC.	93
Figura 37 - Índice de rasgamento em função do índice de mão das folhas sem cargas minerais, com cargas minerais e misturas de BCC e PCC.	93
Figura 38 - Ligações internas em função do índice de mão das folhas sem cargas minerais, com cargas minerais e misturas de BCC e PCC.	94

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Composição química em termos de percentagem mássica das folhosas e resinosas.	8
Tabela 2 - Características e propriedades das diversas cargas minerais.....	13
Tabela 3 - Caracterização das amostras de cargas minerais utilizadas nesta dissertação.....	28
Tabela 4 - Lista de misturas de PCC fabril e BCC 19240 a avaliar.	28
Tabela 5 - Diferentes constituições da folha de referência e das folhas a serem avaliadas.....	31
Tabela 6 - Formulação da folha com apenas carga mineral: Fibras, aditivos e tempos de contacto.....	32
Tabela 7 - Normas e equipamentos utilizados nos testes papeleiros com o objetivo de caracterizar as folhas de papel.	33
Tabela 8 - Caracterização morfológica das microfibrilas de celulose obtidas pelo método Refinador PFI.	37
Tabela 9 - Humidade, teor de secura e grau <i>Schopper-Riegler</i> das microfibrilas de celulose obtidas pelo método Refinador PFI.	37
Tabela 10 - Caracterização morfológica das microfibrilas de celulose obtidas pelo método Refinador de Discos.....	38
Tabela 11 - Humidade, teor de secura e grau <i>Schopper-Riegler</i> das microfibrilas de celulose obtidas pelo método Refinador de Discos.	38
Tabela 12 - Propriedades estruturais, óticas e de resistência mecânica das folhas produzidas sem carga mineral e com carga mineral (PCC, BCC e GCC).....	43
Tabela 13 - Propriedades estruturais, óticas e de resistência mecânica das folhas produzidas sem carga mineral, com carga mineral (BCC e PCC) e mistura de ambas.	48
Tabela 14 - Propriedades estruturais, óticas, resistência mecânica e de absorção das folhas produzidas com microfibrilas de celulose obtidas pelo método refinador PFI e com PCC.	53
Tabela 15 - Propriedades estruturais, óticas, resistência mecânica e de absorção das folhas produzidas com microfibrilas de celulose obtidas pelo método refinador de discos e com PCC.	56
Tabela 16 - Propriedades do papel das folhas produzidas com PCC e com microfibrilas de celulose e PCC.....	59
Tabela 17 - Massa de carbonato de cálcio a pesar de acordo com a respetiva retenção.	77
Tabela 18 - Viscosidade dinâmica do amido catiónico utilizado.	79
Tabela 19 - Pontos para a construção da curva de refletância das amostras de PCC e BCC e respetivas misturas.....	80

Tabela 20 - Dados para o cálculo da humidade e teor de secura das microfibrilas de celulose obtidas pelo método Refinador PFI.	81
Tabela 21 - Detalhes da caracterização das amostras de microfibrilas de celulose obtidas pelo método Refinador de Discos.	81
Tabela 22 - Dados para o cálculo da humidade e teor de secura das microfibrilas de celulose obtidas pelo método Refinador de Discos.	82
Tabela 23 - Retenção de carga mineral utilizada na formação das folhas com cargas e misturas de cargas minerais.	83
Tabela 24 - Retenção de carga mineral utilizada na formação das folhas com carbonato de cálcio precipitado e microfibrilas de celulose.	83
Tabela 25 - Teor de cinzas das amostras de carbonato de cálcio (PCC, BCC e GCC).	84
Tabela 26 - Teor de cinzas das amostras de papel com carbonato de cálcio precipitado.	84
Tabela 27 - Teor de cinzas das amostras de papel com carbonato de cálcio e misturas de carbonato de cálcio biogénico e precipitado.	85
Tabela 28 - Teor de cinzas das amostras de papel com microfibrilas de celulose obtidas pelo método Refinado PFI e com carbonato de cálcio precipitado.	86
Tabela 29 - Teor de cinzas das amostras de papel com microfibrilas de celulose obtidas pelo método Refinado de Discos e com carbonato de cálcio precipitado.	86
Tabela 30 - Propriedades do papel das folhas com carbonato de cálcio precipitado.	87
Tabela 31 - Propriedades do papel da folha sem carga mineral (referência) e das folhas com cargas minerais PCC, BCC e GCC.	88
Tabela 32 - Propriedades do papel da folha de referência, folhas com BCC e PCC e folhas com misturas de ambas as cargas.	91
Tabela 33 - Propriedades do papel das folhas com microfibrilas de celulose obtidas pelo método Refinador PFI e com PCC.	95
Tabela 34 - Propriedades do papel das folhas com microfibrilas de celulose obtidas pelo método Refinador de Discos e com PCC.	96

Nomenclatura

20BCC	Folhas em que os 20% da carga mineral incorporada são 20% BCC e 80% PCC
40BCC	Folhas em que os 20% da carga mineral incorporada são 40% BCC e 60% PCC
60BCC	Folhas em que os 20% da carga mineral incorporada são 60% BCC e 40% PCC
80BCC	Folhas em que os 20% da carga mineral incorporada são 80% BCC e 20% PCC
AKD	Dímero de Alquil Ceteno (<i>Alkylketene Dimer</i>)
ASA	Anidrido Alquenil Succínico (<i>Alkenyl Succinic Anhydride</i>)
BC	Celulose Bacteriana (<i>Bacterial Cellulose</i>)
BCC	Carbonato de Cálcio Biogénico (<i>Biogenic Calcium Carbonate</i>)
CEDL	Coefficiente Específico de Dispersão da Luz
CMN 0	Fibras micronizadas (7.5% consistência)
CMN 1	Fibras micronizadas (7.5% consistência) + 1.88 Wh refinação de discos
CMN 2	Fibras micronizadas (7.5% consistência) + 2.35 Wh refinação de discos
CMN A	Fibras micronizadas 60µm
CMN B	Fibras micronizadas + hidrólise enzimática – 25% consistência
CMN C	Fibras micronizadas + hidrólise enzimática + 5 000 rotações PFI (seca ao ar) – 25% consistência
CMN D	Fibras micronizadas + hidrólise enzimática + 10 000 rotações PFI (seca na estufa) – 25% consistência
CMN E	Fibras micronizadas + hidrólise enzimática + 10 000 rotações PFI (nunca seca) – 25% consistência
CMF	Microfibrilas de Celulose (<i>Cellulose Microfibrils</i>)
CNC	Celulose Nanocristalina (<i>Cellulose Nanocrystal</i>)
CNF	Nanofibras de Celulose (<i>Cellulose nanofibre</i>) / Nanofibrilas de Celulose (<i>Cellulose Nanofibrils</i>)
C-PAM	Poliacriamida Catiónica (<i>Cationic Polyacrylamide</i>)
DAF	Flotação por Ar Dissolvido (<i>Dissolved Air Floatation</i>)
FL	Face lisa
GCC	Carbonato de Cálcio Moído (<i>Ground Calcium Carbonate</i>)
ISO	Organização Internacional de Normalização (<i>International Organization for Standardization</i>)

LWC	Papel fino revestido (<i>Light weight coated paper</i>)
NC	Nanocelulose (<i>Nanocellulose</i>)
PCC	Carbonato de Cálcio Precipitado (<i>Precipited Calcium Carbonate</i>)
PEI	Polietilenoiminas
RAIZ	Instituto de Investigação da Floresta e Papel
SC	Supercalandrado (<i>Supercalendered</i>)
TAPPI	Associação Técnica da Indústria da Pasta e do Papel (<i>Technical Association of the Pulp and Paper Industry</i>)
TEA	Trabalho de Tração (<i>Tensile Energy Absorption</i>)
TEMPO	2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl
UWF	Papel fino não revestido (<i>Uncoated woodfree printing</i>)

1. Introdução

1.1. Enquadramento e Motivação

No mundo atual existem diversos processos industriais e setores que geram grandes quantidades de resíduos que não são aproveitados para outro fim, como por exemplo, para potenciais subprodutos ou outros materiais com valor acrescentado, ficando assim acumulados no ambiente. Surge então a necessidade de implementar novas técnicas e mudar o paradigma do pensamento humano, para que este problema não agrave ainda mais as alterações climáticas, emissões de gases com efeito estufa (caso do CO₂, CH₄, N₂O e CFC's, por exemplo) e o aquecimento global.

Um dos setores que produz mais resíduos é o setor agrícola. Os processos agrícolas geram vários tipos de resíduos, como por exemplo, os resíduos alimentares. Estes resíduos alimentares resultam de aviários, unidades de fabrico de alimentos, casas, padarias, restaurantes, mercados, entre outros (Arabhosseini et al., 2018; Mittal et al., 2016; Quina et al., 2017). A utilização adequada dos resíduos agrícolas reduz os problemas ambientais, causados pela eliminação irresponsável de resíduos, e melhora a qualidade de vida (Abdulrahman et al., 2014). Assim, para se conseguir um desenvolvimento sustentável de modo a existir um balanço o mais equilibrado possível entre crescimento económico, proteção ambiental e saúde pública, os resíduos agrícolas devem ser recuperados, reutilizados e reciclados para a produção de produtos valiosos com menor impacte ambiental (Arabhosseini et al., 2018).

Com esta nova forma de pensar surgiu o conceito de Economia Circular, um conceito estratégico com o objetivo de manter, tanto quanto possível, o valor dos produtos, materiais e recursos na economia, e assim minimizar a geração de resíduos tendo em conta o seu impacte ambiental, a escassez de recursos não renováveis e os benefícios económicos que resultam da sua gestão adequada (Lieder et al., 2016; Quina et al., 2017). A Economia Circular baseia-se em planos de redução, reutilização, recuperação e reciclagem de materiais e energia, tendo sempre em vista uma transição de um modelo de produção linear de bens e serviços para um modelo circular, onde os resíduos gerados numa indústria se tornam uma matéria-prima secundária para outra indústria, estabelecendo assim uma norma de desperdício zero (Kirchherr et al., 2017).

Neste contexto, surgem, por exemplo, os ovos de galinha como um bom produto alimentar a ser integrado no contexto de Economia Circular (Quina et al., 2017). Atualmente, os ovos de galinha são um importante alimento muito utilizado por pessoas em todo o mundo com

1. Introdução

inúmeras aplicações, tanto em uso doméstico como industrial. O ovo é uma fonte de proteína natural e contém elementos essenciais para o desenvolvimento do cérebro e dos músculos do ser humano, na prevenção de doenças e também tem efeitos positivos na visão a partir da fase mais adulta do ser humano. A casca de ovo é a proteção necessária para preservar o conteúdo essencial do ovo, quer para a procriação, quer para o consumo alimentar, sendo que a casca representa cerca de 11% do seu peso total (Oliveira et al., 2013). A casca de ovo é constituída por duas membranas, uma externa designada por pele de ovo (cutícula) e uma interna. A camada externa impede que o ovo seque e assegura que os microrganismos não penetrem a casca durante a sua estadia no interior do ovo. O interior da casca possui uma membrana interna que tem como função afastar as bactérias e manter a estrutura espacial das proteínas, na medida em que não permitem que as moléculas se desenrolem e percam a sua configuração original. Quanto à constituição química, a casca é composta essencialmente por materiais inorgânicos com uma percentagem reduzida de materiais orgânicos, incluindo proteínas. Em quantidade percentual a composição é a seguinte: Carbonato de Cálcio (94%), Carbonato de Magnésio (1%), Fosfato de Cálcio (1%) e matéria orgânica essencialmente glicoproteínas (4%) (Panda, 1995; Tsai et al., 2008).

No entanto, só o ovo em si é que é aproveitado, não sendo muito utilizada a casca do ovo e, portanto, torna-se um resíduo pouco valorizado, mas com grande potencial económico. Para além da valorização económica de um resíduo, a reutilização da casca de ovo tem óbvias vantagens ambientais: não só se reduz a poluição associada à descarga no meio ambiente como, sendo fonte alternativa de CaCO_3 , diminuem o impacto sobre as reservas naturais de rocha calcária, uma fonte natural não-renovável (Neves, 1998; Boron, 2004).

A nanocelulose é um nanomaterial natural de origem renovável e biodegradável, que pode ser extraído da parede celular das plantas. Este nanomaterial derivado da celulose possui várias propriedades atrativas, tais como alta resistência, excelente rigidez, elevada área de superfície e transparência. Além disso, com a sua estrutura, a nanocelulose contém uma abundância de grupos hidroxilos acessíveis para modificação da superfície. A nanocelulose pode ser utilizada em várias áreas da nossa vida, tais como produtos papeleiros, produtos biomédicos, nanocompósitos, têxteis, entre outros (Ghalia, 2017; Phanthong, 2018).

Inicialmente o tema da dissertação proposta centrava-se no carbonato de cálcio biogénico (BCC), surgindo no decurso deste trabalho o estudo da influência de microfibrilas de celulose na retenção de cargas, pelo que esta segunda parte da tese é necessariamente mais sucinta.

1.2. Objetivos

Em seguimento do enquadramento e motivação, o objetivo desta dissertação passa por propor e avaliar a aplicação de carbonato de cálcio biogénico, carbonato de cálcio contido na casca de ovo, em vez de carbonato de cálcio moído (GCC) no papel como uma carga mineral. As principais vantagens no uso deste *filler* pela indústria papeleira prendem-se pelo facto de surgir de um resíduo da indústria agrícola e alimentar que é pouco valorizado e por deste modo se diminuir os custos na produção de papel, nomeadamente os custos energéticos, pois os montantes associados à extração e moagem são fortemente reduzidos no caso da casca de ovo.

Outro objetivo pretendido é aplicar misturas de cargas minerais na formação de folhas. Estas serão constituídas por carbonato de cálcio biogénico e carbonato de cálcio precipitado, de modo a obter folhas com boas propriedades estruturais e óticas, provenientes da aplicação do carbonato de cálcio precipitado.

Além destes dois objetivos, durante a concretização da dissertação surgiu outro desafio no seguimento de uma tese de doutoramento de um aluno do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, sendo este a incorporação de microfibrilas de celulose (CMF), obtidas a partir de celulose micronizada, e de carbonato de cálcio precipitado no papel, com o intuito de avaliar-se o impacto destas nas propriedades do papel.

1.3. Estrutura da Tese

Esta dissertação divide-se nos seguintes capítulos:

- Capítulo 1: Introdução

Este capítulo serve para enquadrar e explicar a motivação e os objetivos do tema em estudo e como este foi estruturado.

- Capítulo 2: Revisão da Literatura

Este capítulo descreve os vários tópicos/temas subjacentes ao tema em estudo, desde o início (matéria-prima) até ao final (produto).

- Capítulo 3: Materiais e Métodos

Este capítulo descreve os materiais e procedimentos adotados, com objetivo de que os resultados possam ser reproduzidos por outros.

- Capítulo 4: Resultados e Discussão

Neste capítulo estão representados os resultados relacionados com a caracterização das amostras utilizadas e a sua aplicação como aditivos no papel bem como a sua discussão.

1. Introdução

- Capítulo 5: Conclusões

As conclusões que resultaram do capítulo anterior são resumidas neste.

- Capítulo 6: Trabalhos Futuros

Neste capítulo são dadas várias sugestões de trabalho que não foi possível realizar no presente estudo.

- Referências Bibliográficas

- Anexos

Este capítulo inclui dados e informações que podem ser importantes para uma melhor compreensão do presente trabalho.

2. Papel

2.1. História e Mercado do Papel

A invenção e o desenvolvimento de materiais de escrita surgiram em diversas regiões do globo com a contribuição de vários povos que utilizavam diferentes métodos e matérias-primas. O primeiro marco histórico surge no Egipto, em 3000 a.C., em que o material utilizado era o papiro, material de escrita leve, fácil de guardar e transportar. O papiro era obtido por tiras muito finas do caule da planta do papiro (*Cyperus papyrus*).

No ano de 200 a.C., na Ásia Menor surgiu um material que sucedeu ao papiro no mundo ocidental graças aos desenvolvimentos que permitiram que pudesse ser impresso em ambas as faces a um preço semelhante ao do papiro, sendo também mais macio, duradouro e menos frágil. Este material designava-se por pergaminho, que é pele de animal, geralmente de cabra, carneiro, cordeiro ou ovelha (Landim et al., 2016; CELPA, 2015).

A grande contribuição na história da escrita deve-se ao papel, cuja invenção surgiu na China em 105 d.C., por *Ts'ai Lun*, um oficial da corte do imperador *Ho Ti*. O fabrico deste tipo de papel era baseado em desperdícios têxteis (trapos), cascas de árvores e cânhamo, capim, palha, que eram triturados e cozidos em meio alcalino para posteriormente serem revestidos por uma fina camada de cálcio, alumínio e sílica. Estas técnicas de fabrico de papel que foram aperfeiçoadas pelos chineses, passaram a ser utilizadas no Ocidente: Índia (Caxemira, século VI), Médio Oriente (Bagdade, em 793), Egipto (em 900) e Marrocos (cerca de 1100, em Fez), chegando finalmente à Europa (documento mais antigo em papel é uma escritura em latim e árabe, de 1109) (CELPA, 2015; Ferreira, 2000; Cantavalle, 2019).

Em 1150, os muçulmanos avançaram com a construção de um moinho de papel em Espanha, no entanto o primeiro de todos foi construído em Itália por volta de 1270. No ano de 1348 fabricava-se, também, papel em França, em 1390 na Alemanha, em 1494 na Inglaterra e só em 1690 começou no Novo Mundo.

Em Portugal, por determinação de D. Dinis, o papel começou a ser usado como substituto do pergaminho no início do século XIV. Em 1411, foi instalado um engenho de fazer papel na margem do rio Lis (Leiria), contudo, face à escassez deste material, a maioria era importado, sobretudo de França, e só no final do século XVII se instalaram novos engenhos. A fábrica da Lousã, de 1716, tornou-se o primeiro fornecedor da tipografia dos jesuítas do Colégio das Artes, em Coimbra. Neste tipo de engenhos a matéria-prima utilizada era ainda trapos velhos (Ferreira, 2000).

2. Papel

Com o aperfeiçoamento das técnicas, escassez de matéria-prima e regulamentação do comércio do trapo teve de se recorrer a uma procura sistemática de substitutos para o trapo. Desta forma, em 1719, o naturalista francês *Reamur* sugeriu o uso da madeira como matéria-prima para o fabrico de papel, ao observar que as vespas mastigavam madeira podre e empregavam a pasta resultante para produzir uma substância semelhante ao papel na confecção dos ninhos. No entanto, só depois de 1840 é que se deram os passos necessários para a substituição definitiva dos trapos e para uma produção mais eficiente e aperfeiçoada (CELPA, 2015; Ferreira, 2000).

Após 1860, com a introdução da eletricidade na indústria, foi possível aperfeiçoar as máquinas de papel e produzir pastas mecânicas e químicas de celulose, bem como diferentes tipos de papel e cartão. Quanto a Portugal, as primeiras fábricas de papel só surgiram no início do século XVIII, e foi o primeiro país a produzir pastas químicas de eucalipto ao sulfito, em 1923, e ao sulfato, em 1957 (CELPA, 2015).

Posto isto, o papel é uma suspensão de fibras celulósicas, devidamente misturadas e preparadas para formar ligações estáveis entre si que podem dar origem a uma estrutura capaz de suportar vestígios e manchas ou utilizada como material de embalagem ou outras aplicações específicas. A suspensão fibrosa é essencialmente de origem vegetal, e podem ser-lhe adicionados aditivos. A folha final é formada após a remoção de água através da rede de uma teia e secagem sucessiva (Matos, 2017).

Relativamente ao mercado de papel, este divide-se em vários segmentos (tipos de papel): papel de impressão e escrita, papel de jornal, papel de embalagem, *tissue*, entre outros. Os maiores produtores de papel no mundo são a China, Estados Unidos, Japão, Alemanha, Coreia do Sul, Brasil, Finlândia e Canadá. Os principais países europeus consumidores de papel são a Alemanha, Inglaterra, França e Itália.

Espera-se que a dimensão do mercado global de produtos de papel cresça de 2021 (\$890.44 mil milhões) para 2022 (\$958.8 mil milhões), a uma taxa de crescimento anual composta de 7.7%. A Ásia Pacífico foi a maior região do mercado de produtos de papel em 2021, enquanto a América do Norte foi a segunda maior região no mercado de produtos de papel. As regiões abrangidas no relatório sobre o mercado são Ásia-Pacífico, Europa Ocidental, Europa Oriental, América do Norte, América do Sul, Médio Oriente e África (The Business Research Company, 2022).

2.2. Constituintes do Papel

2.2.1. Matéria-Prima

A matéria-prima é o fator que mais condiciona as propriedades do papel, sendo esta a madeira, principal fonte de fibras vegetais da indústria papelreira. A madeira é um material anisotrópico, higroscópico, biodegradável, combustível, isolante e resistente mecânica e quimicamente. O tronco de madeira possui 5 camadas, como representado na Figura 1, sendo a função de cada uma as seguintes:

- Cerne – suporte;
- Borne – condução e suporte;
- Câmbio – divisão celular, crescimento radial;
- Floema – condução;
- Periderme – proteção.

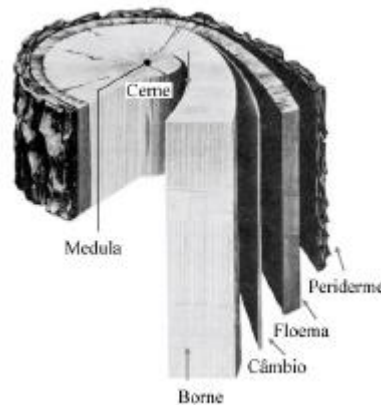


Figura 1 - Estrutura do tronco de madeira (Ferreira, 2020a).

Existem diversos tipos de árvores, as folhosas (*hardwoods*) e as resinosas (*softwoods*). As folhosas são constituídas por fibras curtas (comprimento 0.5 a 2mm), possuem elementos de vaso e conferem maior formação, opacidade e imprimibilidade ao papel. Como exemplos de árvores do tipo folhosas existem o eucalipto, bétula, acácia, carvalho, entre outros. As resinosas são constituídas por fibras longas (comprimento 2 a 5mm), não possuem elementos de vaso e conferem maior resistência mecânica ao papel. Contudo, apresentam problemas com extractáveis, uma vez que apresentam elevada quantidade percentual destes e este tipo de constituinte provoca vários problemas durante o processo de fabrico. São exemplos de resinosas, o pinheiro, abeto, cipreste, entre outros.

A composição química destes dois tipos de matéria-prima é apresentada na Tabela 1.

2. Papel

Tabela 1 - Composição química em termos de percentagem mássica das folhosas e resinosas (fonte: Ferreira, 2020a).

Constituintes	Folhosas	Resinosas
Celulose (% w/w)	42-49	41-46
Hemiceluloses (% w/w)	23-34	25-32
Lenhina (% w/w)	20-26	26-31
Extractáveis (% w/w)	2-8	5-25
Cinzas (% w/w)	0.2-0.8	0.2-0.4

Em Portugal, a árvore mais utilizada como matéria-prima é o *Eucalyptus globulus Labill*, é uma matéria-prima de grande valor económico devido à sua qualidade intrínseca que permite fazer papéis de impressão e escrita sem necessidade de recorrer à incorporação de fibras de reforço (Ferreira, 2000).

Relativamente aos processos de conversão de pasta em papel existem processos químicos, mecânicos, termomecânicos, químico-mecânicos e semi-químicos. Como a espécie eucalipto é de fibra curta, utilizam-se processos químicos para a produção de pasta de papel, devido à menor degradação das fibras e consequentemente menor perda de resistências mecânicas. Durante este tipo de processos, a separação das fibras é conseguida mediante energia química segundo condições específicas de tempo, pressão, temperatura e concentração de reagentes. Os processos químicos são caracterizados por conduzirem a uma menor degradação estrutural das fibras e consequentemente originam papéis com melhores resistências mecânicas, e obtêm-se um menor teor de lenhina, o que facilita o branqueamento (menores custos em agentes químicos) e a ligação entre as fibras. No entanto, apresentam um menor rendimento face a processos mecânicos, ou seja, existe maior degradação da celulose (cerca de 10%) e hemiceluloses (cerca de 50%) (Ferreira, 2020b).

Dentro dos processos químicos existem o processo *kraft* ou ao sulfato, à soda e ao sulfito. O mais utilizado é o processo *kraft*, porque o rendimento é maior, uma vez que se perde menos xilanas (tipo de hemiceluloses) e obtêm-se fibras com maior resistência mecânica. Neste processo as aparas da madeira, previamente destroçadas e crivadas, sofrem um cozimento com hidróxido de sódio e sulfureto de sódio, designado de licor branco, a temperatura elevada, e deste modo consegue-se romper as ligações da lenhina com a celulose, obtendo-se assim uma pasta de celulose crua e um licor negro constituído predominantemente por lenhina.

Esta pasta crua pode ser transformada em papel de cartão e papel *kraft*, sacos de papel para cimento e sacos de papel de pão, entre outros, ou então sofrer depois uma etapa de branqueamento onde se utilizam agentes químicos, como por exemplo o dióxido de cloro, oxigénio e o peróxido de hidrogénio, para se obter uma pasta branca. Esta pasta branca poderá ser convertida a papéis de impressão e escrita, por exemplo, ou vendida tal como está a outras fábricas de produção de papel (Carvalho, 2021; Recicloteca, 2019).

2.2.2. Aditivos Químicos

No processo de fabrico de papel, existem vários constituintes químicos que são adicionados ao papel para além da pasta de celulose branqueada, no caso de papéis de impressão e escrita. Estes aditivos que constituem uma mistura designada por “*furnish*” são adicionados antes da suspensão entrar na máquina de papel. Na máquina de papel é retirada praticamente toda a água existente da suspensão de papel através de processos de filtragem, prensagem e secagem.

Os aditivos químicos que são normalmente adicionados são divididos em duas classes, aditivos de processo e aditivos funcionais. Estes diferentes aditivos têm como propósito melhorar a formação e estrutura da folha, melhorar as propriedades óticas e de resistência mecânica da folha e de reduzir os custos de fabrico do papel.

2.2.2.1. Aditivos de Processo

Os aditivos de processo são orientados para promover a “*runnability*” do processo, em termos de retenção e controlo e drenagem, por exemplo, não estando direcionados para conferir certas propriedades ao papel. Um exemplo dos inúmeros aditivos usados são os agentes de retenção (Biermann, 1996).

Agentes de Retenção

A retenção quantifica o material que permanece na teia da máquina de papel e que fica incorporado na folha final, sendo por isso uma chave para a redução de custos no fabrico de papel. Posto isto, os agentes de retenção têm como finalidade ajudar nas ligações entre as fibras e os vários aditivos adicionados ao papel. Os aditivos retidos são nomeadamente retidos nos finos da fibra devido à sua área de superfície elevada (Biermann, 1996; Pulp Paper Mill, 2012).

O aumento da retenção pode dar-se pela neutralização da carga negativa das fibras com a introdução de um agente de retenção catiónico ou pela floculação dos materiais com a introdução de um polímero que promove a ligação (*bridging*) ou o efeito de mosaico (*patching*). Os químicos mais utilizados como agentes de retenção são as poliacríamidas catiónicas (C-PAM) e as polietilenoiminas (PEI) (Biermann, 1996; Pulp Paper Mill, 2012). Nesta dissertação o agente de retenção a ser utilizado é uma poliacríamida catiónica comercial, o Percol NS47.

2. Papel

2.2.2.2. Aditivos Funcionais

Os aditivos funcionais, como o nome indica, têm como objetivo atribuir certas funções (propriedades e especificações ao produto final), sendo que a origem e quantidade destes aditivos condiciona as especificações requeridas. Como aditivos funcionais existem os agentes de resistência, agentes de colagem, cargas minerais, corantes, branqueadores óticos, entre outros (Biermann, 1996).

Agentes de Resistência

Os agentes de resistência são adicionados ao papel para fornecer e aumentar as suas propriedades de resistência mecânica. Por exemplo, um agente deste tipo pode interferir nas ligações entre fibras e desta maneira compensar essas mesmas ligações, aumentando assim a resistência do produto final. Atualmente a técnica conjunta mais utilizada para aumentar a resistência a seco e a primeira a ser adotada é refinação e a utilização de um agente de resistência a seco (Hubbe, 2004).

Os agentes de resistência mais utilizados comercialmente são o amido catiónico, resinas poliméricas e polímeros catiónicos. O amido catiónico é de todos os mais utilizado devido a ser um produto de elevada disponibilidade e mais barato. No entanto, atualmente este produto tem encarecido devido à situação de guerra que se atravessa.

O amido catiónico é derivado da reação de amido com reagentes que possuem radicais imina, amina e amônio, todos estes com cargas positivas. Uma das principais características do amido catiónico é a de ser atraído por partículas ou superfícies de cargas opostas, compostos aniônicos, como o caso das fibras e cargas minerais, fortalecendo assim as ligações fibra-fibra e fibra-carga mineral e melhorando a retenção de finas partículas (fibras e aditivos) durante a formação da folha (Cereda 2002; Becerra et al., 2014).

Agentes de Colagem

Os agentes de colagem têm como objetivo principal inibir a molhagem, espalhamento e/ou penetração de fluidos no papel, conferindo assim um caráter hidrofóbico às fibras e uma maior resistência à penetração de líquidos ao papel. Para além disso, estes tipos de agentes também têm como finalidade melhorar as propriedades mecânicas da folha de papel, ajudando na adesão entre as fibras e os aditivos. Os dois principais agentes de colagem utilizados na fabricação do papel são o Anidrido Alquenil Succínico (ASA, *Alkenyl Succinic Anhydride*) e o Dímero de Alquil Ceteno (AKD, *Alkylketene Dimer*), representados na Figura 2 (em que R¹ e R² são grupos

Efeito da incorporação de CaCO_3 biogénico e de micro/nanoceluloses em papéis UWF alquil). A escolha do tipo de aditivo a utilizar depende das condições de pH do meio, sendo que o ASA é utilizado em processos alcalinos, enquanto o AKD é utilizado predominantemente em processos ácidos, uma vez que são menos degradados nestas condições (Biermann, 1996; Hubbe, 2004).

