

Marco Joel Freitas Carvalho Xavier

REVESTIMENTO DE CARGAS MINERAIS PARA PAPÉIS FINOS DE IMPRESSÃO E ESCRITA

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

Julho de 2012



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

This work was partially funded by FCT – Fundação para a Ciência e Tecnologia, in the framework of the Project PTDC/EQU-EQU/120578/2010, and by FEDER – Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional, through the program COMPETE (Programa Operacional Fatores de Competitividade) (FCOMP-01-0124-FEDER-020483).

Este trabalho foi parcialmente financiado pela FCT – Fundação para a Ciência e Tecnologia, no âmbito do Projeto PTDC/EQU-EQU/120578/2010, e pelo FEDER – Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional, através do COMPETE (Programa Operacional Fatores de Competitividade) (FCOMP-01-0124-FEDER-020483).



Agradecimentos

Gostaria de agradecer em primeiro lugar, a todo o grupo de investigação da área do papel do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra. Ao Doutor Paulo Ferreira, orientador deste trabalho, por todo o tempo despendido, por tudo o que me ensinou e pela forma como me guiou e recebeu no grupo de trabalho. Ao Doutor José Gamelas, co-orientador deste trabalho, por toda a sua disponibilidade, preocupação, apoio e partilha de conhecimentos. À Engenheira Christin Zscherneck, por toda a companhia e amizade. E principalmente, à Engenheira Ana Filipa Lourenço, por todo o acompanhamento, paciência e dedicação, sem o qual este trabalho não teria sido possível.

Agradeço também a todos aqueles que participaram neste trabalho, ao RAIZ e seus funcionários por toda a cooperação demonstrada e ao Doutor Jorge Coelho e Engenheira Inês Barata pelo auxílio prestado.

Agradeço à minha família e àqueles que me acompanham por mais tempo, nos bons e maus momentos, pela ajuda, apoio e sobretudo por me terem possibilitado os meios necessários para que conseguisse concluir esta etapa da minha vida académica da forma que mais desejava.

Agradeço a todos os meus colegas de curso, aos meus colegas mais velhos por me terem recebido da melhor forma, e aos meus colegas de trabalho e carteira por todos os momentos de lazer e trabalho, pela amizade, e por terem sido de longe o melhor que este curso me ofereceu.

Porque nem só de trabalho vive um homem, quero agradecer a todos os meus amigos, àqueles que comigo partilharam as “quatro linhas” e sobretudo agradeço aos meus amigos de Castelo Branco e a todo o grupo que lhe está associado. Muito obrigado por todos os momentos de diversão, amizade e companheirismo.

Por fim, mas não por último, gostaria de agradecer e dedicar este trabalho e todo o meu percurso académico àquele que, não podendo estar comigo, com certeza sempre me apoiou, ajudou e acreditou em mim. Ao meu grande amigo João Rodrigues, o meu eterno obrigado. Até um dia!

Resumo

Este trabalho de Dissertação teve como objetivo melhorar as ligações entre as cargas minerais e as fibras celulósicas que compõem o papel, para que, dessa forma, seja possível obter melhores propriedades no papel e, conseqüentemente, aumentar a quantidade de PCC atualmente inserida numa folha de papel de impressão e escrita, cerca de 20 a 25% w/w. A inserção de uma maior quantidade de cargas minerais no papel conduzirá sobretudo a uma redução dos custos económicos da matéria-prima, uma vez que se poderia substituir a fibra por um material mais barato.

Para promover as ligações entre o PCC e as fibras celulósicas, as partículas de PCC foram revestidas com derivados de celulose por adsorção/precipitação destes na superfície do PCC. Os derivados de celulose utilizados foram o acetato de celulose, hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), carboximetilcelulose (CMC), etilcelulose e acetatobutirato de celulose. Para além da metodologia referida, foi também utilizada o método de revestimento por polimerização por emulsão para revestir o PCC, tanto *in-situ* como *ex-situ*, usando como monómeros o acrilato de butilo e o metacrilato de metilo. Os PCC modificados foram devidamente caracterizados, avaliando-se o sucesso do revestimento em causa através da visualização das suas imagens SEM, da determinação do seu tamanho de partículas (D_{50}) e potencial zeta e da determinação da sua composição química (FTIR e Termogravimetria). Após a caracterização das partículas, aquelas que revelaram melhores resultados foram submetidas a testes de retenção de sólidos em pasta (DDA), utilizando dois agentes de retenção diferentes, e em folha (Formador) utilizando um único agente de retenção. Foram também avaliadas as principais propriedades estruturais, óticas e mecânicas das folhas produzidas contendo o PCC modificado.

Aplicando o procedimento desenvolvido para os derivados de celulose, o revestimento do PCC com CMC e HPMC mostrou ser ineficiente, não se verificando qualquer diferença significativa entre estas amostras e o PCC original. Por outro lado, as amostras com acetato de celulose, etilcelulose e acetatobutirato de celulose, apresentaram um incremento no tamanho de partículas, a carga superficial destas alterou-se no sentido da carga superficial do polímero utilizado e a sua análise química revelou a presença dos constituintes adicionados, permanecendo nas amostras cerca de 90% do polímero adicionado. As partículas obtidas por polimerização por emulsão também revelaram uma boa adesão polimérica nas partículas. No entanto, algumas delas foram descartadas por conterem demasiado polímero ou por apresentarem uma cor demasiado amarela. As retenções em pasta dos PCC modificados com derivados de celulose foram também satisfatórias, verificando-se uma pequena diminuição na retenção de PCC (comparativamente com a retenção do PCC original) na maior parte dos ensaios. Com o PCC modificado com etilcelulose, utilizando o agente de retenção A, e com o PCC modificado com acetatobutirato de celulose, utilizando o agente de retenção B, obteve-se, por outro lado, valores de retenção semelhantes aos apresentados com o PCC original (~93%). A retenção da amostra revestida com o copolímero sintetizado não foi muito baixa mas comparativamente com as amostras com os derivados de celulose, esta amostra não demonstrou resultados promissores, não se tendo feito folhas laboratoriais com esta. Foram também realizados ensaios de retenção de PCC modificado utilizando amostras preparadas com o mesmo derivado de celulose mas com diferentes pesos moleculares. Os resultados

desses ensaios foram contraditórios, uma vez que utilizando o PCC modificado com etilcelulose a retenção diminuiu com a diminuição do peso molecular do polímero utilizado, enquanto que a retenção do PCC modificado com acetatobutirato de celulose aumentou com a diminuição do peso molecular do polímero utilizado.

A retenção das partículas diminuiu nas folhas laboratoriais como era expectável. Contudo, essa diminuição foi maior do que o esperado, principalmente com o PCC modificado com acetato de celulose (87% - DDA para 39% - Formador). Utilizando o agente de retenção A, as amostras contendo etilcelulose continuaram a ser aquelas que apresentaram melhores valores de retenção de PCC (~60%).

Para avaliar as propriedades estruturais, óticas e mecânicas das folhas com os PCC modificados, foram também produzidas folhas contendo apenas fibra, contendo fibra mais aditivos e contendo fibra mais aditivos mais PCC, tal como aconteceu no DDA. A maioria das propriedades das folhas avaliadas varia com a retenção de acordo com o esperado, ou seja, as propriedades finais das folhas variam significativamente com a quantidade de PCC retido. Dessa forma, o PCC modificado com etilcelulose (maiores retenções) é aquele que apresenta piores propriedades, nomeadamente mecânicas, enquanto que o PCC modificado com acetato de celulose (menores retenções) é aquele que apresenta melhores resultados. Apesar disso, é possível concluir que os resultados obtidos não dependem apenas da quantidade de PCC retido. As folhas com o PCC revestido com etilcelulose, por exemplo, apresentam diversas resistências mecânicas mais fracas do que as folhas com o PCC original, sendo dessa forma óbvio que a etilcelulose não melhora a ligação entre as cargas minerais e as fibras. Por outro lado, algumas propriedades mecânicas das folhas com o PCC modificado com acetato de celulose são melhores do que as obtidas com as folhas de fibra e aditivos, sendo por isso possível concluir que o acetato de celulose melhora as ligações entre as cargas minerais e as fibras celulósicas na presença dos aditivos utilizados. O acetatobutirato de celulose apresenta resultados intermédios entre o acetato de celulose e o etilcelulose. Contudo, comparativamente ao PCC com acetato de celulose, a retenção do acetatobutirato de celulose é superior e as propriedades mecânicas das suas folhas não são muito inferiores, pelo que consideramos os resultados do acetatobutirato de celulose também promissores.

Concluindo, podemos afirmar que, muito provavelmente, o revestimento de PCC com acetato de celulose promoveu alguma melhoria das ligações entre as cargas minerais e as fibras celulósicas. No entanto, é necessário melhorar a retenção destas partículas para que seja possível aumentar a quantidade de PCC modificado a inserir nas folhas de papel de impressão e escrita.

Abstract

This work had as objective to improve the bonds between cellulosic fibers and fillers, like PCC, used in paper. In that way, we can improve several properties in paper and consequently, we can raise the amount of filler used in paper. In our days, that amount it's fixed approximately in 20-25 % (w/w). A considerable raise in filler amount used will cause significant money savings, because we could substitute the cellulosic fibers by a cheaper material (fillers).

To promote the bonds between PCC and cellulosic fibers, the PCC particles were covered with cellulose derivatives by an adsorption/precipitation method. The cellulose derivatives used in this work were cellulose acetate, hydroxypropyl methylcellulose (HPMC), carboxymethyl cellulose (CMC), ethyl cellulose and acetate butyrate cellulose. Another way used to cover PCC particles was the emulsion polymerization method, *in-situ* and *ex-situ*, using butyl acrylate and methyl methacrylate as monomers. In the end, we evaluate the shape, the size, the zeta potential and chemical composition of all particles obtained, to analyze the success of PCC cover. After particles characterization, the best ones were submitted to retention tests in pulp (DDA) using two different retention aids. The particles which demonstrated better results in retention tests (with DDA) were used to do laboratory papers with a paper former. With the papers made with modified PCC we tested their solids content and the most important structural, mechanical and optics properties.

Using our developed procedure, the PCC covered with CMC and HPMC has shown to be ineffective without a significant difference between the modified and original PCC. On the other hand, the samples with cellulose acetate, ethyl cellulose and acetate butyrate cellulose has shown good results, with an increment in their size, a zeta potential change and a good polymer retention on samples (90%). The samples obtained by emulsion polymerization cover method also revealed good polymer retention. However, some samples with synthesized polymers were eliminated due to their color and excessive polymer content. The modified PCC with cellulose derivatives has a good retention on pulp too, with a little decrease in retention values compared to original PCC in most samples. With PCC modified with ethyl cellulose, using the retention aid A, and PCC modified with acetate butyrate cellulose, using the retention aid B, we obtained a little increase on PCC retention. The sample with synthesized copolymer doesn't have a bad solid retention but its global results were worst than samples with cellulose derivatives. Because of that, the sample was not used in paper formation. Were also made retention tests with samples covered with the same polymers but with different molecular weights to study their influence on samples behavior. The results of that study were contradictory, using the PCC modified with ethyl cellulose, the retention values decrease with decreasing polymer molecular weight and, on other hand, the retention values of PCC modified with acetate butyrate cellulose increase with decreasing polymer molecular weight.

The modified particle retention decreased in laboratory papers like we expected. However, that decrease was bigger than we considered, mainly in modified PCC with acetate cellulose (87% - DDA) to 39% - Former)). Using retention agent A, the sample with ethyl cellulose continues to be the one which leads to better PCC retention (~60%).

To analyze the structural, optics and mechanical properties of papers with modified PCC, papers with fiber only, with fiber plus additives and with fibers plus additives plus PCC were made. Most of papers properties vary with PCC retention like were expected because their negative influence on fiber bonding. For that reason, bigger retention values will promote worse paper properties, as we can see with the results of acetate cellulose (worse retention and better mechanical properties) and ethyl cellulose (better retention and worst mechanical properties). Nevertheless, we can evaluate the influence of polymer on papers properties, comparing them with papers without PCC and with original PCC. The most important properties of papers with PCC with ethyl cellulose had been worse than the ones we can see in paper with original PCC. In that way, we can conclude that the ethyl cellulose doesn't promote the filler-fiber bonding if they conduct to worse properties even with lower PCC content on paper. On the other hand, papers with cellulose acetate have showed better mechanical properties than paper with fiber and additives, showing an improvement on mechanical properties with PCC addition. The acetate butyrate cellulose shown intermediate results between cellulose acetate and ethyl cellulose. However, we believe that the difference in mechanical properties between acetate butyrate cellulose and cellulose acetate are lower than the differences on their retention, making that sample promising modified filler too.

Concluding, we can say that, probably, the PCC modified with cellulose acetate improves the filler-fiber bonding but we must improve the particles retention to promote an increasing amount of modified PCC on writing and printing paper.

Índice

I.	Motivação e Objetivos	1
II.	Introdução	3
II.1	Papel	3
II.1.1	Matérias-primas	3
II.1.2	Processo de fabrico	3
II.1.3	Constituintes do Papel - Aditivos	5
II.1.4	Propriedades do Papel	6
II.1.4.1	Propriedades estruturais	7
II.1.4.2	Propriedades mecânicas	7
II.1.4.3	Propriedades óticas	8
II.2	Cargas minerais	9
II.2.1	Desenvolvimento e economia das cargas minerais	10
II.2.2	Tipos de cargas minerais	11
II.2.3	Carbonato de Cálcio	12
II.3	Revestimento de partículas	14
II.3.1	Estado da arte – Revestimentos das cargas minerais	14
II.3.2	Métodos de revestimento com polímeros orgânicos	17
II.3.2.1	Revestimento por polimerização por emulsão	17
II.3.2.2	Revestimento por adsorção/precipitação	18
II.3.2.2.1	Misturas Coloidais	19
II.3.2.2.2	Potencial zeta do Carbonato de Cálcio	21
II.4	Celulose e derivados	22
II.4.1	Derivados de celulose	23
II.4.1.1	Acetato de celulose	24
II.4.1.2	Hidroxipropilmetilcelulose	24
II.4.1.3	Etilcelulose	25
II.4.1.4	Carboximetilcelulose	26
II.4.1.5	Acetatobutirato de celulose	26
III.	Metodologia Experimental	27
III.1	Definição de materiais e procedimentos experimentais	27
III.1.1	Procedimento experimental – Derivados de celulose	28

III.1.2 Procedimento experimental - Polímeros sintetizados	29
III.2 Caracterização das partículas	32
III.2.1 SEM (<i>Scanning Electron Microscope</i>).....	32
III.2.2 LDS (<i>Laser Diffraction Spectrometry</i>).....	32
III.2.3 ELS (<i>Electrophoretic light scattering</i>).....	32
III.2.4 TG (Termogravimetria)	33
III.2.5 FTIR (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>).....	33
III.3 Testes Papeleiros	34
III.3.1 DDA (<i>Dynamic Drainage Analyzer</i>)	34
III.3.2 Formador	36
III.3.3 Propriedades das folhas.....	36
IV. Discussão de Resultados e Conclusões	39
IV.1 Morfologia	39
IV.2 Tamanho de partículas	41
IV.3 Retenção de polímeros.....	43
IV.4 Composição química.....	45
IV.5 Carga superficial	48
IV.6 Retenção (DDA) – Influência do PCC modificado e agente de retenção.....	49
IV.7 Retenção (DDA) – Influência do peso molecular no PCC modificado	51
IV.8 Retenção - Formador.....	53
IV.9 Propriedades das folhas	54
IV.9.1 Propriedades estruturais	54
IV.9.2 Propriedades mecânicas.....	55
IV.9.1 Propriedades óticas	56
IV.10 Conclusão geral	57
IV.11 Trabalho futuro	59
V. Bibliografia	61
VI. Netgrafia	69

Índice de Figuras

Figura 1 – Esquema do processo de produção de pasta e papel	4
Figura 2 – Efeito do agente de retenção em folha	6
Figura 3 – Efeito do teor de cargas minerais nas propriedades das folhas	10
Figura 4 – PCC vs GCC	13
Figura 5 – Polimerização por emulsão	17
Figura 6 – Revestimento de partículas inorgânicas por polimerização	18
Figura 7 – Potencial Zeta	21
Figura 8 – Celulose	22
Figura 9 – Glucuronoxilana.....	22
Figura 10 – Acetato de celulose	24
Figura 11 – Hidroxipropilmetilcelulose	24
Figura 12 – Etilcelulose.....	25
Figura 13 – Esquema reacional de produção de CMC.....	25
Figura 14 – Acetatobutirato de celulose	26
Figura 15 – DDA.....	34
Figura 16 – Formador	36
Figura 17 – Imagens SEM do PCC com derivados de celulose (7500×).....	39
Figura 18 – Imagens SEM do PCC com copolímero sintetizado	41
Figura 19 – Distribuição do tamanho de partículas, PCC original, amostra 1 e amostra 3	43
Figura 20 – Termograma do PCC original e amostra 1.....	44
Figura 21 – Espectro do PCC original.....	46
Figura 22 – Espectro da amostra 1	46
Figura 23 – Retenção: ensaios sem PCC modificado (DDA)	49
Figura 24 – Retenção: ensaios do PCC modificado utilizando o agente de retenção A e B.....	50
Figura 25 – Imagens SEM da amostra 18.3, 21, 3.2 e 22 (7500×)	52
Figura 26 – Retenção: Influência do peso molecular (etilcelulose)	52
Figura 27 – Retenção: Influência do peso molecular (acetatobutirato de celulose)	53
Figura 28 – Retenção do PCC modificado em folhas laboratoriais	54

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Revestimento de cargas minerais alcalinas – parte 1.....	14
Tabela 2 – Revestimento de cargas minerais alcalinas – parte 2.....	14
Tabela 3 – Derivados de celulose mais utilizados	23
Tabela 4 – Quantidades utilizadas – derivados de celulose.....	29
Tabela 5 – Emulsões	30
Tabela 6 – Quantidades utilizadas - copolímeros	30
Tabela 7 – Amostras preparadas.....	31
Tabela 8 – Quantidades e tempos de adição dos aditivos - DDA.....	35
Tabela 9 – Quantidades e tempos de adição dos aditivos - Formador	36
Tabela 10 – Propriedades das folhas: equipamentos e normas utilizadas	37
Tabela 11 – Tamanho das partículas (D_{50}).....	42
Tabela 12 – Resultados das termogravimetrias	45
Tabela 13 – Comprimentos de onda de vibração	47
Tabela 14 – Potencial zeta.....	48
Tabela 15 – Propriedades estruturais	55
Tabela 16 – Propriedades mecânicas.....	56
Tabela 17 – Propriedades óticas	57

I. Motivação e Objetivos

Devido a toda uma conjuntura mundial, agravada pela crise económica, a crescente concorrência ou a escassez de matérias-primas, as indústrias são obrigadas a procurar novas formas de se desenvolver e de se assegurarem no meio empresarial. Novos meios de obter receitas ou de diminuir custos são fundamentais nos dias de hoje, mais do que nunca. Este trabalho tem como principal motivação a redução de custos na indústria de papel através da substituição, no produto final, de uma certa quantidade de uma matéria-prima de custo elevado (fibras de celulose e hemicelulose), por uma matéria-prima de menor custo, sendo esse material normalmente designado por carga mineral. As cargas minerais representam cerca de 20-25% da massa total de uma folha de papel. Atualmente, não é possível aumentar o teor de cargas minerais uma vez que algumas propriedades mecânicas do papel são prejudicadas com o incremento da quantidade de cargas adicionadas, intervindo estas negativamente nas ligações de Hidrogénio (H-H) que se formam entre as fibras de celulose.

O presente trabalho tem como principal propósito desenvolver, estudar, aplicar e avaliar métodos experimentais que possibilitem o revestimento superficial de cargas minerais, como o PCC, com polímeros orgânicos. O revestimento das partículas de PCC deverá promover dois aspetos fundamentais, por um lado deverá manter ou melhorar algumas propriedades do papel de impressão e escrita e, por outro lado, deverá possibilitar a adição de uma maior quantidade de PCC nas folhas de papel. Tal só será possível se o revestimento superficial das cargas minerais melhorar a ligação entre as fibras celulósicas e as cargas minerais.

No final procuramos selecionar um ou vários polímeros orgânicos de baixo custo e que possibilitem a aplicação de um processo de revestimento eficiente e facilmente implantável na indústria papeleira. As partículas revestidas com os polímeros selecionados deverão conduzir a níveis de retenção e formação que possibilitem a sua aplicação em folhas e, uma vez empregues, estas deverão possibilitar uma melhoria na qualidade do papel ou um incremento na quantidade de cargas minerais adicionadas.

II. Introdução

II.1 Papel

Atualmente, o papel é uma das *commodities* mais utilizadas e produzidas a nível mundial. Tendo conquistado sucessivas gerações, o papel tornou-se o material de impressão e escrita mais utilizado de sempre. O papel, como hoje é conhecido, existe há mais de dois mil anos, permanecendo o seu processo de fabrico praticamente inalterado desde então (Rojas e Hubbe, 2004).

II.1.1 - Matérias-primas

O processo de produção de papel tem como principal matéria-prima a biomassa florestal composta por troncos de árvores descascados (madeira). A madeira normalmente utilizada é composta maioritariamente por celulose, hemicelulose, lenhina, extractáveis e cinzas (Kellomäki, 2000).

Sendo o papel fundamentalmente um material de origem vegetal que consiste num entrançado de fibras celulósicas devidamente tratadas para formarem ligações estáveis entre si, o processo de *papermaking* procura remover a lenhina, extratáveis e cinzas da madeira para obter o máximo de fibras celulósicas, que são compostas maioritariamente por celulose, hemiselulose e lenhina, sendo esta última parcialmente removida. As fibras de celulose podem ser classificadas como fibra longa ou fibra curta, dependendo dessa classificação da sua morfologia e do tipo de árvore de onde estas são retiradas. A fibra curta é um dos constituintes da chamada *hardwood*, sendo esta a madeira proveniente das Dicotiledóneas ou folhosas. Por outro lado, a fibra longa é retirada da *softwood*, madeira proveniente das Coníferas ou resinosas (Carvalho, 1999; Ferreira 2000; Diesen, 2000).

Em Portugal, a árvore utilizada como matéria-prima é o eucalipto (*Eucalyptus globulus*), muito devido à sua abundância em território nacional e às propriedades específicas das suas fibras (Carvalho, 1999; Ferreira 2000). As propriedades específicas que as fibras do *Eucalyptus globulus* apresentam são a principal razão pela qual as empresas portuguesas de produção de pasta e papel ainda se mantêm competitivas no mercado mundial.

II.1.2 - Processo de fabrico

O processo de obtenção do papel a partir da madeira processa-se em duas etapas principais: o processo de fabrico de pasta e o processo de fabrico de papel.

A produção de pasta consiste, muito resumidamente, em duas etapas principais: a receção da matéria-prima e a secção de cozimento. Na receção, a madeira é descascada e destrocada, enquanto que na etapa de cozimento a lenhina é removida das aparas (madeira). Quanto o objetivo é produzir papel com uma elevada brancura, a pasta obtida após o cozimento sofre uma sequência de estágios de degradação de compostos cromóforos de forma a aumentar o grau de brancura da folha, esta etapa processual designa-se por branqueamento. Para além disso, o processo de produção de pasta é atualmente caracterizado por um eficiente processo de recuperação de energia e reagente, que tornam todo o processo de *papermaking* economicamente viável (Carvalho, 1999; Sundholm, 2000).