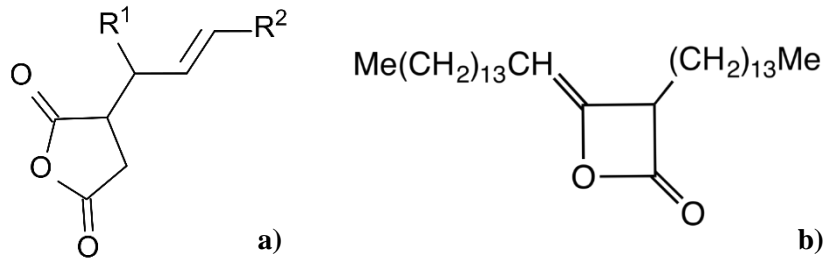


Figura 2 - Estrutura molecular de a) ASA e b) AKD (adaptado de Biermann, 1996).

No caso em estudo, será utilizado o amido catiónico como agente de resistência, uma vez que proporciona uma melhor ligação entre as fibras e entre a fibra e carga mineral.

2.3. Cargas Minerais

As cargas minerais são compostos quimicamente estáveis, insolúveis em água com um tamanho entre 0.1 a 10 μm no papel. Podem ser extraídos de jazidas, onde são formadas através de processos físico-químicos em ambientes geológicos, ou obtidos por processos industriais. De entre as indústrias que mais utilizam as cargas minerais destacam-se a indústria das tintas, dos plásticos e do papel (Hubbe et al., 2016; Velho, 2003). Este tipo de aditivos são a segunda matéria-prima, em termos quantitativos, utilizada na produção de papel, sendo que podem constituir 20 a 30% (w/w) do produto final. O setor papelero mais dominante para a aplicação de cargas minerais é o setor dos papéis de impressão e escrita (Murray, 1984; Hagemeyer, 1983).

Inicialmente, as cargas minerais eram introduzidas no fabrico de papel apenas com o objetivo de aumentar a brancura das folhas, uma vez que estas eram ainda muito escuras. No entanto, com o desenvolvimento da indústria outras razões foram descobertas para a utilização de cargas em papéis de impressão e escrita, tais como:

- As cargas minerais são mais baratas em comparação com as fibras da madeira. Sendo assim existe uma redução do custo da produção de papel. Esta redução de custos deve-se não só à utilização de menos fibra, mas também à melhoria da drenagem e secagem (poupança de energia nos secadores), uma vez que as cargas facilitam a drenagem da folha (Yan et al., 2005; Hu et al., 2009; Bajpai, 2015; Zhao et al., 2005; Hubbe, 2004).

2. Papel

- Melhoram as propriedades óticas, tais como brancura e opacidade, e a formação da folha, devido a ocuparem os espaços vazios entre a matriz da fibra (Laufmann, 2006; Hubbe, 2004; Bown, 1998).
- Melhoram a suavidade da superfície do papel (Laufmann, 2006; Hubbe, 2004).
- Melhoram a capacidade de impressão nos vários processos de impressão devido aos papéis conterem um superfície mais uniforme, melhor opacidade e melhor receção da tinta, sendo que assim existe uma menor penetração da tinta de impressão para o lado oposto da folha (Laufmann, 2006).
- Melhoram a estabilidade dimensional do papel, uma vez que a maior parte das cargas minerais permanecem inertes quando em contacto com líquidos, ao contrário do que acontece com as fibras naturais utilizadas na fabricação do papel (Laufmann, 2006).
- Melhoram a conservação do papel (Laufmann, 2006).

Apesar de existirem muitas vantagens em utilizar cargas minerais na fabricação do papel, também existem alguns inconvenientes na sua aplicação, tais como:

- As propriedades de resistência mecânica diminuem uma vez que estes aditivos ocupam espaços entre as fibras e deste modo diminuem as ligações entre elas. Por esta razão, a morfologia e a quantidade adicionada das cargas minerais deverá ser cuidada para não afetar em demasia as propriedades de resistência mecânica (Chauhan et al., 2011, Neimo et al., 1999; Raymond et al., 2004; Velho, 2003).
- Causam problemas no equipamento, aumentando a abrasividade na máquina de papel e aparecimento de poeira no processo de produção de papel (Chauhan et al., 2011, Neimo et al., 1999; Raymond et al., 2004).

2.3.1. Tipos de Cargas Minerais

As cargas minerais podem ser classificadas de acordo com a sua natureza em cargas inorgânicas. Assim sendo, os principais tipos de cargas utilizadas no fabrico de papel são o caulino, talco, calcário (calcite), carbonato de cálcio precipitado (PCC) e carbonato de cálcio moído (GCC). Outra carga aplicada ao papel é o dióxido de titânio, mas em menor quantidade devido ao seu preço elevado (Hubbe et al., 2016; Shen et al., 2009; Laufmann, 2006).

Na Tabela 2 encontram-se algumas características e propriedades destas diferentes cargas minerais.

Tabela 2 - Características e propriedades das diversas cargas minerais (adaptado de Hubbe et al., 2016).

Carga Mineral	Morfologia	Densidade (g/cm³)	Índice de Refração	Diâmetro médio (µm)	Área de superfície específica (m²/g)	Brancura ISO (%)
Caulino	Lamelar	2.6	1.55	2-5	10-20	80-90
Talco	Lamelar	2.7-2.85	1.58	1-20	2.6-35	78-93
Dióxido de Titânio	Redonda	4.24	2.70	0.3-0.35	8-12	98
GCC	Romboédrica	2.7-2.9	1.58	0.8-2	5-12	95
PCC	Escalanoédrica; Romboédrica	2.7-2.9	1.56	0.8-2	4-25	98-99

O caulino foi a primeira carga mineral utilizada em grande escala. Apesar deste tipo de carga apresentar várias características favoráveis como ser quimicamente inerte, possuir elevado brilho e brancura, poder ser utilizado tanto em condições ácidas como alcalinas e ser pouco dispendioso, com o aparecimento do carbonato de cálcio como aditivo, o caulino deixou de ser muito utilizado devido à superior brancura do carbonato (Hubbe et al., 2016; Bajpai, 2015).

O talco é caracterizado por ser macio, quimicamente inerte e organofílico (ajuda a reduzir o consumo de corantes e a bilateralidade no papel colorido). Contudo, a utilização deste tipo de carga não é viável em papéis de impressão e escrita, devido ao seu comportamento altamente hidrofóbico. Assim, o talco é utilizado, atualmente, em papéis SC (*Supercalendered*) e LWC (*Light weight coated paper*), devido a proporcionar melhor suavidade, formação e opacidade (Bajpai, 2015; Holik, 2006; Velho, 2003).

O dióxido de titânio é a carga mineral que apresenta maior brancura e maior poder de opacidade devido ao seu elevado índice de refração. No entanto, esta carga mineral possui elevado custo de aquisição e partículas de tamanho muito reduzido, o que dificulta a retenção destas durante a formação da folha de papel. Assim sendo, o dióxido de titânio é utilizado preferencialmente como pigmento e não como *filler* (Holik, 2006; Hubbe, 2004).

Durante muitos anos, o caulino e o talco foram as cargas minerais mais utilizadas na fabricação de papel a nível mundial, uma vez que até então o carbonato de cálcio não era utilizado como carga mineral devido à sua instabilidade em condições ácidas. Atualmente, as cargas minerais mais utilizadas no fabrico de papel mundialmente são os carbonatos de cálcio (GCC e PCC) por conterem muitas vantagens, como por exemplo, apresentarem baixo custo e

2. Papel

originarem folhas de papel com maiores propriedades óticas, comparativamente às folhas com cargas minerais do tipo caulino e talco. Esta alteração ocorreu quando o processo alcalino foi introduzido na indústria do papel como alternativa ao processo ácido, o que permitiu condições de funcionamento mais suaves, a utilização de percentagens mais elevadas de cargas minerais e uma menor redução das propriedades de resistência mecânica (Hubbe, 2004; Hubbe et al., 2016; Laufmann et al., 2004).

Desta forma, dado esta dissertação se centrar no carbonato de cálcio, irá desenvolver-se mais esse tópico.

Carbonato de Cálcio

O carbonato de cálcio, CaCO_3 , é o mineral mais abundante da crosta terrestre, constituindo cerca de 4% da mesma. Este composto é normalmente encontrado nas rochas em todas as partes do mundo, sobretudo como calcário, e é o principal componente de conchas de organismos marinhos, caracóis, pérolas, e cascas de ovos (Dunlop-Jones et al., 1981; Hagemeyer, 1984; Omari et al., 2016).

Existem três tipos de minerais de carbonato de cálcio: a calcite, a aragonite e a vaterite. Estes minerais são considerados polimorfos, porque a sua fórmula química é igual, mas o arranjo espacial dos iões de carbonato de cálcio na estrutura cristalina é diferente em todos eles, sendo que é este arranjo que vai determinar a forma e morfologia do cristal (Boulos et al., 2014).

A calcite é o mineral de carbonato de cálcio menos solúvel em água. No entanto, é o mais comum e o mais estável termodinamicamente em diversas pressões, temperaturas e ambientes (Boulos et al., 2014). A calcite pode possuir três diferentes morfologias: a romboédrica, a prismática e a escalenoédrica. As morfologias romboédrica e prismática são úteis para aplicações como revestimento de papel e fortalecimento de estruturas poliméricas. No caso de uso como carga mineral, a morfologia prismática de dimensão elevada é importante para melhorar a drenagem na máquina de papel e o índice de mão do papel. Por outro lado, a morfologia escalenoédrica, devido à sua forma única (semelhante a uma roseta) quando se formam agregados, consegue dispersar eficazmente a luz, e desta forma aumentar a opacidade do papel. Aumenta também o índice de mão do papel, sendo por isso uma mais valia como carga mineral (Jimoh et al., 2018).

O polimorfo aragonite apresenta cristais ortorrômbicos em forma de agulha acicular. Pode ser utilizado para melhorar a resistência de materiais poliméricos que utilizem este material como aditivo.

Por fim, a vaterite apresenta uma morfologia semelhante a esferas perfeitas. É o mineral de carbonato de cálcio menos estável termodinamicamente devido aos átomos dos cristais possuírem uma tendência natural para se rearranjarem na estrutura de calcite, o que torna este polimorfo raro e comercialmente pouco interessante na indústria do papel.

Relativamente aos tipos de cargas de carbonato de cálcio, os mais utilizados não só no fabrico de papel, mas também na área das tintas, plásticos, borrachas, pigmentos e têxteis são o giz, carbonato de cálcio moído (GCC) e carbonato de cálcio precipitado (PCC). Contudo, devido à sua brancura relativamente baixa, o giz tem menor interesse (Hubbe et al., 2016; Jimoh et al., 2018).

Carbonato de Cálcio Moído (GCC)

O carbonato de cálcio moído ou natural existe na natureza em duas formas cristalinas diferentes, a calcite e a aragonite. Geralmente, o mineral formado é calcite com morfologia predominantemente romboédrica, sendo que este é termodinamicamente mais estável e por isso é o mais utilizado como fonte de carbonato de cálcio (Hagemeyer, 1984; Bajpai, 2015).

As cargas minerais GCC são pós brancos finos que podem ser naturalmente extraídos em pedreiras e minas de mármore e calcário, sendo que normalmente é utilizado calcário oolítico por apresentar elevada brancura e ser facilmente moído (Bajpai, 2015).

Existem dois métodos de produção de GCC à base de calcário: moagem a seco e moagem a húmido, sendo este último o mais utilizado devido à maior eficiência. O processo de moagem a húmido consiste em processos de moagem inicial, remoção de contaminantes por flotação, moagem húmida e adição de dispersantes (poliacriladro ou polifosfato de sódio) que conferem uma carga superficial diferente às partículas de GCC (Hubbe et al., 2016; Bajpai, 2015; Velho, 2003).

Algumas das principais vantagens do carbonato de cálcio moído são:

- Boa retenção de carga mineral na folha de papel;
- Brancura relativamente elevada;
- Níveis adequados de impurezas;
- Baixo custo.

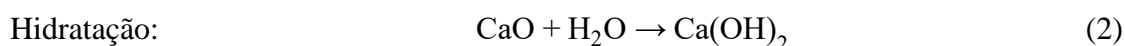
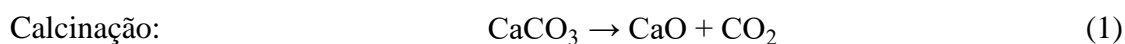
Para além disso, o GCC proporciona uma drenagem mais rápida e, conseqüentemente, uma boa capacidade de funcionamento da máquina de papel e uma redução da energia de secagem, quando comparado com o papel sem cargas minerais. No entanto, origina papéis com baixa opacidade quando comparado com a utilização de carbonato de cálcio precipitado (Laufmann et al., 2000; Hubbe et al., 2016).

2. Papel

Carbonato de Cálcio Precipitado (PCC)

O carbonato de cálcio precipitado ou sintético é obtido por síntese química a partir de diferentes matérias-primas, em que o calcário é o principal material de origem para a sua produção, como no caso do GCC.

O processo de produção de PCC mais comum é o seguinte: o pó de calcário rico em carbonatos é calcinado num forno a temperaturas entre 800 e 900°C, de modo a obter-se óxido de cálcio (cal viva), processo que retira 44% da massa original do mineral devido à estequiometria da reação (reação 1). Seguidamente, o óxido de cálcio (CaO) é tratado com água destilada para se produzir partículas de hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) conhecidas como leite de cal ou cal apagada (reação 2). O leite de cal resultante é então purificado e exposto a CO₂ libertado da etapa de calcinação, o que reduz gradualmente o pH à medida que ocorre a conversão do hidróxido de cálcio em carbonato de cálcio (CaCO₃). Uma vez que o carbonato de cálcio é insolúvel na água, este precipita (reação 3) (Bajpai, 2015; Hubbe, 2004).



Após estas etapas de reação (expressas nas reações 1 a 3), o produto passa por processos como a filtração/centrifugação, secagem, moagem e peneiração, com o intuito de se remover a água e aumentar a pureza do produto final. Normalmente, este produto final tem um intervalo de granulometria entre 0.5 e 3 µm (Hubbe, 2004; Hubbe et al., 2016; Jimoh et al., 2018; Velho, 2003).

Como se trata de uma carga mineral sintética, o PCC pode ser produzido conforme as propriedades finais pretendidas, sendo possível controlar a morfologia (escalenoédrica, romboédrica, prismática ou esférica) e o tamanho da partícula, que pode resultar em melhores propriedades do que as apresentadas pelo GCC. Na Figura 3 estão representadas as diferentes morfologias do carbonato de cálcio precipitado. Para além disso, a utilização de PCC apresenta a enorme vantagem de se poder integrar a fábrica de produção na fábrica de papel, resultando em menores custos de transporte e redução do tempo de repouso do PCC em suspensão, onde este pode depositar (Bajpai, 2015; Velho 2003).

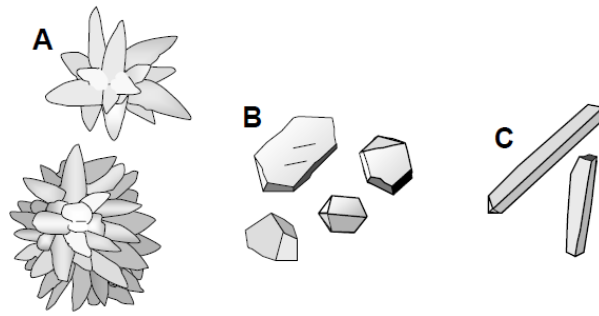


Figura 3 - Diferentes morfologias do PCC (isolado ou agregado). A- escaloédrica; B- romboédrica; C- acicular (adaptado de Hubbe et al., 2016).

As partículas de PCC escaloédricas têm uma grande tendência para formar agregados com a forma de roseta e conseqüentemente originam mais espaços vazios entre as fibras, causando assim uma menor ligação entre as mesmas. Assim sendo, este tipo de partículas são vantajosas na utilização como carga mineral na indústria do papel, uma vez que o maior número de agregados e conseqüentemente mais espaços vazios entre as fibras, preservam uma estrutura mais “aberta” na folha de papel, promovendo o aumento da porosidade estrutural do papel, volume, espalhamento da luz e opacidade do mesmo (Phipps, 2001; Jimoh et al., 2018; Velho, 2003). O aumento da porosidade estrutural do papel contribui também para uma melhor receção das tintas, aumentando assim as propriedades de impressão do papel. No entanto, as partículas de PCC escaloédricas apresentam algumas desvantagens, como por exemplo, reduzem as resistências mecânicas do papel, visto que existem mais espaços vazios entre as fibras, e por isso menor ligação entre as mesmas. Para além disso, este tipo de partículas dificulta o processo de drenagem, uma vez que devido ao seu pequeno tamanho de partícula, as partículas de PCC escaloédrico são difíceis de reter na folha de papel durante a etapa de drenagem, em comparação com outras cargas minerais com maior tamanho de partícula, como o GCC.

As partículas de PCC com as duas morfologias distintas, romboédrica e escaloédrica, são normalmente combinadas em diferentes proporções, de modo a tirar partido das vantagens específicas de cada morfologia (fortalecimento da estrutura e aumento do índice de mão e opacidade) (Holik, 2006; Hubbe et al., 2016).

2.4. Carbonato de Cálcio Biogénico

A casca de ovo, que é constituída principalmente por carbonato de cálcio incorporado numa rede orgânica de fibras proteicas, tem propriedades mecânicas notáveis, como o caso da resistência à rutura. Este carbonato de cálcio é designado por carbonato de cálcio biogénico,

2. Papel

sendo biocompatível e biodegradável (Panda, 1995; Tsai et al., 2008; Oliveira et al., 2013; Quina et al., 2017).

A casca de ovo de galinha é um material poroso natural, resultante da deposição sequencial de diferentes camadas permeáveis à água e aos gases que permitem que o embrião respire e se desenvolva. A camada externa, designada de pele de ovo (cutícula), impede que o ovo seque e assegura que os microrganismos não penetrem a casca durante a sua estadia no interior do ovo. A camada interna engloba 3 subcamadas, uma camada esponjosa (calcária), uma camada lamelar no interior (membrana exterior) e uma membrana interna. Esta membrana interna tem como funções afastar as bactérias e manter a estrutura espacial das proteínas (Tsai et al., 2008).

A camada de carbonato de cálcio, camada esponjosa, é composta por 95% de substâncias inorgânicas, principalmente carbonato de cálcio sob a forma de minerais de calcite, 3% de proteínas e 2% de humidade. É constituída por uma camada exterior de cristal vertical, uma camada central paliçada e uma camada interior mamilar, como representado na Figura 4.

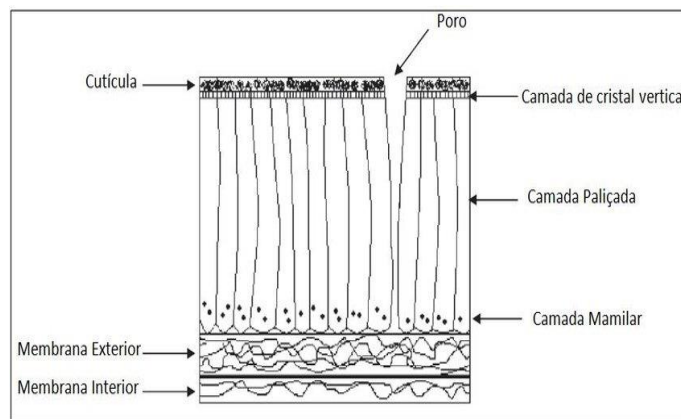


Figura 4 - Estrutura da casca de ovo de galinha (adaptado de Vieira, 2017).

A camada de cristal vertical consiste em cristais curtos, finos e densos que se alinham na direção vertical da casca. Estes cristais estão dentro da camada paliçada, com os eixos longos orientados para a superfície da casca. A camada paliçada é a camada maior, mais espessa e mais resistente da casca. A sua estrutura cristalina é formada por calcificação de carbonato de cálcio contendo uma pequena quantidade de magnésio. Esta estrutura tem espaços de ar entre algumas colunas da camada, que formam canais através da casca originando os poros na superfície. A camada mamilar está interligada às fibras proteicas da membrana exterior da casca de ovo, dando dureza à casca. Dentro desta camada, os microcristais de calcite estão dispostos com uma textura esférica, o que facilita a mobilização do cálcio para o embrião (Li-Chan et al., 2008; Wu, 2014).

2.4.1. Métodos de Extração da Casca de Ovo

A separação completa das membranas da casca permite aplicações diferentes para cada material. No entanto, este processo de remoção é muito difícil. A ligação extremamente forte entre a membrana exterior e a casca calcificada torna impossível a sua separação total, quer manualmente quer por métodos químicos, sem o risco de causar qualquer dano à camada interna. Além disso, a separação total da membrana da casca é um processo caro (elevados custos energéticos) e pouco seguro do ponto de vista ambiental, sendo estas as principais dificuldades no processamento da casca de ovo (Oliveira et al., 2013).

No entanto, segundo Yoo et al. (2009), é possível a separação da membrana da casca de ovo através de uma combinação de um método mecânico com um químico. O método mecânico é denominado por flotação por ar dissolvido (DAF). Este método consiste na separação da membrana da casca utilizando uma coluna de separação, onde se injeta ar e água, e as partículas mais leves (membrana) flutuam e as mais pesadas (casca) ficam no fundo da coluna. Seguidamente, recolhe-se cada uma em separado e secam-se as partículas de casca a 100°C para as poder utilizar. De acordo com os autores, a eficiência do processo pode atingir 96% de recuperação de partículas de membrana e 99% de recuperação de partículas de casca ricas em CaCO₃, em 2 horas de operação (Quina et al., 2017).

Após a aplicação do método DAF, Yoo et al. sugere 3 métodos químicos para remover a cutícula restante e as porções de membrana da casca:

- tratamento com ácido acético: submersão da casca recuperada em ácido acético com 5% de acidez à temperatura ambiente durante um certo período de tempo, dependendo do peso de casca recuperado (Yoo et al. aplicou este método durante duas horas para 10g, usando 250 ml de ácido acético);
- tratamento com levedura: espalha-se a casca recuperada numa solução tampão de fosfato (pH=7) com uma certa quantidade de extrato levedura e é mantida esta mistura a 30°C por duas horas (o autor utilizou 10g de casca de ovo e 0.3g de extrato de levedura); procede-se à lavagem da casca de ovo com água desionizada e volta-se a deixar durante 30 minutos a 80°C para parar a atividade das leveduras; ao fim dos 30 minutos as cascas são lavadas com água desionizada;
- tratamento a alta temperatura (calcinação): neste caso calcina-se a casca a 600°C por duas horas.

Com base nos resultados obtidos por Yoo et al. (2009) e de acordo com Oliveira et al. (2013), o método mais eficiente a fim de obter partículas de casca rica em CaCO₃ livre de orgânicos é a calcinação da casca de ovo a alta temperatura, seguida de adição de água,

2. Papel

centrifugação e secagem. No entanto, neste processo ocorre a degradação das membranas da casca, sendo que não podem ser mais utilizadas.

Para além deste método combinado, num outro estudo, Toman et al. (2016) desenvolveram um sistema para separar as membranas orgânicas da casca, com o objetivo de se obter partículas purificadas de casca de ovo em CaCO_3 . Este sistema consiste numa combinação de etapas de agitação mecânica e separação, digestão química funcional e digestão química de refinação. Inicialmente, a agitação mecânica e peneiração foi utilizada para remover as partículas maiores e a maioria do material da membrana. Em seguida, na etapa de digestão química funcional, o subproduto foi processado através de pelo menos uma solução básica, a fim de remover a membrana orgânica adicional e as impurezas. E, finalmente, na fase de digestão química de refinação, a membrana orgânica remanescente e as impurezas foram removidas. As partículas de casca de ovo purificadas ricas em CaCO_3 obtidas foram depois passadas por água e secas para posterior utilização.

2.4.2. Aplicações

A aplicação mais comum dada às cascas de ovo, em Portugal, é na área da agricultura. No entanto, existem várias investigações para aplicação deste resíduo noutras áreas.

De acordo com Neves (1998), o óxido de cálcio (matéria-prima utilizada na indústria química na produção de cal) resultante da calcinação da casca de ovo seria uma ótima matéria-prima secundária para o setor da construção.

A casca de ovo também pode ser utilizada como catalisador sólido na transesterificação de óleos vegetais com metanol para produzir biodiesel, como Wei et al. (2008) comprovou através da calcinação de casca de ovo de onde resultou um catalisador sólido. Este catalisador mais económico e fácil de obter poderia tornar o processo de produção de biodiesel mais económico e fazer frente aos preços dos outros combustíveis.

Segundo Yoo et al. (2009), o CaCO_3 da casca de ovo poderia substituir certas cargas minerais utilizadas na formação do papel, de modo a melhorar a opacidade, a brancura, a textura e a resistência mecânica do papel. Por outro lado, Liao et al. (2010) e Paula et al. (2008), afirmam que derivados de resíduos de casca de ovo podem ser utilizados para remover diversos metais pesados de soluções aquosas (Oliveira et al., 2013).

Contudo, Oliveira et al. (2013) chegaram à conclusão que não era muito comum usar-se casca de ovo em processos industriais e apresentou várias propostas para adicionar valor a este subproduto como matéria-prima para novos produtos, sendo estas as seguintes:

- Cálcio para suplemento nutricional;

- Pó de casca de ovo para fertilizante agrícola, ração animal e/ou remoção de metais pesados;
- Carbonato de cálcio para fertilizantes, rações animais, remoção de metais pesados e tratamento de papel com separação da membrana;
- Uso de óxido de cálcio como catalisador na produção de biodiesel;
- Purificação de carbonato de cálcio;
- Produção de hidroxiapatita (mineral natural encontrado no osso).

2.5. Micro e Nanofibrilas de Celulose

A celulose, (C₆H₁₀O₅)_n, é um polissacarídeo de cadeia longa, em que a unidade de repetição designa-se celobiose (dois anéis de glucose unidos pela ligação glicosídica β-1,4).

A celulose é o polímero mais abundante na natureza, renovável e biodegradável, que possui uma estrutura hierárquica e complexa (Sun, 2016; Nunes, 2014). Esta hierarquia divide-se em diferentes níveis, tais como estruturais, morfológicos (macrofibrilas, fibras e poros), supramoleculares (microfibrilas, regiões cristalinas e amorfas e ligações de hidrogénio) e nível molecular (cadeias de glucose e ligações de hidrogénio). Assim, o desenho da disposição hierárquica dentro das fibras de madeira consiste nos anéis de crescimento, estrutura celular, parede celular, matriz da fibra, microfibrilas e molécula de celulose. Esta estrutura significa que o desenho é dividido em diferentes escalas dimensionais, ou seja, de macro a nanoescala. (Klemm et al., 2006; Iwamoto et al., 2005; Li et al., 2021; Osong et al., 2016).

A nanocelulose (NC) é a fibra natural que pode ser extraída da celulose, que contém um tamanho de fibra menor que 100nm de diâmetro e vários micrómetros de comprimento. A nanocelulose é uma nanofibra biodegradável com peso leve, baixa densidade (cerca de 1.6g/cm³), transparente e com elevada resistência mecânica. Este termo que descreve a nanoescala do material celulósico pode ser agrupado em três tipos principais: celulose nanocristalina (CNC), nanofibras de celulose (CNF) e celulose bacteriana (BC). Embora estes três tipos sejam semelhantes em composição química, a morfologia, tamanho das partículas, cristalinidade e algumas propriedades são diferentes, devido às diferentes fontes e métodos de extração a partir da celulose (Boufi et al., 2016; Ferreira, 2021; Osong et al., 2016; Phanthong, 2018).

Relativamente às nanofibras de celulose, estas são muitas vezes descritas na literatura como microfibrilas de celulose (CMF) e nanofibrilas de celulose (CNF), sendo estas a celulose longa e flexível que pode ser extraída de fibrilas celulósicas por métodos mecânicos, como ilustrado

2. Papel

na Figura 5. Possui formas longas de fibrilação com um diâmetro entre 1 a 100nm e comprimento de 500 a 2000nm, e contém 100% da composição química da celulose com ambos os cristais cristalinos e amorfos (Boufi et al., 2016; Ferreira, 2021; Phanthong, 2018).

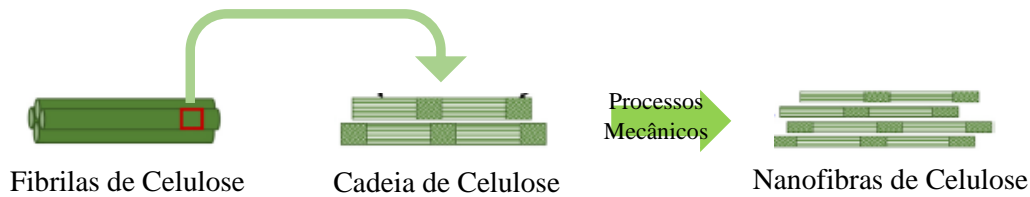


Figura 5 - Esquema de produção de nanofibras de celulose por processo mecânico (adaptado de Phanthong, 2018).

As micro e nanofibrilas de celulose distinguem-se pelo seu diâmetro, as nanofibrilas apresentam um diâmetro entre 5 e 30nm, enquanto as microfibrilas apresentam um diâmetro de 10 a 100nm. Para além das características apresentadas anteriormente, acrescenta as seguintes (Lourenço et al., 2019a; Osong et al., 2016):

- Forma e estrutura de esparquite;
- Elevada abundância, renovável, biodegradável;
- Baixo peso;
- Elevada área de superfície específica;
- Estabilidade dimensional e térmica;
- Alta condutividade térmica;
- Elevada resistência à tração e rigidez;
- Alta transparência ótica;
- Baixa permeabilidade ao oxigénio;
- Não tóxico.

Outra alternativa de matéria-prima para produzir microfibrilas de celulose é a celulose micronizada, por exemplo, sendo que esta dissertação irá focar-se nesta matéria-prima para produção de CMF. A celulose micronizada é produzida por processos de moagem a seco, como o caso dos moinhos de martelo, navalha, entre outros, em corrente de ar forçado. No final, as fibras de celulose são sujeitas a um processo de crivagem com aproveitamento dos aceites. As fibras retidas permanecem no interior do sistema até atingirem dimensões para passarem o crivo. Relativamente às características deste tipo de celulose, a celulose micronizada pode possuir diversos comprimentos de fibra, dependendo do crivo final para saída das fibras do sistema de moagem.

2.5.1. Métodos de Produção

As técnicas mais comuns de produzir micro e nanofibrilas de celulose são através de tratamento mecânico. No entanto, para reduzir custos de produção e para evitar energia mecânica excessiva, que altera de forma irreversível o tamanho e morfologia das fibras, é aplicado, juntamente com o tratamento mecânico um pré-tratamento químico e/ou enzimático à fibra utilizada como matéria-prima (Li et al., 2021; Phanthong, 2018; Nunes, 2014).

Para o caso de produção de CMF com maior rendimento em microfibrilas, a técnica a aplicar é um pré-tratamento enzimático, sendo este designado hidrólise enzimática (rendimento em CNF de 10 a 30%), e posterior tratamento mecânico. Isto deve-se à capacidade de as enzimas reduzirem o tamanho das moléculas de celulose ao digerir ou modificar as suas fibras e as microfibrilas de celulose obtidas terem um grau de pureza mais elevado. O tratamento mecânico, seguido ao pré-tratamento enzimático, faz com que o tempo de operação não seja longo, já que a hidrólise enzimática quer um longo tempo de operação. No caso de um pré-tratamento químico, como por exemplo a oxidação mediada por TEMPO (rendimento em CNF de 80 a 100%), as microfibrilas obtidas iriam ter baixo rendimento. (Ferreira, 2021; Janardhnan et al., 2006; Tarrés et al., 2016; Zhu et al., 2011; Phanthong, 2018).

Relativamente ao tratamento mecânico, este consiste no isolamento de fibrilas de celulose através da aplicação de forças de corte de modo a clivar as fibras de celulose longitudinalmente, resultando assim em micro e nanofibrilas. Existem diferentes processos aplicados, como por exemplo, a refinação de alta intensidade, ultrassons de alta intensidade, moagem, homogeneização de alta pressão e explosão de vapor (Ferreira, 2021; Phanthong, 2018).

2.5.2. Aplicações

Atualmente, a aplicação de micro e nanofibrilas de celulose está a alargar-se e as suas utilizações proporcionam diferentes tipos de benefícios em termos de qualidade. As micro e nanofibras de celulose têm sido aplicadas no setor de farmacêutico, automóvel, têxtil, papelero, entre outros.

Em relação ao setor papelero, como os produtos de embalagem necessitam de maiores resistências, as nanoceluloses têm sido muito exploradas na incorporação destes materiais, uma vez que a sua elevada área de superfície específica proporciona maiores grupos hidroxilo para ligação e conseqüentemente maiores resistências mecânicas, e a estrutura mais fechada faz com que a resistência ao oxigénio seja maior.

2. Papel

Por outro lado, segundo vários investigadores, as micro e nanofibrilas de celulose têm forte potencial para aplicações no fabrico de papel fino de escritório, uma vez que os grupos hidroxilo das CMF fazem com que esta se ligue com as fibras de celulose e, desta forma proporcionam maiores propriedades de resistência mecânica ao papel. Para além disso, as CMF servem como agente de retenção, na medida em que aumentam a retenção de cargas minerais e de finos, como agente de resistência, visto que dificultam a drenagem na fabricação do papel, e como agente de revestimento superficial para fornecer propriedades de barreira ao produto final e aumentar a qualidade de impressão (Das et al., 2020; Li et al., 2021; Osong et al., 2016; Lourenço et al., 2020; Phanthong, 2018; Nunes, 2014).

2.6. Propriedades do Papel

O papel pode ser caracterizado de acordo com diversas propriedades, sendo que estas são alteradas por vários fatores no seu processo de fabrico, e por essa razão o papel apresenta uma enorme variabilidade. No âmbito desta dissertação, as propriedades do papel dependem, principalmente, do tipo de fibra utilizada, tipo de processo de obtenção da pasta de papel, grau de refinação (tratamento mecânico), formação, prensagem e secagem, e presença de materiais não fibrosos (agentes de colagem, agentes de retenção e cargas minerais, por exemplo).

As propriedades do papel dividem-se em várias classes, sendo as mais relevantes para o tema a investigar as propriedades estruturais, de absorção, óticas e de resistência mecânica (Ferreira, 2020c; Ferreira, 2020d).

As propriedades estruturais do papel estão associadas à estrutura do produto final, ou seja, dependem de como as fibras e os diferentes aditivos estão orientados ao longo do papel. Este tipo de propriedades é fundamental para a especificação e qualidade de impressão do papel. Os parâmetros a serem avaliados relativos a este tipo de propriedade são: a gramagem, espessura, densidade aparente, índice de mão, resistência ao ar (*Gurley*), rugosidade *Bendtsen* e teor de cinzas (Ferreira, 2020c; Ferreira, 2020d; Biermann, 1996; PaperOnWeb, 2022).

As propriedades de absorção do papel estão associadas à estrutura da folha e são importantes na interação do papel com fluidos líquidos. Este tipo de propriedades indica o grau de colagem de um papel. O teste que será realizado às folhas de papel para avaliar as suas propriedades de absorção é a capilaridade *Klemm* (Ferreira, 2020d).

As propriedades óticas estão associadas a fenómenos físicos como reflexão, refração, difração e absorção de luz. Estas propriedades dizem respeito ao aspeto da folha e são fundamentais para a qualidade de impressão. Assim sendo, as propriedades óticas dependem, sobretudo, das propriedades das fibras, do grau de branqueamento, da formação da folha, da

Efeito da incorporação de CaCO₃ biogénico e de micro/nanoceluloses em papéis UWF quantidade de interstícios e das características das cargas minerais. Estes tipos de propriedades podem ser melhoradas no fim do processo de fabrico de papel com recurso a diversos tipos de revestimento superficial, no entanto este revestimento encarece o processo. Os testes que serão realizados às folhas de papel para avaliar as suas propriedades óticas são: brancura ISO, opacidade e coeficiente específico de dispersão da luz (CEDL) (Ferreira, 2020c; Biermann, 1996; PaperOnWeb, 2022).

As propriedades de resistência mecânica estão associadas à resistência intrínseca das fibras e à força das ligações entre as fibras, sendo que esta depende das características das fibras, grau de refinação, agentes de colagem utilizados, quantidade de cargas minerais incorporada na folha, entre outros. Este tipo de propriedades é de extrema importância uma vez que o papel é submetido a tensões consideráveis durante a sua formação e utilização. Os testes que serão realizados às folhas de papel para avaliar as suas propriedades mecânicas são: resistência e índice de rebentamento, resistência e índice de tração, alongamento, *tensile stiffness*, trabalho de tração (TEA – *Tensile Energy Absorption*), índice TEA, resistência e índice de rasgamento, e resistência interna (*Scott*) (Ferreira, 2020c; Biermann, 1996; PaperOnWeb, 2022).

3. Materiais e Métodos

Os dois principais objetivos desta dissertação de mestrado, como já referido anteriormente, passam por melhorar e avaliar a incorporação de carbonato de cálcio biogénico (BCC) e avaliar a incorporação de microfibrilas de celulose na produção de papéis finos de escritório UWF. Deste modo, a primeira fase de trabalhos experimentais consistiu em fazer diversas misturas de PCC e BCC, em pó, para avaliar a brancura de cada uma delas. A segunda fase passou por produzir as folhas de referência, com cargas minerais e com misturas de cargas de BCC e PCC. Esta fase de produção de folhas inclui a preparação da fibra, cozimento do amido, incorporação de carbonato de cálcio e C-PAM, a avaliação das propriedades papeleiras para se determinar o efeito da aplicação das diferentes cargas minerais e, por fim, a determinação do teor de cinzas para se averiguar que quantidade de carbonato a folha contém realmente. Por último, procedeu-se à incorporação de 2% e 5% (w/w) de microfibrilas de celulose nas folhas com PCC. Para se realizar este feito, primeiramente formou-se as microfibrilas de celulose a partir de celulose micronizada, através de dois métodos diferentes, para de seguida se produzir as folhas.

Na Figura 6 encontra-se esquematizada a metodologia adotada na formação das diversas folhas.

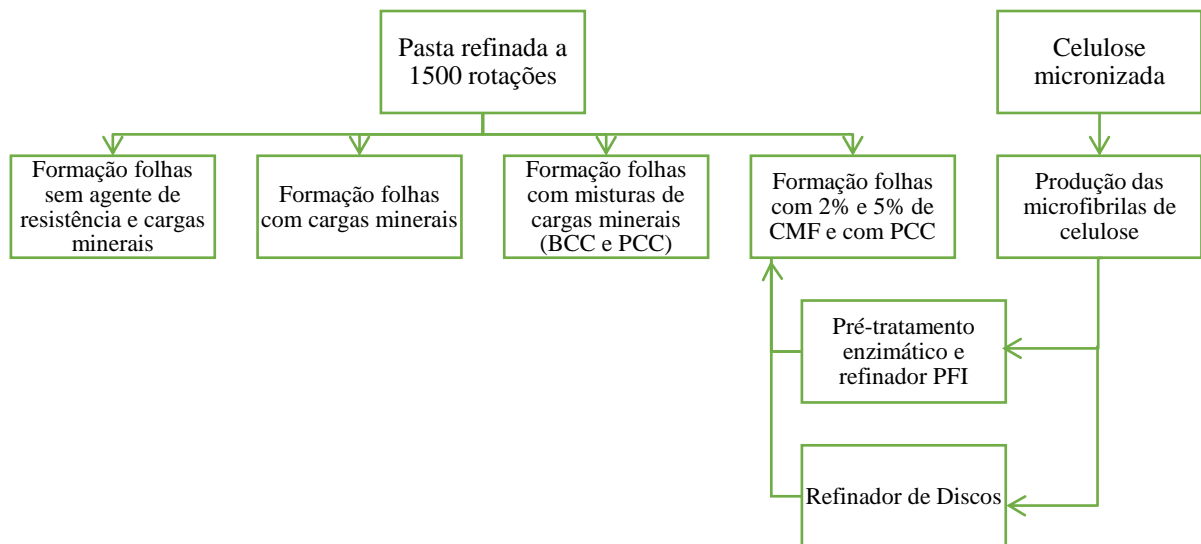


Figura 6 - Metodologia adotada na formação das diferentes folhas.

As partículas de cargas minerais utilizadas nesta dissertação foram processadas pela empresa Omya e caracterizadas pela mesma segundo parâmetros como a brancura e granulometria, por exemplo. Estes dados encontram-se na Tabela 3.

3. Materiais e Métodos

Tabela 3 - Caracterização das amostras de cargas minerais utilizadas nesta dissertação.

Amostra			
Referência RAIZ	PCC fabril	GCC fabril	BCC
Referência Omya	-	-	19240
Brancura			
R457 (%)	96.9	93.1	91.8
L	99.0	98.1	97.8
a	0.16	0.21	0.04
b	0.47	1.50	2.15
y	1.00	2.95	4.03
Granulometria			
<2µm (%)	20.0	62.0	15.7
d50 (µm)	2.68	1.55	10.2
d98 (µm)	6.9	7.0	64.7
BET (m²/g)	-	-	25.8

3.1. Caracterização das Misturas de Cargas Minerais

Para se caracterizar as diversas misturas de PCC e BCC, procedeu-se à obtenção das curvas de refletância de forma a avaliar o poder de brancura de cada mistura. Assim sendo, utilizou-se um Crivo para se formar uma bolacha com 2.10g de mistura e seguidamente ir a um espectrofotômetro, *L&W Elrepho*, para obter os dados para a respetiva curva. Os equipamentos utilizados encontram-se no Anexo A.

Desta forma, propôs-se a seguinte lista de misturas, expressas na Tabela 4, para serem avaliadas.

Tabela 4 - Lista de misturas de PCC fabril e BCC 19240 a avaliar.

PCC fabril	100%	80%	60%	40%	20%	0%
BCC 19240	0%	20%	40%	60%	80%	100%

3.2. Produção de Microfibrilas de Celulose

A produção das microfibrilas de celulose foi realizada com recurso a dois métodos diferentes: refinador PFI com pré-tratamento enzimático e refinador de discos.

No caso do método com recurso ao refinador PFI, utilizou-se como matéria-prima celulose micronizada malha 60µm. Para o pré-tratamento enzimático utilizou-se a enzima Celulase NS 510297. Esta etapa consistiu num banho termostato a uma temperatura de 55°C, durante 2 horas. Para isso juntou-se num *erlenmeyer* 75g da celulose, 300mL de água quente (aproximadamente 55°C) e 83.3µL da enzima, de forma a ter-se uma consistência de 25%. Posteriormente colocou-se o *erlenmeyer* no banho termostato. Após este pré-tratamento concluído, recorreu-se ao refinador PFI e refinou-se a fibra a 10 000 rotações, de forma a obter-

Efeito da incorporação de CaCO₃ biogénico e de micro/nanoceluloses em papéis UWF se um grau de *Schopper-Riegler* (medida da drenabilidade de uma pasta) de 26°SR. O procedimento relacionado com o pré-tratamento enzimático encontra-se no Anexo B.

Relativamente ao método com recurso ao refinador de discos, a matéria-prima utilizada foi, como no caso anterior, celulose micronizada, mas malha 200µm. No entanto, neste caso só se aplicou um tratamento mecânico. Para o tratamento mecânico recorreu-se a uma refinação no refinador de discos em que se utilizou uma consistência de 7.5% (2475g de celulose em 33L de suspensão). Neste tratamento aplicou-se uma energia de refinação total de 2.35Wh, a fim de obter-se um grau de *Schopper-Riegler* de 91°SR.

3.2.1. Caracterização das Microfibrilas de Celulose

Após a produção das microfibrilas de celulose é necessário proceder à sua caracterização. Assim sendo, as CMF foram caracterizadas em termos morfológicos (percentagem de finos, perímetro e área fibrilar e comprimento de fibra), humidade/teor de secura e grau *Schopper-Riegler*. A humidade e teor de secura foi determinado de modo a poder-se calcular a quantidade de CMF em base tal e qual a adicionar para a formação das respetivas folhas.

Para a caracterização morfológica recorreu-se ao *Fiber Tester (L&W Fiber Tester Plus+)*. *L&W Fiber Tester Plus* mede forma rápida e fácil as características biométricas das fibras, tais como: comprimento da fibra, perímetro e área fibrilar, teor de finos em média aritmética e média ponderada e percentagem de finos P (primários) e S (secundários). Este equipamento possui algumas restrições, mede fibras com comprimento (L) entre 0.2mm e 7.5mm e largura (w) entre 10µm e 75µm. O perímetro e área fibrilar, expressos pelas Equações 3.1 e 3.2, é o índice de fibrilação calculado utilizando o perímetro ou a área das fibrilas à superfície da fibra.

$$\text{Perímetro Fibrilar Médio} = \frac{\sum \frac{v_i \times \text{Perímetro fibrilar}_i}{\text{Perímetro fibrilar}_i + \text{Perímetro da fibra}_i}}{\sum v_i} \quad (3.1)$$

$$\text{Área Fibrilar Média} = \frac{\sum \frac{v_i \times \text{Área fibrilar}_i}{\text{Área fibrilar}_i + \text{Área da fibra}_i}}{\sum v_i} \quad (3.2)$$

Em que v_i é o fator de peso.

Os finos são determinados pelas seguintes expressões, sendo que os finos primários (finos P) são os finos que já estão na madeira, enquanto os secundários (finos S) são os que surgem depois da refinação.

3. Materiais e Métodos

- i. % Finos = % Total de fibras com $0.01\text{mm} < L < 0.2\text{mm}$ (média ponderada em comprimento);
- ii. % Finos S = % Total de fibras com $0.01\text{mm} < L < 0.1\text{mm}$ e $w > L$ (média ponderada em comprimento);
- iii. % Finos P = % Finos - % Finos S

Na Equação 3.3 está representada a fórmula do cálculo do comprimento médio pesado em número (média aritmética) e na Equação 3.4 a fórmula do comprimento médio pesado em comprimento (média ponderada). A diferença destes dois parâmetros é que a média aritmética dá igual peso a todos os valores de comprimento, sejam eles grandes ou pequenos, ao contrário da média ponderada que dá maior importância a comprimentos de fibra maiores, fazendo com que as fibras mais curtas sejam quase insignificantes (Ferreira, 2020c).

$$L_n = \frac{\sum n_i \times l_i}{\sum n_i} \quad (3.3)$$

$$L_l = \frac{\sum n_i \times l_i^2}{\sum n_i \times l_i} \quad (3.4)$$

A consistência da amostra a avaliar é de 0.1%. O equipamento utilizado encontra-se no Anexo A.

3.3. Formação de Folhas com Carbonato de Cálcio

A formação de folhas de papel é uma etapa essencial na concretização dos objetivos definidos neste estudo e, portanto, é necessário que cumpra um planejamento previamente determinado acerca dos aditivos a utilizar.

As diferentes composições das folhas a serem estudadas encontram-se indicadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Diferentes constituições da folha de referência e das folhas a serem avaliadas.

Referência				100% Fibra refinada c/ Amido e C-PAM			
Cargas				80% Fibra refinada c/ Amido e C-PAM + 20% PCC			
				80% Fibra refinada c/ Amido e C-PAM + 20% BCC			
				80% Fibra refinada c/ Amido e C-PAM + 20% GCC			
Misturas	80%Fibra refinada c/ Amido e C-PAM	+	PCC	80%	60%	40%	20%
			BCC	20%	40%	60%	80%
Microfibrilas de Celulose				78% Fibra refinada + 2% CMF c/ Amido e C-PAM + 20% PCC			
				75% Fibra refinada + 5% CMF c/ Amido e C-PAM + 20% PCC			

O primeiro passo a realizar antes da formação de folhas consiste na preparação da matéria-prima e aditivos utilizados no fabrico de papel de impressão e escrita. A matéria-prima utilizada para a formação das folhas foi a fibra de pasta branqueada de eucalipto (31B), sendo que foi previamente refinada no refinador PFI a 1500 rotações para garantir um grau *Schopper-Riegler* de 28°SR.

A fim de reduzir a perda de aditivos durante a formação do papel, utilizou-se uma solução aquosa de um agente de retenção, Percol NS47 (9mg/L). O agente de resistência utilizado foi o amido catiónico (viscosidade de 2.93cP) a uma consistência de 0.1%. Por fim, foi feita uma suspensão aquosa com as cargas minerais utilizadas. A mistura dos aditivos enumerados tem de cumprir os tempos de mistura previamente estabelecidos. Estes tempos, bem como a quantidade de fibra e dos aditivos químicos necessários para se obter uma folha com um peso de 1.51g (em base seca) e uma gramagem de 80g/m² encontram-se na Tabela 6. De realçar que no caso das folhas com microfibrilas de celulose, esta foi adicionada quando se adicionou o amido catiónico à fibra.

Para a formação de folhas utilizou-se o formador de folhas da marca LABTECH, sendo que estas foram produzidas de acordo com a norma ISO 5269-1.

Após a formação e prensagem, procedeu-se ao condicionamento das folhas formadas na sala condicionada das instalações RAIZ durante 1 dia. Esta sala é mantida a uma temperatura de 23°C ± 1°C e uma humidade relativa de 50% ± 2%, de acordo com a norma ISO 287.

Todos os procedimentos relacionados com a preparação da fibra e aditivos, formação e prensagem das folhas são descritos no Anexo C.

3. Materiais e Métodos

Tabela 6 - Formulação da folha com apenas carga mineral: Fibras, aditivos e tempos de contacto.

Componente	Quantidade (%)	Quantidade (g)	Tempo de contacto (s)
Fibra	79.18	1.1957	-
Amido catiónico	0.79	0.012	300
Percol NS47	0.03	0.00045	30
Total	80.00	1.208	-
Carga Mineral	20.00	0.302*	60
Total	100	1.51	-

*Se a retenção de carga mineral for de 100%.

De modo a caracterizar o amido catiónico utilizado, determinou-se a sua viscosidade, através do equipamento Viscosímetro modelo *Brookfield LV DV-II*, em que se utilizou o *Spindle 1*, com uma velocidade de 60rpm. O equipamento utilizado encontra-se no Anexo A.

3.4. Testes Papeiros

Com a finalidade de caracterizar as folhas formadas foram realizados diversos testes papeiros, de modo a determinar as propriedades estruturais, de absorção, óticas e mecânicas. É através destes testes que se torna possível a avaliação adequada dos efeitos da incorporação das diversas cargas minerais apresentadas e das microfibrilas de celulose.

Os testes papeiros foram realizados na sala condicionada das instalações RAIZ de maneira a existir controlo da influência de temperatura, humidade e ambiente. Primeiramente realizaram-se os ensaios não destrutivos para determinar as propriedades óticas e estruturais. Posteriormente, recorreu-se a guilhotinas onde se cortaram as folhas de acordo com a norma ISO 5269-1, com o objetivo de se obter os provetes com as dimensões requeridas a utilizar em cada equipamento, de forma a determinar-se as propriedades mecânicas e de absorção pretendidas.

Na Tabela 7 estão apresentadas as diferentes propriedades estruturais, óticas, mecânicas e de absorção que foram determinadas, bem como as respetivas normas e os equipamentos utilizados em cada uma delas.

Tabela 7 - Normas e equipamentos utilizados nos testes papeleros com o objetivo de caracterizar as folhas de papel.

	Propriedades	Unidade	Norma	Equipamento
Estruturais	Gramagem	g/m ²	ISO 536	Calculado
	Espessura	µm	ISO 534	Micrómetro
	Índice de Mão	cm ³ /g	ISO 534	Calculado
	Resistência ao Ar <i>Gurley</i>	s/100mL	ISO 5636-5	<i>Gurley Frank-PTI</i>
	Rugosidade de <i>Bendtsen</i>	mL/min	TAPPI T460	<i>Bendtsen Frank-PTI</i>
Óticas	Brancura ISO	%	ISO 2470	<i>L&W Elrepho</i>
	Opacidade	%	ISO 2471	<i>L&W Elrepho</i>
	CEDL	m ² /kg	ISO 9416	<i>L&W Elrepho</i>
Mecânicas	Resistência ao Rebentamento	kPa	ISO 2758	Rebentamento <i>Frank-PTI</i>
	Resistência à Tração	N/m	ISO 1924-2	<i>L&W Alwetron THI</i>
	Alongamento	%	ISO 1924-2	<i>L&W Alwetron THI</i>
	TEA	J/m ²	ISO 1924-2	<i>L&W Alwetron THI</i>
	<i>Tensile Stiffness</i>	kN/m	ISO 1924-2	<i>L&W Alwetron THI</i>
	Resistência ao Rasgamento	mN	ISO 1974	<i>L&W Tearing Tester</i>
	Resistência Interna	J/m ²	TAPPI T569	<i>Scott Internal Bond Strength</i>
Absorção	Capilaridade <i>Klemm</i>	mm	ISO 8787	

3.5. Teor de Cinzas

Após a formação das folhas e a realização dos testes papeleros é necessário calcular o teor de cinzas de forma a determinar-se a quantidade efetiva de carga mineral que as folhas de papel formadas contêm. Assim, as amostras de papel resultantes dos testes papeleros, previamente secas a 105°C foram calcinadas a 525°C durante 3 horas, de acordo com a norma TAPPI T211.

Posto isto, o teor de cinzas foi calculado através da Equação 3.5.

$$\text{Teor de Cinzas (\%)} = \frac{\text{Massa da amostra após } 525^{\circ}\text{C (g)}}{\text{Massa da amostra seca (g)}} \times 100 \quad (3.5)$$

De notar que este teor de cinzas calculado foi depois corrigido uma vez que as amostras de carbonato de cálcio referentes não apresentam 100% de cinzas, visto que têm perdas de massa durante a incineração, de acordo com a metodologia apresentada.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão analisados e discutidos os resultados obtidos pelas técnicas descritas no Capítulo 3. Assim sendo, primeiramente será realizada uma avaliação da curva de refletância das partículas de PCC e BCC e das misturas anteriormente apresentadas. Posteriormente será feita uma abordagem à caracterização das partículas de microfibrilas de celulose obtidas e por fim uma avaliação do efeito dos aditivos mencionados na aplicação em folhas de papel. Esta última parte vai-se dividir em duas secções, na primeira irá discutir-se os resultados da retenção de carga mineral utilizada na formação das folhas para se obter a gramagem pretendida e na segunda os resultados referentes às propriedades do papel medidas.

Relativamente à viscosidade do amido catiónico, os resultados encontram-se no Anexo D.

4.1. Curva de Refletância

Como já referido anteriormente no Capítulo 3, antes de proceder-se à formação das folhas foi se avaliar o potencial de brancura de cada amostra de BCC e PCC utilizada, bem como as misturas das duas cargas propostas. Para concretizar esta avaliação determinou-se as suas curvas de refletância.

Na figura seguinte está representado as curvas de refletância obtidas das amostras em análise e no Anexo E estão os diversos pontos que deram origem às curvas de refletância.

4. Resultados e Discussão

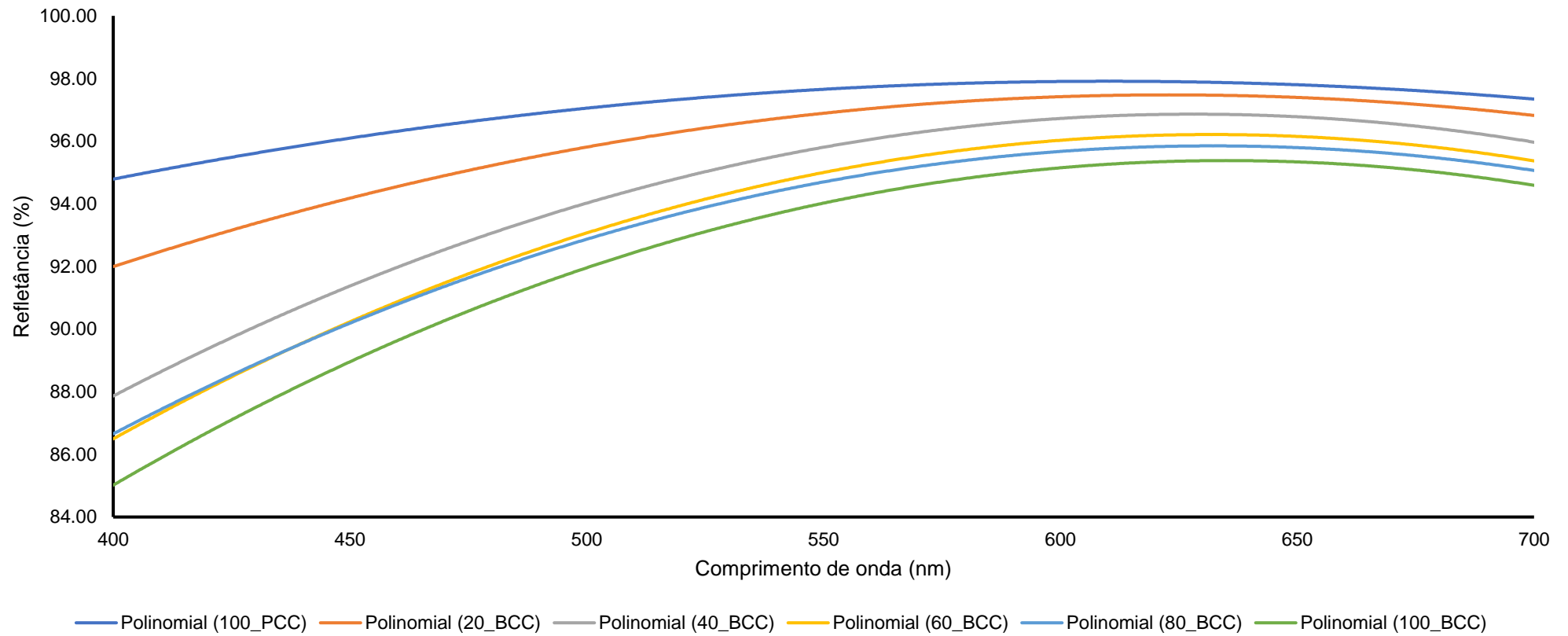


Figura 7 - Curva de Refletância das amostras de PCC e BCC e respectivas misturas utilizadas.

Legenda: 100_PCC – Amostra com 100% PCC
20_BCC – Amostra com 20%BCC + 80%PCC
40_BCC – Amostra com 40%BCC + 60%PCC
60_BCC – Amostra com 60%BCC + 40%PCC
80_BCC – Amostra com 80%BCC + 20%PCC
100_BCC – Amostra com 100%BCC

Efeito da incorporação de CaCO₃ biogénico e de micro/nanoceluloses em papéis UWF

Através da Figura 7 é possível visualizar que o carbonato de cálcio precipitado apresenta maior percentagem de refletância em todos os comprimentos de onda quando comparado com o carbonato de cálcio biogénico. Isto vai de encontro ao que era esperado, uma vez que a brancura da amostra de PCC (R457 e L) é superior à da amostra de BCC, dados da Tabela 3.

Em relação às misturas de BCC e PCC, como era previsível, quanto maior a quantidade nominal de carbonato de cálcio precipitado maior a refletância devido às razões enunciadas acima. Estes resultados vão influenciar a opacidade, ou seja, as folhas que conterem maior quantidade nominal de BCC a incorporar na mistura de cargas vão apresentar menor opacidade.

4.2. Caracterização das Microfibrilas de Celulose

A caracterização das partículas de microfibrilas de celulose é uma tarefa importante pois dá informação sobre a eficiência de cada processo de produção e sobre as propriedades das CMF quando aplicadas como material de reforço.

Nas Tabelas 8 e 9 encontra-se a caracterização das partículas de microfibrilas de celulose obtidas pelo método do refinador PFI.

Tabela 8 - Caracterização morfológica das microfibrilas de celulose obtidas pelo método Refinador PFI.

Amostra NETSCH 60	Finos, Comprimento (%)	Finos, Aritmética (%)	Finos S (%)	Finos P (%)	Perímetro Fibrilar (%)	Área Fibrilar (%)	Comprimento Fibra (mm)
CMN A	69.5	94.7	35.7	33.8	4.1	1.5	0.384
CMN B	71.2	95.0	37.4	33.7	3.9	1.4	0.364
CMN C*	96.2	99.7	78.6	17.6	4.1	1.7	0.311
CMN D*	99.7	100	95.3	4.4	1.5	0.5	0.250
CMN E	74.5	96.8	44.1	30.4	16.4	5.2	0.372

*Foram analisadas as amostras do sobrenadante após decantação parcial devido a estas amostras estarem secas e por isso houve dificuldade na desintegração.

Tabela 9 - Humidade, teor de secura e grau *Schopper-Riegler* das microfibrilas de celulose obtidas pelo método Refinador PFI.

Amostra	Humidade (%)	Teor de Secura (%)	°SR
CMN E	78.16	21.84	26

Quanto à caracterização das partículas de microfibrilas de celulose obtidas pelo método do refinador de discos, esta encontra-se nas Tabelas 10 e 11.