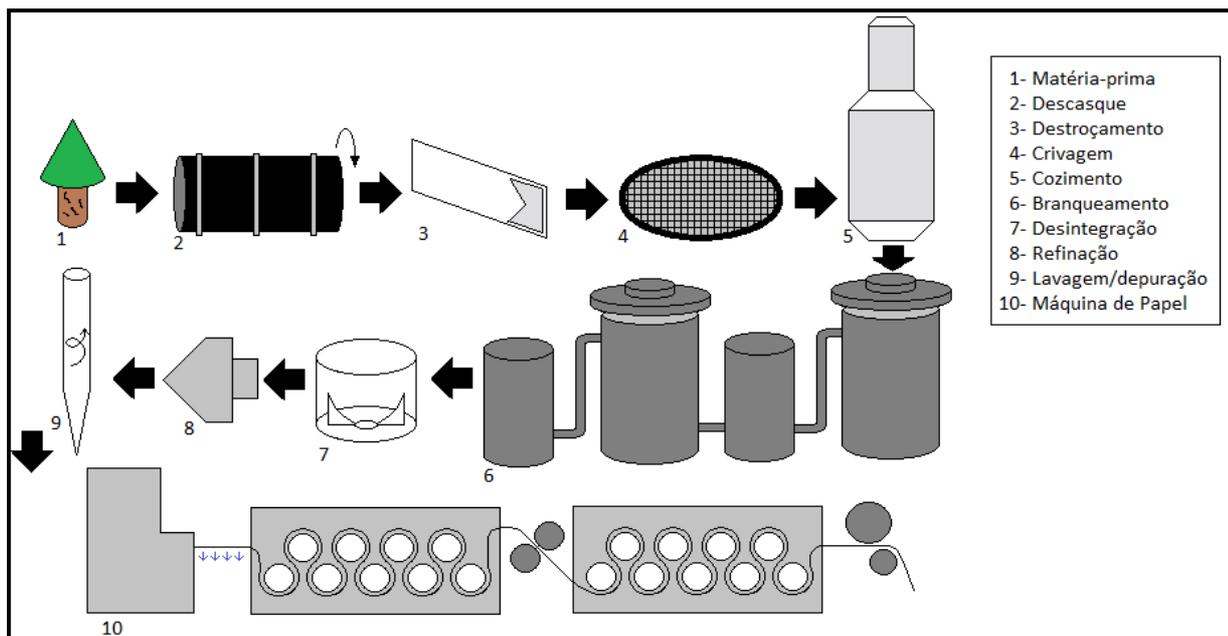


Figura 1 – Esquema do processo de produção de pasta e papel

Geralmente, o processo de papel inicia-se com a chamada preparação da pasta onde esta é desintegrada, caso necessário, onde é regulada a sua consistência (concentração mássica de fibra em água) e, posteriormente, é refinada nos refinadores. A refinação é uma das etapas fulcrais no processo de papel, consistindo este num tratamento mecânico das fibras onde estas sofrem grandes impactes mecânicos para assim ocorrer: o corte e diminuição das fibras, a produção de finos, a fibrilação externa e interna e ainda o colapso do lúmen das fibras. Estes fenómenos irão permitir aumentar a força e a área disponível para as ligações entre as fibras e conduzir a uma melhor formação da folha, o que levará, posteriormente, a se obter melhores propriedades mecânicas e óticas no papel final. Após a refinação segue-se uma série de operações para preparar a pasta para a máquina de papel.

A pasta é inicialmente doseada para que não ocorram grandes variações na composição desta ao longo do tempo e posteriormente são retirados todos os constituintes não desejados na pasta tais como: sólidos de grandes tamanhos e densidades, agregados fibrilosos fora do tamanho aceitável, bolhas de ar, entre outros. Uma vez limpa, são inseridos os aditivos pretendidos à pasta que, embora sejam adicionados em pequeníssimas quantidades, têm uma influência muito significativa nas propriedades finais do papel (Paulapuro, 2000).

Quando a pasta está pronta a ser utilizada, esta chega então à máquina de papel que é o “cerne” de todo este processo. As máquinas de papel chegam a alcançar mais de 200m de

comprimento e têm custos de fabrico acima das dezenas de milhões de euros. A máquina de papel é dividida em duas partes, a parte húmida e a secaria. A parte húmida consiste na caixa de chegada, onde a pasta é recebida e é alimentada ao formador (de forma a se obter o máximo de homogeneidade na pasta ao longo do tempo e ao longo da largura da máquina). No formador e na secção das prensas, inicia-se o processo de secagem da pasta onde a água é drenada por gravidade e compressão através de diversos mecanismos que promovem a filtração da água, seja por pressão de prensas, por queda de pressão nos cilindros ou *foil blades*¹. A drenagem da água é atualmente feita em dois sentidos, superior e inferior ou lado tela/teia, de forma a se obter uma boa distribuição da fibra em altura da folha. Na zona da formação perde-se cerca de 97% da água total removida, na zona das prensas perde-se cerca de 2% e por fim na zona da secagem remove-se o restante 1%. No final, a folha apresenta cerca de 5% (w/w) de água (Karlsson, 2000).

Apesar de só retirar 1% da água total removida, a zona de secagem é formada por uma vasta série de cilindros que representam um custo económico e energético significativo para a empresa. A maioria destes cilindros é aquecida com vapor de baixa pressão que circula no seu interior, permitindo a evaporação da água residual ligada química e fisicamente às paredes das fibras celulósicas pelo contacto da folha ou da tela com os cilindros aquecidos. Na maioria das máquinas de papel existem duas frações na zona de secagem que designam-se por pré secaria e pós secaria. A delimitação e designação destas frações deve-se ao facto de existir uma etapa de inserção de aditivos em solução aquosa à folha, entre a pré e a pós secaria, provocando a necessidade de um novo processo de secagem da água adicionada (Karlsson, 2000). No fim da máquina de papel encontram-se os rolos da calandra que têm como principal função melhorar algumas propriedades de superfície da folha de papel, como a lisura (Jokio, 2000).

II.1.3 - Constituintes do Papel - Aditivos

O papel de impressão e escrita é composto por fibras de celulose, finos, água, agentes de retenção, agentes de colagem, amido, anti-espumas, biocidas, branqueadores, cargas minerais, corantes e dispersantes. Tirando as fibras, finos e água, todos os restantes constituintes são aditivos no processo de fabrico de pasta e papel. No final, os aditivos podem atingir cerca de 30% em massa do papel, sendo que a maior parte desses aditivos serão cargas minerais. Os principais propósitos para a introdução de aditivos no processo de pasta e papel são os de aumentar o tempo de conservação das fibras, de melhorar a formação da folha, de obter melhores propriedades mecânicas e óticas e de reduzir os custos de fabrico (Lourenço, 2006; Lehtinen, 2000). Na formulação de folhas laboratoriais, são utilizados apenas os aditivos funcionais como o amido (agente de resistência), agentes de colagem, agentes de retenção e cargas minerais, pois estes intervêm significativamente nas propriedades finais das folhas.

¹ Lâminas de suporte da tela que provocam uma diferença de pressão local

Amido: O amido é normalmente classificado como agente de resistência por aumentar as propriedades de resistência das folhas. No entanto, este intervém no sistema tanto como agente de colagem como de retenção. As boas propriedades mecânicas que o amido confere ao papel advêm das ligações que este forma com a celulose através dos grupos hidroxilo. Atualmente, é utilizado sobretudo o amido catiónico na indústria do papel por este ter uma maior afinidade com as fibras. Por ser um aditivo relativamente barato no passado e por apresentar uma cor branca, o amido é dos aditivos mais importantes e utilizados na indústria do papel. (Lourenço, 2006, Lehtinen, 2000; Yan et al, 2005; Nelson, 2007).

Agentes de colagem: Os agentes de colagem são utilizados para controlar a resistência à penetração de água ou outros líquidos, conferindo um carácter hidrofóbico às fibras. Sendo difícil a retenção dos agentes de colagem na superfície da fibra, devido à carga negativa que normalmente apresentam, estes são normalmente misturados com o amido catiónico para uma melhor agregação dos agentes de colagem à superfície da fibra. A escolha do agente de colagem a utilizar depende do pH do meio, sendo os mais utilizados o AKD (*Alkil Ketene Dimer*) e o ASA (*Alkenil Succinic Anhydrid*) (Lourenço, 2006; Lehtinen, 2000; URL 1)

Agentes de retenção: Os agentes de retenção são utilizados com o propósito de ajudar a reter os finos e os restantes aditivos do papel, sem prejudicar a drenabilidade da pasta. 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 de alto peso molecular. Os agentes de retenção mais utilizados são as poliacrílamidas catiónicas (C-PAM) e as polietinaminas (PEI) (Lourenço, 2006; Lehtinen, 2000; Pinheiro, 2010; Costa, 2010).

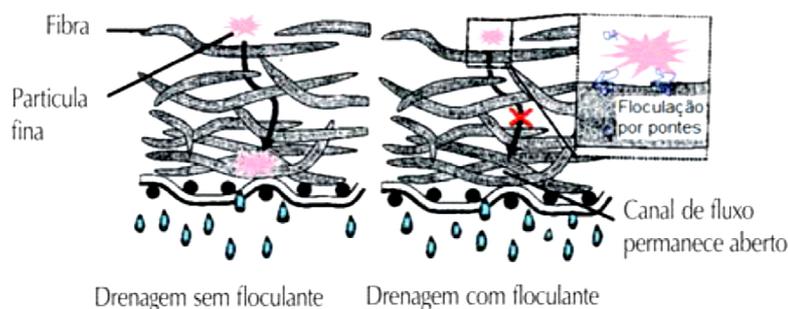


Figura 2 – Efeito do agente de retenção em folha (retirado de Costa, 2010)

II.1.4 - Propriedades do Papel

Apesar de, aparentemente, o papel ser um material simples e facilmente reproduzível, na realidade o papel apresenta uma enorme variabilidade, uma vez que as suas propriedades são significativamente alteradas por imensos fatores no seu processo de fabrico. As propriedades do papel variam principalmente com: o tipo de fibra utilizada, o tipo de processo de deslenhificação, o grau de refinação, os processos presentes na máquina de papel, os aditivos utilizados, a bilateralidade da folha (em altura), a orientação das fibras, entre outros fatores.

Embora todas as propriedades tenham a sua devida importância, dever-se-á destacar as propriedades estruturais, mecânicas e óticas como as fulcrais para o sucesso de um bom papel de impressão e escrita.

II.1.4.1 – Propriedades estruturais

As propriedades estruturais como a gramagem, índice de mão, massa volúmica, resistência ao ar e rugosidade estão relacionadas sobretudo com a matriz e formação da folha. As condições de operação do processo e os aditivos utilizados são os fatores que mais influenciam as propriedades estruturais da folha (TAPPI, 1995; Bristow; Levlin, 2000).

Gramagem (g/m^2): Razão entre a massa e a área de superfície de uma folha de papel.

Espessura (mm): Distância perpendicular entre as duas principais superfícies do papel.

Índice de mão (cm^3/g): Volume por unidade de massa de papel.

Massa volúmica (g/cm^3): Massa por unidade de volume de papel.

Resistência ao ar (método de Gurley s/100 mL): Resistência oferecida por uma folha de papel à passagem de ar quando ocorre uma diferença de pressão entre os limites da folha. É medido pelo tempo necessário que um determinado volume de ar demora a atravessar a folha de papel.

Rugosidade de Bendtsen (mL/min): Caudal de ar que passa entre uma cabeça de medida circular plana de vidro e a superfície de papel.

II.1.4.2 – Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas como a resistência interna, resistência à tração, rebentamento, rasgamento, compressão, entre outras, dependem principalmente da força que liga as fibras nas diferentes direções da folha. Essa força, por outro lado, depende muito das propriedades das fibras, do grau de refinação, da bilateralidade da folha, dos agentes de colagem utilizados e da quantidade de cargas minerais presente (TAPPI, 1995; Mark, 1984; Levlin, 2000).

Resistência à tração (N/m): Força máxima exercida numa folha antes da sua rutura num teste de tração desenvolvido para o efeito sob condições pré-estabelecidas. O teste é normalmente efetuado a velocidade constante e com a tração exercida nas extremidades da folha. Um teste típico de resistência à tração apresenta como resultados o índice de tração, extensão (%), tensile stiffness (rigidez à tração) e índice TEA (*Tensile energy absorption*).

- **Índice de tração (N.m/g):** Força de tração no momento da rutura a dividir pela gramagem.
- **Extensão (%):** Deformação ou extensão máxima ocorrida na folha antes da sua rutura num teste de tração desenvolvido para o efeito sob condições pré-estabelecidas.

- **Tensile Stiffness (kN/m):** Inclinação da tangente da curva de tração/alongamento no ponto de alongamento zero (máximo declive).
- **Índice TEA (mJ/g):** Razão entre TEA (trabalho realizado sob a folha quando esta sofre uma força de tração até à rutura num teste de tração desenvolvido para o efeito sob condições pré-estabelecidas, por unidade de área) e a gramagem.

Resistência ao rasgamento (mN): Força média necessária para continuar o rasgamento de um papel a partir de um corte inicial, sob condições pré-estabelecidas.

- **Índice de rasgamento (mN.m²/g):** Resistência ao rasgamento a dividir pela gramagem.

Resistência ao rebentamento (kPa): Resistência do papel à rutura medida pela pressão hidrostática necessária para rebentar a folha.

- **Índice de rebentamento (kPa.m²/g) :** Resistência ao rebentamento a dividir pela gramagem

Resistência Interna (método Scott-Bond J/m²): Energia necessária para delaminar uma folha de papel na sua direção Z.

II.1.4.3 – Propriedades óticas

As propriedades óticas como a brancura, opacidade, dispersão de luz, brilho e cor dependem da forma como a luz interage com a folha. Os fenómenos de interação da luz com um corpo dependem principalmente das propriedades intrínsecas dos materiais que o compõem e da forma como estes estão dispostos no mesmo. Assim sendo, as propriedades óticas dependem sobretudo das propriedades das fibras, do grau de branqueamento, da formação da folha, do volume de vazios, dos branqueadores e das propriedades das cargas minerais. Ao contrário das propriedades mecânicas, as propriedades óticas podem ser reguladas no fim do processo de fabrico, através de diversos tipos de revestimento de superfície. Contudo, esse revestimento acarreta custos, pelo que é também importante obter boas propriedades óticas no papel não revestido (TAPPI, 1995; Mark, 1984; Levlin, 2000).

Brancura (%ISO): Fator de refletância difusa intrínseco de papel a um comprimento de onda de 457 nm (gama do azul)

Opacidade (%): Capacidade da folha de obstruir a passagem de luz e a observação de caracteres ou traçados impressos na face oposta.

C.E.D.L (m²/kg): Coeficiente específico de dispersão da luz, mede a capacidade que uma folha de papel tem de dispersar luz, englobando os fenómenos de reflexão, refração e difração da luz.

Cor: Perceção visível provocada pela interação da luz (360 e 780 nm) com o papel. Medida pelo sistema de coordenadas cromáticas L*, a*, b*, calculadas em função dos valores tristímulos X, Y e Z (quantidade de vermelho, verde e azul refletido, respetivamente).

II.2 Cargas minerais

As cargas minerais são compostos minerais quimicamente estáveis, podendo ser extraídas de jazidas, onde são formadas através da interação de processos físico-químicos em ambientes geológicos, ou obtidas por processos industriais. De entre as indústrias que mais utilizam as cargas minerais destacam-se a indústria das tintas, dos plásticos e do papel. Desde os primórdios da utilização do papel que são introduzidas cargas minerais na sua formulação, sendo encontrados vestígios de cargas minerais como talco, gipsite (pedra gesso) e giz em papéis de pano desenvolvidos pelos árabes e turquistaneses datados do séc. VIII D.C.. Entre 1787 e 1790, Samuel Hooper patenteou diversas cargas minerais como o talco, gipsite, gesso e também o caulino, que era na altura a carga mineral que conduzia a maiores níveis de brancura na folha (Castro et al, 2006; Velho, 2003).

Inicialmente, as cargas minerais eram introduzidas apenas com o propósito de aumentar a brancura das folhas, uma vez que estas ainda eram muito escuras. Com o desenvolvimento da indústria papeleira outros benefícios foram sendo descobertos para a utilização das cargas minerais, tal como a redução de custos económicos. Na literatura anglo-saxónica, as cargas minerais são designadas por *fillers*, visto que estas eram reconhecidas por ocuparem (*fill*) os espaços vazios das folhas entre as fibras celulósicas, conduzindo a papéis mais densos e claros (Velho, 2003). Atualmente, as cargas minerais são dos aditivos mais importantes na indústria papeleira e são utilizadas por conduzirem a menores custos e por melhorarem algumas propriedades da folha. A redução de custos pela introdução de cargas minerais dá-se por uma via direta, de redução de custos da matéria-prima, e por uma via indireta, de redução de custos processuais. A redução de custos da matéria-prima acontece devido ao facto da maioria das cargas minerais ser mais barata que a fibra utilizada. A redução de custos processuais dá-se, por exemplo, pelas poupanças energéticas que decorrem de se utilizar cargas minerais e não fibra celulósica (que requer mais energia para perder humidade). A melhoria de algumas propriedades da folha como a formação, brancura, opacidade ou imprimabilidade decorre da melhor ocupação de vazios, da existência de diferentes materiais na matriz da folha e das propriedades intrínsecas das cargas minerais (Velho, 2003; Mollaahmad, 2008; Thorp, 2005).

Para além de serem utilizadas como *fillers*, os materiais normalmente classificados como cargas minerais podem também ser aplicados no papel com outros propósitos, desde que sejam desenvolvidos para o efeito. Das suas diversas aplicações destaca-se a utilização destas partículas como pigmentos no revestimento superficial da folha. Apesar de quimicamente estes materiais serem idênticos quando aplicadas como *fillers* ou pigmentos, algumas propriedades como a pureza, brancura ou tamanho de partícula diferem com a utilização do mesmo, sendo estas superiores nos pigmentos. Por essa razão, os pigmentos apresentam um preço mais elevado, sendo apenas empregues quando é necessário melhorar as propriedades óticas das folhas. As cargas minerais são também utilizadas em situações muito específicas para funcionalizar papéis, podendo ser empregues como desinfetantes, retardadores de chama, aditivos antimicrobianos ou com o intuito de alterar as propriedades magnéticas das folhas (Shen et al, 2011). Apesar dos benefícios obtidos através da adição de

cargas minerais à folha de papel, existem ainda, alguns problemas que decorrem da sua adição. Um dos principais problemas da adição de cargas minerais no papel reside no facto das propriedades mecânicas da folha serem negativamente afetadas. Sendo incapazes de se ligar fortemente às fibras, as cargas minerais interferem nas ligações que ocorrem entre as fibras celulósicas (pontes de hidrogénio) e dessa forma reduzem a resistência intrínseca da folha. A morfologia das cargas minerais utilizadas e a sua quantidade adicionada deverá ser cuidada para não afetar em demasia as propriedades mecânicas das folhas (Velho, 2003; Mollaahmad, 2008, Thorp, 2005; Velho, 2009).

Normalmente, para papéis de impressão e escrita, a quantidade presente de cargas minerais situa-se entre os 20 a 25% em massa, sendo que acima disso já se afetará significativamente as propriedades mecânicas da folha, não compensando os benefícios económicos daí decorrentes. A concentração mássica das cargas minerais na folha só pode atingir tais gamas utilizando agentes de retenção e outros aditivos.

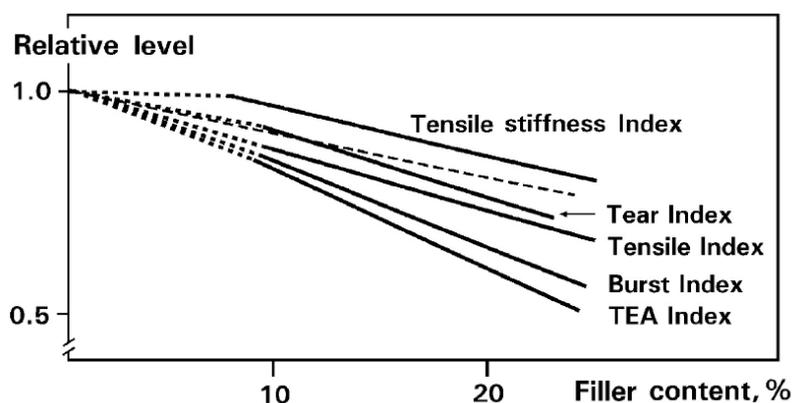


Figura 3 – Efeito do teor de cargas minerais nas propriedades das folhas (retirado de Levlin, 2000)

II.2.1 - Desenvolvimento e economia das cargas minerais

O desenvolvimento de novas cargas minerais ou a modificação das já existentes tem sido uma das áreas de investigação relacionadas com o *papermaking* em maior evidência nas últimas décadas. Existem já reportados diversos estudos que permitiram aumentar o conteúdo de cargas minerais no papel sem prejudicar em demasia as propriedades mecânicas da folha. No entanto, não se conhece nenhum procedimento de modificação de cargas minerais que esteja a ser implementado industrialmente (Thorp, 2005).

Em 1994, a American Forest and Paper Association, criou um projeto designado por “Agenda 2020”, onde estes visionavam e estabeleciam metas para o que seria a indústria de produtos florestais no ano 2020. Este projeto considerava como primordiais as seguintes tarefas: Gestão sustentável dos recursos florestais, Performance ambiental, Performance energética, Eficácia financeira, Reciclagem, Sensores e controlo. No que à indústria papelreira diz respeito, o desenvolvimento da engenharia dos *fillers* foi uma das maiores apostas deste projeto procurando desenvolver cargas minerais com carga associada e uma forma adequada. Segundo alguns resultados obtidos mediante este projeto, será possível duplicar a quantidade de *fillers* sem que ocorram problemas de *runnability* (capacidade da folha em aguentar a velocidade de produção) em máquinas de papel comerciais (Thorp, 2005; TAPPI, 2003).

Conseguindo-se melhorar as propriedades de ligação entre as cargas minerais e as fibras, será possível obter-se reduções de custo na ordem dos 50 milhões de euros por ano, considerando uma concentração de cargas minerais na folha de 50% (w/w) e uma produção de papel de 1800 ton/dia. Para além do aspeto económico, a introdução de uma maior quantidade de cargas minerais nas folhas levaria a uma redução significativa da necessidade de abates de árvores, a uma redução dos consumos energéticos e ao melhoramento do processo de reciclagem. Todos estes fatores são benéficos para o meio ambiente e sociedade em geral, indo, desse modo, ao encontro das metas propostas pela “Agenda 2020” (Thorp, 2005; TAPPI, 2003).

II.2.2 - Tipos de cargas minerais

Na indústria do papel são facilmente identificados cinco tipos distintos de cargas minerais mais comumente utilizadas: caulino, carbonato de cálcio, talco, pedra gesso e dióxido de titânio. Estas cargas minerais representam cerca de 95% do consumo mundial de cargas minerais (Velho, 2003; Mollaahmad, 2008).

O caulino foi a primeira carga mineral utilizada em grande escala, desde 1727 como *filler* e como pigmento desde 1870. Inicialmente, o seu uso foi impulsionado pelo desenvolvimento industrial que se dava na Grã-Bretanha, que possuía grandes quantidades de caulino. As suas propriedades intrínsecas, a sua estabilidade quando adicionada ao processo de produção de papel e as boas propriedades papeleiras a que dá origem, tornaram o caulino num ótimo aditivo do papel, tendo revolucionado a indústria papeleira de então (Velho, 2003; Mollaahmad, 2008).

O talco, por outro lado, é utilizado de uma forma massiva no mercado asiático, onde mais de 80% do talco usado mundialmente é consumido. Tal como o caulino, a massificação do consumo do talco deu-se por este estar presente em grandes quantidades em países importantes na indústria papeleira, como a China e o Japão, que representam cerca de um sétimo da população mundial. O talco é também utilizado em alguns países europeus que contêm algumas minas de talco, como a França e a Finlândia, onde o talco foi utilizado pela primeira vez em 1960. A utilização do talco não é viável em papéis de impressão e escrita devido ao seu comportamento altamente hidrofóbico, sendo utilizado principalmente em papéis SC (*supercalendered*) e LWC (*Lightweight coated paper*) devido à capacidade que o talco tem em melhorar a suavidade, formação e opacidade do papel. Para além destas propriedades é de destacar a grande capacidade de retenção que o talco apresenta na formação da folha, principalmente quando se trata de talco cationizado (Velho, 2003; Mollaahmad, 2008).