As tabelas com os detalhes da caracterização das microfibrilas de celulose encontram-se no Anexo F. De realçar que os comprimentos médios das amostras nos dois casos não coincidem com as dimensões das aberturas das malhas dos crivos.

4. Resultados e Discussão

Tabela 10 - Caracterização morfológica das microfibrilas de celulose obtidas pelo método Refinador de Discos.

Amostra NETSCH 200	Finos, Comprimento (%)	Finos, Aritmética (%)	Finos S (%)	Finos P (%)	Perímetro Fibrilar (%)	Área Fibrilar (%)	Comprimento Fibra (mm)
CMN 0	34.5	84.3	18.1	16.4	1.8	0.8	0.535
CMN 1	59.5	94.4	36.0	23.6	19.8	6.3	0.397
CMN 2	61.0	94.7	37.0	24.0	21.9	7.1	0.390

Tabela 11 - Humidade, teor de secura e grau *Schopper-Riegler* das microfibrilas de celulose obtidas pelo método Refinador de Discos.

Amostra	Humidade (%)	Teor de Secura (%)	°SR
CMN 0	93.18	6.82	16
CMN 1	93.40	6.60	90
CMN 2	93.70	6.30	91

Com base nos resultados obtidos, é possível verificar que estes vão de encontro ao que era expectável. A refinação (tratamento mecânico que se dá às fibras em meio aquoso com o objetivo de reduzir a sua rigidez e potenciar as suas propriedades papelarias) e hidrólise enzimática reduzem o comprimento da fibra, visto que ambos os processos contribuem para o encurtamento e danificação da fibra. Para além disso, com a redução do comprimento da fibra ocorreu o aumento do teor de finos secundários. A presença de mais finos na estrutura do papel promove a ocupação de espaços vazios na folha, contribuindo para a formação de uma estrutura mais fechada e um maior número de ligações entre as fibras. Esta estrutura mais fechada prejudica a drenabilidade da pasta, aumentando assim o grau *Schopper-Riegler*. Em relação às propriedades papelarias, estes resultados poderão influenciar negativamente o índice de mão e opacidade, mas, no entanto, aumentar as resistências mecânicas.

Comparando as características obtidas nos dois métodos, observa-se que apesar da energia de refinação aplicada ter sido maior no refinador de discos, a percentagem de finos foi menor do que no PFI. Esta contradição pode ter acontecido devido à configuração do refinador, pois o rotor no PFI degrada mais a fibra e por isso há maior formação de finos. Em relação ao grau *Schopper-Riegler*, este foi maior nas CMF obtidas pelo refinador de discos, uma vez que maior energia de refinação origina fibras mais curtas e conseqüentemente existem mais grupos hidroxilo disponíveis para ligação, sendo por isso as suspensões de microfibrilas de celulose capazes de reter maior quantidade de água (menor drenabilidade).

4.3. Caracterização das Folhas

A caracterização das folhas é o último processo a ser realizado. Só após esta caracterização é que é possível concluir se os objetivos propostos para esta tese foram concretizados.

Efeito da incorporação de CaCO₃ biogénico e de micro/nanoceluloses em papéis UWF

Neste subcapítulo, pretende-se avaliar, primeiramente, a influência das características das cargas minerais na sua retenção nas folhas de papel produzidas e o impacto das microfibrilas de celulose na retenção de carga mineral. E, de seguida, avaliar o desempenho dos vários aditivos nas propriedades do papel.

4.3.1. Retenção de Carga Mineral

Na formação da folha nem todas as partículas minerais são retidas na matriz fibrosa. Há necessidade de se adicionar mais quantidade de carga mineral para se obter o valor final retido na folha. A retenção de carga mineral foi determinada durante a formação das folhas, em que se utilizou a Equação 4.1. Os dados para o cálculo encontram-se no Anexo G. Esta retenção obtida foi a que se utilizou na formação das folhas respetivas para se obter uma gramagem de 80g/m², como pretendido.

$$\text{Retenção de Carga Mineral (\%)} = \frac{\text{Massa de Carbonato de Cálcio na folha (g)}}{\text{Massa de Carbonato de Cálcio a pesar (g)}} \times 100 \quad (4.1)$$

A massa de carbonato a pesar terá de ser superior à quantidade pretendida para efeitos de gramagem.

4.3.1.1. Cargas Minerais

Na Figura 8 encontra-se representado um gráfico de barras com a retenção de carga mineral utilizada na formação das folhas com cargas PCC, BCC e GCC.

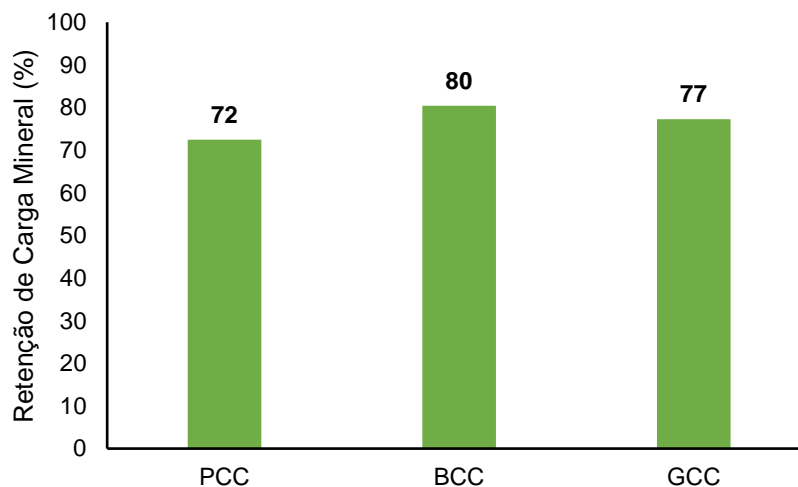


Figura 8 - Retenção de carga mineral utilizada na formação das folhas com PCC, BCC e GCC.

4. Resultados e Discussão

Através da figura é possível visualizar que se conseguiu uma maior retenção nas folhas com carbonato de cálcio biogénico e uma menor retenção nas folhas com carbonato de cálcio precipitado, ou seja, teve-se de adicionar menor massa de *filler* às folhas com BCC e maior às folhas com PCC para garantir os 20% da massa de carga na gramagem final. Este resultado pode estar relacionado com o facto de o carbonato de cálcio biogénico apresentar tamanho de partícula superior em relação às outras cargas e por isso a retenção de carga durante a formação das folhas é maior.

No entanto, o mesmo não se observa com o GCC, visto que este apresenta menor tamanho de partícula e maior retenção que o PCC. Como o tamanho destes é próximo, a discrepância dos tamanhos pode não ter tanto impacto na retenção como no caso comparativo com BCC. Assim sendo, este aumento de retenção na incorporação de GCC em vez de PCC poderá estar relacionado não com o tamanho da partícula, mas sim com a forma do mineral.

4.3.1.2. Misturas de Carbonato de Cálcio Biogénico e Precipitado

No gráfico de barras seguinte (Fig. 9), encontram-se as retenções de cargas minerais utilizadas na formação das folhas com as diferentes misturas de carbonato de cálcio biogénico e precipitado.

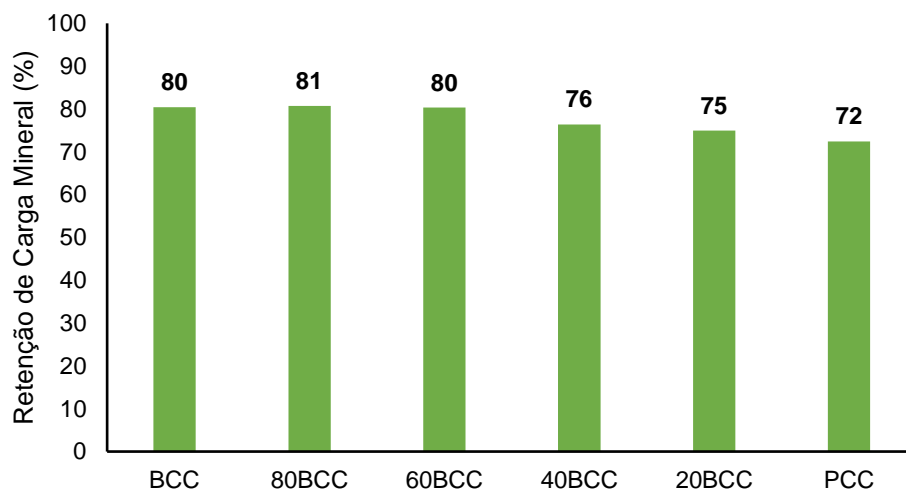


Figura 9 - Retenção de carga mineral utilizada na formação das folhas com BCC, PCC e misturas de ambas as cargas.

Ao analisar a Figura 9 pode observar-se que a retenção vai de encontro ao que se previa com os dados representados anteriormente (Fig. 8). Quando se aumenta a percentagem nominal de carbonato de cálcio precipitado na mistura de BCC e PCC a incorporar na folha, a retenção de carga diminui. Isto pode estar associado, como referido no tópico das cargas, ao facto do tamanho da partícula de PCC ser menor e por isso a retenção da carga é menor.

4.3.1.3. Microfibrilas de Celulose e Carbonato de Cálcio Precipitado

A Figura 10 mostra a retenção de carga mineral utilizada na formação das folhas com quantidade percentual de 2 e 5 de microfibrilas de celulose obtidas pelo método do refinador PFI e de discos, e com carbonato de cálcio precipitado.

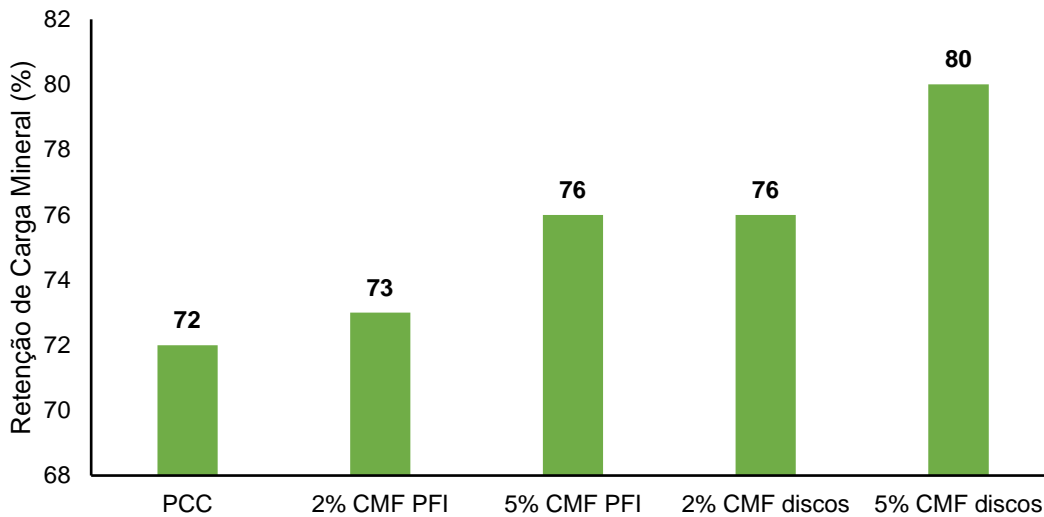


Figura 10 - Retenção de carga mineral utilizada na formação das folhas com PCC e microfibrilas de celulose.

Pela observação da Figura 10, a retenção de carbonato de cálcio precipitado aumentou com a incorporação das microfibrilas de celulose, ou seja, neste caso as CMF serviram como agente de retenção ajudando na ligação entre as fibras e as cargas minerais, visto que estas contêm maior percentagem de finos e maior área de superfície que as fibras.

Comparando a retenção entre os dois tipos de microfibrilas de celulose, obteve-se melhor retenção com o método do refinador de discos, apesar da percentagem de finos ter sido menor neste caso. No entanto, com este método a área de superfície é maior.

4.3.2. Propriedades do Papel

A discussão relativa aos resultados obtidos neste ponto, ou seja, ao nível das propriedades estruturais, óticas, absorção e resistência mecânica, está dividida em três partes. Primeiramente, serão discutidos os resultados referentes à incorporação das diversas cargas (PCC, BCC e GCC) em relação às folhas de referência (sem carga mineral). Seguidamente, irá focar-se nos resultados obtidos das folhas com misturas de BCC e PCC e comparar-se estes com os das folhas de referência e com os das folhas com cargas BCC e PCC. Por fim, serão discutidos os resultados das propriedades com a incorporação de microfibrilas de celulose nas folhas com PCC e confrontar-se estes com os resultados obtidos para as folhas com carga PCC.

4. Resultados e Discussão

Para além das propriedades, ainda se foi calcular o “fator *filler*” do índice de mão, opacidade, índice de rebentamento, tração e rasgamento, e ligações internas. Este “fator *filler*” traduz o impacto da incorporação da carga mineral ou microfibrilas de celulose face à folha a comparar. Se o fator for menor que 1, quer dizer que a incorporação da carga ou CMF foi pior para a propriedade referente. Se for igual a 1, a incorporação é igual para a propriedade referente. Se for maior que 1, a incorporação é melhor para a propriedade referente comparado com o caso de comparação. Posto isto, para o cálculo do fator das propriedades mecânicas aplicou-se a Equação 4.2, uma vez que a incorporação de carga mineral diminui as propriedades de resistência mecânica (Huang et al., 2014; Song et al., 2018; Lourenço et al., 2019b).

Para as folhas com apenas carga mineral:

$$\text{Fator } filler = \frac{\text{Propriedade na folha com } filler}{\text{Propriedade na folha sem } filler} \times \text{Teor de cinzas} \quad (4.2a)$$

Para as folhas com carga mineral e microfibrilas de celulose:

$$\text{Fator } filler = \frac{(\text{Propriedade na folha com } filler \times \text{Teor de Cinzas})_{c/CMF}}{(\text{Propriedade na folha com } filler \times \text{Teor de Cinzas})_{s/CMF}} \quad (4.2b)$$

No entanto, para o cálculo do fator de índice de mão e opacidade aplicou-se a Equação 4.3 devido à incorporação de carga aumentar estas duas propriedades (Huang et al., 2014; Song et al., 2018; Lourenço et al., 2019b).

Para as folhas com apenas carga mineral:

$$\text{Fator } filler = \frac{\text{Propriedade na folha com } filler}{\text{Propriedade na folha sem } filler \times \text{Teor de Cinzas}} \quad (4.3a)$$

Para as folhas com carga mineral e microfibrilas de celulose:

$$\text{Fator } filler = \frac{\left(\frac{\text{Propriedade na folha com } filler}{\text{Teor de Cinzas}} \right)_{c/CMF}}{\left(\frac{\text{Propriedade na folha com } filler}{\text{Teor de Cinzas}} \right)_{s/CMF}} \quad (4.3b)$$

4.3.2.1. Cargas Minerais

Na Tabela 12 estão apresentadas as propriedades estruturais, óticas e de resistência mecânica mais importantes da folha de referência e das folhas com cargas (PCC, BCC e GCC). De realçar que se realizou uma réplica da folha com carbonato de cálcio precipitado, sendo que se utilizou a média referente às duas réplicas. As propriedades destas duas réplicas encontram-

Efeito da incorporação de CaCO₃ biogénico e de micro/nanoceluloses em papéis UWF se no Anexo I e as restantes propriedades medidas nas folhas apresentadas na tabela seguinte estão presentes no Anexo J. Em relação ao teor de cinzas, os detalhes para o cálculo deste através da Equação 3.5 encontram-se no Anexo H.

Tabela 12 - Propriedades estruturais, óticas e de resistência mecânica das folhas produzidas sem carga mineral e com carga mineral (PCC, BCC e GCC).

Propriedades	Folhas			
	100%Fibra	80%Fibra + 20%PCC	80%Fibra + 20%BCC	80%Fibra + 20%GCC
Gramagem (g/m ²)	80.0	80.1	80.2	79.7
Índice de Mão (cm ³ /g)	1.50	1.62	1.53	1.48
Fator <i>Bulk Filler</i>	-	5.54	5.14	4.92
Resistência ao ar <i>Gurley</i> (s/100mL)	2.4	2.0	1.5	1.9
Rugosidade <i>Bendtsen</i> , FL (mL/min)	218	210	274	211
Opacidade (%)	77.8	88.5	84.7	86.1
Fator Opacidade <i>Filler</i>	-	5.83	5.48	5.52
CEDL (m ² /kg)	32	60	45	50
Índice de Rebentamento (kPa.m ² /g)	4.64	2.25	2.40	2.05
Fator Rebentamento <i>Filler</i>	-	0.095	0.103	0.089
Índice de Tração (kN.m/kg)	61.5	35.3	37.5	34.5
Fator Tração <i>Filler</i>	-	0.112	0.121	0.113
Índice de Rasgamento (mN.m ² /g)	9.90	6.83	6.52	5.95
Fator Rasgamento <i>Filler</i>	-	0.135	0.131	0.121
Ligações Internas, <i>Scott</i> (J/m ²)	389	239	297	292
Fator <i>Scott Filler</i>	-	0.120	0.152	0.151
Teor de Cinzas (%)	-	19.21	19.42	19.96
Teor de Cinzas Corrigido (%)	-	19.51	19.86	20.06

Na Figura 11 está ilustrado um gráfico de barras com as diferentes propriedades apresentadas na tabela anterior.

4. Resultados e Discussão

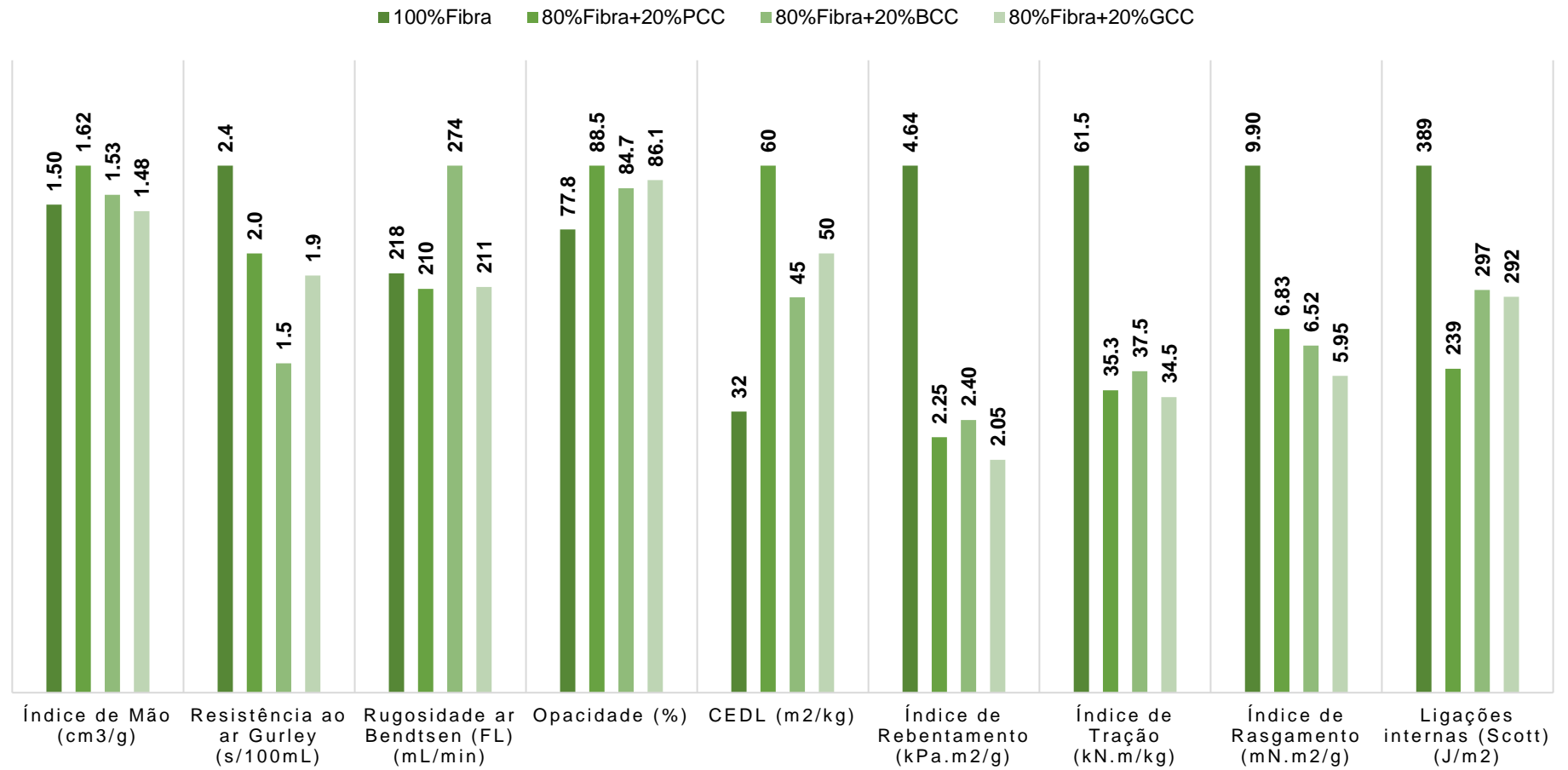


Figura 11 - Propriedades estruturais, óticas e de resistência mecânica das folhas produzidas sem carga mineral e com carga mineral (PCC, BCC e GCC).

Pode constatar-se, através da tabela e figura, que com a incorporação das cargas minerais o índice de mão aumentou (exceto no caso do GCC) e as resistências diminuíram como era de esperar. As partículas de carbonato de cálcio não possuem na sua estrutura grupos funcionais capazes de estabelecer ligações com as fibras, sendo por isso difíceis de reter, recorrendo-se assim a agentes de retenção, como o caso do Percol. Porém, como o carbonato de cálcio retido não estabelece ligações, este interfere na ligação entre as fibras e as fibras não ficam tão compactadas (maior volume). No caso do GCC, o que poderá ter acontecido foi que como este tipo de carga apresenta um diâmetro de partícula (d₅₀) inferior às restantes cargas, este não ocupou uma área tão grande, não tendo assim tanto impacto nas ligações das fibras e por isso estas estavam mais compactadas (menor volume). Esta redução das ligações entre as fibras faz com que a matriz fibrosa seja menos resistente.

Relativamente à resistência ao ar, esta diminuiu com a incorporação das diversas cargas, visto que a estrutura da folha com as cargas minerais é mais aberta do que sem cargas minerais. Isto está relacionado com a justificação já enunciada, como as cargas interferem na ligação das fibras, a folha possui uma estrutura mais aberta, e assim o ar passa mais facilmente.

Em termos de rugosidade, na incorporação de PCC e GCC esta propriedade diminuiu face à folha de referência. Como estas duas cargas possuem um diâmetro de partícula (d₅₀) pequeno, não interferem tanto nesta propriedade como no caso do BCC. A rugosidade com a incorporação de BCC em relação à folha de referência teve um aumento acentuado, uma vez que o diâmetro das partículas é elevado.

Por último, o coeficiente específico de dispersão da luz e opacidade aumentaram com a aplicação das cargas devido a existir menos interstícios entre os vários aditivos incorporados na folha e às fibras estarem menos ligadas, sendo assim a folha consegue refletir mais luz.

Para uma melhor comparação do efeito das diferentes cargas utilizadas no papel construiu-se os gráficos representados nas Figuras 12 a 16, com as propriedades mais relevantes na avaliação dos papéis finos de escritório. Os gráficos com a folha de referência estão presentes no Anexo J.

4. Resultados e Discussão

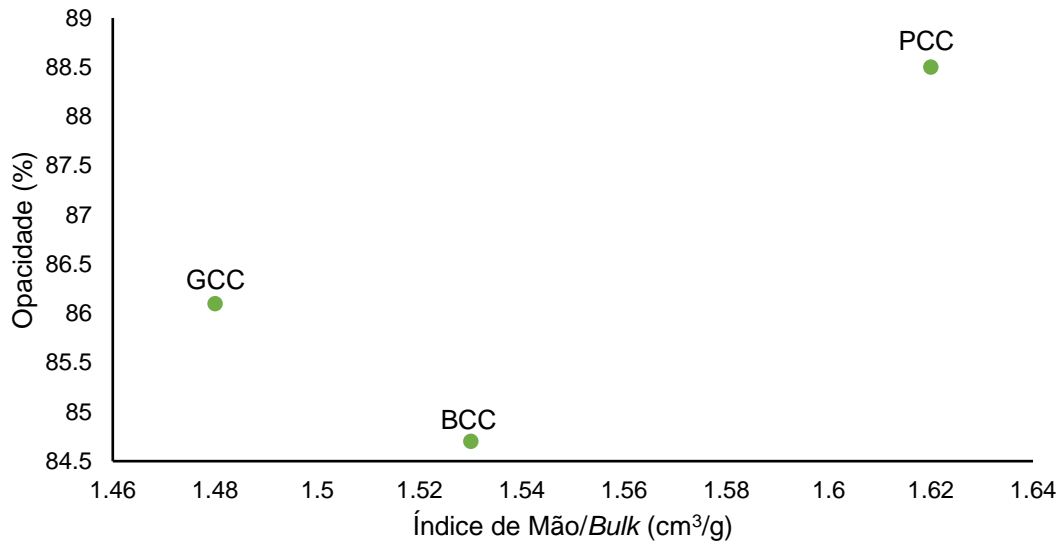


Figura 12 - Opacidade em função do índice de mão das folhas com cargas PCC, BCC e GCC.

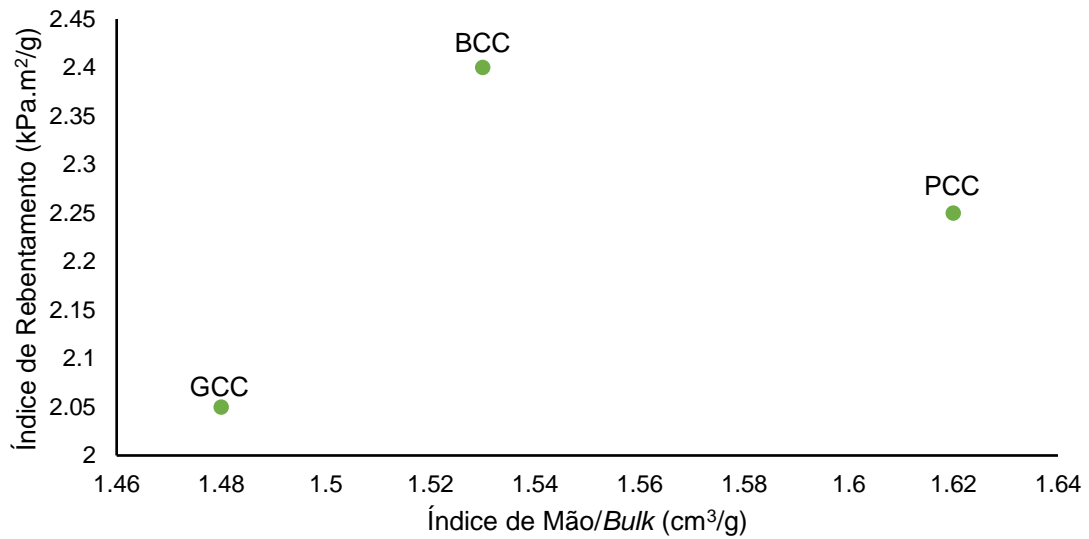


Figura 13 - Índice de rebentamento em função do índice de mão das folhas com cargas PCC, BCC e GCC.

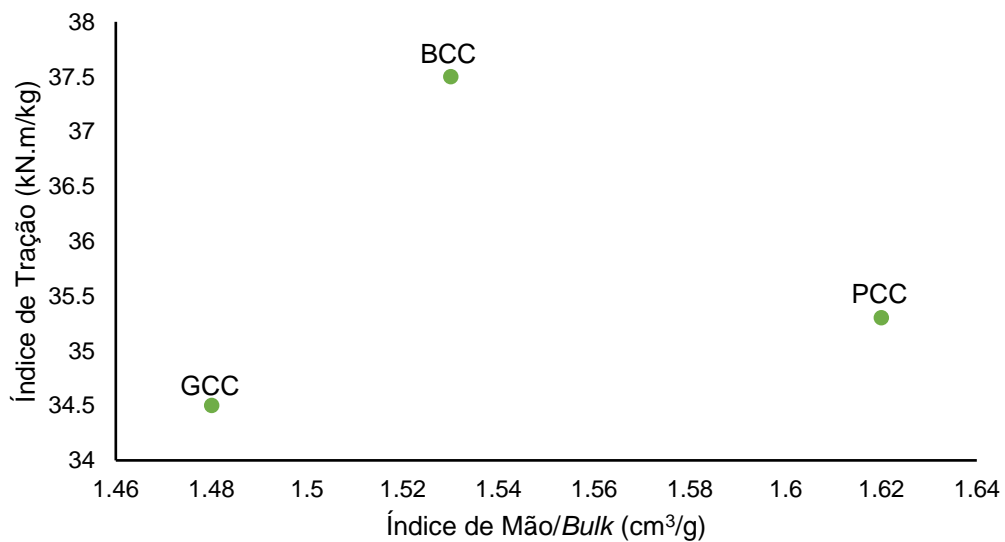


Figura 14 - Índice de tração em função do índice de mão das folhas com cargas PCC, BCC e GCC.

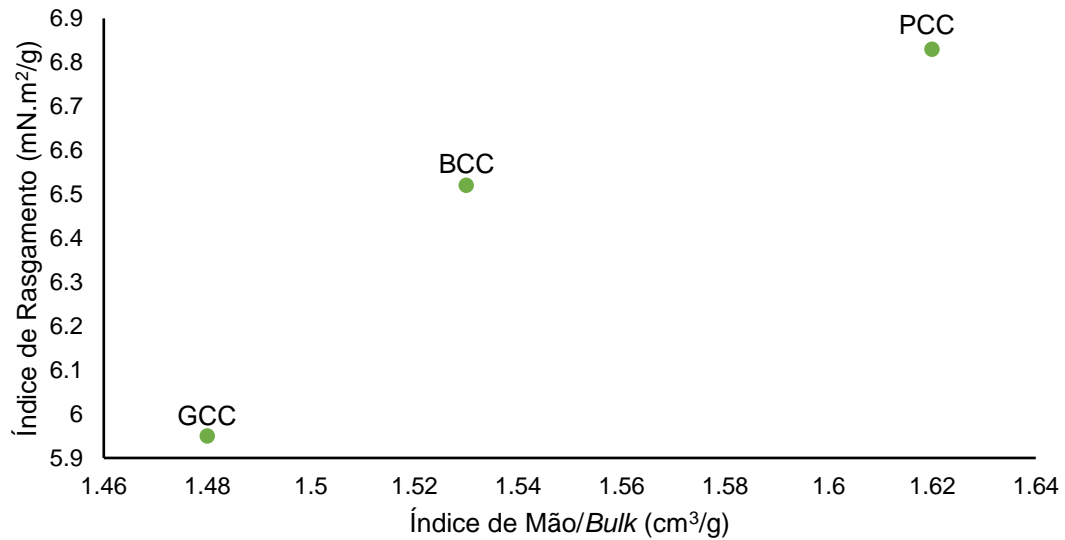


Figura 16 - Índice de rasgamento em função do índice de mão das folhas com cargas PCC, BCC e GCC.

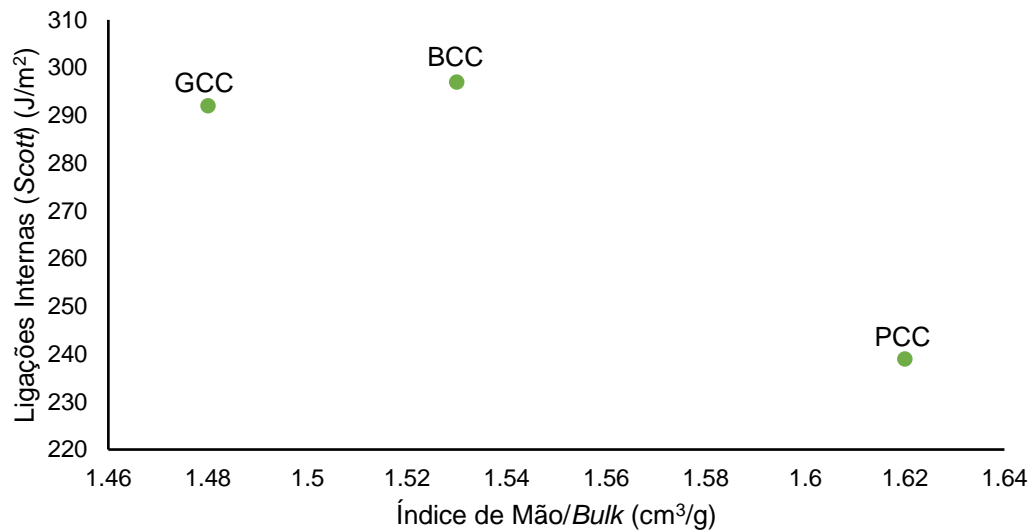


Figura 15 - Ligações internas em função do índice de mão das folhas com cargas PCC, BCC e GCC.

Ao analisar estes gráficos pode-se concluir que em termos de resistências (exceto a do rasgamento) o carbonato de cálcio biogénico é melhor, apesar de possuir um índice de mão e teor de cinzas intermédio entre as duas cargas. No entanto, em termos de índice de mão e opacidade com a incorporação do carbonato de cálcio precipitado consegue-se melhor valor destas propriedades. Isto acontece porque as partículas de PCC escalenoédricas quando se agregam apresentam uma forma de roseta, originando mais espaços vazios entre as fibras e consequentemente proporcionam um maior volume à folha. Esta estrutura mais aberta na folha, promove maior espalhamento da luz, ou seja, maior dispersão da luz e opacidade.

Em relação ao GCC e BCC, o BCC potencia melhor índice de mão e propriedades de resistência às folhas, uma vez que este apresenta maior tamanho de partícula interferindo assim

4. Resultados e Discussão

mais no volume da folha. E como o teor de cinzas foi menor nas folhas com BCC, ou seja, a folha não reteve tanta carga mineral (ao contrário do que era expectável pela retenção de carga utilizada na formação da folha), este prejudicou menos a ligação entre as fibras em relação ao GCC, sendo assim a folha é mais resistente. Por outro lado, em termos de opacidade o GCC é melhor devido às características de brancura que este apresenta, ou seja, o GCC apresenta uma maior refletância na ordem do comprimento de onda dos 457nm em comparação com o BCC, proporcionando assim uma maior opacidade.

4.3.2.2. Misturas de Carbonato de Cálcio Biogénico e Precipitado

Na tabela e figura seguintes estão apresentadas as propriedades estruturais, óticas e mecânicas mais importantes da folha de referência, folhas com cargas PCC e BCC, e as folhas com misturas de BCC e PCC. As restantes propriedades medidas nas folhas estão presentes no Anexo K. Quanto ao teor de cinzas, os detalhes para o cálculo deste encontram-se no Anexo H.

Tabela 13 - Propriedades estruturais, óticas e de resistência mecânica das folhas produzidas sem carga mineral, com carga mineral (BCC e PCC) e mistura de ambas.

Propriedades	Folhas						
	100%Fibra	80%Fibra + 20%BCC	80%Fibra + 20%80BCC	80%Fibra + 20%60BCC	80%Fibra + 20%40BCC	80%Fibra + 20%20BCC	80%Fibra + 20%PCC
Gramagem (g/m ²)	80.0	80.2	80.4	80.3	80.2	79.6	80.1
Índice de Mão (cm ³ /g)	1.50	1.53	1.48	1.61	1.63	1.65	1.62
Fator <i>Bulk Filler</i>	-	5.14	4.91	5.76	5.26	6.03	5.54
Resistência ao ar <i>Gurley</i> (s/100mL)	2.4	1.5	2.4	2.1	2.0	1.8	2.0
Rugosidade <i>Bendtsen</i> , FL (mL/min)	218	274	196	225	228	219	210
Opacidade (%)	77.8	84.7	85.4	86.4	87.5	86.5	88.5
Fator Opacidade <i>Filler</i>	-	5.48	5.47	5.96	5.45	6.10	5.83
CEDL (m ² /kg)	32	45	48	53	58	55	60
Índice de Rebentamento (kPa.m ² /g)	4.64	2.40	2.57	2.59	2.12	2.21	2.25
Fator Rebentamento <i>Filler</i>	-	0.103	0.111	0.104	0.094	0.087	0.095
Índice de Tração (kN.m/kg)	61.5	37.5	41.0	38.5	34.5	36.0	35.3
Fator Tração <i>Filler</i>	-	0.121	0.134	0.117	0.116	0.107	0.112
Índice de Rasgamento (mN. m ² /g)	9.90	6.52	6.76	7.34	6.33	7.33	6.83
Fator Rasgamento <i>Filler</i>	-	0.131	0.137	0.138	0.132	0.135	0.135
Ligações Internas, <i>Scott</i> (J/m ²)	389	297	311	353	244	253	239
Fator <i>Scott Filler</i>	-	0.152	0.161	0.169	0.130	0.119	0.120
Teor de Cinzas (%)	-	19.42	19.66	18.28	20.28	17.94	19.21
Teor de Cinzas Corrigido (%)	-	19.86	20.08	18.64	20.65	18.24	19.51

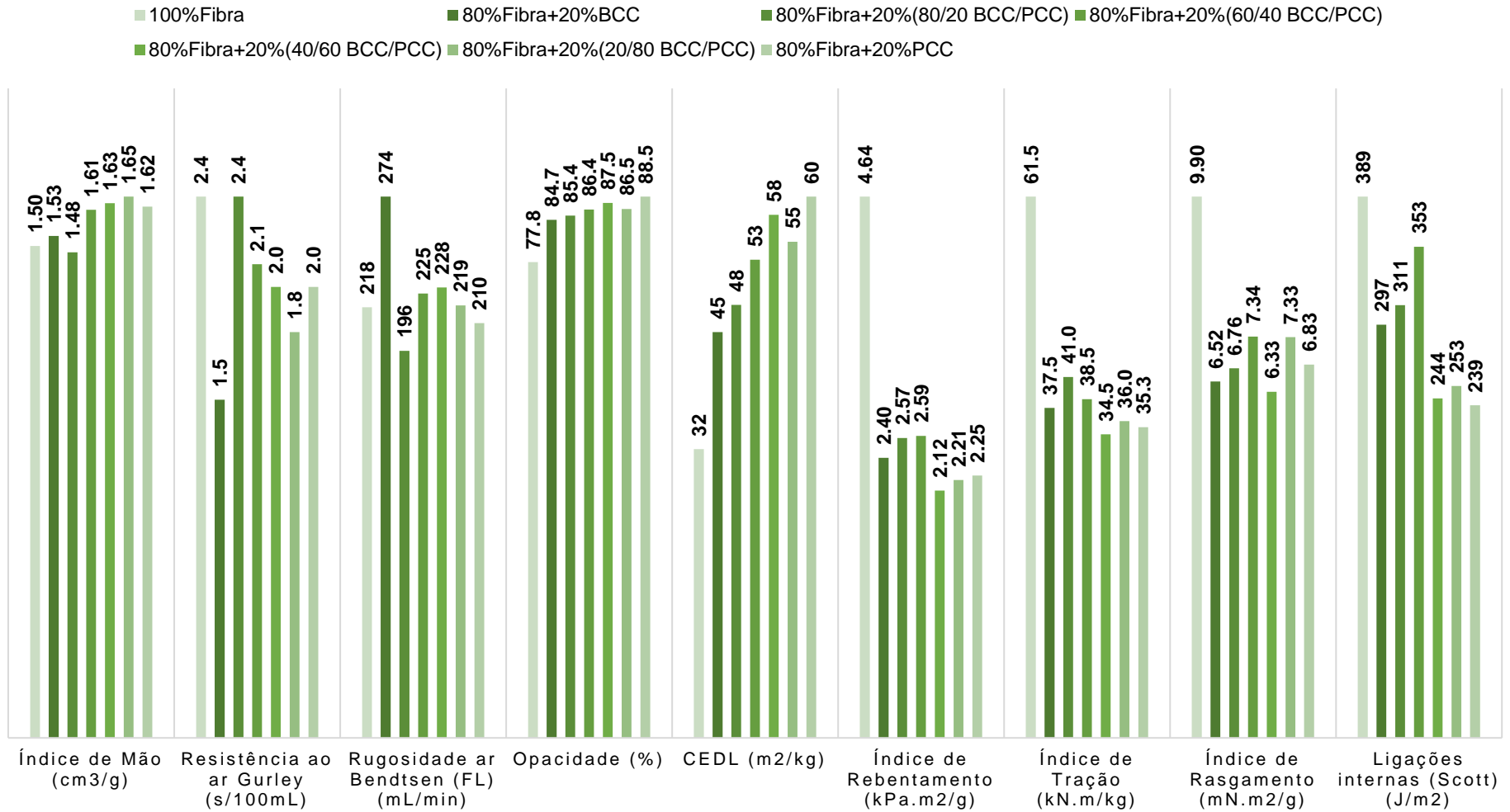


Figura 17 - Propriedades estruturais, óticas e de resistência mecânica das folhas produzidas sem carga mineral, com carga mineral (BCC e PCC) e mistura de ambas.

4. Resultados e Discussão

Com os resultados representados na Tabela 13 e Figura 17 observa-se que com a incorporação das misturas de BCC e PCC, o índice de mão aumentou em maior parte dos casos (exceto as folhas com a mistura percentual 80/20 BCC/PCC) e as resistências mecânicas diminuíram face à folha de referência (sem cargas minerais), como era expectável pelas razões já apresentadas anteriormente. Como as cargas prejudicam a ligação entre as fibras, a folha fica menos compactada (maior volume) e as resistências diminuem.

A resistência ao ar diminuiu com a incorporação das misturas de BCC e PCC, uma vez que com a incorporação de cargas minerais a estrutura da folha fica menos fechada (fibras menos ligadas) e por isso o ar atravessa mais facilmente.

O coeficiente de dispersão e a opacidade aumentaram em todas as misturas de BCC e PCC incorporadas na folha devido a existir menos interstícios entre os vários aditivos da folha, o que leva a uma folha mais uniforme e conseqüentemente existe maior dispersão da luz por parte da folha (melhor CEDL e opacidade).

De maneira a averiguar o efeito de cada mistura nas propriedades do papel recorreu-se aos seguintes gráficos (Fig. 18 a 22). Os gráficos com a folha de referência estão presentes no Anexo K.

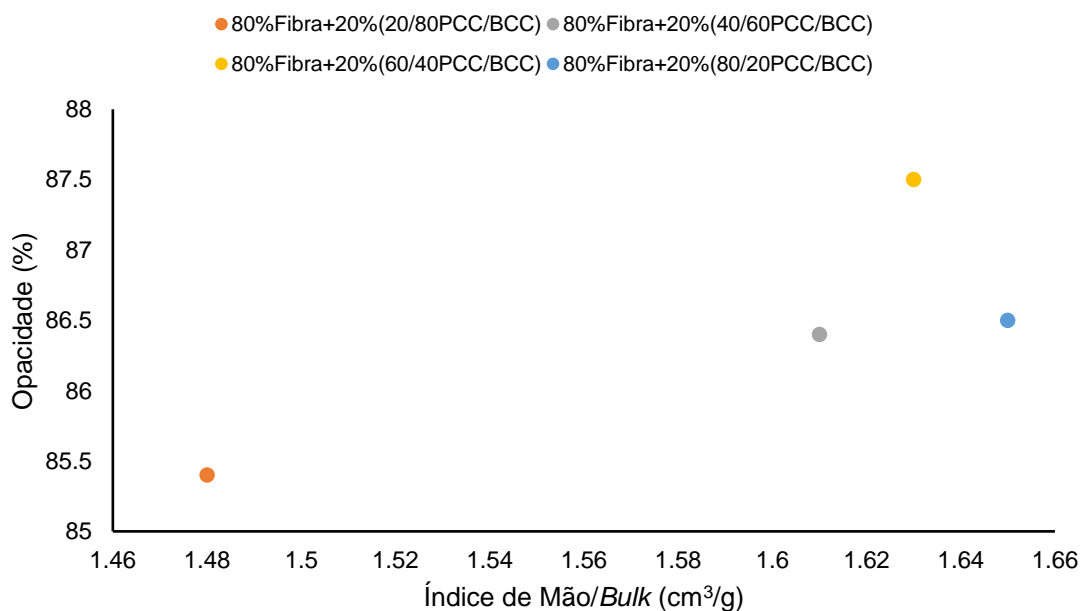


Figura 18 - Opacidade em função do índice de mão das folhas com misturas de cargas BCC e PCC.

Efeito da incorporação de CaCO_3 biogénico e de micro/nanoceluloses em papéis UWF

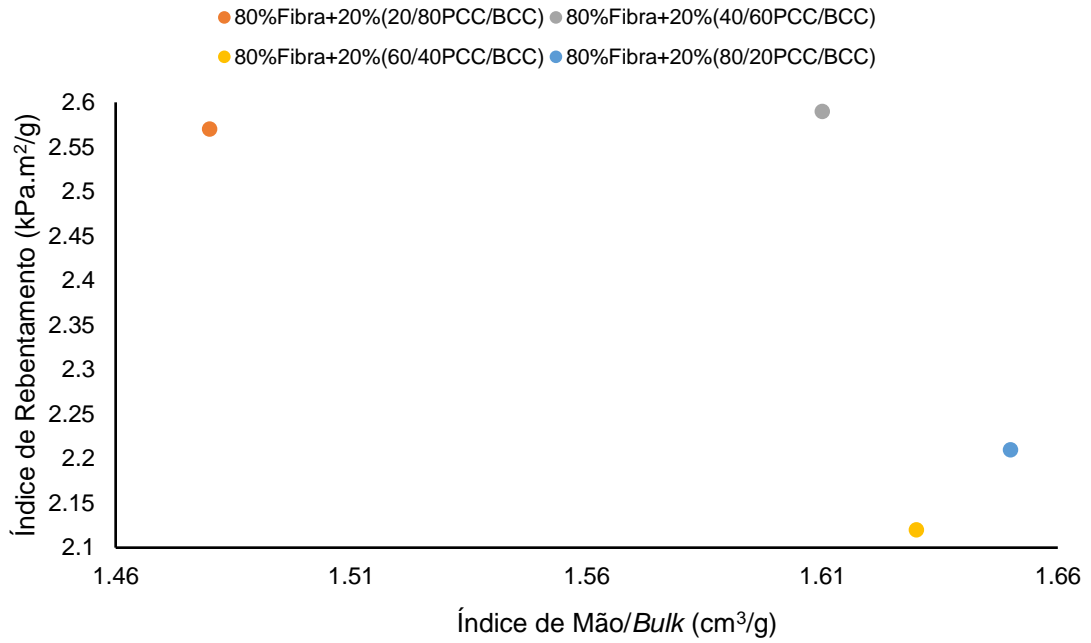


Figura 19 - Índice de rebentamento em função do índice de mão das folhas com misturas de cargas BCC e PCC.

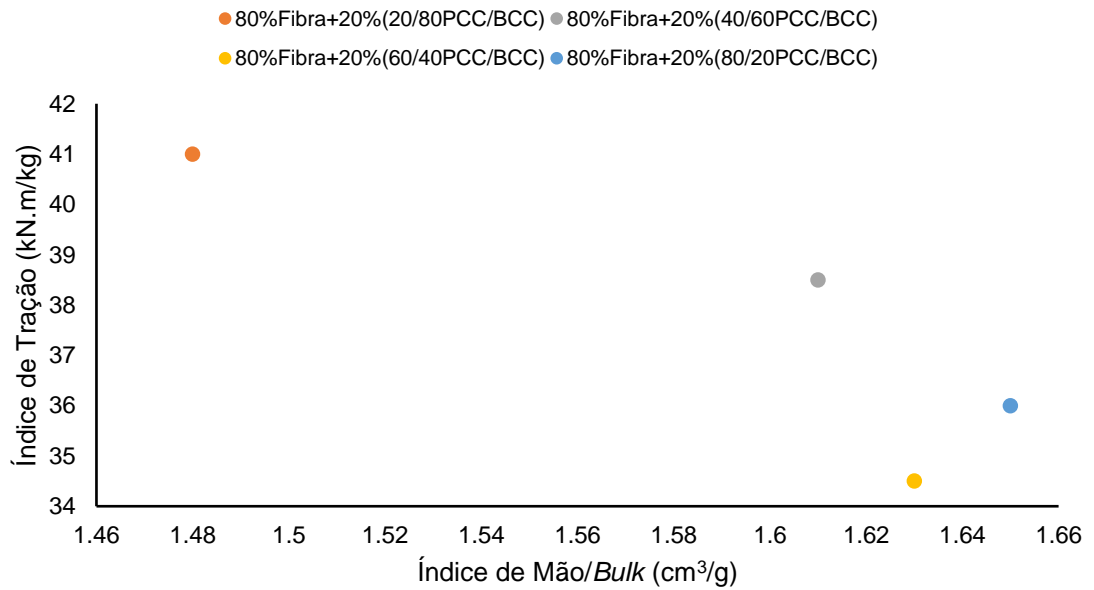


Figura 20 - Índice de tração em função do índice de mão das folhas com misturas de cargas BCC e PCC.

4. Resultados e Discussão

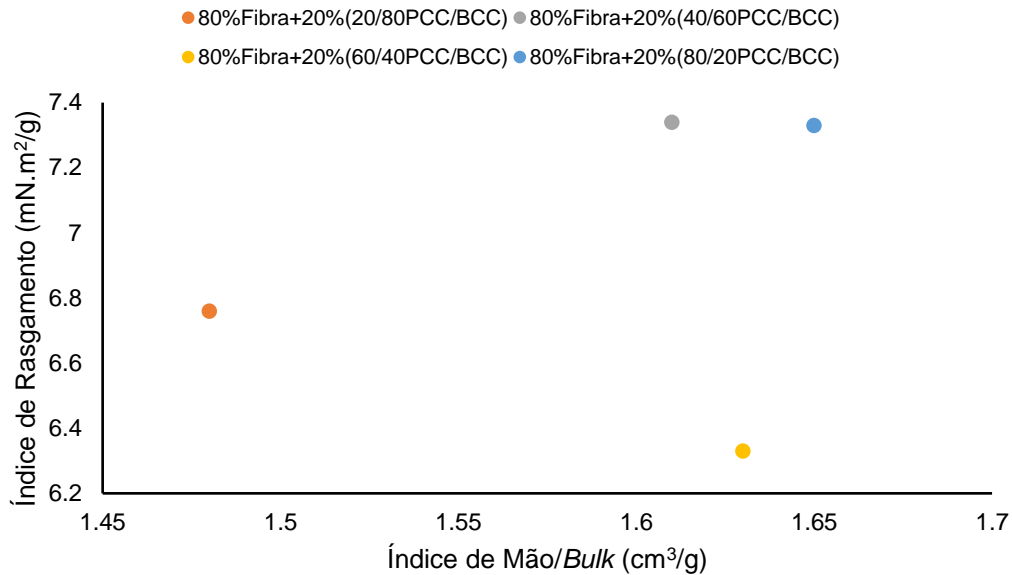


Figura 21 - Índice de rasgamento em função do índice de mão das folhas com misturas de cargas BCC e PCC.

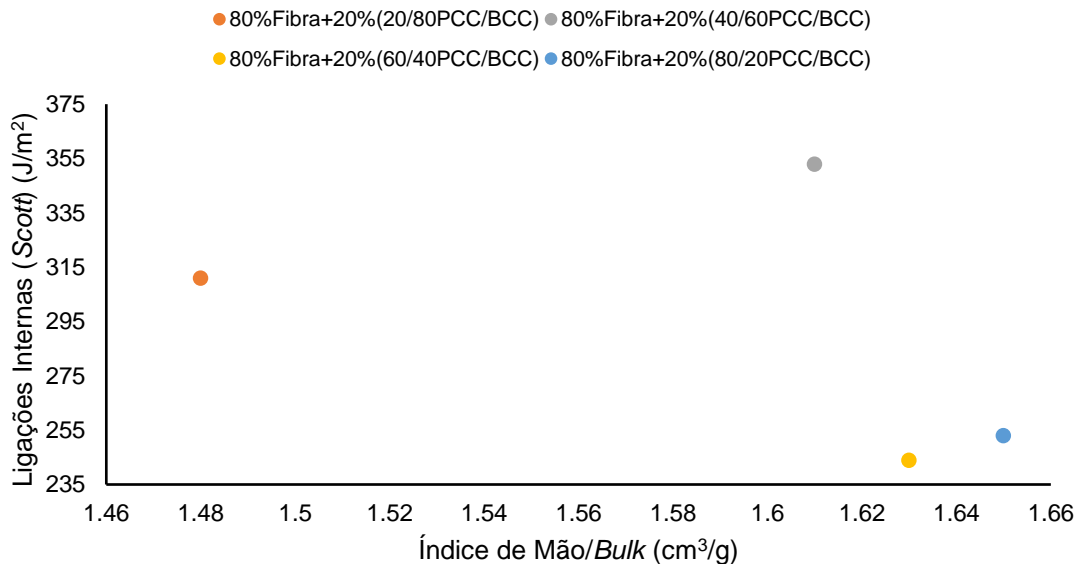


Figura 22 - Ligações internas em função do índice de mão das folhas com misturas de cargas BCC e PCC.

Ao observar os gráficos representados pode-se verificar, como era esperado pelos resultados obtidos no tópico anterior, que quanto maior a percentagem nominal de BCC na mistura incorporada na folha, menor é o índice de mão e a opacidade, e maior é as resistências mecânicas. Conseguem-se melhor índice de mão com a incorporação de PCC devido às partículas escalanoédricas que este mineral possui, uma vez que este tipo de partículas apresenta uma forma de roseta quando o PCC se associa e assim prejudica as ligações entre as fibras e conseqüentemente maior volume na folha. Este maior índice de mão tem como consequência piores resistências mecânicas e melhor opacidade, visto que as fibras estão menos ligadas e

Efeito da incorporação de CaCO₃ biogénico e de micro/nanoceluloses em papéis UWF consequentemente prejudica as resistências e a transmissão da luz de um lado para o outro da folha (maior opacidade).

Comparativamente com o uso de 100% de PCC, comprova-se que o uso de misturas de BCC e PCC é favorável: com 40 e 60% de BCC. As folhas apresentam índice de mão semelhante (1.63 e 1.61 cm³/g, respetivamente) e fator tração *filler* (0.116 e 0.117, respetivamente) superior à folha produzida com 100% PCC (índice de mão=1.62 e fator=0.112).

4.3.2.3. Microfibrilas de Celulose e Carbonato de Cálcio Precipitado

4.3.2.3.1. Microfibrilas de Celulose Método Refinador PFI

As propriedades mais importantes analisadas para as folhas com microfibrilas de celulose obtidas por pré-tratamento enzimático e tratamento mecânico (refinador PFI), e com carbonato de cálcio precipitado estão apresentadas na tabela e figura seguintes (Tab. 14 e Fig. 23). Os resultados das restantes propriedades medidas encontram-se no Anexo L e os detalhes para o cálculo do teor de cinzas encontram-se no Anexo H.

Tabela 14 - Propriedades estruturais, óticas, resistência mecânica e de absorção das folhas produzidas com microfibrilas de celulose obtidas pelo método refinador PFI e com PCC.

Propriedades	Folhas		
	80%Fibra + 20%PCC	78%Fibra + 2%CMF + 20%PCC	75%Fibra + 5%CMF + 20%PCC
Gramagem (g/m ²)	80.1	79.9	79.6
Índice de Mão (cm ³ /g)	1.62	1.59	1.62
Fator <i>Bulk Filler</i>	-	0.952	0.925
Resistência ao ar Gurley (s/100mL)	2.0	2.0	2.0
Opacidade (%)	88.5	87.7	88.2
Fator Opacidade <i>Filler</i>	-	0.961	0.922
Índice de Rebentamento (kPa.m ² /g)	2.25	2.18	1.95
Fator Rebentamento <i>Filler</i>	-	0.999	0.937
Índice de Tração (kN.m/kg)	35.3	34.5	33.0
Fator Tração <i>Filler</i>	-	1.007	1.011
Índice de Rasgamento (mN.m ² /g)	6.83	7.39	7.27
Fator Rasgamento <i>Filler</i>	-	1.12	1.15
Ligações Internas, <i>Scott</i> (J/m ²)	239	223	246
Fator <i>Scott Filler</i>	-	0.962	1.11
Capilaridade, 10min (mm)	62	60	56
Teor de Cinzas (%)	19.21	19.80	20.76
Teor de Cinzas Corrigido (%)	19.51	20.11	21.09

4. Resultados e Discussão

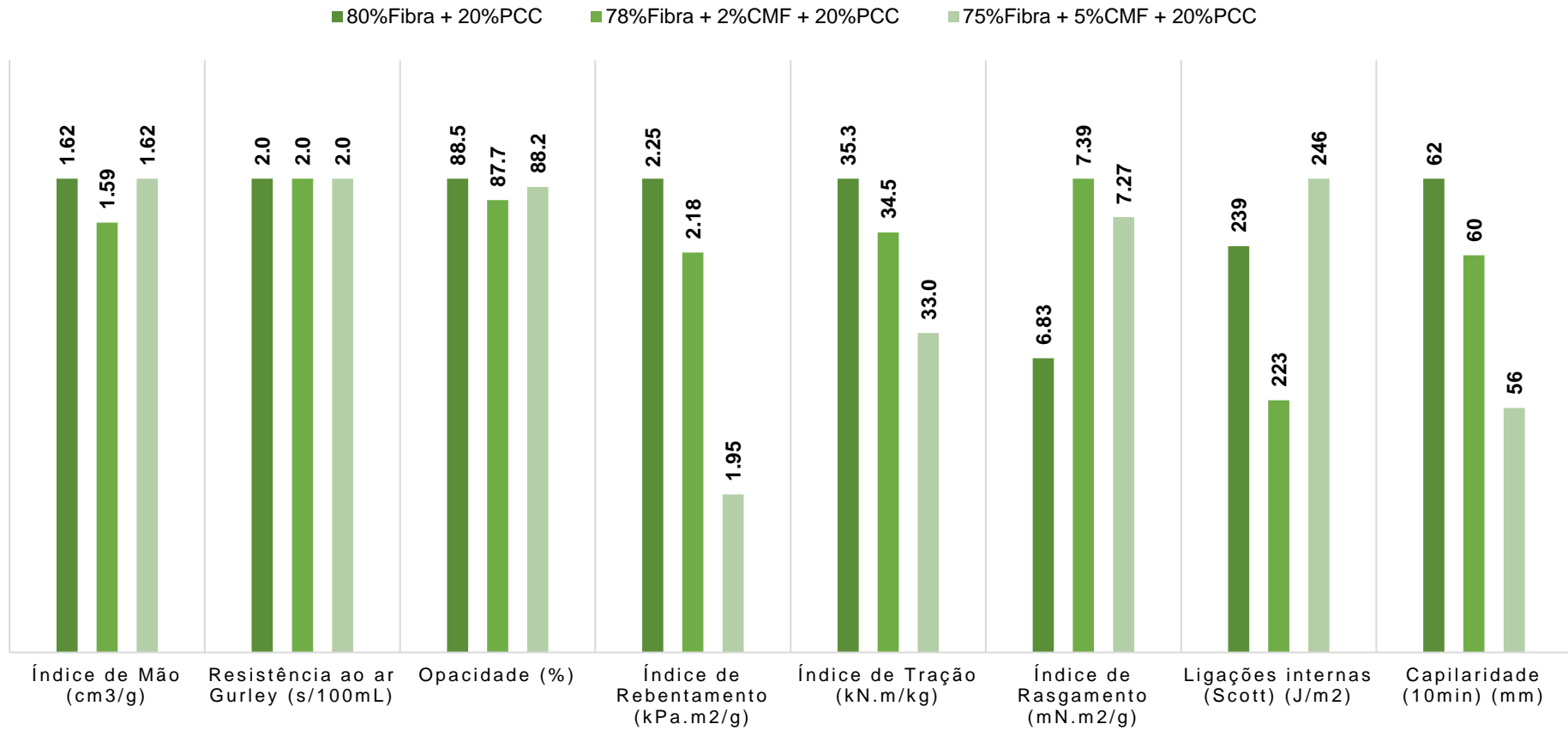


Figura 23 - Propriedades estruturais, óticas, resistência mecânica e de absorção das folhas produzidas com microfibrilas de celulose obtidas pelo método refinador PFI e com PCC.

Através da Tabela 14 e Figura 23 é possível observar que o teor de cinzas vai de encontro ao que era inicialmente previsto, visto que com a incorporação de microfibrilas de celulose a retenção de carga utilizada na formação da folha aumentou e por isso a folha reteve mais *filler* (maior teor de cinzas).