A gipstite ou gesso é um subproduto de diversos processos industriais muito implementados, como a produção de fertilizantes, dióxido de titânio, ácido cítrico, entre outros. Estima-se que cerca de 200 milhões de toneladas de gesso são produzidos por ano como subproduto de outros processos industriais. O gesso é utilizado principalmente em países onde existem as indústrias já referidas, como a Finlândia, Brasil, Itália e Espanha. A

principal desvantagem da utilização do gesso é a sua alta solubilidade que leva a uma fraca dispersabilidade (Velho, 2003; Mollaahmad, 2008).

O dióxido de titânio é uma carga mineral um pouco distinta das restantes devido às suas ótimas propriedades óticas e ao seu preço. Sendo a carga mineral com o maior índice de refração (2.72 para a rutilo e 2.55 para a anatase) e um dos índices de brancura mais elevados (98-100 %ISO), o dióxido de titânico é muitas vezes aplicado como pigmento e nem tanto como *filler* devido principalmente ao seu elevado custo. Sendo produzido principalmente nos Estados Unidos da América e na Europa Ocidental, o dióxido de titânio representa apenas 2% do total de cargas minerais utilizadas mundialmente. O custo do dióxido de titânio advém do facto de este ter que ser produzido por processos de purificação complexos e de custos significativos, utilizando minérios pouco presentes na crosta terrestre como a ilmenite, rutilo e anatase (Nelson, 2007; Velho, 2003; Mollaahmad, 2008).

O carbonato de cálcio tem vindo a substituir a utilização do caulino ao longo dos anos e é atualmente uma das cargas minerais mais utilizadas. A conversão generalizada, que tem vindo a suceder na Europa e Estados Unidos, de processos de produção ácidos para alcalinos tem promovido a utilização do carbonato de cálcio, que não era viável em sistemas ácidos. Devido às suas boas propriedades óticas e baixo custo, o carbonato de cálcio é uma das melhores cargas minerais disponíveis, tendo como principal problema a sua solubilidade em água que, apesar de baixa, pode ser prejudicial em pH ácidos (Velho, 2003; Mollaahmad, 2008; TAPPI, 2003).

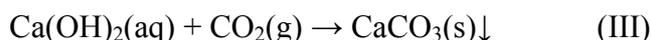
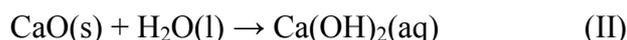
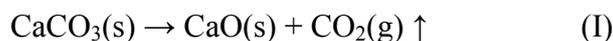
II.2.3 - Carbonato de Cálcio

O carbonato de cálcio (CaCO_3) é um dos mais importantes *fillers*, não só na indústria papeleira, mas também na indústria dos plásticos que consome mais de 50% do carbonato de cálcio utilizado mundialmente. Uma das vantagens da utilização do carbonato de cálcio como carga mineral reside no facto de este poder ter uma origem natural ou sintética, apresentando diferentes características consoante a sua origem (Figura 4). O carbonato de cálcio natural é normalmente designado por GCC (*Ground Calcium Carbonate*), enquanto o carbonato de cálcio sintético é designado de PCC (*Precipitated Calcium Carbonate*).

Na natureza, o GCC ocorre na forma de calcite, aragonite ou vaterite, estando estes presentes tanto em rochas de carbonato sedimentares (calcário) como em rochas metamórficas (mármore). A calcite é o mineral de carbonato de cálcio mais abundante e é aquele termodinamicamente mais estável, sendo por isso o mineral mais utilizado como fonte de carbonato de cálcio. Este mineral é normalmente retirado do calcário oolítico pela brancura que este apresenta e por ser facilmente moído. Existem dois métodos de produção de GCC, a moagem a seco e a moagem húmida, sendo esta última a mais utilizada atualmente dada a sua maior eficiência. O processo de moagem húmida é relativamente simples, consistindo resumidamente em processos de moagem inicial, remoção de contaminantes por flutuação, moagem húmida e adição de dispersantes (poliacriladrol ou polifosfato de sódio) que conferem uma carga superficial diferente às partículas de GCC. No final, obtêm-se partículas

romboédricas relativamente puras (>95%), com graus de brancura satisfatórios (80 - 96 %ISO) e com um tamanho de partículas a rondar os 5 µm (Velho, 2003).

O carbonato de cálcio sintético (PCC) tem vindo a suplantar aos poucos a utilização do GCC. Tratando-se de uma carga mineral sintética, o PCC pode ser produzido conforme as propriedades finais pretendidas, sendo possível controlar a morfologia (escalenoédrica, esférica, romboédrica, entre outras) e o tamanho de partícula, conseguindo desse modo obter melhores propriedades do que as apresentadas pelo GCC. Para além disso, a utilização do PCC apresenta a enorme vantagem de se poder integrar a fábrica de produção de PCC na fábrica de papel, poupando-se em custos de transporte e reduzindo-se o tempo de repouso do PCC em suspensão, onde este pode depositar. O processo de obtenção de PCC mais comum é o processo de John Sturge que é aplicado desde 1898. Este processo é bastante simples e consiste na calcinação do calcário a 800-900°C, onde se forma CaO e CO₂ (reação I). O CO₂ e restantes impurezas são depois removidos para que o óxido de cálcio reaja com água, obtendo-se hidróxido de cálcio (reação II) que, em contacto com o dióxido de carbono, precipita na forma de carbonato de cálcio (reação III) (Velho, 2003; URL 2).



Para além do processo de John Sturge, o PCC pode ser obtido como subproduto das reações de obtenção de cloreto de sódio, carbonato de sódio e hidróxido de sódio.

As propriedades do PCC diferem um pouco consoante a morfologia obtida. Na maioria das suas morfologias, o PCC apresenta melhores propriedades óticas que o GCC, obtendo-se valores de brancura entre 94 a 98 %ISO, índices de refração de 1.56 a 1.63 e tamanhos de partículas médios (D₅₀) mais baixos que os do GCC com valores medidos que se situam entre 0.54 a 2.40 µm. Apesar do tamanho de partículas médio (D₅₀) do PCC ser inferior ao do GCC, o PCC apresenta frequentemente uma curva bimodal no que ao tamanho de partículas diz respeito, apresentando assim uma pequena percentagem de partículas de baixas dimensões (Velho, 2003). Para além disso, as partículas de carbonato de cálcio têm uma elevada tendência a formar aglomerados difíceis de dispersar, atingindo-se facilmente tamanhos de partículas entre os 5 e 8 µm.

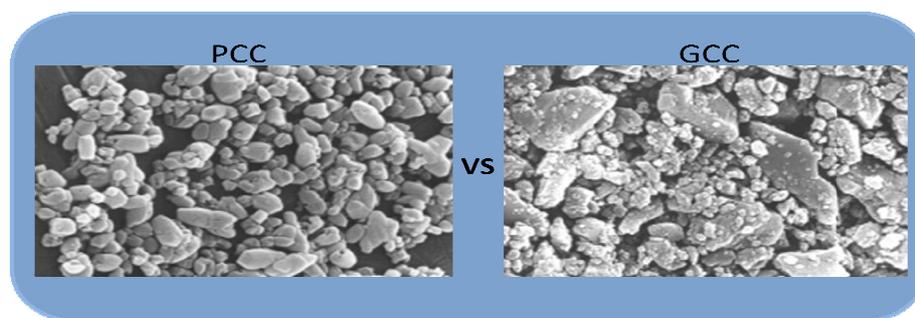


Figura 4 – PCC vs GCC (adaptado de URL 3)

II.3 Revestimento de partículas

Nos últimos anos, o revestimento de partículas tem sido uma das áreas de investigação em maior crescimento devido à necessidade de inserir novas propriedades em materiais já conhecidos. Existem atualmente diversos métodos de revestimento de partículas, desde processos de sol-gel, absorção, adsorção, encapsulamento, *bridging*, polimerização à superfície, deposição, galvanoplastia, *sputtering*, tratamentos de plasma, deposição química de vapor, entre outros (Kim e Lee, 2002).

II.3.1 - Estado da arte – Revestimento das cargas minerais

O revestimento de cargas minerais dá-se há imenso tempo e encontram-se nos dias de hoje inúmeras publicações e patentes na área do revestimento de cargas minerais para o papel. Contudo, nenhum dos procedimentos já desenvolvidos foi, até ao momento, aplicado na indústria. O revestimento de cargas minerais é investigado desde o séc. XIX mas foi mais seriamente abordado quando surgiu a necessidade de diminuir o efeito negativo que algumas cargas minerais alcalinas, como o carbonato de cálcio, tinham no processo de produção de papel. Um desses efeitos negativos era o escurecimento das fibras que surgia aquando da adição das cargas minerais alcalinas (Shen et al, 2009). Os processos de revestimento com este fim consistem normalmente numa série de misturas de diversas soluções procurando promover a fixação de compostos à superfície do carbonato de cálcio que impeçam a alteração do pH do meio. De entre os trabalhos realizados para modificar as cargas minerais para as tornar resistentes à acidez destacam-se os trabalhos de modificação de cargas minerais apresentados na tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Revestimento de cargas minerais alcalinas – parte 1

Autores (cit. Shen et al, 2009)	Lambert e Lowes (1975)	Passaretti (1991)	Tokarz (1991)	Chapnerkar (1992)	Wu (1997)
Reagentes	<ul style="list-style-type: none"> • Amido aniónico • Derivado de Amido catiónico 	<ul style="list-style-type: none"> • Agente quelante de cálcio (hexametafostato de cálcio) • Ácido fraco (ácido fosfórico) 	<ul style="list-style-type: none"> • Compostos com zinco • Compostos com sílica 	<ul style="list-style-type: none"> • Silicato de sódio • Cloreto de zinco • Compostos com sílica 	<ul style="list-style-type: none"> • Sais de alumínio (sulfato de alumínio, cloreto de alumínio, cloreto de polialumínio) • Agente quelante de cálcio

Tabela 2 – Revestimento de cargas minerais alcalinas – parte 2

Autores (cit. Shen et al, 2009)	Drummond (2000)	Pang e Englezos (1998, 2001,2003)	Snowden (2000)	Kim (2002)
Reagentes	<ul style="list-style-type: none"> • Ácido estabilizador de um sal de cálcio solúvel em água • Ácido fraco • Agente quelante • Ácido fraco capaz de quelar iões de cálcio 	<ul style="list-style-type: none"> • Ácido fosfórico 	<ul style="list-style-type: none"> • Silicato de sódio 	<ul style="list-style-type: none"> • Ácido fluossilico

Alguns autores como Jaakkola e Mannu (2000 e 2003) (cit. Shen et al, 2002), utilizaram diversas combinações das misturas já referidas com outros reagentes, como por exemplo, o ácido poliacrílico. Esta abordagem foi utilizada também por Shen (2008), que fez uso de diversas combinações de vários compostos utilizados até então (cit. Shen et al, 2009; Shen, 2009). O revestimento de cargas minerais com o objetivo de aumentar a resistência à acidez não foi empregue na indústria muito devido à existência de cargas minerais que possam ser aplicadas a meios ácidos e à evolução que se deu com os processos de fabrico de pasta e papel, tendo o pH do meio da maioria destes subido para pH básico, como foi referido anteriormente.

Com a necessidade de melhorar cada vez mais a qualidade do papel e reduzir o seu custo de produção, o revestimento de cargas minerais tem-se centralizado fundamentalmente na possibilidade de melhoria das propriedades óticas e mecânicas do papel onde este é inserido. Esta área de investigação pode conduzir a melhorias significativas na qualidade do papel como também pode, eventualmente, permitir uma maior adição de cargas minerais nas folhas. Para melhorar as propriedades óticas das folhas, o revestimento tem-se feito principalmente através da junção de materiais com propriedades óticas superiores, como foi experimentado por Withiam em 2000 e Shen em 2006 (cit. Shen et al, 2009), utilizando o óxido de titânio. Ainda com o objetivo de melhorar as propriedades óticas das folhas, têm sido desenvolvidos métodos que permitam alterar o índice de refração da luz por parte das partículas, como se sucede aquando da adição de substâncias como o cloreto de zinco às cargas minerais, que ao adsorverem na sua superfície alteram o seu índice de refração da luz, esta substância foi utilizada e investigada sobretudo por Lattaud em 2006 (cit. Shen et al 2009). Apesar de nem todos os trabalhos de investigação na área do revestimento de cargas minerais se focarem na melhoria das propriedades óticas, procura-se sempre utilizar substâncias para o revestimento com boas propriedades óticas ou que, em teoria, melhorem o índice de refração das partículas, uma vez que nenhum método de revestimento será aplicado industrialmente se prejudicar as propriedades óticas da folha em demasia.

Em relação à melhoria das propriedades mecânicas das folhas, ou seja, melhoria da ligação *filler*-fibra, imensa pesquisa se tem feito nos últimos anos, obtendo-se resultados consideravelmente positivos em muitos deles. Um dos trabalhos que melhores perspetivas abriu para uma possível aplicação industrial foi o revestimento de cargas minerais com amido e seus derivados. O amido é um polímero natural de baixo custo já utilizado na indústria papeleira como agente de resistência e de colagem e que, até há bem pouco tempo, era considerada uma matéria-prima apelativa. O revestimento de cargas minerais com amido e seus derivados pode ser feito tanto pela adsorção das cadeias poliméricas à superfície das cargas minerais ou mesmo pelo encapsulamento total da carga por um gel de amido. O amido tem sido utilizado por diversos autores como: Kuule, 1996; Yan, 2005; Zhao, 2005 e 2007; Yoon e Deng, 2006 e 2008; Wang, 2008; Shen, 2008 (Zhao et al, 2005; cit. Shen et al, 2009). Quanto ao método de encapsulamento com o amido, ficou demonstrado que o amido melhora as ligações *filler*-fibra, melhora as propriedades mecânicas das folhas e possibilita um incremento na quantidade de cargas minerais inseridas. Isto sem prejudicar em demasia as propriedades óticas do papel nem se verificar uma dissolução do gel de amido no processo de produção de papel (Kim e Lee, 2002; Zhao et al, 2005).

Outro tipo de polímero natural utilizado para o revestimento de cargas minerais com alguns bons resultados obtidos é a celulose e seus derivados. Conhecendo-se a forte ligação que ocorre entre as fibras de celulose no papel (ligações de hidrogénio), Myllymäki em 2006 (Myllymäki, 2007), Yoon em 2007 e Nelson e Deng em 2008 (cit. Shen et al), procuraram revestir cargas minerais com celulose e derivados de celulose para se obter ligações *filler-fibra* que se assemelhassem às ligações fibra-fibra e assim melhorar as propriedades mecânicas das folhas, facto que se veio a comprovar (Shen et al, 2009; Shen et al, 2010; Bacchin et al, 2006). O derivado de celulose mais utilizado para este efeito tem sido carboximetilcelulose, sendo utilizada por Wännström em 2005, Bacchin em 2005 e Shen em 2010 (Shen et al, 2009). Para além da vantagem que a carboximetilcelulose tem em se poder ligar às fibras de celulose, muitos estudos comprovam a existência de uma afinidade que este derivado de celulose tem com diversas partículas inorgânicas, o que não é comum neste tipo de compostos (Butun et al, 2011; Husband, 1998; Togrul e Arslan, 2004; Wedin et al, 2004). O revestimento de cargas minerais pela celulose e derivados não se aplica a nível industrial devido à difícil adaptação da tecnologia de revestimento de celulose à indústria de papel atual e à necessidade de se verificar a reprodutibilidade e eficácia da utilização dos derivados de celulose a nível industrial, uma vez que é uma tecnologia muito recente. No seguimento dos trabalhos desenvolvidos mediante o revestimento de cargas minerais com celulose surgiu, dos mesmos autores, trabalhos de revestimento de cargas minerais com quitosano. O trabalho de Myllymäki em 2006 aplicava um procedimento semelhante ao utilizado com a celulose, enquanto que o trabalho de Shen em 2008 utilizava um processo de precipitação alcalina utilizando quitosano, ácido acético e hidróxido (cit. Shen et al, 2009).

Apesar da utilização de polímeros naturais ser bastante atrativa, existem vantagens em utilizar polímeros sintéticos, sendo o possível *design* das moléculas e o controlo das suas cargas duas das vantagens mais evidentes. Dos polímeros sintéticos utilizados para o revestimento de cargas minerais destacam-se aqueles que são já utilizados no *papermaking* convencional com outros propósitos, polímeros como: o álcool vinílico; poliácridamidas; os polímeros da família dos acrilatos; aminas como poliamidas e poliamino amidas; copolímeros de cloreto de amónio de dimetil dialil e metacrilamida; polímeros ou compostos com forte carga superficial como sais, surfatantes, latex; e entre outros. Os compostos mencionados foram utilizados para revestir cargas minerais por: Gill em 1992, Zunker em 1985, Gill em 1997, Tanaka em 2006, Tomney em 1998, Brown em 1997, Ibrahim em 2009, Ceng e Gray em 2009, Smith em 1981 e Riddell e Waring em 1980 (cit. Shen et al, 2009). A maior parte dos polímeros investigados nesta área têm a particularidade de serem utilizados como floculantes ou coagulantes de partículas, procurando-se assim absorver o conhecimento que existe dos fenómenos interfaciais destas substâncias, tal como aproveitar as propriedades que os tornam bons coagulantes ou floculantes, dependendo do caso.

O revestimento de cargas minerais não tem sido uma área de investigação desenvolvida unicamente com o propósito de as aplicar no papel. As cargas minerais têm sido investigadas em diversos meios científicos com o objetivo de se obter novos compósitos ou compósitos com novas propriedades, podendo estes ser aplicados no papel ou não. Na área do revestimento de PCC com polímeros comercialmente comuns destacamos os revestimentos com poliácido láctico (Maeda e Kasuga, 2006), com polietileno e poliestireno (Wu e Lu 2003;

Osman et al, 2003), polipropileno (Tabtiang e Venable, 1999; Rungruang et al, 2005) poliuretanas (Yao et al, 2011), poliéster (Kalae et al, 2011), entre muitos outros.

II.3.2 Métodos de revestimento com polímeros orgânicos

O revestimento de partículas por polímeros orgânicos é um dos métodos de revestimento mais utilizados hoje em dia, devido ao desenvolvimento da indústria alimentar e farmacêutica onde este tipo de revestimento é primordial para assegurar a biocompatibilidade dos materiais usados com o organismo humano. Na indústria farmacêutica e alimentar os revestimentos dão-se preferencialmente por polymerizações por emulsão.

Como será explicado no decorrer do Capítulo III, neste trabalho adotaram-se dois métodos de revestimento de cargas minerais com o intuito de promover as ligações entre as cargas minerais e as fibras de celulose, sendo esses o método de revestimento por polymerização por emulsão e o método de adsorção/precipitação.

II.3.2.1 – Revestimento por polymerização por emulsão

A polymerização por emulsão é um tipo de síntese polimérica que se dá num meio heterogéneo contendo normalmente um meio dispersante, monómero, surfatante (emulsionante) e iniciador (Figura 5).

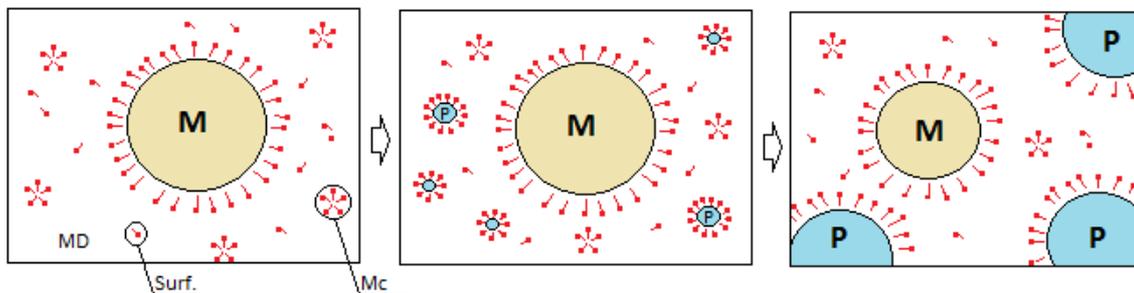


Figura 5 – Polymerização por emulsão (M - Monómero; Surf –surfatante; Mc – Micela; P – Polímero; MD – Meio dispersante)

Sendo o surfatante constituído por uma parte polar e outra apolar, este irá envolver e estabilizar as gotas de monómero. Isto porque, a fração polar deste terá maior afinidade com o meio dispersante, no caso de este ser a água, e a fração apolar terá maior afinidade com o monómero. A partir de uma certa concentração de surfatante começam a formar-se aglomerados deste no meio dispersante, a esta concentração dá-se o nome de concentração micelar crítica. Estes aglomerados, que são denominados de micelas, são pequenas esferas ordenadas e semelhantes entre si, apresentando a parte polar direcionada para o meio dispersante. Segundo a teoria de Harkins (cit. Sayer), o monómero dissolvido no meio dispersante deverá migrar para dentro das micelas, onde irá polymerizar após a adição de um iniciador solúvel no meio dispersante. Após o início da polymerização, a dissolução das gotas de monómero será crescente devido ao aumento da *driving force* que se dá pela diminuição da concentração de monómero no meio dispersante que vai migrando para dentro das micelas (Esteves et al, 2004; Sayer)

O revestimento de partículas aplicando o método da polimerização por emulsão pode dar-se de duas formas, pela formação de um filme envolvente à partícula ou pela formação de uma cápsula de polímero vazia (*hollow spheres*), onde será inserida a partícula ou solução pretendida.

Quando o objetivo é revestir partículas inorgânicas por polimerização por emulsão, as partículas irão funcionar como núcleos de polimerização. Não sendo um mecanismo completamente compreendido, existem várias propostas de mecanismos para o revestimento de partículas através da polimerização por emulsão. Segundo Bourgeat-Lami (cit. Esteves et al, 2004), o revestimento de partículas de óxidos inorgânicos por polimerização por emulsão dá-se em três fases (Figura 6). Numa fase inicial, o surfatante deverá envolver a partícula por adsorção formando as micelas à superfície das partículas. Na segunda fase, o monómero é solubilizado nas micelas que envolvem as partículas e, para terminar, dão-se as reações de polimerização dentro das micelas onde se encontra o monómero e o iniciador (Esteves et al, 2004).