Com o aumento da percentagem de microfibrilas de celulose incorporadas na folha de papel, o índice de mão manteve-se praticamente igual em relação à folha sem CMF, apesar da retenção de carga ter aumentado. Como se aumentou a quantidade percentual de microfibrilas, estas proporcionaram a ligação entre as fibras e com as fibras, devido à maior quantidade de grupos hidroxilo para ligação (associados à fibrilação externa, interna e formação de finos e maior área de superfície específica), ficando assim a folha mais compactada, menor volume para a mesma massa.

Por outro lado, analisando os fatores de *filler*, o índice de rebentamento diminuiu, ao contrário do que se previa, uma vez que com a incorporação de CMF, as ligações são potencializadas e sendo assim as resistências aumentam. Posto isto, a explicação para esta resistência ter diminuído pode estar associada à retenção de *filler* ter aumentado com o aumento da quantidade de CMF incorporada. Ou seja, ocorreu quebras das ligações entre fibras devido à maior quantidade de carga na folha, que tem como consequência uma diminuição das resistências.

Relativamente à capilaridade e opacidade, estas diminuíram com a incorporação de CMF, apesar do teor de cinzas ter aumentado. A capilaridade depende sobretudo da porosidade da matriz fibrosa e do poder hidrofílico das fibras. Fibras mais fibriladas e um maior teor de finos, ou seja, fibras em que se aplicou maior energia de refinação, promovem, como já referido, a formação de estruturas fibrosas mais fechadas e compactadas, o que influencia negativamente a capilaridade, por dificuldade na passagem de água. Por outro lado, a estrutura mais fechada facilita o atravessamento da luz de um lado para o outro da folha, originando assim folhas menos opacas.

4.3.2.3.2. Microfibrilas de Celulose Método Refinador de Discos

Na Tabela 15 e Figura 24 estão apresentadas as propriedades mais importantes analisadas para as folhas com microfibrilas de celulose obtidas por tratamento mecânico (refinador de discos), e com carbonato de cálcio precipitado. Os resultados das restantes propriedades medidas encontram-se no Anexo L e os detalhes para o cálculo do teor de cinzas encontram-se no Anexo H.

4. Resultados e Discussão

Tabela 15 - Propriedades estruturais, óticas, resistência mecânica e de absorção das folhas produzidas com microfibrilas de celulose obtidas pelo método refinador de discos e com PCC.

Propriedades	Folhas		
	80%Fibra + 20%PCC	78%Fibra + 2%CMF + 20%PCC	75%Fibra + 5%CMF + 20%PCC
Gramagem (g/m ²)	80.1	80.2	79.8
Índice de Mão (cm ³ /g)	1.62	1.60	1.60
Fator <i>Bulk Filler</i>	-	0.946	1.01
Resistência ao ar <i>Gurley</i> (s/100mL)	2.0	2.2	2.9
Opacidade (%)	88.5	88.1	87.8
Fator Opacidade <i>Filler</i>	-	0.954	1.01
Índice de Rebentamento (kPa.m ² /g)	2.25	2.05	2.25
Fator Rebentamento <i>Filler</i>	-	0.951	0.977
Índice de Tração (kN.m/kg)	35.3	32.5	35.5
Fator Tração <i>Filler</i>	-	0.961	0.983
Índice de Rasgamento (mN. m ² /g)	6.83	7.32	8.08
Fator Rasgamento <i>Filler</i>	-	1.12	1.16
Ligações Internas, <i>Scott</i> (J/m ²)	239	260	273
Fator <i>Scott Filler</i>	-	1.14	1.12
Capilaridade, 10min (mm)	62	57	45
Teor de Cinzas (%)	19.21	20.04	18.78
Teor de Cinzas Corrigido (%)	19.51	20.36	19.07

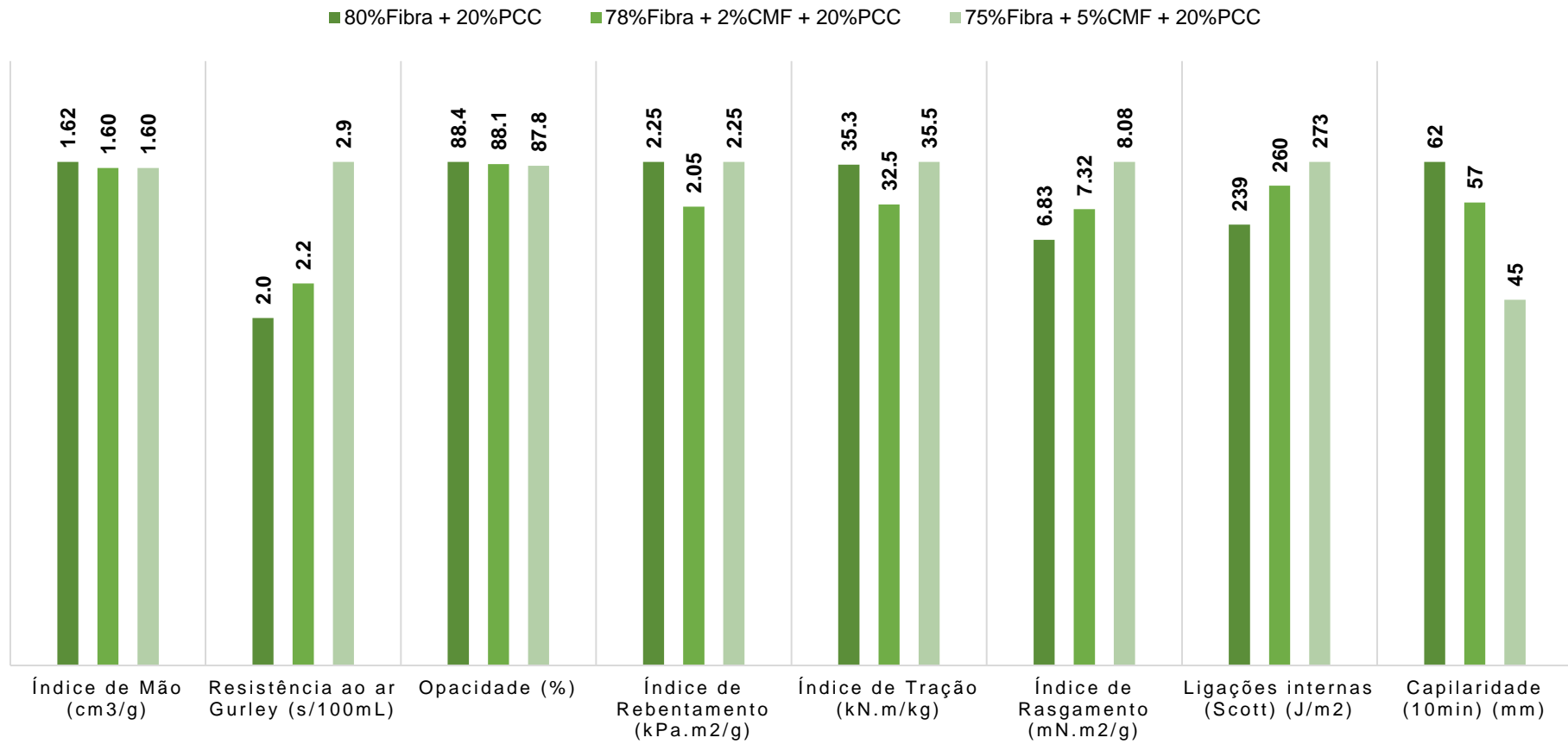


Figura 24 - Propriedades estruturais, óticas, resistência mecânica e de absorção das folhas produzidas com microfibrilas de celulose obtidas pelo método refinador de discos e com PCC.

4. Resultados e Discussão

Com os resultados obtidos é possível constatar, primeiramente, que o teor de cinzas da folha com 5% CMF não está de acordo com a retenção de carga mineral utilizada na formação da folha, uma vez que com o aumento da percentagem de CMF na folha a retenção de carga aumentou, mas o teor de cinzas obtido diminuiu face à folha sem microfibrilas. Isto fez com que o índice de rebentamento e o índice de tração não diminuíssem em relação à folha só com carbonato de cálcio precipitado, como acontece na folha em que se incorporou 2% de CMF. No entanto, o índice de rasgamento e as ligações internas aumentaram com a incorporação e aumento da incorporação de microfibrilas de celulose, apesar do teor de cinzas ter aumentado no caso de 2% CMF. Este resultado era de prever, visto que as microfibrilas potenciam as ligações entre as fibras e com as fibras e por isso existe maiores forças de ligação, sendo assim as folhas mais resistentes. As maiores ligações entre as fibras e fibra-CMF resultaram numa diminuição do índice de mão, visto que a folha está mais compactada, apesar de no caso de 2% de CMF existir maior teor de carga mineral.

Relativamente à resistência ao ar, esta aumentou, devido a existir uma maior força de ligação entre as fibras e entre as fibras e CMF e por isso existe menos interstícios por onde o ar pode passar (estrutura fechada).

Por outro lado, a opacidade e a capilaridade, diminuíram, uma vez que, como referido anteriormente, a matriz fibrosa fica mais fechada com a incorporação de CMF. Com a estrutura mais fechada há menor espalhamento da luz, contribuindo para folhas menos opacas, e há maior dificuldade na passagem de água, menor capilaridade.

4.3.2.3.3. Comparação do efeito das diferentes Microfibrilas de Celulose

Na tabela seguinte encontra-se representada uma tabela comparativa do efeito da incorporação dos diferentes tipos de microfibrilas de celulose formadas face às folhas com carbonato de cálcio precipitado.

Efeito da incorporação de CaCO₃ biogénico e de micro/nanoceluloses em papéis UWF

Tabela 16 - Propriedades do papel das folhas produzidas com PCC e com microfibrilas de celulose e PCC.

Propriedades	80%Fibra + 20%PCC	78%Fibra+2%CMF+20%PCC		75%Fibra+5%CMF+20%PCC	
		PFI	Discos	PFI	Discos
Gramagem (g/m ²)	80.1	79.9	80.2	79.6	79.8
Índice de Mão (cm ³ /g)	1.62	1.59	1.60	1.62	1.60
Fator <i>Bulk Filler</i>	-	0.952	0.946	0.925	1.01
Varição Índice de Mão (%)	-	-1.85	-1.23	0.00	-1.23
Resistência ao Ar (s/100mL)	2.0	2.0	2.2	2.0	2.9
Varição Resistência ao Ar (%)	-	0.00	10.0	0.00	45.0
Opacidade (%)	88.5	87.7	88.1	88.2	87.8
Fator Opacidade <i>Filler</i>	-	0.961	0.954	0.922	1.01
Varição Opacidade (%)	-	-0.90	-0.45	-0.34	-0.79
Índice de Rebentamento (kPa.m ² /g)	2.25	2.18	2.05	1.95	2.25
Fator Rebentamento <i>Filler</i>	-	0.999	0.951	0.937	0.977
Varição Rebentamento (%)	-	-3.11	-8.89	-13.3	0.00
Índice de Tração (kN.m/kg)	35.3	34.5	32.5	33.0	35.5
Fator Tração <i>Filler</i>	-	1.007	0.961	1.011	0.983
Varição Tração (%)	-	-2.27	-7.93	-6.52	0.57
Índice de Rasgamento (mN.m ² /g)	6.83	7.39	7.32	7.27	8.08
Fator Rasgamento <i>Filler</i>	-	1.12	1.12	1.15	1.16
Varição Rasgamento (%)	-	8.20	7.17	6.44	18.3
Ligações Internas, <i>Scott</i> (J/m ²)	239	223	260	246	273
Fator <i>Scott Filler</i>	-	0.962	1.14	1.11	1.12
Varição Scott (%)	-	-6.69	8.79	2.93	14.2
Capilaridade, 10min (mm)	62	60	57	56	45
Varição Capilaridade (%)	-	-3.23	-8.06	-9.68	-27.4
Teor de Cinzas (%)	19.21	19.80	20.04	20.76	18.78
Teor de Cinzas Corrigido (%)	19.51	20.11	20.36	21.09	19.07
Varição Teor de Cinzas (%)	-	3.08	4.36	8.10	-2.26

Através da análise da Tabela 16, relativamente à retenção de carga mineral, no caso da incorporação de 2% de microfibrilas de celulose, obteve-se praticamente o mesmo teor de cinzas nos dois métodos, uma vez que, apesar da percentagem de finos ter sido maior no método do refinador PFI, esta percentagem é muito semelhante nos dois tipos de microfibrilas (Tabela 8 e Tabela 10). No entanto, o mesmo não acontece com a incorporação de 5%, que pode estar relacionado com o pressuposto que as microfibrilas de celulose só trazem benefícios na aplicação no papel até 3% de incorporação.

No caso de 2% de CMF, apesar de nos dois métodos a retenção de carga mineral ter sido praticamente a mesma, a resistência ao ar, ligações internas e capilaridade foi melhor com o refinador de discos. Como com este método obteve-se melhor área e perímetro fibrilar, a estrutura é mais fechada, sendo assim mais difícil a passagem de ar e água, e a estrutura interna mais resistente. Mas o mesmo não acontece com o índice de mão e restantes resistências

4. Resultados e Discussão

mecânicas, que neste caso a razão foi a retenção de carga mineral ter aumentado, ou seja, causou maior volume na folha e conseqüentemente menores resistências.

É possível aferir, também, que a incorporação de 5%CMF de discos em relação à PFI e 2%CMF de discos proporcionou melhores melhorias nas propriedades, face à folha sem microfibrilas de celulose: resistência ao ar e resistências mecânicas. Como a folha com 5% CMF de discos reteve menos carga mineral e a energia de refinação de discos foi maior, existe maiores ligações entre fibras neste caso, resultando assim numa matriz fibrosa mais resistente e fechada. No entanto, o índice de mão e a opacidade não foram melhores, sendo que estas duas propriedades foram melhores com 5%CMF PFI devido à maior retenção de carga mineral.

5. Conclusões

Um dos objetivos propostos nesta tese consistiu em incorporar carbonato de cálcio biogénico, carbonato de cálcio presente na casca de ovo, na produção de papel fino de escritório em substituição de carbonato de cálcio moído, como carga mineral. A incorporação deste carbonato de cálcio biogénico proporcionou melhor índice de mão e melhores propriedades de resistência mecânica, como o caso do índice de rebentamento, tração e rasgamento, e ligações internas, em relação à incorporação de GCC, devido ao tamanho das partículas de BCC serem maiores e o teor de cinzas nas folhas com BCC foi menor. No entanto, a resistência ao ar, rugosidade e opacidade foram melhores com a incorporação de GCC. Assim sendo, como nos papéis UWF as propriedades mais relevantes são o índice de mão, opacidade e resistências mecânicas, o BCC é bom para o caso de maior *bulk* e resistências, mas perde-se opacidade.

Relativamente às misturas de carbonato de cálcio biogénico e precipitado incorporadas nas folhas, obteve-se melhores resistências mecânicas quando se aumentou a quantidade nominal de BCC incorporado e melhor índice de mão e opacidade quando se aumentou a quantidade nominal de PCC. Isto era de prever, visto que a morfologia escalanoédrica do PCC quando forma aglomerados, este apresenta forma de roseta, originando assim um volume maior na folha, e, para além disso, as partículas de PCC apresentam maior refletância (R457), contribuindo assim para folhas mais opacas. O maior índice de mão está relacionado com as fibras menos ligadas umas entre as outras e por conseguinte menores resistências mecânicas. Posto isto, conclui-se que o fator decisivo na quantidade nominal de BCC e PCC da mistura a incorporar na folha é as especificações requeridas para o produto final. Isto é, se pretender-se uma folha com uma resistência maior, então a mistura a incorporar deve ter maior quantidade de BCC (perda de índice de mão e opacidade). Por outro lado, se pretender-se uma folha com melhor índice de mão e opacidade, então a mistura a incorporar deve ter maior quantidade de PCC (perda de resistências mecânicas).

Outro objetivo desta tese passou por avaliar o impacto da aplicação de microfibrilas de celulose, obtidas a partir de celulose micronizada, nas propriedades do papel com carbonato de cálcio precipitado.

Através da caracterização morfológica das diferentes CMF, constatou-se que, apesar de se ter aplicado maior energia de refinação no refinador de discos, obteve-se maior percentagem de finos com o refinador PFI, devido à configuração deste, o rotor degrada mais a fibra. A maior percentagem de finos com a aplicação dos dois métodos proporcionou uma maior retenção de

5. Conclusões

carga mineral como se comprovou pelo teor de cinzas determinado após os testes papeleiros. No entanto, o mesmo não aconteceu quando se incorporou 5% de microfibrilas de celulose obtidas pelo refinador de discos, isto pode estar associado às CMF proporcionarem melhores propriedades quando são aplicadas até uma quantidade percentual de 3%.

Com os resultados da caracterização das folhas com microfibrilas de celulose, pode-se concluir que de um modo geral, não proporcionaram bons resultados na aplicação de papéis de impressão e escrita. Ao adicionar-se as CMF nas folhas com carga mineral PCC, o índice de mão, opacidade e índice de rebentamento e tração diminuíram. O índice de mão e opacidade era expectável que diminuíssem, uma vez que devido à fibrilação interna e externa e à maior área de superfície específica das microfibrilas de celulose, a disponibilidade de grupos hidroxilo para ligação aumenta, originando assim uma matriz fibrosa mais fechada e compactada (menor volume e maior transmissão da luz). Por outro lado, esperava-se que o índice de rebentamento e tração aumentassem, como no caso do índice de rasgamento e ligações internas, no entanto, como as CMF proporcionaram melhor retenção de carga, a carga mineral prejudicou o rebentamento e tração.

Comparando os dois métodos em termos de caracterização das folhas, conclui-se que a incorporação de 5%CMF obtidas pelo refinador de discos melhorou as resistências mecânicas em relação à folha sem microfibrilas, no entanto, o índice de mão e a opacidade foram melhores com 5%CMF obtidas pelo refinador PFI. Como a retenção de carga mineral foi menor no caso do refinador de discos, a estrutura fibrosa é mais fechada e compactada, dando origem a uma matriz com menor volume e conseqüentemente mais resistente e com menor opacidade.

6. Trabalhos Futuros

Num trabalho futuro recomenda-se, primeiramente, repetir a formação das folhas com as cargas minerais, misturas de cargas minerais e com as microfibrilas de celulose utilizadas nesta tese, de modo a confirmar os resultados obtidos.

Relativamente às folhas com apenas cargas minerais e misturas destas, propõe-se a produção folhas com 18% (w/w) e 22% (w/w) de *filler*, de forma a poder-se realizar uma interpolação, para assim se conseguir corrigir os valores das várias propriedades medidas para 20% (w/w) de *filler*. Ao corrigir-se os valores das propriedades para 20% poderá comparar-se melhor o impacto das diversas cargas nas folhas.

Para as folhas com misturas de carbonato de cálcio biogénico e precipitado sugere-se a aplicação de outras quantidades nominais de cada tipo de carga, diferentes das que se aplicou nesta tese, para desta forma se verificar se existe algum máximo para as propriedades de índice de mão, opacidade e resistência à tração do papel.

Sugere-se, também, a aplicação de um pré-tratamento enzimático às microfibrilas de celulose antes da refinação de discos, para se poder avaliar o impacto deste pré-tratamento na morfologia das fibras e propriedades do papel.

No seguimento das microfibrilas de celulose obtidas pelo método refinador de discos, também se propõe incorporar as CMF com menor energia de refinação (1.88Wh), de forma a se averiguar se estas têm menor ou maior impacto nas propriedades do papel.

Referências Bibliográficas

- ABB (2022). L&W Elrepho. Testing and industry-specific instruments. *Pulp and Paper*.
- Abdulrahman, I., Tijani, H. I., Mohammed, B. A., Saidu, H., Yusuf, H., Jibrin, M. N., Mohammed, S. (2014). From garbage to biomaterials: An overview on eggshell based hydroxyapatite. *Journal of Materials*, 2014, [802467], 1-6. <https://doi.org/10.1155/2014/802467>.
- Arabhosseini, A., Faridi, H. (2018). Application of eggshell wastes as valuable and utilizable products: A review *Research in Agricultural Engineering*, 64(2), 104-114. <https://doi.org/10.17221/6/2017-RAE>.
- Bajpai, P. (2015) *Pulp and Paper Chemical*. Pulp and Paper Industry. DOI: 10.1016/B978-0-12-803408-8.00003-2.
- Becerra, V., Odermatt, J. (2014). Direct determination of cationic starches in paper samples using analytical pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 348-354. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.11.024>.
- Biermann, C.J. (Ed.) (1996). *Handbook of Pulping and Papermaking*, 2nd ed. Academic Press, San Diego, CA, USA. ISBN -13: 978-0-12-097362-0.
- Boron, L. (2004). *Citrato de cálcio da casca do ovo: biodisponibilidade e uso como suplemento alimentar*. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos. Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.
- Boufi, S., González, I., Delgado-Aguilar, M., Tarrès, Q., Pèlach, M. À., Mutjé, P. (2016). Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process: A review. *Carbohydrate Polymers*, Elsevier Ltd., 154, 151–166. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.117>.
- Boulos, R. A., Zhang, F., Tjandra, E. S., Martin, A. D., Spagnoli, D., Raston, C. L. (2014). Spinning up the polymorphs of calcium carbonate. *Scientific Reports*, 4(1), 3616. DOI: 10.1038/srep03616.
- Bown R. (1998). Particle size, shape, and structure of paper fillers and their effect on paper properties. *Paper Technology*, 39(2), 44-48.
- Cantavalle, S. (2019). The history of paper: from its origins to the present day. <https://www.pixartprinting.co.uk/blog/history-paper/> (consultado a 11/04/2022).
- Carvalho, M. G. (2021). *O Processo de Cozimento Kraft*. Aulas de Ciência e Tecnologia da Pasta. Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra.
- CELPA (2015). *História do Papel*. <http://www.celpta.pt/historia-do-papel/> (consultado a 11/04/2022).

Referências Bibliográficas

Cereda, M. P. (2002). Agricultura: tuberosas amiláceas Latino Americanas. São Paulo, Fundação Cargill. (Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas).

Chauhan, V. S., Bhardwaj, N. K., Chakrabarti, S. K. (2011). Inorganic filler-modification and retention during papermaking: A review. *IPPTA: Quarterly Journal of Indian Pulp and Paper Technical Association*, 23(2), 93-100.

Das, A. K., Islam, M. N., Ashaduzzaman, M., Nazhad, M. M. (2020). Nanocellulose: its applications, consequences and challenges in papermaking. *Journal of Packaging Technology and Research*, 4(3), 253–260. <https://doi.org/10.1007/s41783-020-00097-7>.

Dunlop-Jones, N., Jaycock, M. J. (1981). Alkaline papermaking: Surface and colloidal properties of calcium carbonate fillers. *Paper Trade Journal*, 165(20), 34-36, 38, 40.

Ferreira, P. J. (2000). Estudos de Pastas Kraft de Eucalyptus Globulus: Características Estruturais e Aptidão Papeleira. Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra.

Ferreira, P. J. (2020a). Matéria-Prima. Aulas de Ciência e Tecnologia do Papel. Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra.

Ferreira, P. J. (2020b). Tipos de Pasta. Aulas de Ciência e Tecnologia do Papel. Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra.

Ferreira, P. J. (2020c). Propriedades Papeleiras. Aulas de Ciência e Tecnologia do Papel. Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra.

Ferreira, P. J. (2020d). Propriedades do Papel. Aulas de Ciência e Tecnologia do Papel. Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra.

Ferreira, P. J. (2021). Nanoceluloses – Produção, Propriedades, Caracterização e Aplicações. O caso da Indústria Papeleira. Aulas de Ciência e Tecnologia do Papel. Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra.

Ghalia, M., Dahman, Y. (2017). Synthesis and utilization of natural fiber-reinforced poly (lactic acid) bionanocomposites. In *Lignocellulosic Fibre and Biomass-Based Composite Materials: Processing, Properties and Applications*, Elsevier Inc, 313–345. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100959-8.00015-9>.

Hagemeyer, R. W. (1983). Pigment coating. In: third ed. In: Casey, J.P. (Ed.), *Pulp and Paper, Chemistry and Chemical Technology*, vol. IV. John Wiley & Sons, New York, 216–217.

Hagemeyer, R. W. (1984). Calcium Carbonate. Hagemeyer, R.W. (Ed.), *Pigments for Paper*. TAPPI Press, Atlanta, USA, 5, 53-94.

Holik, H. (2006). *Handbook of Paper and Board*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, Germany, 524. ISBN: 3-527-30997-7.

Hu, Z., Shao, M., Li, H., et al. (2009). Synthesis of Needle-Like Aragonite Crystals in the Presence of Magnesium Chloride and Their Application in Papermaking. *Advanced Composite Materials*, 18(4), 315-326. <https://doi.org/10.1163/156855109X434720>.

Huang, X., Sun, Z., Qian, X., Li, J., Shen, J. (2014). Starch/sodium oleate/calcium chloride modified filler for papermaking: Impact of filler modification process conditions and retention systems as evaluated by filler bondability factor in combination with other parameters. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(15), 6426–6432. <https://doi.org/10.1021/ie500770r>.

Hubbe, M. A. (2004). *Chemical Additives*. North Carolina State University, Raleigh, NC, USA. Elsevier Ltd. All Rights Reserved.

Hubbe, M. A., Gill, R. A. (2016) Fillers for Papermaking: A Review of their Properties, Usage Practices, and their Mechanistic Role. *BioResources*, 11, 2886–2963. DOI:10.15376/BIORES.11.1.2886-2963.

Iwamoto S., Nakagaito A.N., Yano H., Nogi M. (2005). Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers. *Applied Physics A*, 81(6), 1109-1112. DOI: 10.1007/s00339-005-3316-z.

Janardhnan, S., Sain, M. M. (2006). Isolation of cellulose microfibrils: An enzymatic approach. *Bioresources*, 1(2), 176–188. ISSN: 1930-2126.

Jimoh, O. A., Ariffin, K. S., Hussin, H. B., Temitope, A. E. (2018). Synthesis of precipitated calcium carbonate: a review. *Carbonates Evaporites*, 33(2), 331-346. <https://doi.org/10.1007/s13146-017-0341-x>.

Kirchherr, J., Reike, D., Hekkert, M. (2017). Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions. *Resources, Conservation & Recycling*, 127, 221-232. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.09.005>.

Klemm D., Schumann D., Kramer F., Heßler N., Hornung M., Schmauder H.P., Marsch S. (2006). Nanoceluloses as innovative polymers in research and application. Klemm D (ed) *Advances in Polymer Science (Polysaccharides II)*, Springer, Heidelberg, 205, 49–96. DOI: 10.1007/11776895.

Landim Fritoli, C., Krüger, E., & Küster de Paula Carvalho, S. (2016). História do papel: panorama evolutivo das técnicas de produção e implicações para sua preservação. *Revista Ibero-Americana de Ciência da Informação*, 2, 475–502. ISSN: 1983-5213.

Laufmann, M. (2006). Pigments as fillers. In: Holik (Ed.), *Handbook of Paper and Board*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 62–149. ISBN:3-527-30997-7.

Laufmann, M., Forsblom, M., Strutz, M., Yeakey, S. (2000). GCC vs. PCC as the primary filler for uncoated and coated wood-free paper. *TAPPI Journal*, 83(5), 76-76.

Laufmann, M., Hummel, W., Forsblom, M. (2004). Calcium carbonate fillers. *SC Paper PTS Symposium Munich 2004, Conference Proceedings*, 16/1–16/18.

Referências Bibliográficas

- Li, A., Xu, D., Luo, L., Zhou, Y., Yan, W., Leng, X., Dai, D., Zhou, Y., Ahmad, H., Rao, J., Fan, M. (2021). Overview of nanocellulose as additives in paper processing and paper products. *Nanotechnology Reviews*, 10(1), 264–281. De Gruyter Open Ltd. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2021-0023>.
- Liao, D., Zheng, W., Li, X., Yang, Q., Yue, X., Guo, L., Zeng, G. (2010). Removal of lead(II) from aqueous solutions using carbonate hydroxyapatite extracted from eggshell waste. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 126-130. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.005>.
- Li-Chan, E. C. Y., Kim, H. O. (2008). Structure and chemical composition of eggs. *Egg Bioscience and Biotechnology*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA, 1-96. <https://doi.org/10.1002/9780470181249.ch5>.
- Lieder, M., Rashid, A. (2016). Towards circular economy implementation: a comprehensive review in context of manufacturing industry. *Journal of Cleaner Production*, 115(1), 36-51. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.042>.
- Lourenço, A. F., Gamelas, J. A. F., Sarmiento, P., Ferreira, P. J. T. (2019a). Enzymatic nanocellulose in papermaking – The key role as filler flocculant and strengthening agent. *Carbohydrate Polymers*, 224. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115200>.
- Lourenço, A. F., Gamelas, J. A. F., Sarmiento, P., Ferreira, P. J. T. (2020). A comprehensive study on nanocelluloses in papermaking: the influence of common additives on filler retention and paper strength. *Cellulose*, 27(9), 5297–5309. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03105-w>.
- Lourenço, A. F., Godinho, D., Gamelas, J. A. F., Sarmiento, P., & Ferreira, P. J. T. (2019b). Carboxymethylated cellulose nanofibrils in papermaking: influence on filler retention and paper properties. *Cellulose*, 26(5), 3489–3502. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02303-5>.
- Matos, J. M. C. (2017). New Precipitated Calcium Carbonate Derived Structures For Application In Papermaking. Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra.
- Mittal, A., Teotia, M., Soni, R. K., Mittal, J. (2016). Applications of egg shell and egg shell membrane as adsorbents: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 223, 376-387. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.08.065>.
- Murray, H. H. (1984). In: Hagemeyer, R.W. (Ed.), *Pigments for Paper*. TAPPI Press, Atlanta, 95–143.
- Neimo, L., Yhdistys, S. P. I. (1999). *Papermaking Chemistry*. TAPPI Press/Fapet Oy, Atlanta/Helsinki, EUA/Finland, 329.
- Neves, M. A. (1998). Alternativas para valorização da casca de ovo como complemento alimentar e em implantes ósseos. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Alimentos. Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.
- Nunes, T. F. (2014). *Produção, Caracterização e Aplicação de Nanofibras de Celulose*. Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra.

Oliveira, D. A., Benelli, P., Amante, E. R., (2013). A literature review on adding value to solid residues: egg shells. *Journal of Cleaner Production*, 46, 42-47. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.09.045>.