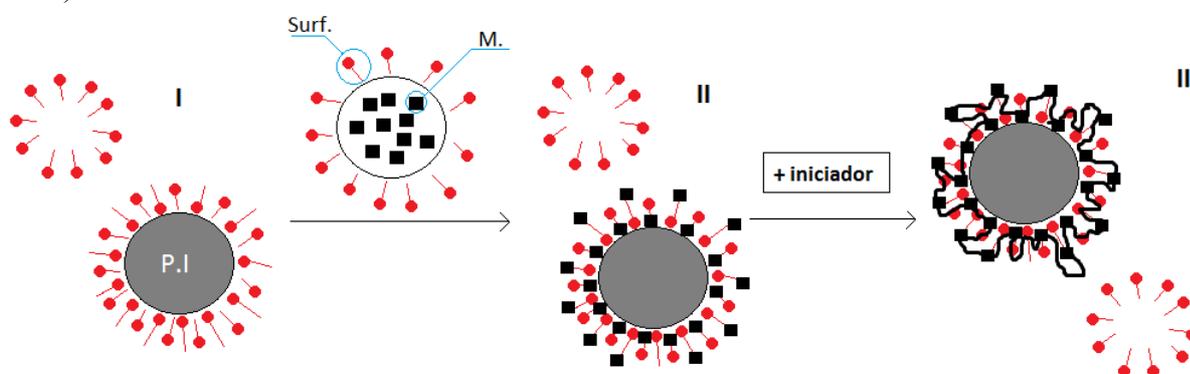


Figura 6 – Revestimento de partículas inorgânicas por polimerização; P.I- Partícula inorgânica, Surf.- Surfatante, M- Monómero (adaptado de Esteves et al, 2004)

II.3.2.2 – Revestimento por adsorção/precipitação

O revestimento por adsorção é também um método de revestimento muito utilizado para revestir partículas inorgânicas com polímeros orgânicos, uma vez que é um processo muito simples comparado com outros métodos de revestimento. Como o próprio nome indica, neste método de revestimento o polímero é adsorvido sob a superfície das partículas, seja por interações eletrostáticas, ligações covalentes ou pontes de hidrogénio na interface inorgânica/orgânica. Sendo a afinidade entre a maior parte dos polímeros e as partículas inorgânicas diminuta, é comum intervir-se no sistema através da adição de substâncias (agentes de derivatização) que modifiquem a superfície das partículas inorgânicas, aumentando a compatibilidade entre as partículas e os polímeros. Outra forma de promover a afinidade entre as partículas inorgânicas e os polímeros orgânicos é a inserção de monómeros hidrófilicos na cadeia polimérica (Esteves et al, 2004). O processo de separação da fase sólida e líquida neste tipo de processos é fulcral para um bom resultado visto que interfere na forma como o polímero migra da fase líquida, onde está dissolvida, para a fase sólida, onde deverá depositar.

Apesar de muito aplicado, este método de revestimento carece de algum conhecimento detalhado na forma como se processa, tendo o desenvolvimento deste tipo de técnica ocorrido

com base na sucessão de experiências laboratoriais e não da compreensão de todos os fenômenos físico-químicos nos sistemas em causa. Desta forma, muitos dos procedimentos atualmente aplicados envolvem a deposição ou precipitação física dos polímeros nas partículas inorgânicas sem que se conheça, ao detalhe, as possíveis interações entre ambos. O revestimento de partículas inorgânicas por polímeros orgânicos apresenta assim, alguns problemas, sendo os mais significativos os seguintes:

- A maior parte das partículas inorgânicas tem uma superfície quimicamente inerte, não favorecendo o revestimento polimérico por ligações covalentes (Esteves et al, 2004).
- O desenvolvimento do conhecimento tem ocorrido utilizando apenas um tipo de partículas inorgânicas e um único tipo de polímero orgânico, limitando as potencialidades das propriedades que poderiam ser atingidas (Jiang e Dan, 2004).
- O tamanho das partículas inorgânicas influencia a eficiência do revestimento polimérico.
- Difícil *Scale-up* seja por perda de eficiência ou por necessidade processual de alterar o meio dispersante utilizado laboratorialmente.

Uma das áreas de investigação que tem suportado tecnicamente este método de revestimento é o estudo das interações entre partículas em suspensão. O estudo de misturas coloidais incide, principalmente, na interação entre partículas inorgânicas e polímeros que funcionam, muitas vezes, como estabilizadores ou desestabilizadores das misturas coloidais.

II.3.2.2.1 – Misturas Coloidais

Uma mistura coloidal é normalmente caracterizada por ser uma mistura de partículas sólidas de tamanho reduzido ($< 2\mu\text{m}$) num meio dispersante contínuo. Quando dispersas num meio dispersante a maioria das partículas sólidas tem a tendência a aglomerar ao longo do tempo. O tamanho dos aglomerados e a velocidade com que estas se aglomeram dependem das interações entre as partículas, das interações entre as partículas e o meio dispersante e das interações entre as partículas e outros aditivos presentes no sistema.

Segundo a teoria de DLVO (Derjaguin, Landau, Verveij e Overbeek), a força de interação entre duas partículas que se aproximam resulta da soma das forças atrativas (van der Waals) e das forças repulsivas (sobreposição da dupla camada elétrica). Para que duas partículas se aglomerem, é necessário ultrapassar a denominada barreira energética que as separa. Essa barreira, por um lado, aumenta com a carga superficial, com a expansão da dupla camada elétrica e com a adsorção de íons OH e surfactantes aniônicos. Por outro lado, a dupla camada elétrica diminui com a adição de eletrólitos (Rasteiro, 2010). Uma vez aglomeradas, a estabilidade da suspensão coloidal depende das interações entre as partículas, já referidas anteriormente. Matematicamente, a energia resultante da interação entre partículas é dada por:

$$VT = VR + VA + VS \quad (1)$$

Onde VT é a energia potencial total, VR o potencial de repulsão, VA o potencial de atração e VS o potencial devido ao solvente.

Uma vez que o valor de VS é normalmente muito baixo comparado com os valores típicos de VR e VA, o potencial devido ao solvente é normalmente negligenciável (Song et al, 2006).

Segundo Hiemenz e Rajagopalan (cit. Song et al, 2006), o potencial de atração para partículas heterogêneas é dada por:

$$VA = -\frac{(a1 \times a2)}{(a1+a2)} \times \frac{A132}{6h} \quad (2)$$

$$A132 = (\sqrt{A11} - \sqrt{A33}) \times (\sqrt{A22} - \sqrt{A33}) \quad (3)$$

Onde a1 e a2 são o raio das partículas, h a menor distância entre as partículas e A132 é a contante de Hamaker da partícula 1 e 2 no meio 3.

O potencial de repulsão para partículas heterogêneas por outro lado, pode ser expresso pelo modelo desenvolvido por Wang (cit. Song et al, 2006)

$$VR = 32\pi\epsilon_0\epsilon_r \frac{2a1a2}{a1+a2} (kT/e\vartheta)^2 \tanh(e\vartheta\varphi1/4kT) \tanh(e\vartheta\varphi2/4kT) e^{-\sigma h} \quad (4)$$

Onde ϵ_0 é a permissividade dielétrica em vácuo, ϵ_r a permissividade dielétrica relativa do meio, k a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, e a carga elementar, ϑ a valência iônica do eletrólito, $\varphi1$ e $\varphi2$ os potenciais zeta das partículas 1 e 2, h a menor distância entre as partículas e o σ é a espessura da camada de Debye.

Na maioria dos casos, para ocorrer a agregação das partículas os potenciais zeta destas deverão ter sinais contrários uma vez que se $\varphi1 < 0$ e $\varphi2 > 0$, então $\tanh(e\vartheta\varphi1/4kT) < 0$ e $\tanh(e\vartheta\varphi2/4kT) > 0$, obtendo-se $VR < 0$, existindo dessa forma forças atrativas entre as partículas devido à interação entre as suas duplas camadas elétricas.

Assim sendo, o potencial zeta das partículas será a característica das partículas mais relevante na interação entre partículas diferentes. O potencial zeta é o potencial elétrico existente na interface entre a dupla camada elétrica e o meio dispersante. A dupla camada elétrica surge à superfície de qualquer material quando este é submerso num líquido. A primeira camada elétrica consiste nos iões diretamente adsorvidos à superfície das partículas (contra iões), enquanto a segunda camada é composta por iões dispersos no líquido que são atraídos para as partículas por forças de Coloumb (Rasteiro, 2010; Lins e Adamian, 2000) (Figura 7). Devido à influência que o líquido tem na segunda camada elétrica, o potencial zeta das partículas varia significativamente consoante o meio dispersante onde se encontra e com a quantidade dos aditivos presentes na fase líquida, mesmo que em pequeníssimas quantidades.

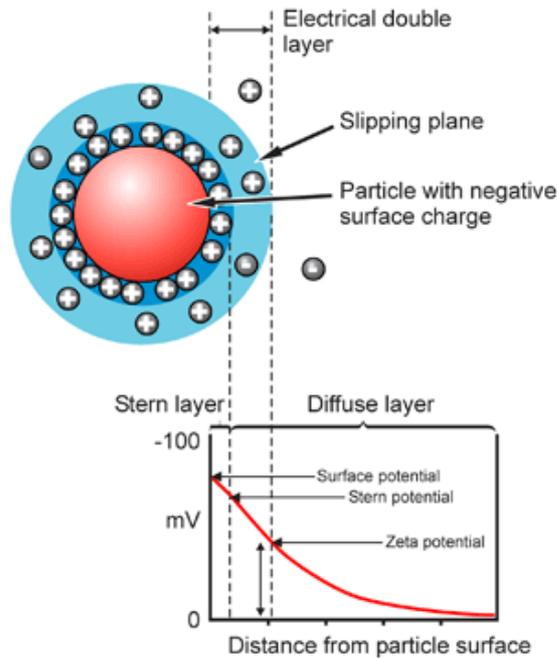


Figura 7 – Potencial zeta (retirado de URL 4)

II.3.2.2.2 – Potencial zeta do Carbonato de Cálcio

O potencial zeta do PCC em água pura é normalmente positivo (dependendo da sua concentração) devido a alguma solubilidade do CaCO_3 e à tendência que os íons Ca^{2+} têm em adsorver na superfície do PCC (Antunes et al, 2008; Suty et al, 1996; Vanarek et al, 2000). Em teoria, tal facto beneficia as ligações entre o PCC e as fibras uma vez que estas têm uma carga superficial negativa. Contudo, na prática, tal não se verifica pois o potencial zeta do PCC é baixo, gerando ligações electrostáticas muito fracas, e altera-se quando este está suspenso nas denominadas águas brancas, típicas do processo de fabrico de papel e que contêm um elevada carga alcalina.

O próprio método de obtenção do carbonato de cálcio faz com que este varie o seu potencial zeta. O GCC por exemplo, apresenta um potencial zeta normalmente negativo devido ao tratamento que este recebe na sua fase de fabrico com um dispersante (poliacrilato), enquanto que, o PCC não recebe nenhum tratamento do género e por isso apresenta um potencial zeta positivo em água pura, como foi referido anteriormente (Vanarek et al, 2000).

Para revestimentos por adsorção polimérica é importante ter em conta a questão do potencial zeta das partículas de carbonato de cálcio, uma vez que as partículas poliméricas com potencial zeta de sinal contrário, ou pelo menos com valores não muito superiores a zero (em módulo), deverão ter uma maior afinidade com o PCC e, dessa forma, deverá obter-se uma assimilação de polímero mais eficiente. Estudos comprovam que a interação de partículas de carbonato de cálcio com diferentes potenciais zeta difere significativamente quando misturados com os mesmos polímeros. Segundo Van de Ven (cit. Suty et al, 1996; cit. Vanarek et al, 2000) a maioria dos polímeros usados como agentes de retenção adsorvem na superfície do carbonato de cálcio mas a quantidade adsorvida e as suas interações diferem consoante a carga superficial do carbonato de cálcio.

II.4 Celulose e derivados

A celulose é um polissacarídeo de fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$ com um peso molecular da variedade natural de cerca de 570 000 g/mol e uma densidade que varia entre 1.27 e 1.61 kg/m³. Trata-se do composto orgânico mais abundante na natureza, constituindo mais de 95% da estrutura de algumas plantas, como o algodão, rami e o linho (Grande dicionário enciclopédico, 2000)

Quimicamente, a celulose é um homopolímero linear rígido formado por unidades de D-anidroglicose (AGU) ligadas entre si por ligações glicosídicas β -(1→4) estabelecidas entre o carbono 1 e 4 da glucose adjacente (Figura 8). Cada unidade AGU é composta por três grupos hidroxilo, no carbono 2,3 e 6 (Granström, 2009; Martinez, 1996).

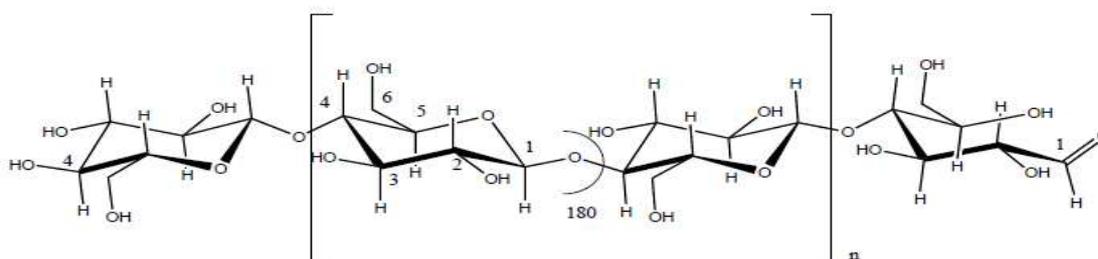


Figura 8 – Celulose (retirado de Granström, 2009)

As fibras de celulose obtêm-se quimicamente por purificação de matérias-primas vegetais. As celulosas químicas, preparam-se a partir da pasta proveniente da madeira e algodão, sendo as fibras aí presentes purificadas e tratadas por via química. Possuindo uma grande capacidade de absorver e reter água, a celulose é insolúvel em água e em solventes orgânicos, sendo solúvel em soluções amoniacais de hidróxido de cobre ou líquidos iônicos. Industrialmente, a celulose desempenha um importantíssimo papel como matéria-prima em grandes indústrias como a do plástico, tecidos e papel.

Na ausência de outras substâncias, a fibra de celulose é carregada negativamente independentemente do pH do meio, apresentando valores de potencial zeta de 0 a -20 mV em água (Bellmann, 2004, Clark, 1985). A carga negativa das fibras de celulose deve-se, principalmente, à dissociação dos grupos carboxilo da fibra (reação IV), pertencentes à fração de hemiceluloses (Glucuronoxilanas) presentes na fibra (cerca de 15% da fibra de celulose é constituída por hemicelulose).

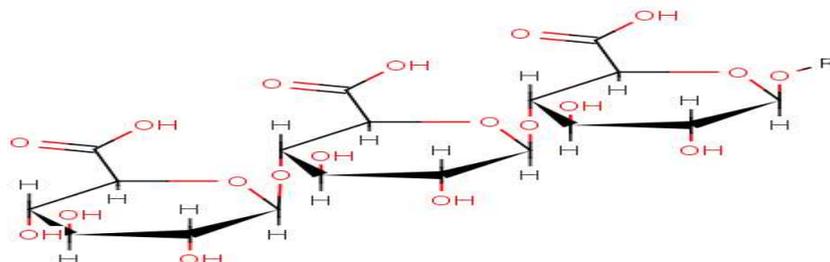


Figura 9 – Glucuronoxilana (retirado de URL 5)



Para além dos grupos carboxilo, existem outros grupos ionizáveis nas fibras de celulose como alguns grupos fenólicos, hidroxilo, entre outros.

II.4.1 – Derivados de celulose

A celulose tem dado origem a uma série de novos compostos que se denominam de derivados de celulose (Tabela 3). Estes compostos resultam de reações químicas de esterificação, carbonilação, eterificação, entre outros (Clark, 1985).

Tabela 3 – Derivados de celulose mais utilizados (adaptado de Granström, 2009)

Derivado de celulose	Produção (t/a)	Grupo Funcional	Grau de substituição	Solubilidade	Aplicação
Acetato de celulose	900 000	-OAc	0.6-0.9 1.2-1.8 2.2-2.7 2.8-3.0	Água 2-metoxietanol Acetona Clorofórmio	Revestimentos e membranas
Nitrato de celulose	200 000	-NO ₂	1.8-2.0 2.0-2.3 2.2-2.8	Etanol Metanol Acetona	Membranas e explosivos
Xantato de celulose	32 000 000	-C(S)SNa	0.5-0.6	NaOH/Água	Têxteis
Carboximetil celulose	300 000	-CH ₂ COONa	0.5-2.9	Água	Revestimento, tintas, adesivos e indústria farmacêutica
Metilcelulose	150 000	-CH ₃	0.4-0.6 1.3-2.6 2.5-3.0	4% NaOH (aq) Água fria Solventes org.	Filmes, têxteis e indústria alimentar e do tabaco
Etilcelulose	4 000	-CH ₂ CH ₃	0.5-0.7 0.8-1.7 2.5-3.0	4% NaOH (aq) Água fria Solventes org.	Indústria farmacêutica
Hidroxipropil etilcelulose	50 000	-CH ₂ CH ₂ OH	0.1-0.5 0.6-1.5	4% NaOH (aq) Água	Tintas, revestimentos, filmes e cosméticos

A produção de ésteres e éteres de celulose resulta de um *design* molecular, onde podem ser controlados os graus de substituição e peso molecular do polímero pretendido. Dessa forma, os derivados de celulose são materiais bastante atrativos para a maioria das indústrias químicas, uma vez que estes possuem grande parte das propriedades da celulose e apresentam a particularidade de poderem ser facilmente funcionalizadas com grupos moleculares que introduzam ou melhorem alguma propriedade pretendida no material, como por exemplo, a solubilidade em água e solventes orgânicos. A maioria dos derivados de celulose apresenta um potencial zeta negativo que varia normalmente de 0 a -30 mV a pH neutro. No entanto, alguns derivados de celulose como o acetatobutirato de celulose apresenta um potencial zeta positivo (Piedade et al, 1995; Doelker, 1993; Cerrutti, 2010).

Como será explicado no decorrer do Capítulo III, foram selecionados para revestir as cargas minerais os seguintes derivados de celulose: acetato de celulose, hidroxipropilmetilcelulose, etilcelulose, carboximetilcelulose e acetatobutirato de celulose.

II.4.1.1 – Acetato de celulose

O acetato de celulose é um dos mais importantes ésteres da celulose e pode ser obtido através da reação da celulose com ácido anidrido acético na presença de ácido sulfúrico. Comercialmente, o acetato de celulose encontra-se na forma de fibra de acetato de celulose e na forma polimérica. A fibra de acetato de celulose é obtida através da transformação física do polímero e é usada principalmente para fabricar filtros de cigarros, enquanto que o acetato de celulose na forma polimérica é mais utilizado na indústria têxtil (Granström, 2009; URL 6).

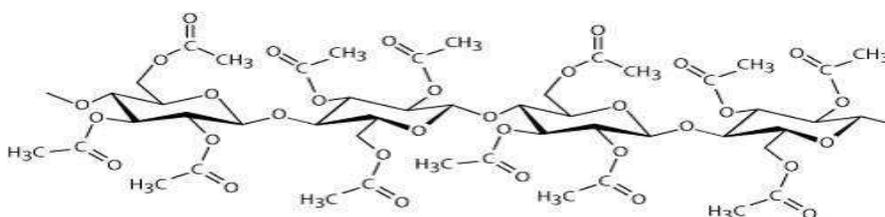


Figura 10 – Acetato de Celulose (retirado de URL 7)

A solubilidade do acetato de celulose depende do seu grau de substituição tal como quase todos os polímeros. Na maior parte das vezes o acetato de celulose é solúvel em acetona, dioxano e acetato de metilo (graus de substituição entre 2-2.5) (Fisher et al, 2008; CAMEO).

II.4.1.2 – Hidroxipropilmetilcelulose

A hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) é um éter da celulose preparada através de reações controladas de cloreto de metilo e óxido de propileno com a celulose. O grau de substituição dos grupos metoxilo é de cerca de 0.2 a 1 sendo que o grau de substituição dos grupos hidroxipropilo é de cerca de 1.5, obtendo-se um grau de substituição total médio de 1.8 (Greminger et al, 1974). É um polímero muito requisitado na indústria alimentar, da construção e farmacêutica, podendo ser utilizado como material de revestimento, agente de ligação, estabilizante/dispersante, agente gelificante, entre outros. É solúvel em água quente e em misturas de água e solventes orgânicos [URL 8].

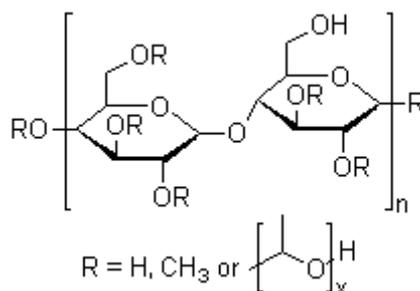


Figura 11 – Hidroxipropilmetilcelulose (retirado de URL 9)

II.4.1.3 – Etilcelulose

A etilcelulose é um éter da celulose preparado a partir da celulose por tratamento alcalino da celulose com cloreto de etilo (JECFA, 1982). Possuindo um vasto número de aplicações, a etilcelulose é conhecida por ser versátil, uma vez que é solúvel num elevado número de solventes e por ter uma elevada flexibilidade a baixas temperaturas. A etilcelulose é utilizada como emulsionante na indústria alimentar (E462), como agente ligante ou espessante, na formulação de filmes de revestimento, entre outros [URL 10]. Normalmente, a etilcelulose é solúvel em ésteres, álcoois, hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos clorados. Quando o conteúdo de grupos etoxilo é baixo (< 46%) recomenda-se a sua dissolução em misturas ricas em hidrocarbonetos aromáticos, enquanto que quando o conteúdo de grupos etoxilo é alto (>46%) recomenda-se a sua dissolução em misturas ricas em álcoois (CAMEO; JECFA).

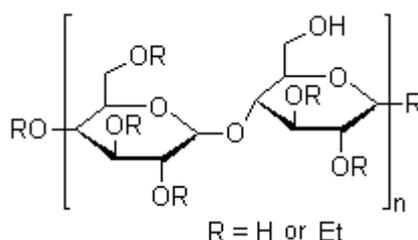


Figura 12 – Etilcelulose (retirado de URL 11)

II.4.1.4 – Carboximetilcelulose

A carboximetilcelulose (CMC) é um polímero aniónico derivado da celulose produzido via reação de Williamson, que se dá com ácido monocloroacético e excesso de hidróxido de sódio.

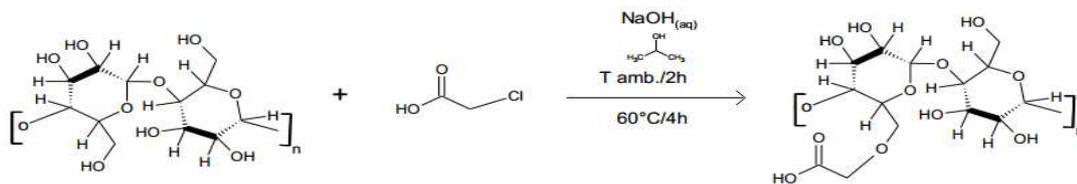


Figura 13 – Esquema reacional de produção de CMC (retirado de Granström, 2009)

A carboximetilcelulose é normalmente isolada e comercializada como sal de sódio podendo ser produzido à pressão atmosférica e a partir de matérias-primas relativamente baratas. Devido à presença de grupos carboxílicos, a carboximetilcelulose é bastante solúvel em água desde que o grau médio de substituição seja maior que 0.5 (Martinez, 1996; CAMEO, 2007). Por ser fisiologicamente inerte e não tóxico é muito aplicado na indústria farmacêutica e alimentar. Na indústria do papel, a CMC é normalmente utilizada como agente co-ligante (espessante).

II.4.1.5 – Acetatobutirato de celulose

O acetatobutirato de celulose é um éster da celulose formado através da acilação da celulose com uma solução de ácido acético, ácido butírico, anidridos e catalisador. O conteúdo de grupos acetilo situa-se normalmente entre os 2 e 30% e o conteúdo de grupos butirilo situa-se normalmente entre os 16 e os 53%. Totalmente, o grau de substituição está entre 0.9 e 1.1 (European Pharmacopoeia 5.0). Devido à sua alta resistência aos raios ultra violetas, à sua transparência, à sua elevada resistência mecânica e à sua hidrofobicidade, o acetato de butirato de celulose é muito utilizado em películas para revestimento, tintas de impressão e lacas [URL 12]. O acetatobutirato de celulose é, dependendo do seu grau de substituição, solúvel em acetona e cloreto de metileno. (Martinez, 1996; European Pharm3acopoeia 5.0).

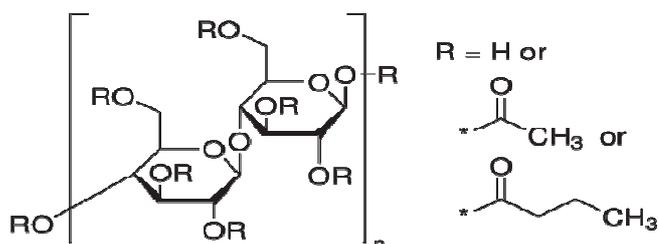


Figura 14 –Acetatobutirato de celulose (retirado de URL 13)

III. Metodologia Experimental

O desenvolvimento deste trabalho deu-se através de três etapas distintas. Numa fase inicial foi necessário selecionar os polímeros que seriam utilizados para o revestimento pretendido e desenvolver um ou mais procedimentos experimentais que o possibilitassem. Após realizado o revestimento de todas as partículas, estas foram caracterizadas quanto ao tamanho de partícula, carga superficial (potencial zeta), brancura, composição elementar e morfologia. Posteriormente, realizaram-se estudos com as amostras que se consideraram mais promissoras, efetuando testes de retenção, formação de folha e avaliação das principais propriedades papeleiras (estruturais, mecânicas e óticas) das folhas obtidas.

III.1 Definição de materiais e procedimentos experimentais

Partindo do princípio que a pasta é composta sobretudo por fibras de celulose, em teoria estas fibras terão uma significativa compatibilidade com polímeros de celulose, uma vez que deverão formar fortes ligações de hidrogénio entre si tal como sucede entre as fibras de celulose (Shen et al, 2009). Em 2006, Myllymäki (cit. Shen et al, 2009) patenteou um processo de revestimento de partículas com celulose que, segundo este, possibilitava o melhoramento das propriedades mecânicas da folha aquando da utilização das partículas revestidas como *fillers*. O processo de revestimento proposto por Myllymäki é consideravelmente simples, consistindo na dissolução da celulose num líquido iónico, na mistura dessa solução com as cargas minerais e terminando na adição de um solvente miscível não iónico que, sob agitação, inicia o processo de encapsulamento das cargas minerais com celulose (Shen et al, 2009; Myllymäki, 2007). Apesar de atrativo, o revestimento de partículas com celulose apresenta a grande desvantagem de utilizar líquidos iónicos, em que essa utilização torna o processo demasiado caro e complexo para ser usado em grande escala. Uma vez que a celulose será, à partida, um bom polímero para revestir partículas e considerando o problema da sua dissolução já apresentado, o grupo de trabalho focou-se na ideia de utilizar derivados de celulose como principais polímeros a investigar neste trabalho de dissertação. Os derivados de celulose apresentam a vantagem de serem relativamente baratos e de poderem ser solubilizados em solventes comuns e baratos como a água, acetona ou etanol. Existem também processos patenteados para o revestimento de partículas com derivados de celulose, nomeadamente com carboximetilcelulose, como o de Wännström (cit. Shen et al, 2009). Contudo, poucos polímeros têm sido investigados até hoje e, para além disso, muitos deles carecem de estudos mais detalhados (Shen et al, 2009).

Assim sendo, considerando os derivados de celulose mais utilizados na indústria química e aqueles que, devido aos grupos substituintes que apresentam, seriam solubilizados nos solventes pretendidos, foram selecionados para uma fase experimental os seguintes derivados de celulose: acetato de celulose, hidroxipropilmetilcelulose, etilcelulose, carboximetilcelulose e acetatobutirato de celulose.

Os princípios do procedimento experimental desenvolvido tiveram por base as patentes de Myllymäki e Wännström, alguns artigos publicados envolvendo o revestimento de partículas com polímeros semelhantes e alguns trabalhos realizados previamente no Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra (Loureiro, 2006). O procedimento obtido procura então alcançar um revestimento polimérico através da adsorção física do polímero na superfície das partículas. O revestimento dever-se-á dar quando estes são misturados sob agitação numa mistura de líquidos miscíveis, onde o polímero deverá precipitar sob as cargas minerais quando se transferir para o solvente onde não é solúvel. O procedimento foi aplicado aos diversos polímeros utilizados com pequenas alterações entre si devido às diferentes propriedades dos polímeros utilizados. Para além do procedimento referido, foi abordado outro método de revestimento de polímeros através da polimerização por emulsão. Por esta via, foram produzidas diversas amostras abordando o método de polimerização por emulsão tanto *in-situ* como *ex-situ*, ou seja, com o PCC na solução aquando da polimerização ou com a posterior mistura do PCC com o polímero obtido por polimerização por emulsão.

III.1.1 - Procedimento experimental – Derivados de celulose

Como já foi referido, os materiais de PCC com derivados de celulose foram obtidos utilizando um procedimento baseado na mistura de soluções orgânicas do derivado de celulose com as suspensões de PCC em água, seguindo-se da adição desta mistura a um solvente final e filtração do sólido remanescente. O procedimento detalhado encontra-se em anexo (Anexo I) e as quantidades e propriedades dos reagentes estão apresentados na tabela 4.

Todas as experiências efetuadas foram realizadas sob a pressão atmosférica. Para facilitar a nomenclatura das amostras, estas foram designadas numericamente na ordem pela qual foram desenvolvidas, sendo a amostra 1 a amostra contendo acetato de celulose e assim sucessivamente. Tendo o procedimento experimental sofrido um processo de aumento de escala por mais que uma vez, as amostras foram designadas por 1.2, no caso de se tratar de acetato de celulose de “média” escala e por 1.3 caso se trate de acetato de celulose de “grande” escala, considerando como “média” escala a utilização de 8g de PCC e “grande” escala a utilização de 14g de PCC.

Como é observável na tabela 4, o procedimento experimental foi por diversas vezes alterado, tendo-se alterado os solventes, a quantidade de polímero e PCC, as razões mássicas dos diversos reagentes e os pesos moleculares dos polímeros utilizados. Estas alterações ocorreram sobretudo devido à adaptação do procedimento desenvolvido às características específicas de cada polímero e à necessidade de se verificar a influência dos parâmetros processuais nos posteriores resultados finais.

Tabela 4 – Quantidades utilizadas- derivados de celulose

Am.	Polímero	P.m/ Visc.	G.S	X (g)	X ₁ (mL)	X ₂ (g)	X ₃ (g)	X ₄ (%)	X ₅ (%)	Solvente 1	Solvente 2 (40°C)
1	Ac.Cel	30 000 g/mol	2	0.4	40	10	2	20	20	Acetona Pura	Água destilada
2	HPMC	40-60cP (2% H ₂ O)	1.8	0.4	40	40	4	10	10	Água destilada	Acetona Pura
3	Etilcel.	300cP (5% tol/et)	2.6	0.5	40	40	4	10	12.5	Acetona Pura	Água destilada
22	Etilcel.	22cP (5% tol/et)	2.6	1.75	140	140	14	10	12.5	Acetona Pura	Água destilada
4	CMC	250 00 g/mol	0.7	0.4	40	40	4	10	10	Água destilada	Acetona Pura
5	CMC	90 00 g/mol	0.7	0.4	40	40	4	10	10	Água destilada	Acetona Pura
6	CMC	90 000 g/mol	0.7	0,5	40	40	4	10	12.5	Água destilada	Água destilada
17	CMC	90 000 g/mol	0.7	0.5	17 33	40	4	10	12.5	Acetona (60°C) Água dest.(60°C)	Água destilada
18	Ac.But.Cel	30 000 g/mol	-	0.4	40	40	4	10	10	Acetona Pura	Água destilada
21	Ac.But.Cel	70 000 g/mol	-	1	100	100	10	10	10	Acetona Pura	Água destilada

Legenda: G.S é o grau de substituição dos grupos funcionais, X a quantidade de polímero adicionado, X₁ o volume do solvente 1 (onde o polímero é dissolvido), X₂ a massa da suspensão de PCC, X₃ a massa de PCC na suspensão de PCC, X₄ a concentração mássica de PCC na suspensão de PCC e X₅ a razão massa de polímero/massa de PCC.

III.1.2 – Polímeros sintetizados

Os polímeros utilizados nesta etapa do presente trabalho foram sintetizados com a colaboração do grupo de polímeros do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra. O polímero sintetizado foi um copolímero de acrilato de butilo e o metacrilato de metilo, dado o processo de polimerização ser bastante conhecido e por existir alguma literatura que utiliza substâncias contendo grupos acrilato para o revestimento de partículas inorgânicas (Shui, 2003). O procedimento de polimerização segue as etapas típicas de uma polimerização por emulsão, utilizando o acrilato de butilo e o metacrilato de metilo como monómeros e o persulfato de potássio como iniciador mas, por razões de confidencialidade, não pode ser aqui apresentado.

Foram preparadas quatro soluções poliméricas por polimerização por emulsão variando a proporção de monómero, água e PCC nas diferentes soluções, sendo que apenas duas delas continham PCC no seu interior (revestimento *in-situ*). As suas composições encontram-se expressas na tabela 5.

Tabela 5 – Emulsões

Emulsão	Água (g)	Monómeros (g)	PCC (g)	Polímero/PCC (%)
1	60	20	0	-
2	60	20	3	666
3	100	20	0	-
4	60	20	20	100

As soluções que não continham PCC foram utilizadas com o intuito de revestir o PCC, tendo-se experimentado diversos métodos de mistura para verificar aquele que melhor promoveria a adsorção do polímero ao PCC. Numa primeira fase, aplicou-se um procedimento de mistura semelhante ao procedimento já utilizado com os derivados de celulose. Numa segunda fase, optou-se por um processo de impregnação física das soluções com o PCC em pó, sendo a mistura final seca em estufa (altas temperaturas) ou em exsiccador (baixas temperaturas). Para além dos diferentes métodos de mistura, foi variado também a quantidade de polímero adicionado ao PCC, havendo assim sempre duas amostras finais para cada procedimento aplicado a cada solução polimérica. As soluções contendo PCC foram centrifugadas e secas em exsiccador. Os procedimentos experimentais encontram-se detalhados no Anexo I e as quantidades utilizadas encontram-se na tabela 6.

Antes de qualquer mistura de PCC com a emulsão foi necessário proceder à sua neutralização e, por vezes, à diluição da solução polimérica uma vez que o seu processo de obtenção dá-se em condições bastantes ácidas e que a solução final é bastante concentrada em polímero.

Tabela 6 – Quantidades utilizadas – copolímeros

Experiência/ amostra	Solução utilizada	X (g)	X ₁ (g)	X ₂ (g)	X ₃ ((X×10)-X) (g)	X ₄ (g)	X ₅ (%)
7 e 11	Emulsão 1	1.2	0.3	3.6	10.8	3	10
8 e 12	Emulsão 1	3.6	0.9	0	32.4	3	30
9 e 13	Emulsão 3	1.8	0.3	3.6	16.2	3	10
10 e 14	Emulsão 3	5.4	0.9	0	48.6	3	30
15	Emulsão 1	6	1.5	18	--	15	10
16	Emulsão 3	9	1.5	9	--	15	10

Legenda: X é a massa de emulsão, X₁ a massa de polímero presente em X de emulsão, X₂ a massa de água onde X é diluído (soluções impregnadas), X₃ a massa de água onde X é diluído (soluções filtradas), X₄ a massa de PCC utilizado e X₅ a razão mássica polímero/PCC.

Todas as amostras obtidas no decorrer deste trabalho, utilizando os derivados de celulose e os polímeros sintetizados, estão reunidas na tabela 7.

Tabela 7 amostras preparadas

Amostra	Polímero	Método de Revestimento	Polímero adicionado (g)	PCC adicionado (g)
1	Acetato de Celulose	Adsorção/Precipitação	0,4	2
1.2	Acetato de Celulose	Adsorção/Precipitação	1,6	8
1.3	Acetato de Celulose	Adsorção/Precipitação	3,2	14
2	Hidroxipropilmetilcelulose	Adsorção/Precipitação	0,4	4
3	Etilcelulose	Adsorção/Precipitação	0,5	4
3.2	Etilcelulose	Adsorção/Precipitação	1	8
3.3	Etilcelulose	Adsorção/Precipitação	1,75	14
4	Carboximetilcelulose	Adsorção/Precipitação	0,4	4
5	Carboximetilcelulose	Adsorção/Precipitação	0,4	4
6	Carboximetilcelulose	Adsorção/Precipitação	0,5	4
7	Acrilato de butilo e o metacrilato de metilo	Polimerização por emulsão <i>ex-situ</i> (Impregnação)	0,3	3
8	Acrilato de butilo e o metacrilato de metilo	Polimerização por emulsão <i>ex-situ</i> (Impregnação)	0,9	3
9	Acrilato de butilo e o metacrilato de metilo	Polimerização por emulsão <i>ex-situ</i> (Impregnação)	0,3	3
10	Acrilato de butilo e o metacrilato de metilo	Polimerização por emulsão <i>ex-situ</i> (Impregnação)	0,9	3
11	Acrilato de butilo e o metacrilato de metilo	Polimerização por emulsão <i>ex-situ</i> (Adsorção/Precipitação)	0,3	3
12	Acrilato de butilo e o metacrilato de metilo	Polimerização por emulsão <i>ex-situ</i> (Adsorção/Precipitação)	0,9	3
13	Acrilato de butilo e o metacrilato de metilo	Polimerização por emulsão <i>ex-situ</i> (Adsorção/Precipitação)	0,3	3
14	Acrilato de butilo e o metacrilato de metilo	Polimerização por emulsão <i>ex-situ</i> (Adsorção/Precipitação)	0,9	3
15	Acrilato de butilo e o metacrilato de metilo	Polimerização por emulsão <i>ex-situ</i> (Impregnação)	1,5	15
16	Acrilato de butilo e o metacrilato de metilo	Polimerização por emulsão <i>ex-situ</i> (Impregnação)	1,5	15
17	Carboximetilcelulose	Adsorção/Precipitação	0,5	4
18	Acetato Butirato de Celulose	Adsorção/Precipitação	0,4	4
18.2	Acetato Butirato de Celulose	Adsorção/Precipitação	0,8	8
18.3	Acetato Butirato de Celulose	Adsorção/Precipitação	1,4	14
19	Acrilato de butilo e o metacrilato de metilo	Polimerização por emulsão <i>in-situ</i> (Centrifugação)	20	3
20	Acrilato de butilo e o metacrilato de metilo	Polimerização por emulsão <i>in-situ</i> (Centrifugação)	20	20
21	Acetatobutirato de Celulose	Adsorção/Precipitação	1	10
22	Etilcelulose	Adsorção/Precipitação	1,75	14

III.2 Caracterização das partículas

Uma vez modificadas, as partículas de PCC foram caracterizadas para se verificar a eficiência e o resultado do seu revestimento. As partículas foram caracterizadas em termos da morfologia (SEM e LDS), carga superficial (ELS) e composição (TG e FTIR). Tendo em conta a extensão do trabalho, nem todas as amostras foram sujeitas à bateria de ensaios atrás descrita, detalhando-se no Anexo II quais os ensaios efetuados a cada amostra.

III.2.1 – SEM (Scanning Electron Microscope)

Como o próprio nome indica, o SEM é um microscópio de varrimento eletrónico que usa um feixe de eletrões altamente energético que quando incide na superfície da amostra apresenta uma série de interações que permitem retirar informações da amostra quanto à sua morfologia, composição, estrutura cristalina, etc. As amostras analisadas por SEM que sejam más condutoras necessitam de um pequeno revestimento de um material condutor para que a análise seja fiável. O material a usar depende dos parâmetros que se pretende determinar, usando-se ouro quando se pretende visualizar a morfologia da amostra e carbono quando se pretende verificar a composição elementar da amostra (Todojkoro, 1996; URL 14). O equipamento de SEM utilizado no decorrer deste trabalho foi o SEM ISM-5310 da JEOL (Instituto Pedro Nunes) com uma resolução de 4nm. A amostra foi revestida com ouro durante 20 a 25 segundos, visto que o objetivo da análise era observar a morfologia das partículas revestidas. Analisou-se a morfologia da maioria das amostras com a ampliação de 7500×, 15000× e 20000×.

III.2.2 – LDS (Laser Diffraction Spectrometry)

A LDS ou espectrometria de difração laser é uma técnica que permite determinar o tamanho de partículas através da interação de um laser que sobre elas incide e que é difratado num determinado ângulo, diretamente relacionado com o tamanho da partícula, através da teoria de Lorenz-Mie² [URL 15]. Apesar da maior parte das partículas medidas ser irregular, os equipamentos de LDS tratam essas partículas como se de esferas se tratassem. O equipamento utilizado neste trabalho para medir os tamanhos de partícula foi o Mastersizer 2000 da Malvern (DEQ-FCTUC). Este equipamento analisa partículas de 0,02µm até 2000µm e aproxima as partículas a esferas com a mesma área de secção reta, transversal ao percurso do feixe laser [URL 16].

III.2.3 – ELS (Electrophoretic light scattering)

O ELS é a técnica de análise utilizada para calcular a mobilidade eletroforética de partículas em suspensão. A mobilidade eletroforética é, por sua vez, convertida em potencial zeta, calculado pela velocidade das partículas ao migrar para o eléctrodo de sinal oposto, uma

² Teoria da dispersão de radiação eletromagnética por uma partícula esférica

vez que estas estão diretamente relacionadas. A velocidade das partículas é medida pela técnica de anemometria laser de Doppler (LDA – *Laser Doppler Anemometry*), que tem por base os princípios do efeito de Doppler (Durst et al, 1981; URL 17). O equipamento utilizado neste trabalho para avaliar o potencial zeta das partículas foi o Zetasizer Nano ZS da Malvern (DEQ-FCTUC).

III.2.4 – TG (Termogravimetria)

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica onde é verificada a variação da massa de um composto em função de uma determinada variação de temperatura (pré-programada). A variação da massa dos compostos pode dar-se por evaporação, sublimação, decomposição, oxidação, redução e adsorção ou dessorção de gases (Ionashiro, 2004). A principal desvantagem desta técnica será a necessidade do conhecimento detalhado dos compostos por parte de quem analisa o *output* do método, não existindo até à data uma interface computacional ou de outra ordem que substitua o ser humano, o que poderá originar erros. Um equipamento típico de termogravimetria deve conter um forno ou mufla que atinja pelo menos os 700°C, uma termobalança suspensa, de topo ou horizontal, dois termopares, um módulo de receção de sinais e uma interface computacional.

A termogravimetria foi utilizada neste trabalho para verificar a quantidade de orgânicos presentes nas partículas de PCC, o equipamento utilizado foi o TGA-50 Shimadzu (Universidade de Aveiro). Os testes foram realizados com ar atmosférico entre 25 e 900°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

III.2.5 – FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica de análise química que permite identificar os diferentes compostos presentes numa substância através do uso da frequência de vibração das ligações químicas, que é específica para cada tipo de ligação, pois depende aproximadamente da força de ligação e da massa dos átomos em cada extremidade.

Ao contrário dos aparelhos de espectroscopia de infravermelhos comuns, os equipamentos de FTIR não necessitam de varrer os vários comprimentos de onda. Fazendo incidir radiação infravermelha com todos os comprimentos de onda desejados de uma vez só, o tempo de análise necessário é muito menor e permite realizar várias medições e obter o resultado como uma média, aumentando a sensibilidade do método [URL 18]. O equipamento utilizado neste trabalho foi o FT/IR – 4200 da Jasco (DEQ-FCTUC), utilizando pastilhas de KBr (brometo de potássio) espectroscópico, contendo aproximadamente 80 mg de KBr e 0.1 a 0.8 mg de amostra. O espectro foi realizado com frequências de 400 a 4000 cm^{-1} , uma resolução de 2 cm^{-1} e 64 *scans*. Os brancos foram realizados com 32 *scans*.

III.3 Testes Papeleiros

Após a seleção das melhores amostras, foi necessário avaliar a capacidade papeleira destas. Para isso, realizaram-se ensaios experimentais para avaliar a capacidade de retenção dos PCC modificados e para avaliar as propriedades das folhas com os PCC modificados.

III.3.1 – DDA (*Dynamic Drainage Analyzer*)

O *Dynamic Drainage Analyzer* (DDA) é o modelo mais avançado do *Dynamic Drainage Jar* (DDJ), tendo este sido o equipamento referência utilizado pela indústria para medir a retenção de sólidos e a drenabilidade da pasta por muitos anos. O DDA permite avaliar a drenagem e retenção de sólidos num único ensaio experimental (Piotr, 2011). A retenção de PCC é calculada posteriormente verificando o teor de cinzas remanescente do bolo retido do DDA (adaptação TAPPI 221).



Figura 15 - DDA

O DDA é composto por um reservatório cilíndrico onde é adicionada a fibra e restantes aditivos, um agitador que promove a agitação do meio e uma rede que irá reter os sólidos durante a drenagem. A principal vantagem do DDA consiste na possibilidade da drenagem, retenção e formação serem feitas numa só medição e de tudo isto ser feito sob vácuo. A adição de vácuo no processo de drenagem possibilita a aceleração do procedimento experimental e, mais importante ainda, permite observar a variação da pressão ao longo do tempo da drenagem, a qual, devidamente analisada, permite retirar informações sob algumas propriedades do bolo de pasta.

Apesar de se tratar de um método bastante automático, os resultados de retenção são muito influenciados pelas condições iniciais de operação. As concentrações das suspensões preparadas pelo operador nem sempre correspondem às concentrações teóricas desejadas o que irá afetar os resultados finais. Tratando-se de suspensões de fibras, é por vezes também complicado ao operador homogeneizar devidamente as amostras utilizadas. Para além disso, a utilização do equipamento de DDA não está internacionalmente standardizada, cabendo aos utilizadores definir, por exemplo, os volumes dos aditivos utilizados.

O equipamento utilizado neste trabalho foi desenvolvido e construído pela Eurocon e disponibilizado pelo RAIZ. Foram realizados ensaios só com fibra, fibra e PCC, fibra mais PCC mais aditivos e fibra mais PCC modificado mais aditivos. Os ensaios foram todos repetidos e foram também utilizados dois agentes de retenção diferentes, que designaremos de agente de retenção A e B. Os agentes de retenção referidos são ambos poliacrilamidas catiónicas (C-PAM), sendo A uma C-PAM de médio a alto peso molecular e baixa carga superficial, e B uma C-PAM altamente ramificada de médio peso molecular e com um grau de substituição de 40% (w/w) de grupos carregados, o que lhe confere uma carga superficial mais elevada que A (Pinheiro et al, 2010; URL 19).

Os testes de retenção envolviam a mistura do PCC com a fibra, a sua colocação no DDA e posterior adição de amido, ASA e agente de retenção nas quantidades e tempos definidos na tabela 8. As quantidades dos aditivos foram definidas procurando atingir-se as mesmas razões de aditivos utilizadas pelas indústrias de papel (Lourenço, 2006). Cada ensaio foi realizado durante 300 segundos após a adição da fibra.

Tabela 8 – Quantidades e tempos de adição dos aditivos - DDA

Aditivo	Quantidade	Tempo (s)
Fibra seca	4 g	0
PCC	1 g	0
Amido	0.05 g	120
ASA	0.005 g	120
Agente de retenção	4 mL	+/- 285

Todos os procedimentos necessários para a realização dos ensaios de DDA encontram-se no Anexo I.