Omari, M. M. H., Rashid, I. S., Qinna, N. A., Jaber, A. M., Badwan, A. A. (2016). Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology. Elsevier Ltd, 41, 31-132. <https://doi.org/10.1016/bs.podrm.2015.11.003>.

Osong, S. H., Norgren, S., Engstrand, P. (2016). Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review. *Cellulose*, 23(1), 93–123. Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0798-5>.

Panda, P. C. (1995) Text Book on Egg and Poultry Technology (Delhi: Vikas Publishing House PVT LTD).

PaperOnWeb (2022). Properties of Paper. <https://paperonweb.com/paperpro.htm> (consultado em 23/06/2022).

Paula, H. A., Becker, J. G., Davis, A. P. (2008). Characterization of the uptake of divalent metal ions by a hatchery residual. *Environmental Engineering Science*, 25(5), 737-746. <https://doi.org/10.1089/ees.2007.0141>.

Phanthong, P., Reubroycharoen, P., Hao, X., Xu, G., Abudula, A., Guan, G. (2018). Nanocellulose: Extraction and application. In *Carbon Resources Conversion*, KeAi Publishing Communications Ltd, 1(1), 32–43. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2018.05.004>.

Phipps, J. (2001). Choosing fillers for optimum paper properties: understanding the compromises. *Paper Technology*, 42(7), 37-41.

Pulp Paper Mill (2012). Retention Aid. <http://www.pulppapermill.com/retention-aid/> (consultado a 18/04/2022).

Quina, M. J., Soares, M. A. R., Quinta-Ferreira, R. (2017). Applications of industrial eggshell as a valuable anthropogenic resource. *Resources, Conservation and Recycling*, 123, 176-186. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.09.027>.

Raymond, L., Turcotte, R., Gratton, R. (2004). The challenges of increasing filler in fine paper. *Paper Technology*, 45(6), 34-40.

Recicloteca (2019). Papel: história, composição, tipos, produção e reciclagem. <https://www.recicloteca.org.br/material-reciclavel/papel/> (consultado a 11/04/2022).

Shen, J., Song, Z., Qian, X., Liu, W. (2009). Modification of papermaking grade fillers: A brief review. *Bioresources*, 4,1190-1209. ISSN: 1930-2126.

Song, S., Wang, P., Zhang, M. (2018). Filler bondability factor as a tool for maximizing the potential of mineral additives in paper production. *BioResources*, 13(3), 4770–4772.

Sun, S., Sun, S., Cao, X., Sun, R. (2016). The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials. *Bioresource Technology*, Elsevier Ltd, 199, 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.061>.

Referências Bibliográficas

Tarrés, Q., Saguer, E., Pelach, M. A., Alcalá, M., Delgado-Aguilar, M., Mutje, P. (2016). The feasibility of incorporating cellulose micro / nanofibers in papermaking processes: The relevance of enzymatic hydrolysis. *Cellulose*, 23, 1433-1445. DOI: 10.1007/s10570-016-0889-y.

The Business Research Company (2022). Paper Products Global Market Report 2022 – By Type (Converted Paper Products, Unfinished Paper, Pulp Mills), By Raw Material (Wood And Agro Residue, Waste And Recycled Paper), By Application (Writing Paper, Magazine Paper, Packaging Paper, Sanitary Paper, Other Applications) – Market Size, Trends, And Global Forecast 2022-2026. <https://www.thebusinessresearchcompany.com/report/paper-products-global-market-report> (consultado a 07/06/2022).

Toman, M., Kwinter, S., Vreugdenhil, A. (2016). Separation of calcium carbonate eggshells from organic membrane. WO Patent App. PCT/CA2015/050837.

Tsai, W. Yang., J., Hsu., H., Lin, C., Lin, K., Chiu, C. (2008). Development and characterization of mesoporosity in eggshell ground by planetary ball milling. *Microporous and Mesoporous Materials*, 111(1-3), 379-386. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.08.010>.

Velho, J. L. (2003). Minerals fillers for paper: Why, What, How, 1st ed. TECNICELPA- The Portuguese Association of the Pulp and Paper Technicians, Tomar, Portugal, 206.

Vieira, L. A. F., Pinho, M. D., Pinheiro, I. P., Silva, S. N. (2017). Obtenção de óxido de cálcio a partir da casca de ovo de galinha. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, 3(8), 1159–1166. <https://doi.org/10.18540/jcecvl3iss8pp1159-1166>.

Wei, Z., Xu, C., Li, B., (2008). Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. *Bioresource Technology*, 100(11), 2883-2885. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.12.039>.

Wu, J. (2014). Eggs and Egg Products Processing. Clark, S., Jung, S., Lamsal, B. (Eds.), *Food Processing: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA, 2, 437-455. <https://doi.org/10.1002/9781118846315.ch19>.

Yan, Z., Liu, Q., Deng, Y., Ragauskas, A. (2005). Improvement of paper strength with starch modified clay. *Journal of Applied Polymer Science*, 97(1), 44-50. <https://doi.org/10.1002/app.21727>.

Yoo, S., Hsieh, J. S., Zou, P., Kokoszka, J., (2009). Utilization of calcium carbonate particles from eggshell waste as coating pigments for ink-jet printing paper. *Bioresource Technology*, 100 (24), 6416-6421. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.112>.

Zhao, Y., Hu, Z., Ragauskas, A., Deng, Y. (2005). Improvement of paper properties using starch-modified precipitated calcium carbonate filler. *TAPPI Journal*, 4(2), 3-7.

Zhu, J. Y., Sabo, R., Luo, X. (2011). Integrated production of nano-fibrillated cellulose and cellulosic biofuel (ethanol) by enzymatic fractionation of wood fibers. *Green Chemistry*, 13, 1339-1344. <https://doi.org/10.1039/C1GC15103G>.

Anexos

Anexo A - Figuras Auxiliares

A1. Equipamentos utilizados na caracterização das misturas de carbonato de cálcio

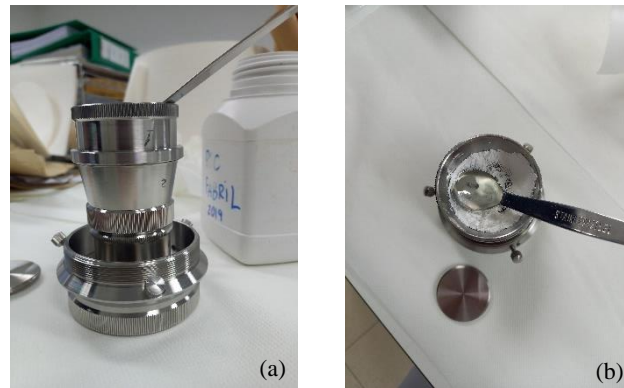


Figura 25 - Crivo (a) vista de lado, (b) vista de cima.

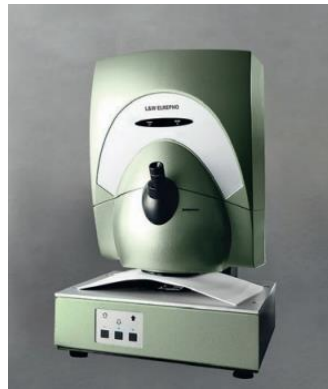


Figura 26 - ABB L&W Elrepho 071 (ABB, 2022).

A2. Equipamento de análise morfológica das fibras



Figura 27 - L&W Fiber Tester Plus+.

A3. Viscosímetro utilizado na determinação da viscosidade do amido catiónico



Figura 28 - Viscosímetro modelo *Brookfield LV DV-II*.

Anexo B - Hidrólise Enzimática Microfibrilas de Celulose

O procedimento relativamente à hidrólise enzimática para produção de microfibrilas de celulose com consistência de 25% envolve as seguintes etapas.

1. Ligar o banho termostato a 55°C
2. Pesar num *erlenmeyer* de 1000mL, previamente tarado, 75g de celulose micronizada
3. Aquecer água numa chaleira
4. Num copo colocar 300mL de água quente, a água deve estar aproximadamente a 55°C
5. Medir com uma micropipeta de 100µL, 83.3µL da enzima Celulase NS 510297 e juntar ao copo com a água quente
6. Com o auxílio de uma vareta, mexer bem a água mais a enzima
7. Juntar a água com a enzima ao *erlenmeyer* com a celulose micronizada e misturar bem com o auxílio de uma vareta até ficar uma camada no fundo
8. Colocar o *erlenmeyer* no banho e deixar durante 2 horas
9. Após as 2 horas, com um auxílio de uma espátula, retirar a CMF do *erlenmeyer* para um tabuleiro

Anexo C - Incorporação de Carbonato de Cálcio em massa no Papel

O procedimento relativamente à preparação da fibra e aditivos, formação da folha e prensagem envolve as seguintes etapas.

Preparação da fibra – F

- F1. Pesar num copo de 1L, previamente tarado, 30g de fibra em base seca
- F2. Perfazer o volume do copo com água ultrapura (tipo I), e deixar a fibra a hidratar durante 4 horas
- F3. Despejar a suspensão de pasta no desintegrador a húmido e seguidamente verter mais 1L de água ultrapura de modo a retirar vestígios de pasta do copo e perfazer o volume necessário, e desintegrar a 30 000 rotações
- F4. Com a pasta desintegrada, recorrer ao formador de folhas para se fazer um bolo, pesar o bolo e acrescentar água ultrapura até perfazer uma massa de 300g (10% de consistência)
- F5. Refinar a fibra no refinador PFI a 1500 rotações de modo a garantir um grau de *Schopper-Riegler* de 28°SR
- F6. Voltar a desintegrar a 10 000 rotações
- F7. Aquecer 1.5L de água ultrapura e verter no balde
- F8. Aquecer 3.5L de água ultrapura e verter no balde

Cozimento do amido – A

- A1. Pesar num bico de pato, previamente tarado, 0.3g de amido catiónico
- A2. Com recurso a uma balança, adicionar num *erlenmeyer* de 500mL, tarado, a massa de amido catiónico e perfazer um volume de 300mL (300g) com água ultrapura
- A3. Cozer o amido na máquina de café, com o tubo de injeção de vapor dentro do *erlenmeyer*. Com auxílio de uma vareta ir agitando a suspensão de amido e com um termómetro ir verificando a temperatura. Quando esta atingir 90°C, deixar a cozer durante 20 minutos. Durante os 20 minutos, ir agitando a suspensão e garantir que a temperatura não atinge valores inferiores a 90°C
- A4. Adicionar a suspensão com o amido cozido à suspensão de pasta com os 5L de água ultrapura quente que já se encontram num balde em que determinou primeiramente, antes de adicionar a suspensão, a sua massa (**Nota:** Nas folhas com microfibrilas de celulose, adicionou-se as CMF quando se adicionou o amido à suspensão de pasta)
- A5. Com recurso a um agitador mecânico, agitar a suspensão de pasta + amido durante 5 minutos a 320rpm

Consistência - C

- C1. Quando a mistura atingir aproximadamente 50°C, pesar o balde com a suspensão de modo a determinar a massa de suspensão
- C2. Através da massa de suspensão obtida e sabendo que nesta massa existem 30g de fibra seca mais 0.3g de amido, calcular a massa de suspensão para garantir 1.208g de matéria seca

Adição de Percol – P

- P1. Medir numa proveta de 500mL o volume de suspensão de pasta que garante 1.208g de matéria seca
- P2. Despejar o volume de suspensão num copo de 1L com agitador magnético
- P3. Com recurso a uma placa de agitação magnética, agitar durante algum tempo a suspensão de pasta
- P4. Medir numa proveta de 50mL, 50mL da solução de Percol NS47 9mg/L, previamente preparada
- P5. Verter a solução no copo a agitar com a suspensão e deixar a agitar durante 30 segundos (tempo de contacto)
- P6. Proceder à formação da folha no formador
- P7. Colocar a folha na esmaltadeira, e uma vez completamente seca, determinar a sua massa
- P8. Caso a massa da folha for diferente de $1.208 \pm 0.04g$, calcular de novo o volume de suspensão de pasta que garante 1.208g e voltar a repetir os passos P2 a P7 até se acertar a massa

Incorporação do Carbonato de Cálcio – CC

- CC1. Pesar em 3 fracos a massa de carbonato de cálcio correspondentes à retenção de 75%, 80% e 85%, sendo que 100% de retenção corresponde a 0.302g de carga mineral. Perfazer cerca de metade do volume do frasco com água ultrapura

Tabela 17 - Massa de carbonato de cálcio a pesar de acordo com a respetiva retenção.

Retenção (%)	75	80	85
Massa de CaCO₃ (g)	0.403	0.378	0.355

- CC2. Levar os 3 frascos com a suspensão de carbonato de cálcio ao banho de ultrassons durante 6 minutos, de modo a homogeneizar a suspensão
- CC3/P1. Medir numa proveta de 500mL o volume de suspensão de pasta que garante 1.208g de matéria seca
- CC4/P2. Despejar o volume de suspensão num copo de 1L com agitador magnético
- CC5/P3. Com recurso a uma placa de agitação magnética, agitar durante algum tempo a suspensão de pasta
- CC6. Adicionar a suspensão de carbonato de cálcio com 80% de retenção e deixar a agitar durante 60 segundos (tempo de contacto)
- CC7. P4 - Medir numa proveta de 50mL, 50mL da solução de Percol NS47 9mg/L, previamente preparada
 - P5 - Verter a solução no copo a agitar com a suspensão e deixar a agitar durante 30 segundos (tempo de contacto)
 - P6 - Proceder à formação da folha no formador
- CC8/P7. Colocar a folha na esmaltadeira, e uma vez completamente seca, determinar a sua massa
- CC9. Caso a massa da folha seja acima ou abaixo da desejada, $1.51 \pm 0.04g$, diminuir ou aumentar, respetivamente, a quantidade de carbonato de cálcio, ou seja, aumentar ou diminuir a retenção de carbonato de cálcio
- CC10. Voltar a repetir os passos CC3 a CC6 até se acertar a massa dentro da margem de tolerância

Anexos

- CC11. Medir em 12 frascos a massa correspondente à retenção final de carbonato de cálcio e perfazer cerca de metade do volume do frasco com água ultrapura
- CC12. Levar ao banho de ultrassons 2 frascos de cada vez
- CC13. Enquanto 2 frascos estão nos ultrassons, proceder à formação das folhas com os frascos que já terminaram nos ultrassons de acordo com os passos de CC3 a CC6
- CC14. Formadas as 12 folhas, levar o conjunto das folhas à prensa durante 5 minutos
- CC15. Trocar os mata-borrões húmidos por secos e levar de novo à prensa por mais 2 minutos
- CC16. Deixar as folhas a condicionar na sala condicionada durante, pelo menos, 1 dia

Ordem trabalhos

F1 → F2 → F3 → F4 → F5 → F6 → F7 → A1 → A2 → A3 → F8 → A4 → A5 → CC1 → C1 → C2 → P1 → P2 → P3 → P4 → P5 → P6 → P7 → P8 → CC2 → CC3/P1 → CC4/P2 → CC5/P3 → CC6 → CC7 → CC8 → CC9 → CC10 → CC11 → CC12 → CC13 → CC14 → CC15 → CC16

Anexo D - Caracterização do Amido Catiónico

Com o intuito de caracterizar o amido catiónico, primeiramente cozeu-se 300mL de suspensão de amido com 0.3g de amido catiónico, de acordo com o procedimento do Anexo C. A 3 minutos dos 20 minutos de cozimento do amido, aqueceu-se água, de forma a garantir que esta esteja a 50°C. De seguida, com a água aquecida e o amido cozido, recorreu-se a uma placa de agitação magnética, em que se colocou um copo de 1L com a água quente e dentro desse copo colocou-se um outro de 250mL com o agitador magnético e a suspensão de amido cozido. Quando a temperatura do amido estabilizou nos 50°C, procedeu-se à determinação da viscosidade, em que se utilizou o *Spindle 1*, com uma velocidade de 60rpm.

Na Tabela 18 encontram-se os valores da viscosidade do amido catiónico utilizado, obtidos através do Viscosímetro modelo *Brookfield LV DV-II*.

Tabela 18 - Viscosidade dinâmica do amido catiónico utilizado.

Medições	1	2	3
Viscosidade (cP)	2.80	3.30	2.70
Média (cP)	2.93		

Anexo E - Dados para a construção da Curva de Refletância

Tabela 19 - Pontos para a construção da curva de refletância das amostras de PCC e BCC e respectivas misturas.

λ (nm)	R(%)					
	100_PCC	20_BCC	40_BCC	60_BCC	80_BCC	100_BCC
400	94.46	91.29	86.58	85.09	85.39	83.53
410	95.00	91.87	87.29	85.86	86.05	84.29
420	95.50	92.76	88.70	87.33	87.44	85.83
430	95.81	93.51	90.17	88.92	88.94	87.55
440	96.08	94.19	91.53	90.41	90.32	89.15
450	96.25	94.70	92.46	91.44	91.31	90.26
460	96.38	95.10	93.16	92.16	92.02	91.04
470	96.54	95.38	93.62	92.66	92.49	91.58
480	96.66	95.59	93.98	93.06	92.85	91.99
490	96.88	95.84	94.29	93.39	93.16	92.32
500	97.01	95.96	94.43	93.54	93.31	92.47
510	97.17	96.12	94.62	93.73	93.49	92.67
520	97.29	96.28	94.84	93.96	93.70	92.91
530	97.37	96.38	94.98	94.10	93.84	93.08
540	97.46	96.48	95.11	94.23	93.97	93.21
550	97.56	96.64	95.31	94.45	94.17	93.43
560	97.63	96.80	95.60	94.80	94.50	93.83
570	97.73	96.91	95.76	94.95	94.66	93.97
580	97.77	96.96	95.83	95.03	94.73	94.04
590	97.81	97.05	95.97	95.19	94.88	94.21
600	97.82	97.15	96.22	95.46	95.18	94.50
610	97.88	97.37	96.58	95.93	95.56	95.04
620	97.99	97.52	96.78	96.16	95.80	95.32
630	98.06	97.54	96.78	96.10	95.76	95.26
640	97.93	97.31	96.50	95.78	95.46	94.93
650	98.10	97.50	96.70	95.99	95.66	95.10
660	98.01	97.59	96.93	96.25	95.93	95.48
670	97.75	97.34	96.67	96.06	95.72	95.26
680	97.54	97.20	96.62	96.02	95.67	95.19
690	97.29	97.04	96.56	96.07	95.69	95.40
700	97.08	96.91	96.54	96.06	95.67	95.35

Legenda: 100_PCC – Amostra com 100% PCC

20_BCC – Amostra com 20%BCC + 80%PCC

40_BCC – Amostra com 40%BCC + 60%PCC

60_BCC – Amostra com 60%BCC + 40%PCC

80_BCC – Amostra com 80%BCC + 20%PCC

100_BCC – Amostra com 100%BCC

Anexo F - Caracterização das Microfibrilas de Celulose

F1. Humidade e teor de secura das microfibrilas de celulose obtidas pelo método Refinador PFI

Tabela 20 - Dados para o cálculo da humidade e teor de secura das microfibrilas de celulose obtidas pelo método Refinador PFI.

Amostra	Massa amostra húmida (g)	Massa amostra seca a 105°C (g)	Humidade (%)	Média (%)	Teor de Secura (%)
A	3.7295	0.8186	78.05		
B	3.7233	0.8077	78.31	78.16	21.84
C	3.6946	0.8078	78.14		

F2. Caracterização morfológicas das microfibrilas de celulose obtidas pelo método Refinador de discos

Tabela 21 - Detalhes da caracterização das amostras de microfibrilas de celulose obtidas pelo método Refinador de Discos.

Amostra NETSCH 200	Finos, Comprimento (%)	Finos, Aritmética (%)	Finos S (%)	Finos P (%)	Perímetro Fibrilar (%)	Área Fibrilar (%)	Comprimento Fibra (mm)
CMN 0	34.5	84.3	18.1	16.4	1.8	0.8	0.535
0 a	34.8	84.4	18.3	16.5	1.8	0.8	0.535
0 b	34.4	84.2	17.9	16.5	1.8	0.8	0.537
0 c	34.4	84.2	18.2	16.3	1.8	0.8	0.532
CMN 1	59.5	94.4	36.0	23.6	19.8	6.3	0.397
1 a	60.0	94.5	36.3	23.7	19.7	6.3	0.396
1 b	59.4	94.4	35.8	23.7	19.8	6.3	0.397
1 c	59.2	94.4	35.9	23.3	20.0	6.4	0.397
CMN 2	61.0	94.7	37.0	24.0	21.9	7.1	0.390
2 a	61.4	94.8	37.2	24.2	21.7	7.0	0.389
2 b	60.9	94.7	37.0	23.8	22.1	7.2	0.389
2 c	60.6	94.6	36.7	24.0	21.8	7.1	0.392

Legenda: CMN 0 – Fibras micronizadas (7.5% consistência)

CMN 1 – Fibras micronizadas (7.5% consistência) + 1.88 Wh refinação de discos

CMN 2 – Fibras micronizadas (7.5% consistência) + 2.35 Wh refinação de discos

F3. Humidade e teor de secura das microfibrilas de celulose obtidas pelo método Refinador de discos

Tabela 22 - Dados para o cálculo da humidade e teor de secura das microfibrilas de celulose obtidas pelo método Refinador de Discos.

Amostra	Massa amostra húmida (g)	Massa amostra seca a 105°C (g)	Humidade (%)	Média (%)	Teor de Secura (%)
CMN 0a	22.1874	1.5697	92.93		
CMN 0b	25.2408	1.7536	93.05	93.18	6.82
CMN 0c	24.2916	1.5657	93.55		
CMN 1a	29.9937	1.9632	93.45		
CMN 1b	29.5676	1.9573	93.38	93.40	6.60
CMN 1c	33.5720	2.2310	93.35		
CMN 1a	30.3723	1.9184	93.68		
CMN 1b	42.4554	2.6536	93.75	93.70	6.30
CMN 1c	40.3476	2.5614	93.65		

Anexo G - Retenção de Carga Mineral a utilizar na formação das Folhas**G1. Retenção de carga mineral utilizada na formação das folhas com cargas e misturas de cargas minerais**

Tabela 23 - Retenção de carga mineral utilizada na formação das folhas com cargas e misturas de cargas minerais.

	100PCC	100 PCC (réplica)	100BCC	100GCC	80BCC	60BCC	40BCC	20BCC
Massa CaCO₃ a pesar (g)	0.419	0.403	0.378	0.403	0.378	0.378	0.403	0.403
Massa CaCO₃ na folha (g)	0.302	0.293	0.304	0.311	0.305	0.304	0.308	0.302
Retenção (%)	72.08	72.70	80.42	77.17	80.69	80.42	76.43	72.60
Média (%)	72.39							

G2. Retenção de carga mineral utilizada na formação das folhas com microfibrilas de celulose e PCC

Tabela 24 - Retenção de carga mineral utilizada na formação das folhas com carbonato de cálcio precipitado e microfibrilas de celulose.

	2%CMF PFI	5%CMF PFI	2%CMF discos	5%CMF discos
Massa CaCO₃ a pesar (g)	0.416	0.395	0.403	0.378
Massa CaCO₃ na folha (g)	0.302	0.302	0.305	0.301
Retenção (%)	72.60	76.46	75.68	79.63

Anexo H - Teor de Cinzas**H1. Teor de cinzas das amostras de carbonato de cálcio**

Tabela 25 - Teor de cinzas das amostras de carbonato de cálcio (PCC, BCC e GCC).

Amostras de carbonato de cálcio								
Amostra	Cadinho	Massa cadinho (g)	Massa amostra húmida (g)	Massa amostra seca (g)	Humidade (%)	Massa de cinzas (g)	Teor de cinzas (%)	Média
PCCfabril	12	30.5113	4.0101	4.0059	0.10	3.9446	98.47	98.47
	B	32.5716	4.2954	4.2904	0.12	4.2244	98.46	
BCC – 19240	B	32.5728	1.6724	1.6553	1.02	1.6185	97.78	97.78
GCCfabril	B	32.5723	14.6237	14.6022	0.15	14.5331	99.53	99.52
	12	30.5117	12.3278	12.3073	0.17	12.2480	99.52	

H2. Teor de cinzas das amostras de papel com carbonato de cálcio precipitado

Tabela 26 - Teor de cinzas das amostras de papel com carbonato de cálcio precipitado.

Amostras de papel com carbonato de cálcio precipitado									
Amostra	Cadinho	Massa cadinho (g)	Massa amostra húmida (g)	Massa amostra seca (g)	Humidade (%)	Massa de cinzas (g)	Teor de cinzas (%)	Média (%)	Corrigido (%)
100%PCC	8	63.0234	2.8494	2.6496	7.01	0.4838	18.26	18.21	19.21
	3	94.7598	2.3404	2.1772	6.97	0.3952	18.15		
100%PCC	5	95.6476	3.1314	2.9299	6.43	0.5927	20.23	20.22	19.51
(réplica)	4	93.1797	3.1112	2.9167	6.25	0.5895	20.21		

H3. Teor de cinzas das amostras de papel com carbonato de cálcio

Tabela 27 - Teor de cinzas das amostras de papel com carbonato de cálcio e misturas de carbonato de cálcio biogénico e precipitado.

Amostras de papel com carbonato de cálcio									
Amostra	Cadinho	Massa cadinho (g)	Massa amostra húmida (g)	Massa amostra seca (g)	Humidade (%)	Massa de cinzas (g)	Teor de cinzas (%)	Média	Teor de cinzas corrigido (%)
100%PCC	-	-	-	-	-	-	-	19.21	19.51
100%BCC	2	104.3125	2.8594	2.6638	6.84	0.5163	19.38	19.42	19.86
	3	94.7654	3.4712	3.2332	6.86	0.6293	19.46		
100%GCC	A	67.4310	3.2892	3.0748	6.52	0.6145	19.99	19.96	20.06
	8	63.0263	3.5113	3.2836	6.48	0.6549	19.94		
80%BCC+20%PCC	111	79.3273	3.2628	3.0356	6.96	0.5953	19.61	19.66	20.08
	F	65.5657	3.4045	3.1795	6.61	0.6267	19.71		
60%BCC+40%PCC	F	65.5669	3.2925	3.0576	7.13	0.5601	18.32	18.28	18.64
	3	94.7673	3.2951	3.0602	7.13	0.5580	18.23		
40%BCC+60%PCC	A	67.4316	3.3755	3.1434	6.88	0.6370	20.26	20.28	20.65
	2	104.3143	3.8231	3.5559	6.99	0.7217	20.30		
20%BCC+80%PCC	111	79.3278	3.1553	2.9351	6.98	0.5262	17.93	17.94	18.24
	8	63.0271	3.5469	3.3007	6.94	0.5923	17.94		

H4. Teor de cinzas das amostras de papel com microfibrilas de celulose (PFI) e carbonato de cálcio precipitado

Tabela 28 - Teor de cinzas das amostras de papel com microfibrilas de celulose obtidas pelo método Refinado PFI e com carbonato de cálcio precipitado.

Amostras de papel com microfibrilas de celulose (discos) e carbonato de cálcio precipitado									
Amostra	Cadinho	Massa cadinho (g)	Massa amostra húmida (g)	Massa amostra seca (g)	Humidade (%)	Massa de cinzas (g)	Teor de cinzas (%)	Média	Teor de cinzas corrigido (%)
2%CMF +	E	99.2150	3.5969	3.3664	6.41	0.6757	20.07	20.04	20.36
PCC	14	99.4891	4.1703	3.9061	6.34	0.7818	20.01		
5%CMF +	3	95.3902	3.8841	3.6209	6.78	0.6786	18.74	18.78	19.07
PCC	-	94.3773	3.5507	3.3213	6.46	0.6248	18.81		

H5. Teor de cinzas das amostras de papel microfibrilas de celulose (discos) e carbonato de cálcio precipitado

Tabela 29 - Teor de cinzas das amostras de papel com microfibrilas de celulose obtidas pelo método Refinado de Discos e com carbonato de cálcio precipitado.

Amostras de papel com microfibrilas de celulose (PFI) e carbonato de cálcio precipitado									
Amostra	Cadinho	Massa cadinho (g)	Massa amostra húmida (g)	Massa amostra seca (g)	Humidade (%)	Massa de cinzas (g)	Teor de cinzas (%)	Média	Teor de cinzas corrigido (%)
2%CMF +	F	65.5630	3.0488	2.8618	6.13	0.5673	19.82	19.80	20.11
PCC	A	67.4278	3.5992	3.3852	5.95	0.6698	19.79		
5%CMF +	2	104.3054	3.3451	3.1415	6.09	0.6497	20.68	20.76	21.09
PCC	111	79.3246	3.3068	3.1034	6.15	0.6470	20.85		

Anexo I - Propriedades do Papel das folhas com PCC

Tabela 30 - Propriedades do papel das folhas com carbonato de cálcio precipitado.

Propriedades	Folhas		Média
	80%Fibra + 20%PCC	80%Fibra + 20%PCC (réplica)	
Gramagem (g/m ²)	79.9	80.3	80.1
Espessura (µm)	128	130	129
Massa Volúmica (g/cm ³)	0.62	0.62	0.62
Índice de Mão (cm ³ /g)	1.61	1.62	1.62
Resistência ao ar <i>Gurley</i> (s/100mL)	1.9	2.1	2.0
Rugosidade <i>Bendtsen</i> , FL (mL/min)	220	200	210
Opacidade (%)	88.6	88.3	88.5
C.E.D.L (m ² /kg)	58	62	60
Índice de Rebentamento (kPa.m ² /g)	2.26	2.24	2.25
Índice de Tração (kN.m/kg)	35.0	35.5	35.3
Extensão de Rutura (%)	2.7	2.7	2.7
Índice TEA (J/g)	0.7	0.7	0.7
<i>Tensile Stiffness</i> (kN/m)	444	461	453
Índice de Rasgamento (mN. m ² /g)	6.22	7.43	6.83
Ligações Internas, <i>Scott</i> (J/m ²)	250	228	239
Capilaridade, 10min (mm)	69	54	62

Anexo J - Propriedades do Papel das folhas de referência e folhas com cargas

J1. Tabela com as diferentes propriedades medidas nas folhas de referência e folhas com cargas

Tabela 31 - Propriedades do papel da folha sem carga mineral (referência) e das folhas com cargas minerais PCC, BCC e GCC.