Durante o decorrer dos vários testes de DDA, foi estudado o efeito da temperatura da mufla nos resultados de retenção. Inicialmente, utilizou-se uma temperatura de 600°C. No entanto, os resultados eram muito pouco reprodutíveis. Analisando detalhadamente os resultados de termogravimetria do PCC, verificou-se que aos 600°C já ocorria alguma degradação do carbonato de cálcio, o que poderia originar a falta de reprodutibilidade apresentada. A temperatura da mufla foi então alterada para 525°C, tendo-se verificado um aumento significativo na reprodutibilidade das repetições. A percentagem de PCC retido no bolo do DDA foi calculada de acordo com a equação 5, considerando um fator de correção devido à presença de compostos orgânicos que fazem parte da massa inicial do PCC modificado (polímeros) mas que não ficam na massa das cinzas a 525°C. O fator de correção foi definido através da percentagem de compostos orgânicos presentes nas amostras determinadas nos ensaios de termogravimetria.

$$PCC \text{ retido (\%)} = \frac{\text{massa das cinzas a } 525^{\circ}C}{(\text{massa inicial do PCC modificado} - (100 \times \text{fator de correção}))} \times 10^4 \quad (5)$$

III.3.2 – Formador

A formação de folhas fez-se utilizando o formador descontínuo da MARVI, modelo 255/SA disponibilizado pelo RAIZ. O formador é facilmente operável e os tempos de mistura, agitação e drenagem são estabelecidos pelo equipamento, com a possibilidade de serem alterados.



Figura 16 - Formador

Após a preparação da suspensão de fibra, é necessário determinar a sua consistência através da formação de duas folhas contendo apenas fibra. A determinação da consistência real da mistura promove uma maior fiabilidade no valor medido de fibra seca na mistura e, conseqüentemente, uma maior fiabilidade nos resultados finais. À semelhança do que foi feito aquando dos testes de DDA, foi utilizado o amido como agente de resistência, o ASA como agente de colagem e o agente A como agente de retenção. Os tempos de mistura também permaneceram relativamente os mesmos, realizando-se ensaios de 300 segundos. As quantidades e tempos de adição dos aditivos estão apresentados na tabela 9 e o procedimento experimental detalhado encontra-se no Anexo I. Com o objetivo de calcular o teor de cinzas das folhas e as suas principais propriedades, foram feitas 11 a 12 folhas com PCC modificado com acetato de celulose, etilcelulose e acetato butirato de celulose.

Tabela 9 – Quantidades e tempos de adição dos aditivos - Formador

Aditivo	Quantidade	Tempo (s)
Fibra seca	1.2 g	0
PCC	0.32 g	0
Amido	0.0158 g	120
ASA	0.00158 g	120
Agente de retenção	1.6 mL	+/- 285

III.3.3 – Propriedades das folhas

As propriedades mecânicas e óticas dos papéis foram avaliadas numa sala condicionada com o propósito de controlar a influência da temperatura, luz e exposição a vapores e líquidos na medição das propriedades das folhas. A temperatura e humidade de acondicionamento situam-se nos 23°C +/- 1°C e 50%+/-2% respetivamente (NP EN 20187). A

sala condicionada e todos os equipamentos utilizados para a avaliação das propriedades das folhas foram disponibilizados pelo RAIZ. A ordem dos testes deverá ser definida previamente, começando-se pelos testes não destrutivos. Após a realização dos testes não destrutivos, as folhas foram cortadas consoante o definido pela norma ISO 5269/1. As propriedades das folhas foram então avaliadas nos equipamentos definidos na tabela 10 seguindo as Normas apropriadas.

Tabela 10 – Propriedades das folhas: equipamento e normas utilizadas

Propriedades	Equipamento	Norma
Estruturais: <i>Gramagem</i> <i>Espessura</i> <i>Resistência ao Ar</i> <i>Rugosidade de Bendtsen</i>	Mettler HK 160 Micrômetro SE 051 D2 Gurley SE 121 L&W Bendtsen	ISO 536: 1995 ISO 534 ISO 5636/5 ISO 8791
Óticas: <i>Brancura</i> <i>Opacidade</i>	L&W Elrepho L&W Elrepho	ISO 8791 ISO 2471
Mecânicas: <i>Rebentamento</i> <i>Resistência à tração</i> <i>Resistência ao Rasgamento</i> <i>Resistência Interna</i>	Burst-o-matic Alwetron TH1 Elmendorf 125 Scott Internal Bond	NP 687 ISO 1924/2 NP EN 21974 TAPPI 403

IV. Discussão de Resultados e Conclusões

Como já foi referido, os diversos testes realizados de caracterização, retenção e formação tiveram um carácter eliminatório. Dessa forma, foram selecionadas as partículas que mostraram melhores performances, nas análises efetuadas que se encontram descritas no Capítulo III, sem que houvesse a necessidade de realizar exaustivamente todos os testes a todas as amostras obtidas. Os motivos pelos quais as amostras foram sendo descartadas encontram-se ao longo deste Capítulo.

IV.1 – Morfologia

O primeiro parâmetro a ser caracterizado nas amostras obtidas foi a sua morfologia, através da visualização das partículas por SEM. No entanto, o objetivo primordial desta análise foi verificar a presença de polímero na amostra e a forma como este estava distribuído na mesma. As imagens SEM encontram-se com uma melhor resolução no Anexo III.

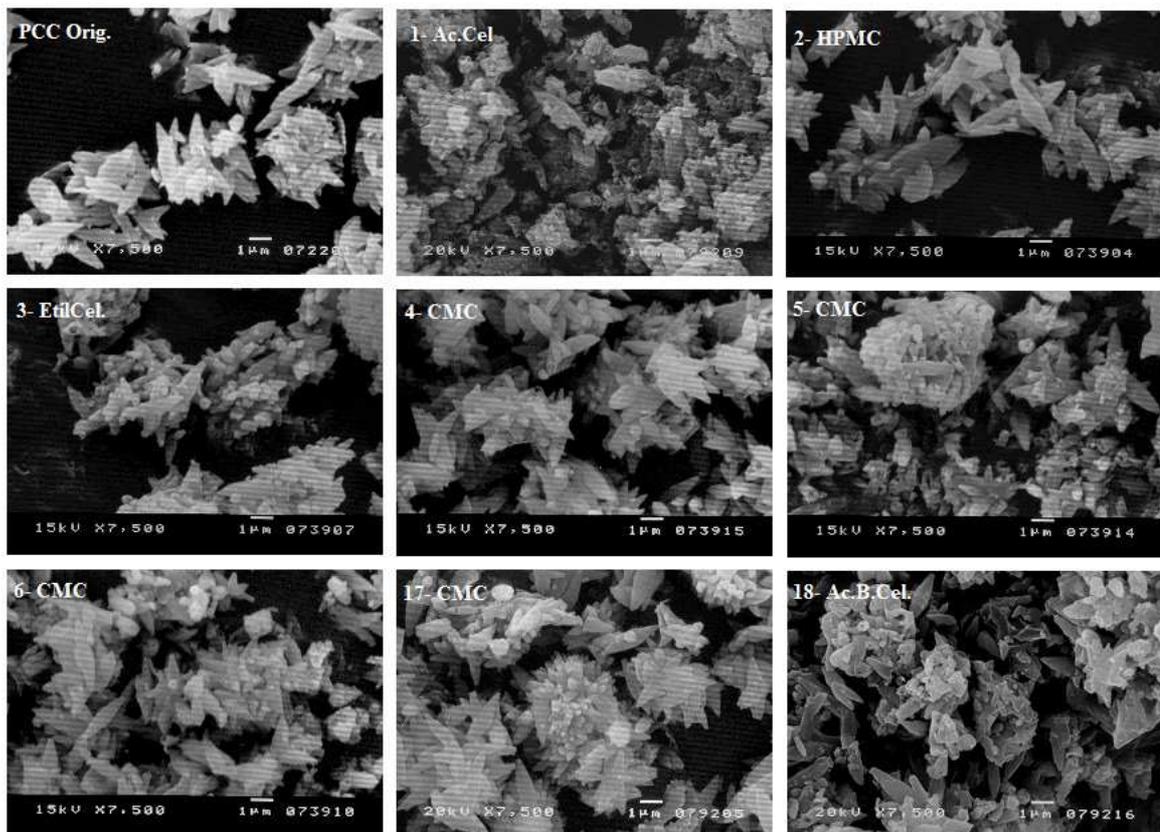


Figura 17 – Imagens SEM do PCC com derivados de celulose (7500×)

Analisando todas as imagens de SEM das partículas revestidas com os derivados de celulose (Figura 17), podemos verificar que grande parte destas apresenta diferenças quando comparadas com a imagem SEM do PCC original. Observando apenas a imagem SEM do PCC modificado com acetato de celulose (amostra 1), verificamos que esta amostra é uma clara mistura de dois compostos diferentes, onde o PCC está envolvido num composto que se encontra bastante disperso por toda a amostra, sendo, por isso, uma amostra com uma

morfologia satisfatória. Por outro lado, o revestimento de PCC com o HPMC (amostra 2) não foi satisfatório, a amostra é bastante límpida verificando-se facilmente a forma escaloédrica das partículas de PCC sem se notar nenhum composto distinto na superfície do mesmo. O PCC revestido com etilcelulose (amostra 3) é bastante distinto da amostra 1, mesmo que o revestimento tenha sido igualmente satisfatório. Observando a imagem SEM da amostra 3 verificamos a presença de algumas partículas poliméricas de considerável tamanho, normalmente esféricas, adsorvidas à superfície do PCC. Não sendo este facto expectável pode não ser prejudicial, desde que as partículas estejam relativamente bem adsorvidas à superfície do PCC.

No que toca ao PCC revestido com CMC, foram realizados 4 revestimentos distintos, não sendo nenhum deles muito satisfatório apesar dos esforços. A amostra 4 apresenta partículas de pequenas dimensões, um pouco à semelhança às observadas na amostra 3. No entanto, estas estão em muito menor número, podendo tratar-se de fragmentos de PCC e não de pequenos aglomerados poliméricos. A amostra 5 apresenta também algumas partículas dispersas entre o PCC, normalmente de maiores dimensões que os da amostra 4. Para além disso, observam-se também alguns aglomerados de PCC de considerável dimensão, pelo que se pressupõe que existam partículas de CMC que promovem a aglomeração das partículas de PCC. Na amostra 6, as partículas de CMC são ainda maiores, verificando-se uma clara separação entre as partículas de PCC e CMC. Para terminar, a amostra 17 demonstrou ser semelhante à amostra 6, sendo que as partículas de CMC são mais pequenas e os aglomerados de PCC não são tão significativos. Relativamente às amostras que contêm CMC seriam de destacar, como as mais promissoras, a amostra 4, caso as partículas de pequenas dimensões sejam realmente CMC, e a amostra 17. O PCC revestido com o acetatobutirado de celulose (amostra 18) apresenta também a presença de aglomerados poliméricos muito dispersos, um pouco à semelhança da amostra 1, sendo que, os agregados poliméricos são de maiores dimensões. A amostra 18 é das poucas amostras onde algumas partículas de PCC parecem não apresentar o tamanho nem a forma típica do PCC original, podendo-se tratar de partículas completamente revestidas. Contudo, esta questão não deverá ser decisiva para o resultado final uma vez que a quantidade destas partículas é muito baixa.

Os resultados obtidos com o PCC modificado com os polímeros sintetizados são distintos entre si assim como quando comparados com os resultados obtidos com os derivados de celulose (Figura 18). As amostras obtidas por impregnação (7, 8, 9, 10 e 15) são aquelas que visualmente vão mais de encontro ao expectável, verificando-se uma forte presença do polímero sintetizado à superfície do PCC. No entanto, o PCC encontra-se demasiado aglomerado o que, eventualmente, prejudicará a formação da folha. Apesar das amostras obtidas por impregnação e secas em estufa (7, 8, 9 e 10) apresentarem algumas características interessantes, principalmente quando foi utilizada uma maior quantidade de polímero (amostra 8 e 10), estas foram todas descartadas, uma vez que apresentavam uma tonalidade amarelada devido ao processo de secagem aplicado. O mesmo não se verifica na amostra 15 que é morfologicamente semelhante mas sem a tonalidade amarelada referida.

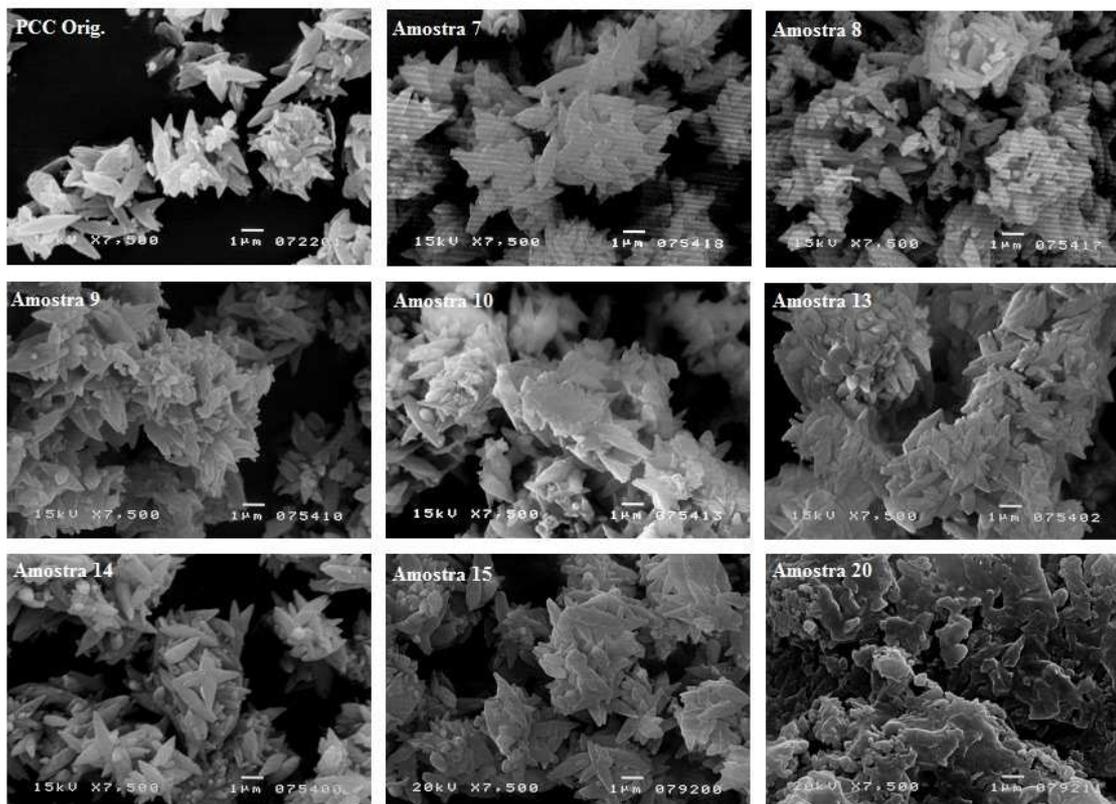


Figura 18 – Imagens SEM do PCC com copolímero sintetizado (7500×)

As amostras 11,12,13 e 14 foram também descartadas devido ao difícil e deficiente processo de filtragem na preparação destas amostras e pelo facto de estas apresentarem uma aglomeração excessiva de PCC. Tendo a amostra 20 sido obtida após a centrifugação de uma emulsão, onde a polimerização do copolímero se deu na presença de PCC, esta é bastante diferente das restantes, não sendo possível detetar sequer as partículas de PCC, observando-se partículas de polímero com tamanhos de cerca de 300 µm. Esta amostra foi descartada, uma vez que as partículas obtidas apresentavam tamanhos inoportáveis e a razão polímero/PCC era demasiado alta.

IV.2 – Tamanho de partículas

Selecionadas as amostras que visualmente demonstraram melhores resultados foi necessário caracterizá-las mais detalhadamente e verificar a eficiência do revestimento efetuado, analisando a quantidade e a composição química dos compostos presentes na amostra. Uma das características das cargas minerais que mais influencia as propriedades finais do papel é o seu tamanho de partícula, que tem especial importância na formação da folha e nas propriedades óticas do papel. Em princípio, o tamanho médio das partículas de PCC revestido deveria ser um pouco maior que o tamanho médio do PCC original, confirmando assim a presença de compostos à superfície do PCC, embora a elevada tendência de agregação destas partículas possa influenciar os resultados obtidos. O tamanho de partícula do PCC original e do PCC modificado encontra-se na tabela 11 e as respetivas distribuições de tamanhos encontram-se no Anexo IV.

Tabela 11 – Tamanho das partículas (D_{50})

Amostra	Polímero	Tamanho da partícula (μm)			
		En.1	En.2	Média	DP
-	PCC original	4.58	4.6	4.6	0.02
1	Ac.Celulose	4.807	4.938	4.9	0.09
2	HPMC	4.323	4.275	4.3	0.03
3	Etilcelulose	5.747	5.811	5.8	0.05
4	CMC	4.370	4.310	4.3	0.04
5	CMC	4.460	4.380	4.4	0.06
15	Emulsão 1	6.236	6.216	6.2	0.01
16	Emulsão 3	5.461	5.483	5.5	0.02
17	CMC	4.059	4.131	4.1	0.05
18	Ac.Butirato Celulose	6.311	6.484	6.4	0.1

As medições dos tamanhos médios das partículas foram coerentes com o visualizado nas imagens SEM, verificando-se menores valores de D_{50} para as amostras 2, 4, 5 e 17. O D_{50} destas amostras são inclusivamente mais baixos que os do PCC original, em que esta redução dever-se-á provavelmente à presença de partículas poliméricas de pequenas dimensões, dispersas na amostra e não adsorvidas à superfície do PCC. As amostras 1,3,15,16 e 18 apresentam, por outro lado, um D_{50} superior, sendo o da amostra 1 o mais satisfatório por ser o que mais se aproxima do valor do PCC original. O valor da amostra 18 é um pouco alto para o pretendido mas não o suficiente para ser descartado. Nesta fase de trabalhos, descartou-se a amostra 5 uma vez que os resultados das amostras 4 e 5 eram praticamente iguais e relativamente pouco encorajadores. A típica representação bimodal da distribuição de tamanhos das partículas de PCC é alterada na amostra 1 e 3 (Figura 19). Na amostra 1, a distribuição de tamanhos de partículas passa a ser uni modal, notando-se um pequeno ponto de inflexão aproximadamente aos 2.4 μm . Este facto deverá significar que houve um incremento no tamanho das partículas de PCC mais pequenas ou que estas simplesmente aglomeraram com a adição do polímero. Por outro lado, a distribuição de tamanhos das partículas na amostra 3 é trimodal, acrescentando um nodo centrado nos 10.8 μm . Possivelmente, o etilcelulose está a criar alguns agregados de PCC ou então apresenta partículas poliméricas nesta gama de tamanhos, o que não foi visionado nas suas imagens SEM.

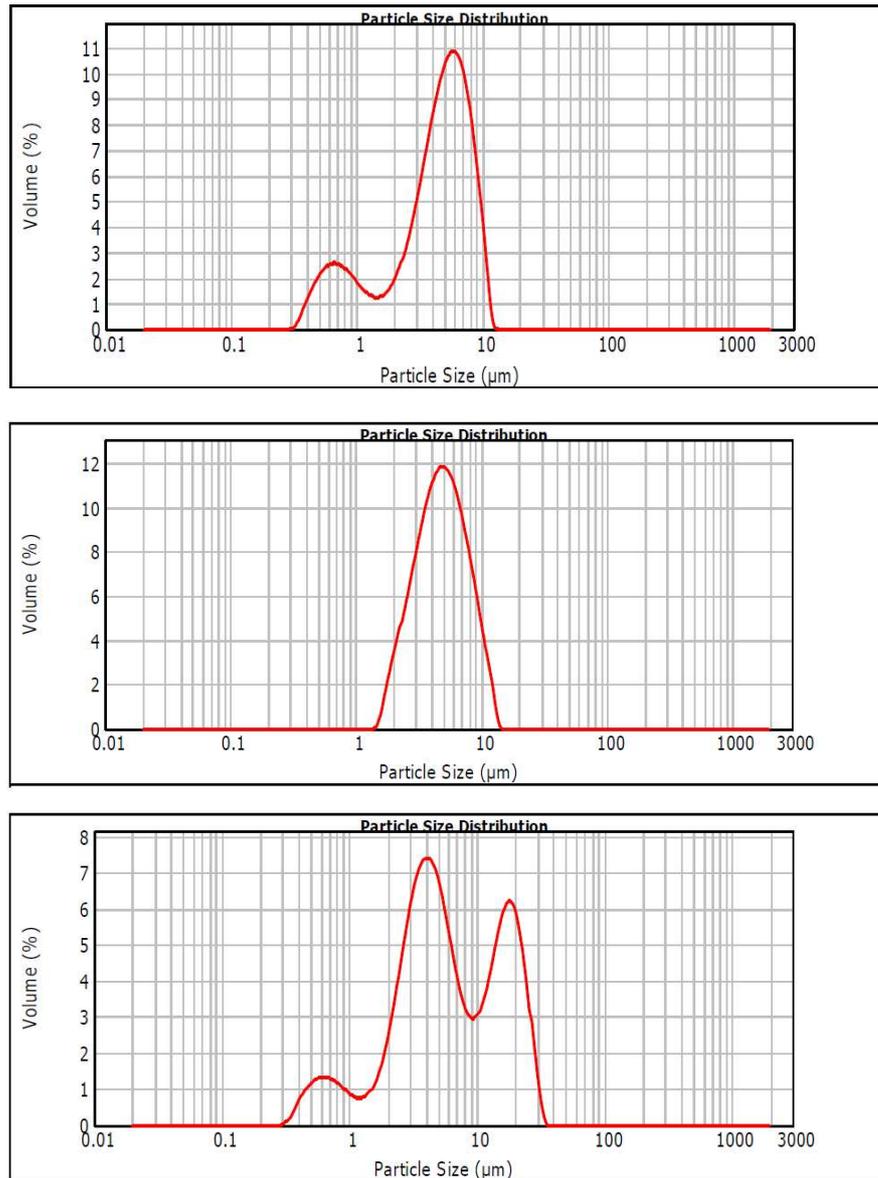


Figura 19 – Distribuição do tamanho de partículas, PCC original (topo), amostra 1 (meio) e amostra 3 (fundo).

IV.3 – Retenção de polímeros

Para quantificar e confirmar mais uma vez a presença dos compostos poliméricos nas amostras, realizaram-se diversos testes termogravimétricos, com os quais se analisou a variação da massa das amostras em função da temperatura. Os resultados das termogravimetrias encontram-se todos no Anexo V. Para além das termogravimetrias realizadas às amostras ainda em estudo, foram submetidas ao ensaio de termogravimetria duas amostras obtidas através da lavagem (30 minutos em água sob forte agitação) da amostra 1 e 3. Este passo teve como objetivo verificar, por comparação entre amostras lavadas e não lavadas, se ocorria alguma perda do polímero da amostra quando esta se encontrasse sob algumas tensões mecânicas.

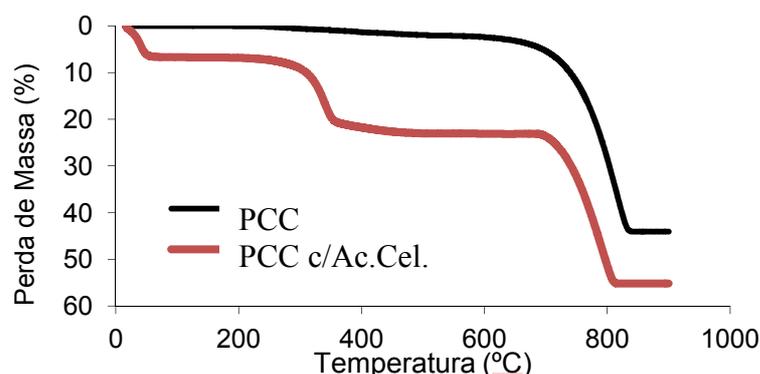


Figura 20 – Termograma do PCC original e amostra 1

Todos os termogramas obtidos são extremamente bem definidos e fáceis de analisar, como podemos verificar visualizando o termograma do PCC e da amostra 1 (Figura 20). O primeiro degrau do gráfico representa a perda do solvente da amostra e o segundo, que inicia a cerca dos 200°C, corresponde à fração orgânica que volatiliza a partir dessa temperatura. A tendência decrescente que se verifica a partir dos 600°C corresponde à degradação do carbonato de cálcio, verificando-se o mesmo com o PCC original. Não era expectável que as amostras tivessem uma quantidade de água tão significativa. Esta quantidade presente terá tido origem numa secagem insuficiente, uma vez que só se verificou este excesso nas primeiras amostras preparadas e mesmo esse decresceu quando estas foram lavadas.

Com os valores de perda de massa determinados com base nos termogramas, foi calculado a percentagem de solvente da amostra pela perda de massa até aos 200°C. A quantidade de compostos orgânicos, que consiste, aproximadamente, na quantidade de polímero presente na amostra, foi calculada pela perda de massa entre os 200°C e 600°C. A quantidade de PCC foi calculada pela estequiometria da reação de degradação do carbonato de cálcio dos 600°C a 900°C (Anexo V) e a quantidade de aditivos foi calculada pela subtração, à massa inicial, das massas calculada já referidas.

Os termogramas obtidos com as amostras contendo CMC e HPMC (2, 4 e 17) são coincidentes com o termograma obtido com o PCC original, apresentando perdas de massa na gama dos compostos orgânicos demasiado baixas para serem consideradas. Analisando os valores calculados de perda de massa das restantes amostras, apresentados na tabela 12, podemos verificar que na maioria das amostras preparadas, a retenção do polímero no PCC é satisfatória, permanecendo no PCC cerca de 90% dos polímeros adicionados. Comparando as diversas amostras com acetato de celulose e etilcelulose, não se verificam grandes diferenças entre os valores obtidos com as amostras originais e os valores obtidos com as amostras lavadas ou de “média” escala (8g).

Tabela 12 – Resultados das termogravimetrias

Amostra	% CaCO₃	% solvente (p.m³ entre 0-200°C)	% polímero (p.m entre 200- 600°C)	% aditivos (w/w)
PCC original	95.2	<0.1	-	4.8
Ac.Cel (1)	73.0	6.8	16.3	3.9
Ac.Cel (1.2)	80.9	<0.2	16.3	2.6
Ac.Cel lav	74.9	3.9	16.4	4.8
E.cel. (3)	69.4	16.9	9.3	4.3
E.cel. (3.2)	82.9	<0.1	10.6	6.5
E.Cel. lav.	85.5	<0.1	12.6	1.9
Amostra 15	81.4	<0.1	7.26	8.9
Amostra 16	84,5	<0.1	8.5	7
Ac.B.Cel. (18)	84.7	<0.1	10.9	4.4

Os termogramas obtidos da amostra 15 e 16, apesar de apresentarem uma percentagem de polímero elevada, não foram totalmente de acordo com o esperado. Tratando-se de amostras decorrentes de um processo de impregnação, onde não é possível haver perdas de massa sem ser por secagem a baixa temperatura, seria expectável que o polímero estivesse praticamente todo retido na amostra. Possivelmente a amostra obtida poderá não conter o polímero completamente disperso ou simplesmente a concentração de polímero assumida na emulsão poderá não ter sido a mais correta. Todos os termogramas obtidos foram coerentes com os resultados das imagens SEM, tendo-se confirmado o fraco revestimento polimérico nas amostras contendo HPMC e CMC e um revestimento potencialmente satisfatório nas restantes amostras.

IV.4 – Composição química

Como nem sempre é fácil identificar os compostos químicos presentes nas amostras pelos termogramas, foram realizados, como já foi referido, ensaios de espectroscopia de infravermelho das mesmas amostras. Com a exceção da amostra 20, todos os espectros de infravermelho obtidos apresentam os picos bem definidos. Os espectros das repetições e mesmo das amostras lavadas demonstraram ser completamente idênticos, não se esperando qualquer tipo de erro nesta etapa de caracterização. Todos os espectros encontram-se no Anexo VI e os respetivos comprimentos de onda encontram-se especificados na tabela 13.

Os espectros das amostras são muito semelhantes entre si, existindo um “domínio” claro dos picos provenientes do PCC (Figura 21 e 22). Os comprimentos de onda com maior

³ Perda de massa

absorvância da maioria das amostras correspondem às vibrações do carbonato de cálcio, nomeadamente aos 712, 874 e aproximadamente aos 1435 cm^{-1} . Para além destes picos, existem outros 3 de baixa magnitude que estão presentes em todas as amostras excetuando a amostra 20, aproximadamente aos 1796, 2515 e 2960 cm^{-1} . Os dois primeiros picos (1796 e 2515 cm^{-1}) devem-se às bandas de combinação do carbonato de cálcio, que são frequências que derivam da combinação linear das frequências principais de vibração. O terceiro pico (2960 cm^{-1}) deve-se ao alongamento das ligações C-H presentes nos diversos derivados de celulose, apesar de existirem normalmente dois pequenos picos nesta região, iremos tratar estes picos como se apenas de um se tratasse, uma vez que a sua distinção é por vezes difícil e comprovam a presença da mesma ligação química. Aos já mencionados junta-se também um pico de absorção de infravermelho aos 3460 cm^{-1} que decorre da presença de ligações O-H, esta gama aparece em praticamente todos os ensaios de FTIR efetuados, independentemente da amostra estudada, sendo por isso ignorada. (Deshmukh et al, 2010).

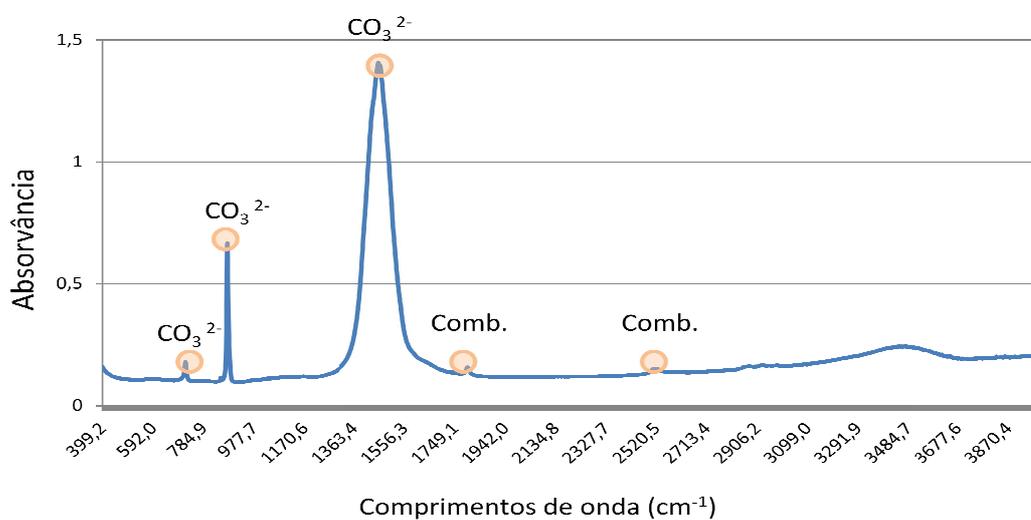


Figura 21 – Espectro do PCC original

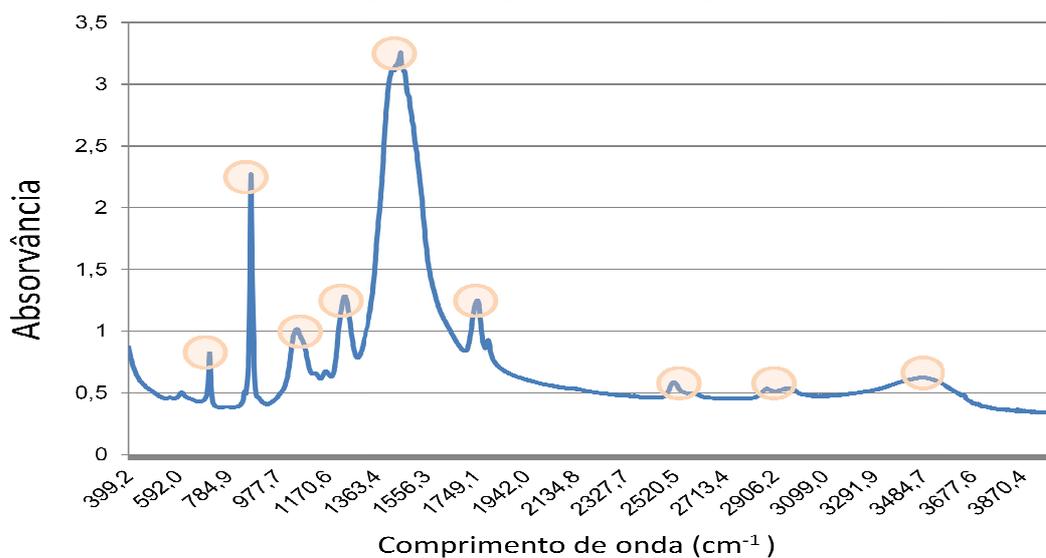


Figura 22 – Espectro da amostra 1

Analisando os valores apresentados na tabela 13 podemos, mais uma vez, concluir que o revestimento das amostras com HPMC e CMC (2, 4 e 17) não foi satisfatório, uma vez que estas amostras não demonstram nenhum pico de absorção para além dos correspondentes ao PCC.

Tabela 13 – Comprimentos de onda de vibração

	Pico1 (cm ⁻¹)	Pico2 (cm ⁻¹)	Pico3 (cm ⁻¹)	Pico4 (cm ⁻¹)	Pico5 (cm ⁻¹)	Pico6 (cm ⁻¹)	Pico7 (cm ⁻¹)	Pico8 (cm ⁻¹)	Pico9 (cm ⁻¹)
PCC	712	874	-	-	1435	-	1795	2514	-
Am.1	712	873	1051	1236	1456	1753	1795	2514	2960
Am.1 lav.	712	873	1053	1239	1457	1753	B.i ⁴	2515	2962
Am.2	712	873	-	-	1435	-	1796	2517	B.i
Am.2 lav	713	873	-	-	1456	-	1796	2519	B.i
Am.3	713	873	-	1110	1452	-	1796	2515	2976
Am.3 lav.	713	873	-	1109	1457	-	1796	2514	2976
Am.4	713	873	-	-	1457	-	1796	2518	B.i
Am.4 lav.	713	873	-	-	1454	-	1796	2518	B.i
Am.15	713	873	-	-	1421	1736	1795	2515	2961
Am.16	713	873	-	-	1420	1736	1795	2514	2959
Am.17	713	873	-	-	1425	-	1795	2513	B.i
Am.18	713	873	1078	-	1450	1754	1795	2513	B.i
Am.20	713	872	-	-	1459	1737	B.i	B.i	2958

Colocando então de parte as frequências de absorção que dizem respeito ao PCC, verificam-se a presença de frequências de absorção específicas na amostra 1,3,15,16,18 e 20. A amostra 1 apresenta um espectrograma muito bem definido (Figura 22) e vai de encontro com o que era expectável, apresentando as frequências de absorção que mais distinguem o acetato de celulose. A frequência de absorção que mais facilmente identifica o acetato de celulose será a de 1236 cm⁻¹, que corresponde à vibração (alongamento) das ligações C-O dos grupos acetilo. Outras frequências que identificam o acetato de celulose, apesar de estarem também presentes em outros compostos, são as de 1051 e 1753 cm⁻¹. Estas frequências de vibração identificam o alongamento simétrico das ligações C-O do álcool primário e o alongamento das ligações C=O do éster, respetivamente. Outra frequência típica do acetato de celulose é a de 2960 cm⁻¹ e surge devido ao alongamento das ligações C-H da celulose e dos grupos CH₂ e CH₃ (Barud et al, 2008; Botaro e Gandini, 1998). O espectro de infravermelho da amostra 3 também foi de encontro com o esperado, mostrando uma frequência de absorção de 1110 cm⁻¹, típica dos espectrogramas de etilcelulose, que se deve ao alongamento das ligações C-O-C do éter cíclico. Existem outras frequências típicas dos FTIR's de etilcelulose como a de 1375 (flexão do grupo CH₃), que na amostra 3 não estará muito visível devido à extensão do pico do PCC aos 1452 cm⁻¹ (Desai et al, 2006). As amostras 15 e 16, que contêm um copolímero de acrilato de butilo e metacrilato de metilo, só demonstram uma frequência de absorção distinta das restantes amostras, sendo essa a de 1736 cm⁻¹. Esta frequência de absorção deve-se a uma grande quantidade de ligações C=O que estes compostos apresentam (Davis e Matyjaszewski, 2000). A amostra 18 apresenta um espectrograma muito semelhante ao da amostra 1, visto apresentarem uma estrutura molecular muito semelhante. O

⁴ Baixa intensidade

espectrograma da amostra 20, apesar de evidenciar os mesmos picos que a amostra 15 e 16, tem um perfil completamente distinto. Na presente amostra, os picos relativos ao PCC são atenuados e apresentam uma magnitude relativamente semelhante aos picos decorrentes do copolímero. A absorvância apresentada pela amostra 20 é muito baixa, aumentando em demasia a resolução do espectrograma, levando ao aparecimento de alguns picos que não foram considerados por se tratar de uma magnitude demasiado baixa.

Perante os resultados evidenciados até então, as amostras 2 e 4 foram colocadas de parte. Apesar de evidenciar também maus resultados, a amostra 17 continuou a ser caracterizada com o intuito de caracterizar em pleno, pelo menos, uma amostra contendo CMC.

IV.5 – Carga superficial

Uma vez confirmada a presença dos derivados de celulose em algumas amostras preparadas, foi necessário avaliar algumas das suas propriedades que poderiam influenciar a sua capacidade papeleira, propriedades como o potencial zeta. A carga superficial ou potencial zeta das partículas é determinante para as interações electrostáticas que se irão formar entre as partículas e as fibras de celulose, influenciando dessa forma uma série de propriedades importantes no papel. Os valores medidos de potencial zeta das diversas amostras encontram-se na tabela 14.

Tabela 14 – Potencial zeta

Amostra	Média (mV)	$\sigma_{d.p.}$	pH
PCC original	6.9	0.77	8.5
Amostra 1.2	-18.9	0.94	8.3
Amostra 1.3	-19.4	0.87	8.1
Amostra 3.2	-20.5	1.01	8.6
Amostra 3.3	-23.9	1.34	8.0
Amostra 15	-28.4	0.32	8.2
Amostra 16	-33.4	1.29	7.8
Amostra 17	-32.0	0.45	7.9
Amostra 18	2.7	1.14	8.3

Uma vez mais, os resultados dos testes de caracterização das partículas são bastante coerentes entre si e de acordo com o expectável. O potencial zeta do PCC original é ligeiramente positivo e o potencial zeta de todos os revestimentos efetuados é negativo, excetuando o PCC com acetato butirato de celulose. Segundo as fontes já referidas, o potencial zeta da maior parte dos derivados de celulose utilizados é negativo, com a exceção do acetatobutirado de celulose, tendo dessa forma as amostras adquirido um potencial zeta semelhante ao apresentado pelos respetivos polímeros. No que diz respeito ao potencial zeta, encontramos-nos num pequeno paradoxo conceptual onde o potencial zeta negativo dos polímeros é benéfico para o processo de revestimento mas poderá ser prejudicial para as

ligações electrostáticas entre o PCC revestido e as fibras celulósicas, apesar do cerne deste trabalho procurar sobretudo o estabelecimento de pontes de hidrogénio entre o polímero e as fibras e não uma ligação eletrostática.

IV.6 – Retenção (DDA) - Influência do PCC modificado e agente de retenção

Analisando os valores de retenção no DDA com as amostras sem PCC modificado (Figura 23), podemos verificar de facto a grande influência dos aditivos na retenção de sólidos da folha.

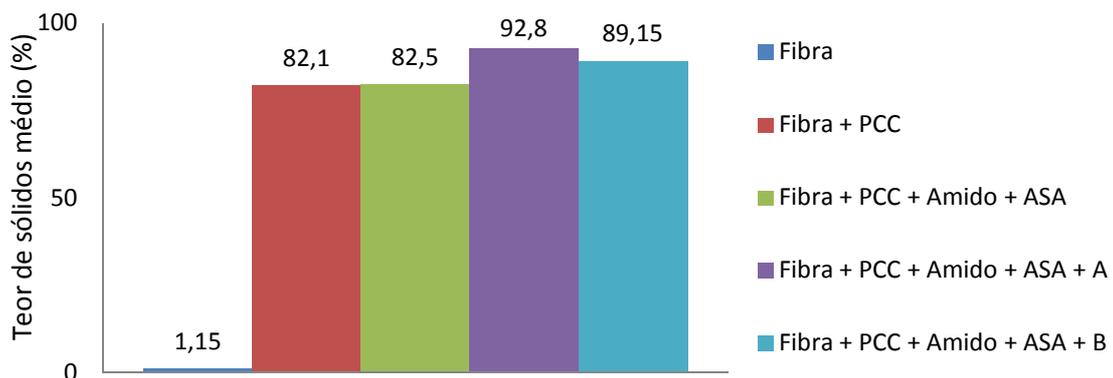


Figura 23 – Retenção: ensaios sem PCC modificado (DDA)

Legenda: A – Agente de retenção A, C-PAM de alto peso molecular; B- Agente de retenção B, C-PAM de médio peso molecular, ramificada e com uma maior carga positiva

Quando dispomos só de fibra, os valores apresentados não advêm obviamente do PCC. O aparecimento desta pequena quantidade de matéria após a volatilização da fibra pode dever-se à presença de algum material inorgânico na fibra. Por se tratar de uma pequeníssima quantidade de sólidos e por provavelmente se dever a um erro sistemático do processo, a percentagem de sólidos retidos nas amostras com PCC foi classificada como sendo apenas PCC.

O efeito dos aditivos na retenção é bastante claro. Não se verificando uma melhoria aquando da adição do amido e do ASA, verificando-se sim um aumento de cerca de 10% aquando da adição do agente de retenção. Os resultados utilizando diferentes agentes de retenção foram de encontro com o esperado e o observado na literatura consultada (Pinheiro et al, 2010). O agente de retenção A, que se assemelha aos agentes de retenção mais utilizados pela indústria, apresenta melhores resultados pois tem um elevado peso molecular e, por isso, o seu mecanismo de *bridging* é mais intenso que o obtido com o agente de retenção B. Tendo o PCC não modificado uma carga superficial positiva, era de esperar que a retenção de PCC não aumentasse com a utilização de uma poliacrilamida catiónica mais carregada positivamente.

Observando agora os valores de retenção para o PCC modificado utilizando o agente de retenção A, expressos na Figura 24, verificamos que a retenção de PCC decresce em todas

as folhas com o PCC modificado. No entanto, alguns desses valores aproximam-se bastante da retenção obtida com o PCC original, como é o caso do PCC modificado com etilcelulose que tem apenas uma diferença de dois valores percentuais.

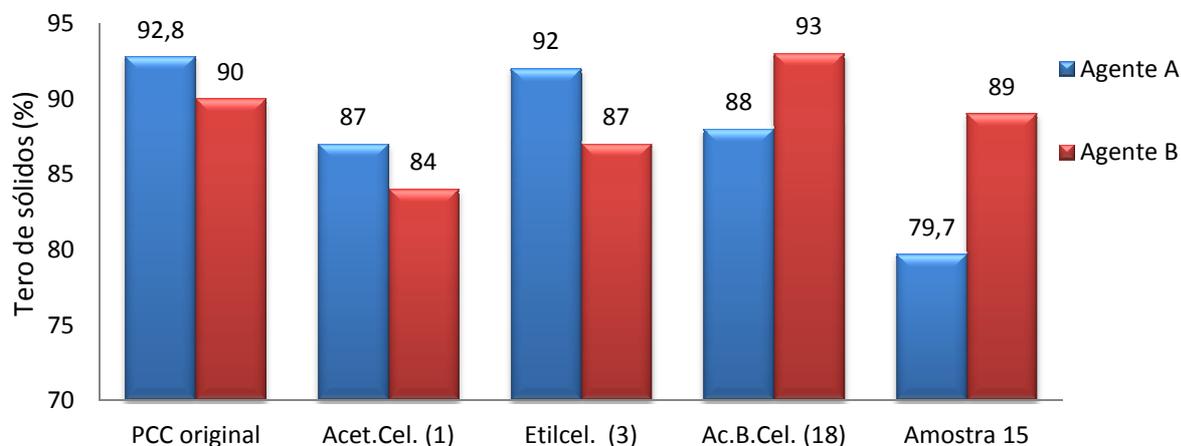


Figura 24 – Retenção: ensaios do PCC modificado com agente de retenção A e B

Considerando a estrutura do agente de retenção A, seria expectável que a retenção aumentasse um pouco devido ao carácter negativo do PCC revestido. Contudo, não encontramos qualquer relação entre o potencial zeta das partículas e a retenção das mesmas. Perante os resultados observados, podemos concluir que o efeito de *bridging* do agente de retenção e a força de ligação entre as fibras e o PCC serão os fatores mais determinantes para os resultados de retenção de PCC. Dessa forma, a morfologia das partículas revestidas pode ter um importante papel nas interações que estas têm com o agente de retenção A. As partículas com acetato de celulose e acetatobutirato de celulose continham o polímero bastante disperso por todas as partículas, podendo prejudicar a acessibilidade e adesão do agente de retenção ao PCC. As amostras com etilcelulose, por outro lado, continham partículas poliméricas de maiores dimensões e por isso menos dispersas, não prejudicando tanto as típicas interações entre o agente de retenção e o PCC.

Será de realçar ainda a enorme variabilidade dos ensaios com o acetatobutirato de celulose que, para além de apresentar um desvio padrão de 7%, foi o polímero que envolveu o maior número de medições classificadas como *outliers*, não sendo dessa forma avaliados para os cálculos de retenção.

Os resultados de retenção com o agente de retenção B são ainda mais surpreendentes. Quando seria expectável que a carga superficial dos agentes presentes no sistema tivesse um impacto mais significativo devido à maior carga apresentada pelo agente de retenção B, verificamos exatamente o contrário. O PCC original, as partículas com acetato de celulose e acetatobutirato de celulose apresentaram uma diminuição na retenção de PCC de cerca de 3 a 5%, comparando com os resultados obtidos com o agente de retenção A. Por outro lado, o PCC com acetatobutirato de celulose, o único PCC modificado com carga superficial positiva, teve um incremento na retenção de cerca de 5%. A amostra 15, que tem o potencial zeta mais negativo de todas as amostras, apresentou também um incremento de 10% no teor de sólidos retidos.

No que à influência do agente de retenção diz respeito, podemos concluir que a sua seleção é fulcral para o sucesso de qualquer revestimento das cargas minerais, atingindo-se diferenças de 10% na quantidade de PCC retido com a variação do agente de retenção. Podemos também pressupor que a floculação entre as cargas minerais e a fibra dá-se sobretudo por mecanismos de adsorção do agente de retenção (*bridging* ou *patching*) e não tanto por mecanismos que decorram das interações electroestáticas ocorridas (neutralização de carga) (Costa, 2010).

Focando a análise de resultados na diferença entre as amostras, não é possível afirmar que existe uma amostra melhor que a outra uma vez que os resultados são semelhantes entre si e que estes variam muito com o agente de retenção utilizado. Apesar da variabilidade de resultados apresentada, foram obtidos bons resultados de retenção com todas as amostras com pelo menos um dos agentes de retenção utilizados, pelo que, não foi descartada nenhuma amostra com base no seu valor de retenção no DDA. No entanto, a amostra 15 não foi utilizada na fase de formação de folhas, isto porque, os seus valores de retenção não foram suficientemente atrativos para que se justificasse a continuação da utilização de uma amostra com um processo de obtenção mais complexo sem que se tenha verificado qualquer característica onde esta fosse superior. Nos ensaios de formação não foi também utilizado o agente de retenção B, uma vez que descartando a amostra 15, apenas uma das amostras demonstrava melhores resultados com este agente de retenção.