Propriedades	Folhas			
	100%Fibra	80%Fibra + 20%PCCfabril	80%Fibra + 20%BCC	80%Fibra + 20%GCCfabril
Gramagem (g/m ²)	80.0	80.1	80.2	79.7
Espessura (µm)	116	129	123	118
Massa Volúmica (g/cm ³)	0.70	0.62	0.65	0.68
Índice de Mão (cm ³ /g)	1.50	1.62	1.53	1.48
Resistência ao ar <i>Gurley</i> (s/100mL)	2.4	2.0	1.5	1.9
Rugosidade <i>Bendtsen</i> , FL (mL/min)	218	210	274	211
Opacidade (%)	77.8	88.5	84.7	86.1
C.E.D.L (m ² /kg)	32	60	45	50
Índice de Rebentamento (kPa.m ² /g)	4.64	2.25	2.40	2.05
Índice de Tração (kN.m/kg)	61.5	35.3	37.5	34.5
Extensão de Rutura (%)	3.9	2.7	2.7	2.5
Índice TEA (J/g)	1.6	0.7	0.7	0.6
<i>Tensile Stiffness</i> (kN/m)	592	453	496	500
Índice de Rasgamento (mN.m ² /g)	9.90	6.83	6.52	5.95
Ligações Internas, <i>Scott</i> (J/m ²)	389	239	297	292
Capilaridade, 10min (mm)	61	62	57	62

J2. Gráficos representativos das propriedades mais relevantes em função do índice de mão para as folhas de referência e folhas com cargas

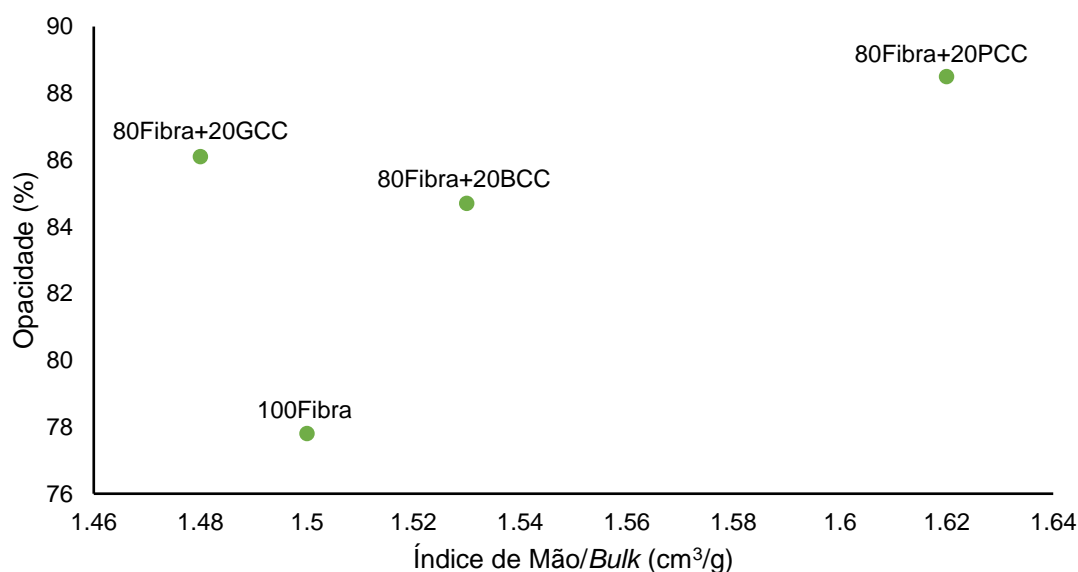


Figura 29 - Opacidade em função do índice de mão das folhas sem cargas minerais e com cargas minerais.

Efeito da incorporação de CaCO_3 biogénico e de micro/nanoceluloses em papéis UWF

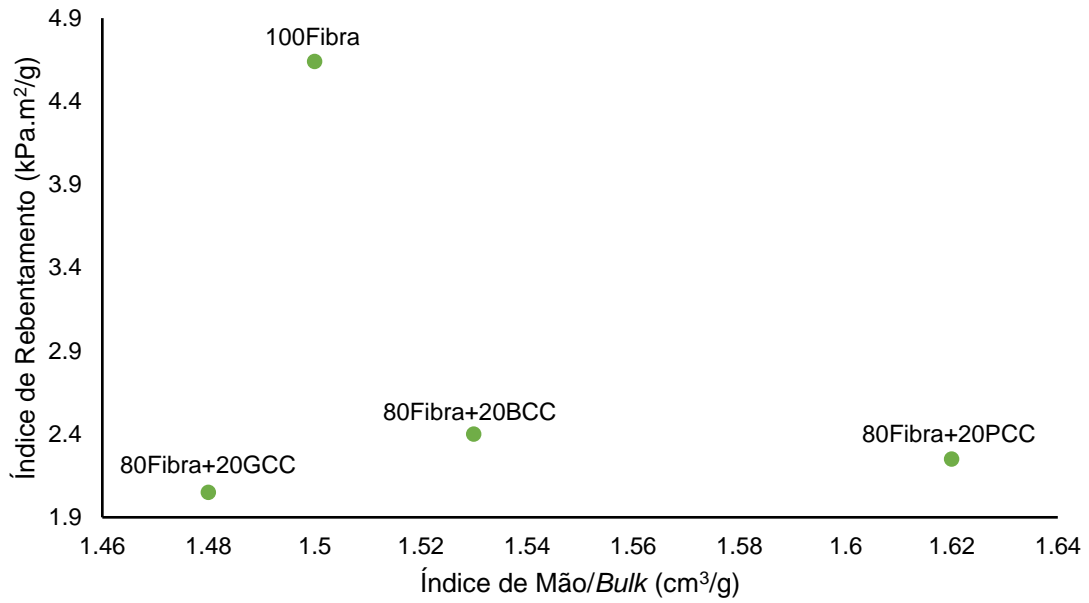


Figura 30 - Índice de rebentamento em função do índice de mão das folhas sem cargas minerais e com cargas minerais.

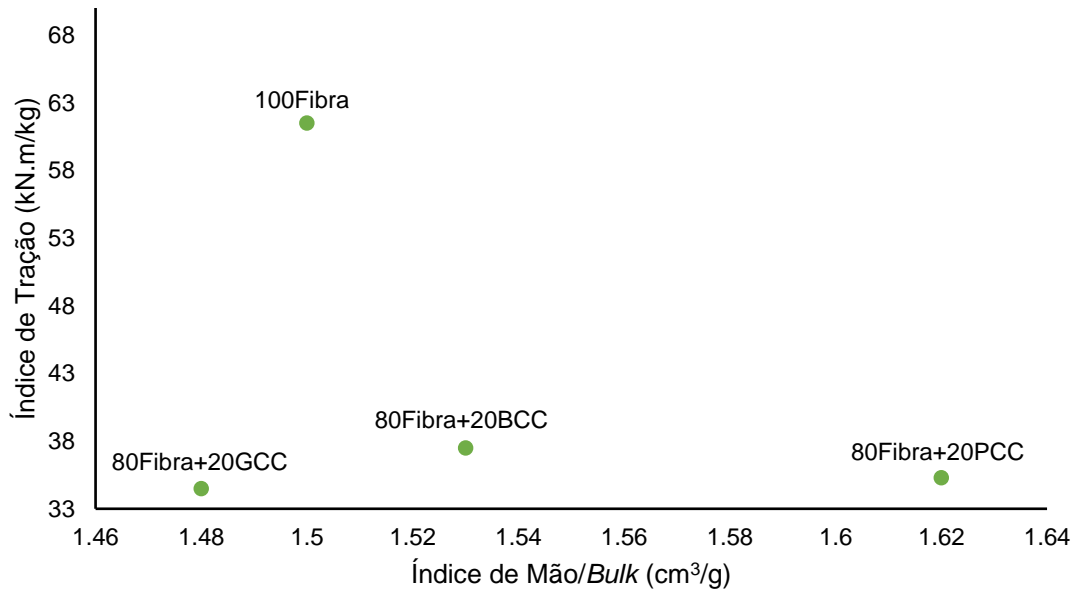


Figura 31 - Índice de tração em função do índice de mão das folhas sem cargas minerais e com cargas minerais.

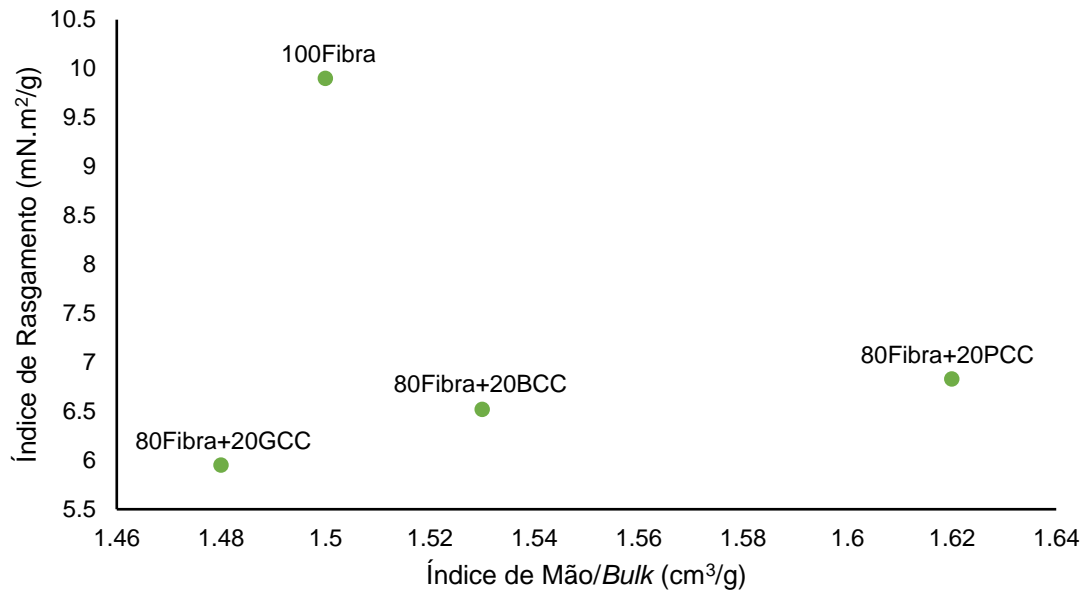


Figura 32 - Índice de rasgamento em função do índice de mão das folhas sem cargas minerais e com cargas minerais.

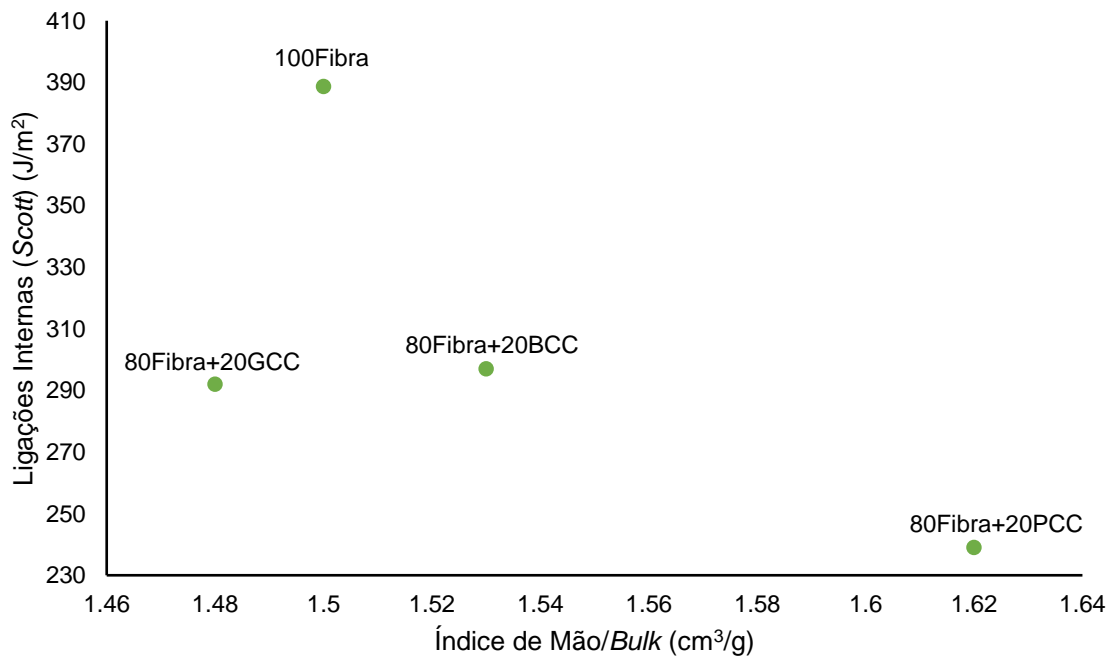


Figura 33 - Ligações internas em função do índice de mão das folhas sem cargas minerais e com cargas minerais.

Anexo K - Propriedades do Papel das folhas com misturas BCC e PCC**K1. Tabela com as diferentes propriedades medidas nas folhas de referência e folhas com cargas e misturas de cargas**

Tabela 32 - Propriedades do papel da folha de referência, folhas com BCC e PCC e folhas com misturas de ambas as cargas.

Propriedades	Folhas						
	100%Fibra	80%Fibra + 20%BCC	80%Fibra + 20%80BCC	80%Fibra + 20%60BCC	80%Fibra + 20%40BCC	80%Fibra + 20%20BCC	80%Fibra + 20%PCC
Gramagem (g/m ²)	80.0	80.2	80.4	80.3	80.2	79.6	80.1
Espessura (µm)	116	123	119	130	131	131	129
Massa Volúmica (g/cm ³)	0.70	0.65	0.68	0.62	0.61	0.61	0.62
Índice de Mão (cm ³ /g)	1.50	1.53	1.48	1.61	1.63	1.65	1.62
Resistência ao ar <i>Gurley</i> (s/100mL)	2.4	1.5	2.4	2.1	2.0	1.8	2.0
Rugosidade <i>Bendtsen</i> , FL (mL/min)	218	274	196	225	228	219	210
Opacidade (%)	77.8	84.7	85.4	86.4	87.5	86.5	88.5
C.E.D.L (m ² /kg)	32	45	48	53	58	55	60
Índice de Rebentamento (kPa.m ² /g)	4.64	2.40	2.57	2.59	2.12	2.21	2.25
Índice de Tração (kN.m/kg)	61.5	37.5	41.0	38.5	34.5	36.0	35.3
Extensão de Rutura (%)	3.9	2.7	3.1	2.8	2.8	2.9	2.7
Índice TEA (J/g)	1.6	0.7	0.9	0.7	0.7	0.7	0.7
<i>Tensile Stiffness</i> (kN/m)	592	496	491	498	446	452	453
Índice de Rasgamento (mN. m ² /g)	9.90	6.52	6.76	7.34	6.33	7.33	6.83
Ligações Internas, <i>Scott</i> (J/m ²)	389	297	311	353	244	253	239
Capilaridade, 10min (mm)	61	57	61	59	58	59	62

K2. Gráficos representativos das propriedades mais relevantes em função do índice de mão para as folhas de referência e folhas com cargas e misturas de cargas

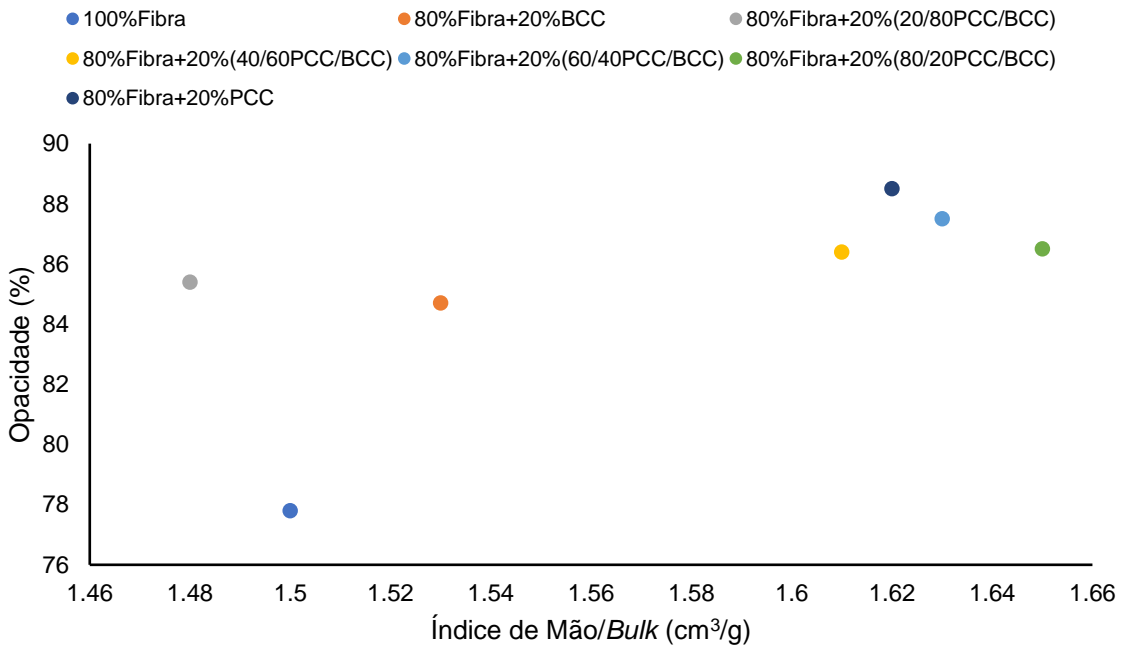


Figura 34 - Opacidade em função do índice de mão das folhas sem cargas minerais, com cargas minerais e misturas de BCC e PCC.

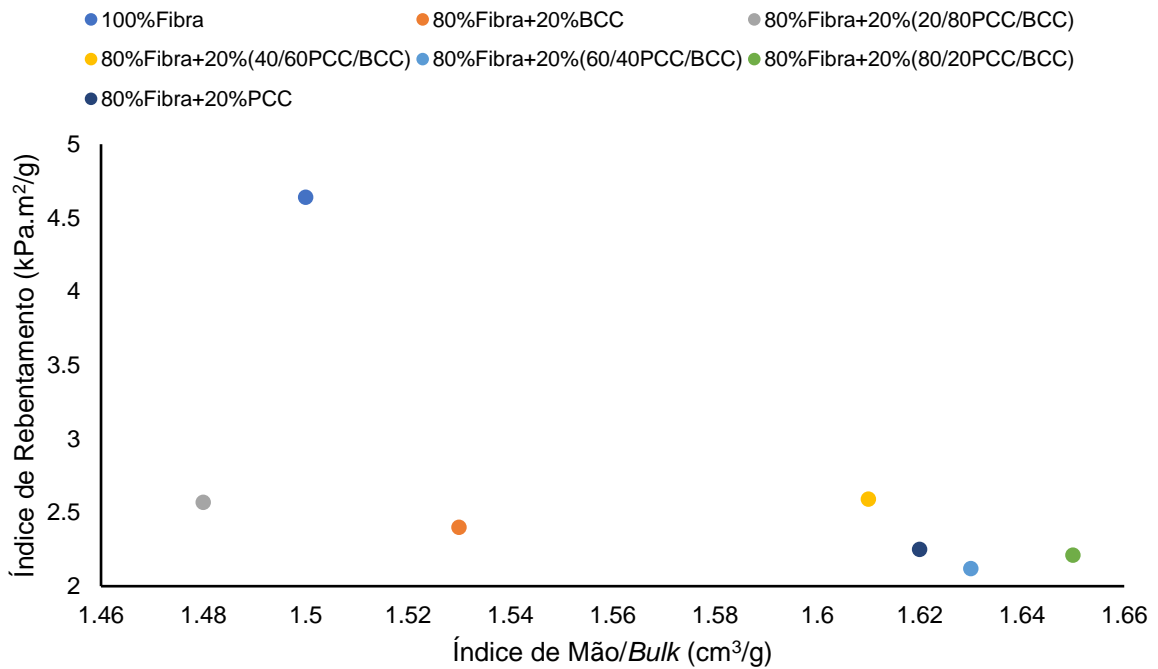


Figura 35 - Índice de rebentamento em função do índice de mão das folhas sem cargas minerais, com cargas minerais e misturas de BCC e PCC.

Efeito da incorporação de CaCO₃ biogénico e de micro/nanoceluloses em papéis UWF

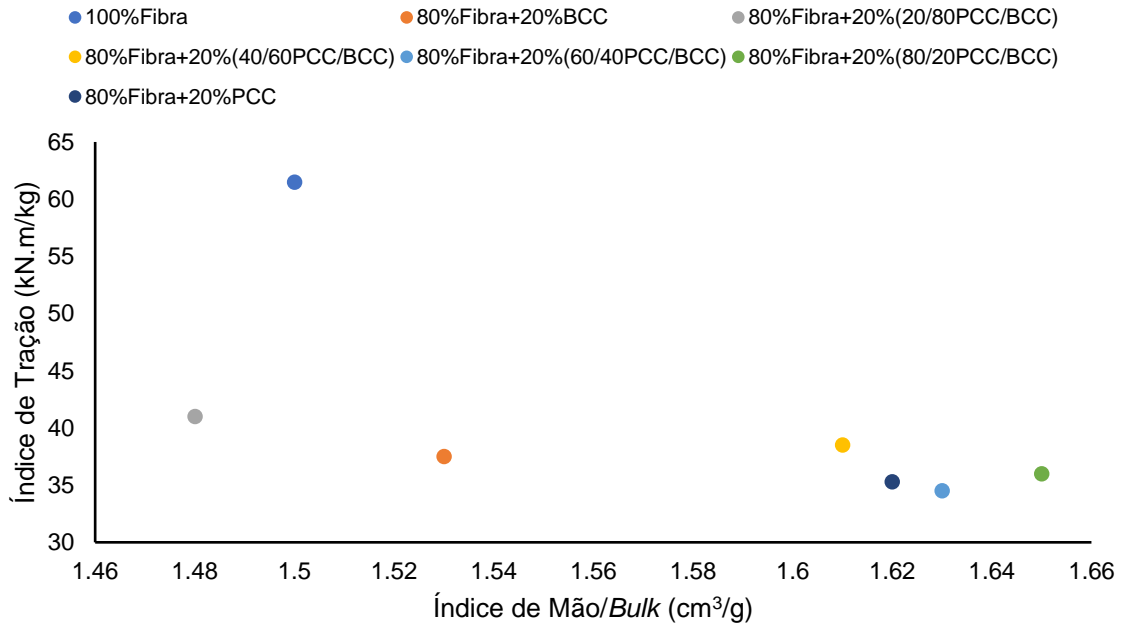


Figura 36 - Índice de tração em função do índice de mão das folhas sem cargas minerais, com cargas minerais e misturas de BCC e PCC.

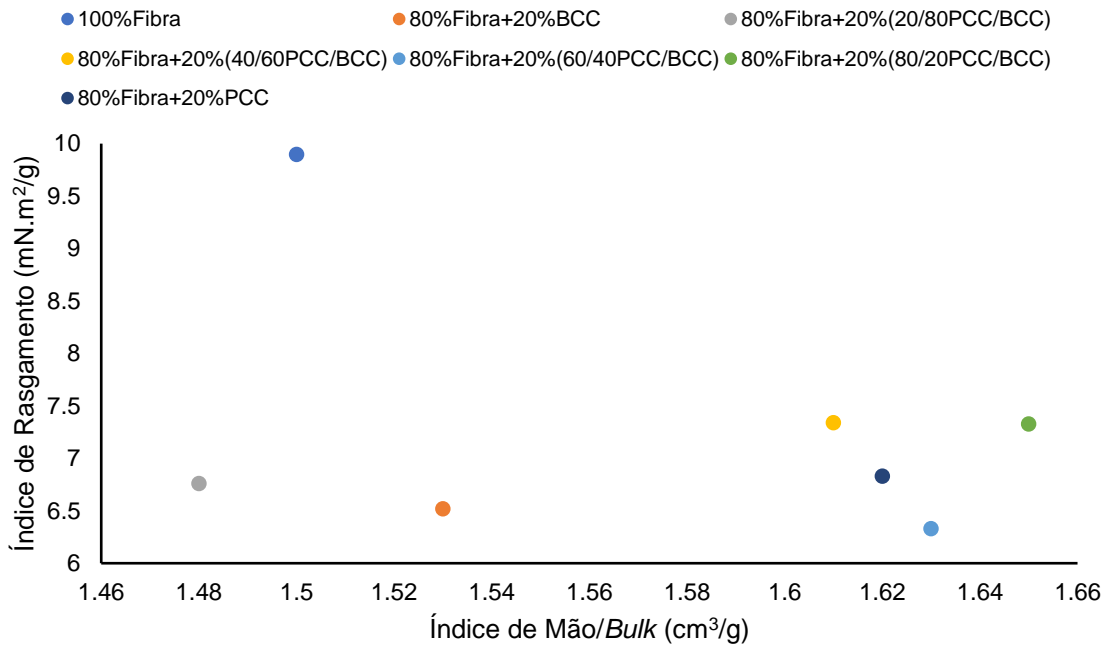


Figura 37 - Índice de rasgamento em função do índice de mão das folhas sem cargas minerais, com cargas minerais e misturas de BCC e PCC.

Anexos

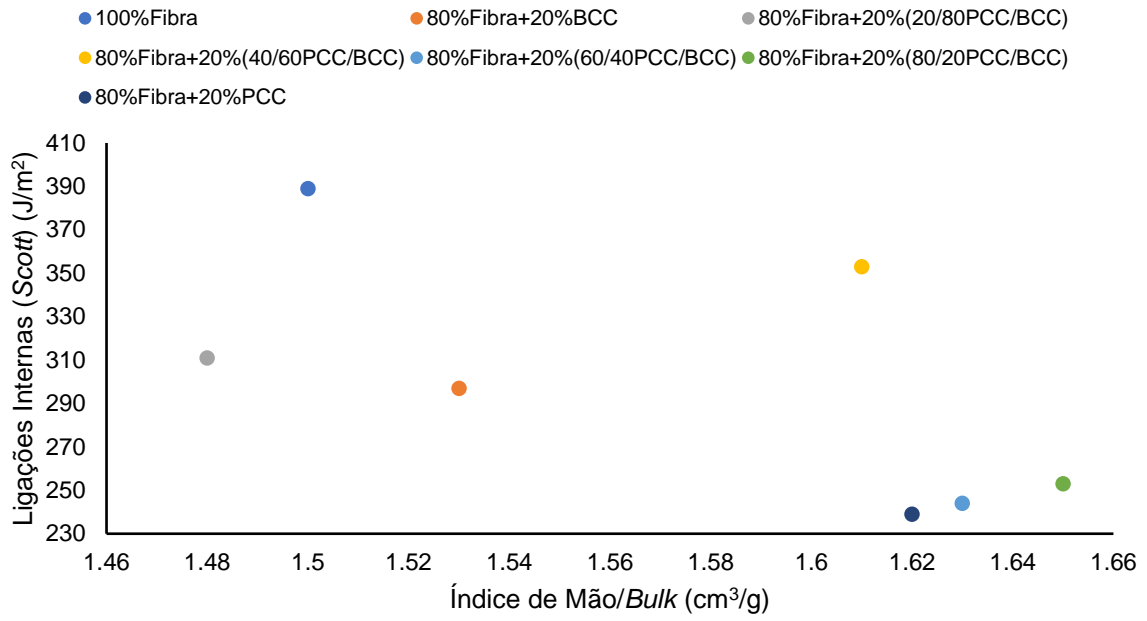


Figura 38 - Ligações internas em função do índice de mão das folhas sem cargas minerais, com cargas minerais e misturas de BCC e PCC.

Anexo L - Propriedades do Papel das folhas com microfibrilas de celulose e PCC

L1. Propriedades do papel das folhas com microfibrilas de celulose (PFI) e com PCC

Tabela 33 - Propriedades do papel das folhas com microfibrilas de celulose obtidas pelo método Refinador PFI e com PCC.

Propriedades	Folhas		
	80%Fibra + 20%PCC	78%Fibra + 2%CMF + 20%PCC	75%Fibra + 5%CMF + 20%PCC
Gramagem (g/m ²)	80.1	79.9	79.6
Espessura (µm)	129	127	129
Massa Volúmica (g/cm ³)	0.62	0.63	0.62
Índice de Mão (cm ³ /g)	1.62	1.59	1.62
Resistência ao ar <i>Gurley</i> (s/100mL)	2.0	2.0	2.0
Rugosidade <i>Bendtsen</i> , FL (mL/min)	210	197	222
Opacidade (%)	88.5	87.7	88.2
C.E.D.L (m ² /kg)	60	60	62
Índice de Rebentamento (kPa.m ² /g)	2.25	2.18	1.95
Índice de Tração (kN.m/kg)	35.3	34.5	33.0
Extensão de Rutura (%)	2.7	2.7	2.6
Índice TEA (J/g)	0.7	0.7	0.6
<i>Tensile Stiffness</i> (kN/m)	453	424	434
Índice de Rasgamento (mN. m ² /g)	6.83	7.39	7.27
Ligações Internas, <i>Scott</i> (J/m ²)	239	223	246
Capilaridade, 10min (mm)	62	60	56

L2. Propriedades do papel das folhas com microfibrilas de celulose (discos) e com PCC

Tabela 34 - Propriedades do papel das folhas com microfibrilas de celulose obtidas pelo método Refinador de Discos e com PCC.

Propriedades	Folhas		
	80%Fibra + 20%PCC	78%Fibra + 2%CMF + 20%PCC	75%Fibra + 5%CMF + 20%PCC
Gramagem (g/m ²)	80.1	80.2	79.8
Espessura (µm)	129	128	128
Massa Volúmica (g/cm ³)	0.62	0.62	0.62
Índice de Mão (cm ³ /g)	1.62	1.60	1.60
Resistência ao ar <i>Gurley</i> (s/100mL)	2.0	2.2	2.9
Rugosidade <i>Bendtsen</i> , FL (mL/min)	210	215	204
Opacidade (%)	88.5	88.1	87.8
C.E.D.L (m ² /kg)	60	62	62
Índice de Rebentamento (kPa.m ² /g)	2.25	2.05	2.25
Índice de Tração (kN.m/kg)	35.3	32.5	35.5
Extensão de Rutura (%)	2.7	2.9	2.8
Índice TEA (J/g)	0.7	0.7	0.7
<i>Tensile Stiffness</i> (kN/m)	453	447	454
Índice de Rasgamento (mN. m ² /g)	6.83	7.32	8.08
Ligações Internas, <i>Scott</i> (J/m ²)	239	260	273
Capilaridade, 10min (mm)	62	57	45