IV.7 – Retenção (DDA) - Influência do peso molecular no PCC modificado

Um dos objetivos deste trabalho era verificar qual a influência que o peso molecular do polímero utilizado no revestimento tinha na posterior caracterização das amostras preparadas. Para isso, foram inicialmente preparadas duas amostras de PCC modificado com CMC de diferentes pesos moleculares. Infelizmente, estas amostras foram descartadas mais cedo do que seria previsto sem que fosse possível comparar qualquer resultado entre elas. Para verificar então a influência do peso molecular dos derivados de celulose na retenção de PCC no DDA, foram produzidas amostras com acetatobutirato de celulose (amostra 21) e etilcelulose (amostra 22) utilizando polímeros com diferentes pesos moleculares dos polímeros utilizados na produção da amostra 18 e 3, respetivamente. O acetatobutirato de celulose utilizado na preparação da amostra 21 apresentava um peso molecular de 70 000 g/mol e o etilcelulose utilizado na amostra 22 apresentava uma viscosidade de 22 cP. Os ensaios de retenção de sólidos foram realizados utilizando o agente de retenção A e B. Apenas para confirmar que nada de anormal aconteceu com os revestimentos realizados, as amostras foram analisadas por SEM, sem que se tenham notado diferenças significativas (Figura 25).

O teor de sólidos retidos do PCC modificado com etilcelulose diminui com a diminuição do seu peso molecular, tanto com ambos os agentes de retenção utilizados, como podemos ver na figura 26. Por outro lado, o efeito da mudança de agente de retenção parece ser o mesmo para os diferentes pesos moleculares, verificando-se uma diminuição no valor da retenção de sólidos nas duas amostras quando utilizado o agente de retenção B. Os resultados

de retenção apresentados pelas amostras com acetatobutirato de celulose têm um comportamento contrário ao verificado com o etilcelulose (Figura 27), verificando-se, neste caso, uma maior quantidade de PCC retido com o PCC revestido com o acetatobutirato de celulose de menor peso molecular. A influência da alteração do agente de retenção é também contrária ao apresentado no caso anterior, verificando-se uma diminuição da retenção de PCC modificado com o acetatobutirato de celulose de 70 000 g/mol quando aplicado o agente de retenção B, comparativamente à utilização do agente de retenção A, e um aumento da retenção de PCC modificado com acetatobutirato de celulose de 30 000 g/mol com a mesma alteração de agente de retenção.

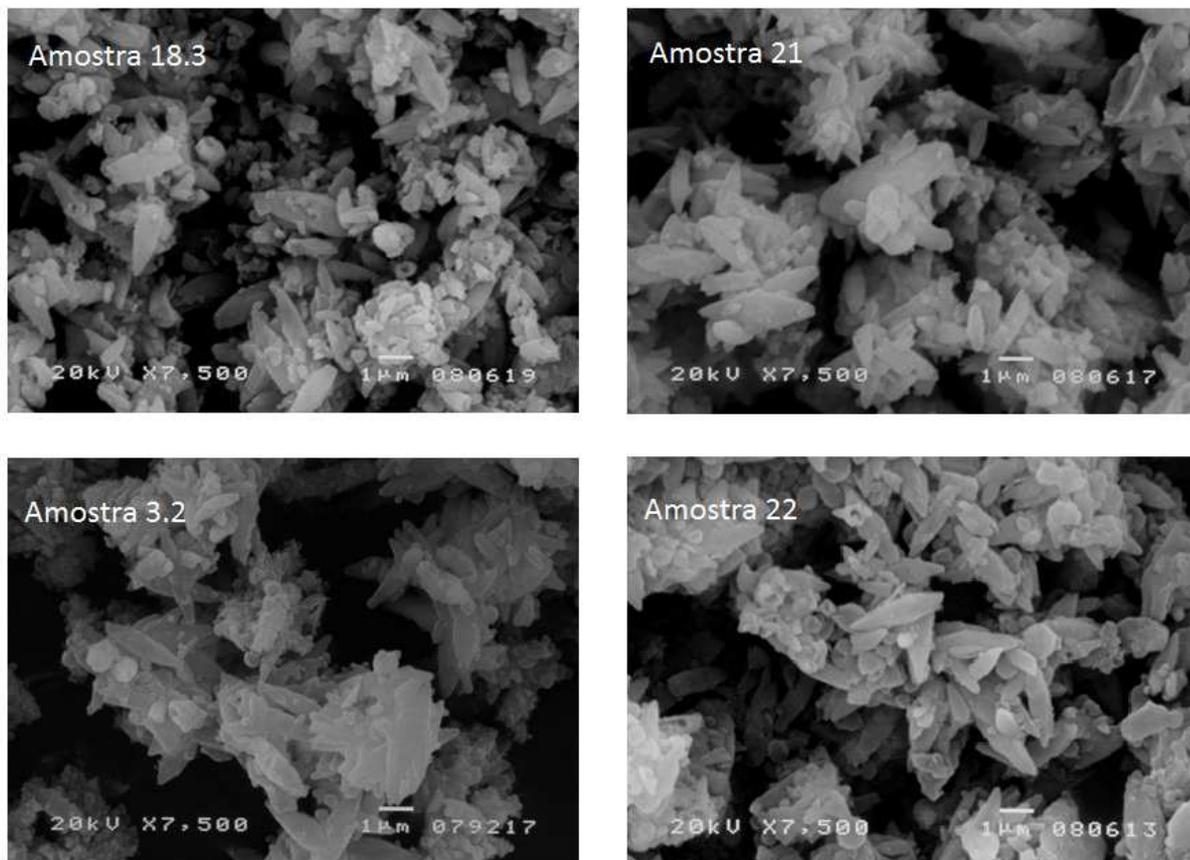


Figura 25 – Imagens SEM da amostra 18.3, 21, 3.2 e 22 (7500 ×)

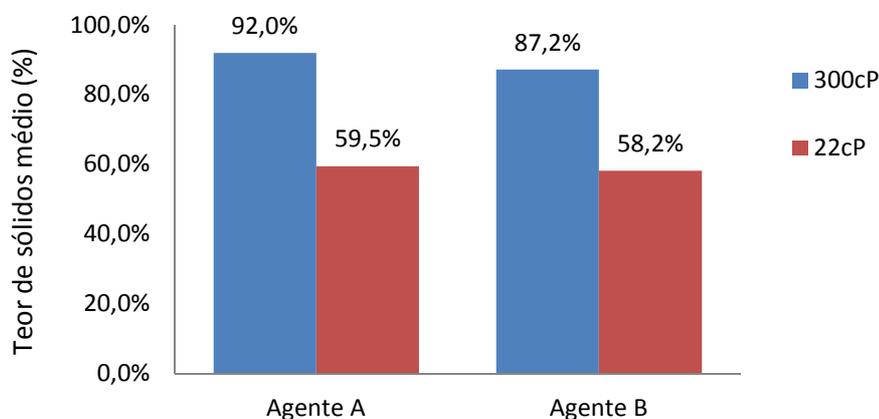


Figura 26 – Retenção: Influência do peso molecular (etilcelulose)

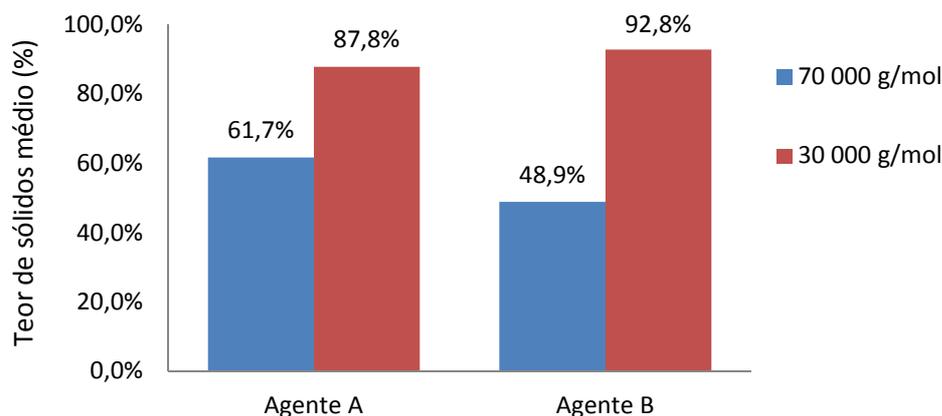


Figura 27 – Retenção: Influência do peso molecular (acetatobutirado de celulose)

Uma das conclusões que podemos retirar perante os resultados obtidos é que a influência do peso molecular dos polímeros depende do tipo de polímero utilizado e não propriamente do processo de revestimento. Como já foi referido, o facto do polímero se apresentar de formas distintas na amostra 21 e 22, deverá definir a forma como diferentes pesos moleculares influenciam a quantidade de sólidos retidos. Apesar de ser expectável uma variação no teor de sólidos retidos com a variação do peso molecular dos polímeros utilizados, não era esperado que ocorresse uma variação tão significativa, atingindo-se diferenças de 43% como sucedeu com o PCC modificado com o acetatobutirato de celulose utilizando o agente de retenção B.

O efeito do peso molecular por si só não deveria ser tão significativo na retenção nas amostras. No entanto, o peso molecular influencia vários outros parâmetros, como o tempo de dissolução do polímero, a área de superfície disponível para formar ligações, o tamanho das partículas de polímero, o que pode alterar significativamente o comportamento da amostra.

IV.8 – Retenção - Formador

O teor de PCC original ou modificado retido nas folhas laboratoriais é, na generalidade, inferior ao teor de PCC retido no bolo de pasta (DDA), como podemos verificar na figura 28. O PCC original apresenta um decréscimo de cerca de 20 valores percentuais, enquanto os PCC modificados apresentam um decréscimo na ordem dos 30 a 40 valores percentuais. Os resultados obtidos não são tão satisfatórios quanto os valores de retenção no DDA mas o facto de existir uma diminuição no teor de sólidos retidos em todas as amostras demonstra que o problema poderá não estar centrado nas amostras mas sim no procedimento de formação de folhas.

O processo de formação de folhas laboratoriais difere bastante do processo de obtenção do bolo de pasta no DDA. O volume dos aditivos, a forma como estes são adicionados, a quantidade de água na mistura, a agitação, a pressão feita sobre a folha, a

porosidade do filtro, entre outros, diferem de um método para o outro, influenciando as interações entre todos os materiais na suspensão e originando diferentes valores de retenção de PCC. Os valores de retenção apresentam também uma variabilidade muito grande, não em repetições de ensaios, mas em repetição dos mesmos testes em dias diferentes. Apesar da ressalva mencionada, as diferenças entre os teores de retenção de sólidos nas folhas laboratoriais das diferentes amostras vai de encontro com o obtido no bolo de pasta (DDA) utilizando o mesmo agente de retenção A, sendo o PCC original aquele com maior retenção, seguindo-se das folhas com etilcelulose, acetatobutirato de celulose e por último o acetato de celulose.

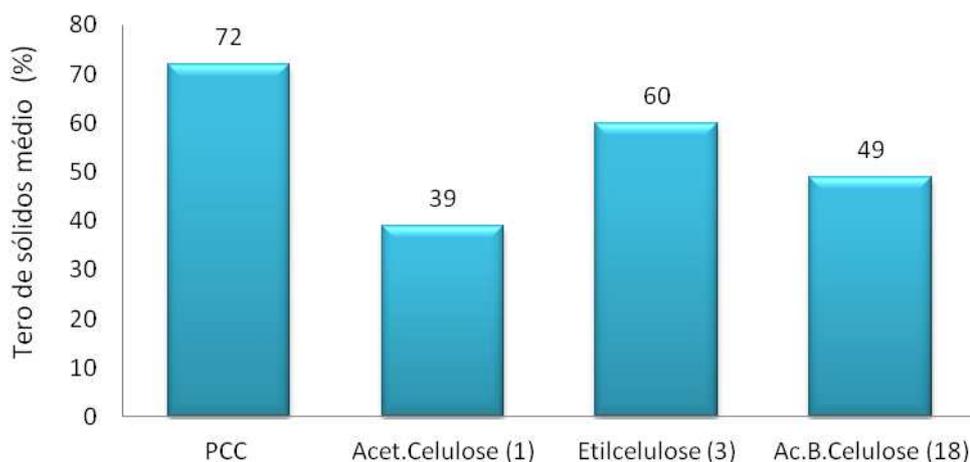


Figura 28 – Retenção do PCC modificado em folhas laboratoriais

IV.9 - Propriedades das folhas

A análise dos resultados das propriedades das folhas deverá ser cuidadosa e a comparação entre as amostras não poderá ser efetuada diretamente. Mais do que a diferença no PCC das amostras, a quantidade de PCC original ou modificado retido terá um efeito muito mais significativo nas propriedades finais das folhas, devendo esse pressuposto estar presente em cada análise dos resultados. A gramagem das folhas, que depende da retenção de sólidos, também deverá ser tida em conta nas propriedades medidas que não são normalizadas pela gramagem.

IV.9.1 - Propriedades estruturais

A maioria dos valores medidos das propriedades estruturais das amostras foi de encontro ao que seria expectável. A gramagem das amostras foi coerente com os valores medidos da retenção de sólidos, o que facilita a posterior avaliação das propriedades normalizadas pela gramagem (Tabela 15). A massa volúmica e o índice de mão por outro lado, diferem um pouco do que era esperado inicialmente, uma vez que os polímeros utilizados apresentam uma densidade inferior ao PCC e por isso, o volume das folhas por unidade de massa deveria ser maior. Para além disso, admitindo que as folhas com os derivados de celulose contêm menos PCC, as folhas deveriam ser menos densas, aumentando também o índice de mão das folhas. As resistências ao ar por parte das amostras com PCC modificado

são bastante satisfatórios, com o acetato de celulose a apresentar uma resistência ao ar bastante superior à resistência ao ar observada na folha com fibra e aditivos. As rugosidades de Bendtsen das folhas com PCC modificado são um pouco altas, nomeadamente no PCC modificado com etilcelulose. Este valor pode advir da discriminação de tamanhos deste PCC em comparação com as restantes amostras utilizadas.

Tabela 15 – Propriedades estruturais

	Fibra	Fibra + Aditivos	PCC	PCC-AcetCel	PCC-EtilCel	PCC-AcetButCel
Gramagem (g/m²)	69,25	70,93	82,82	76,39	80,93	78,51
Massa Volúmica (g/cm³)	0,69	0,69	0,63	0,66	0,66	0,64
Índice de Mão (cm³/g)	1,45	1,44	1,60	1,52	1,51	1,57
Resistência ao ar Gurley, 100mL (s)	9,23	3,07	2,20	3,97	2,97	2,28
Rug. ar Bendtsen (FL); (mL/min)	107,41	196,59	186,00	182,30	223,0	196,59

IV.9.2 - Propriedades mecânicas

Como seria de esperar, as resistências mecânicas das folhas com o PCC original são ligeiramente baixas devido ao seu maior teor de PCC na folha (Tabela 16). Já o PCC modificado com acetato de celulose apresenta uma melhoria significativa nas propriedades mecânicas das folhas, mas é também a amostra com menor retenção de PCC, o que pode explicar o resultado. Por outro lado, as propriedades mecânicas das folhas laboratoriais com o PCC modificado com etilcelulose são na generalidade piores que as propriedades das folhas laboratoriais com PCC original mesmo tendo uma menor quantidade de PCC nas folhas. Desse modo, podemos concluir desde já que o PCC modificado com etilcelulose não deverá conduzir a uma melhoria nas propriedades mecânicas das folhas.

As propriedades mecânicas das folhas com acetatobutirato de celulose são superiores às das folhas com o PCC original. Tendo em conta o teor de PCC retido a diferença entre as propriedades destas folhas não parece ser muito significativa. Além disso, se tivermos também em conta que a maioria das propriedades avaliadas está normalizada pela gramagem e que esta é coerente com o teor de PCC retido, os resultados são positivos. Comparando os valores obtidos com as folhas laboratoriais com fibra e aditivos os resultados são também positivos, visto que a maioria das propriedades não são muito prejudicadas com a adição do PCC modificado.

A amostra que na globalidade mostrou maiores possibilidades de ir de encontro ao objetivo deste trabalho foi o PCC modificado com o acetato de celulose. Isto porque, apresenta resistências mecânicas relativamente altas, sendo estas inclusivamente superiores às apresentadas pelas folhas com fibra e aditivos.

Tabela 16 – Propriedades mecânicas

	Fibra	Fibra+ Aditivos	PCC	PCC-AcetCel	PCC-EtilCel	PCC-AcetButCel
Gramagem (g/m²)	69,25	70,93	82,82	76,39	80,93	78,51
Índ.de Rebentamento (kPa.m²/g)	3,97	3,81	2,63	3,00	2,41	2,72
Índice de Tracção (N.m/g)	62,31	48,08	41,24	53,66	38,67	43,06
Extensão (%)	3,61	2,85	2,85	3,18	2,68	2,85
Tensile Stiffness (kN/m)	561,54	520,73	514,27	528,40	506,80	520,95
Índice T.E.A. (J/g)	1,52	0,99	0,83	1,18	0,73	0,90
Índice de Rasgamento (mN.m²/g)	8,8	9,56	6,99	8,30	7,41	8,21
Ligações internas, Scott (J/m²)	269,85	437,06	257,67	349,02	282,03	344,40

IV.9.3 - Propriedades óticas

Os valores de C.E.D.L, tal como a gramagem e outras propriedades, variam com a quantidade de PCC retido nas folhas (Tabela 17). A folha com o PCC original apresenta um valor de C.E.D.L relativamente alto, seguindo-se o etilcelulose com o segundo maior valor. Tal como o C.E.D.L, a maioria das propriedades óticas variam com a quantidade presente de PCC na folha, sendo todas elas superiores na folha com PCC original, decrescendo respetivamente na amostra com etilcelulose, acetatobutirato de celulose e acetato de celulose. A brancura das folhas não tem um comportamento completamente coincidente ao descrito uma vez que o PCC modificado apresentava uma brancura ligeiramente diferente do PCC original (brancura das partículas está expressa na tabela 17 entre parêntesis). Para além disso, o tamanho do PCC modificado é também diferente, podendo influenciar as interações da luz com as partículas. O *Yellowness* é relativamente alto para as amostras com acetato de celulose e etilcelulose, o que se deve às características dos polímeros utilizados e não tanto ao teor de PCC retido nas folhas analisadas.

Tabela 17 – Propriedades óticas

	Fibra	Fibra+ Aditivos	PCC	PCC- AcetCel	PCC- EtilCel	PCC- AcetButCel
C.E.D.L. (m²/kg) (FL)	31,78	31,51	51,29	42,46	48,50	43,93
C.E.D.L. (m²/kg) (FR)	32,36	32,67	53,02	43,61	49,68	44,81
Opacidade (%) (FL)	76,84	78,78	87,48	82,53	85,56	84,95
Opacidade, (%) (FR)	76,89	79,08	87,96	82,75	85,63	84,67
Brancura R457C	76,79	84,78	87,72 (95,32)	87,06 (95,5)	88,00 (96,2)	86,50 (95,9)
Yellowness C C/2	6,60	7,08	4,74	6,79	6,13	4,87

IV.10 – Conclusão geral

Considerando os objetivos propostos neste trabalho, e avaliando os resultados aqui expressos, podemos concluir que, pelo menos, o PCC modificado com acetato de celulose conduziu a resultados satisfatórios. O procedimento de obtenção do PCC modificado com o acetato de celulose é relativamente simples, a forma como este derivado de celulose se dispõe à superfície do PCC é atrativa, a retenção do polímero à superfície do PCC é significativa e nenhuma característica do PCC modificado como o tamanho de partícula ou potencial zeta demonstrou ser suficientemente prejudicial para a posterior formação da folha. As propriedades estruturais e mecânicas das folhas produzidas com o PCC modificado com acetato de celulose demonstraram que as ligações entre as fibras e as cargas minerais são mais fortes comparativamente com as folhas laboratoriais produzidas com PCC original, mesmo tendo em conta o menor teor de PCC retido na folha. A principal desvantagem que o PCC modificado com acetato de celulose apresenta decorre precisamente desse fator, da fraca retenção que o PCC modificado tem. No entanto, acreditamos que é possível aumentar o teor de PCC modificado com acetato de celulose retido, alterando o tempo de contacto do agente de retenção, o local onde o agente de retenção é adicionado, entre outros parâmetros que influenciam a retenção do PCC.

O acetatobutirato de celulose também demonstrou ser um bom polímero para revestir o PCC, obtendo-se melhores propriedades mecânicas comparativamente ao etilcelulose e retenções superiores às obtidas utilizando o acetato de celulose. Utilizando o agente de retenção B, o acetatobutirato de celulose foi até o polímero utilizado que apresentou melhores retenções no DDA. O acetatobutirato de celulose foi também o polímero mais facilmente utilizado no processo de revestimento o que, visando uma aplicação na indústria, é um parâmetro bastante importante. Perante toda a variabilidade apresentada nos testes de retenção e determinação de propriedades, não se deverá descartar o acetatobutirato de celulose por este não ter alcançado tão boas propriedades mecânicas e estruturais como o acetato de celulose. Para além disso, as amostras com o acetatobutirato de celulose têm uma razão mássica

polímero/PCC relativamente inferior à apresentada pelas amostras contendo acetato de celulose, podendo a melhor performance deste decorrer desse facto e não por ter uma melhor afinidade com as fibras.

Dos polímeros utilizados até à fase de formação de folhas, o etilcelulose foi o que revelou piores resultados. Evidenciando propriedades estruturais e mecânicas piores que as apresentadas pelo PCC original, mesmo com um inferior teor de PCC na folha. O revestimento com etilcelulose demonstrou ser claramente distinto dos restantes, a começar pela sua morfologia, onde se verificavam claramente esferas de considerável tamanho à superfície do PCC. Estas esferas não deverão melhorar as ligações entre as fibras e o PCC uma vez que fisicamente não possuem a melhor forma nem o tamanho mais adequado para o fazerem.

Das amostras desenvolvidas com os polímeros em emulsão, só foram utilizadas as revestidas por polimerização *ex-situ*, sendo incomportável a utilização do PCC modificado *in-situ* nas condições e concentrações utilizadas na sua formulação. As amostras revestidas utilizando o mesmo processo de revestimento desenvolvido para os derivados de celulose conduziram a processos de filtração muito complicados, pelo que não se traduziram numa boa solução para o trabalho. As amostras impregnadas com o polímero e secas em exsiccador apresentaram algumas boas características e uma boa retenção quando utilizado o agente de retenção B. Contudo, os resultados comparativamente aos derivados de celulose não justificaram a utilização deste PCC que apresentava algumas desvantagens como o cheiro.

A utilização da CMC não conduziu aos resultados esperados, apesar de, ser o derivado de celulose com maior utilização neste tipo de investigação científica.

O procedimento desenvolvido e utilizado revelou ser bastante eficaz, principalmente quando foi utilizada a acetona como meio de dissolução do polímero. As amostras revestidas continham a maior parte do polímero adicionado, ficando este bem retido na superfície do PCC não se tendo verificado perdas de polímeros nas amostras lavadas. O procedimento foi escalonado por mais que uma vez, não tendo as amostras evidenciado diferenças entre si.

Os diversos resultados obtidos demonstraram que, tanto a carga, como a densidade de carga, a ramificação e o peso molecular dos derivados de celulose afetaram a retenção das cargas minerais, pelo que, são fatores a ter em conta na seleção dos materiais e procedimentos a utilizar no revestimento e caracterização do PCC.

Em suma, este trabalho conduziu a resultados positivos considerando os propósitos que estiveram na origem do mesmo. Por limite de tempo, não foi possível averiguar a capacidade de aumentar a quantidade de PCC no papel uma vez terão que ser encontradas formulações que permitam uma maior retenção do mesmo. No entanto julgamos que tal seja possível, pelo menos, com o PCC modificado com acetato de celulose.

IV.11 – Trabalho futuro

Na opinião do autor, o passo seguinte deste trabalho deveria centrar-se numa melhor compreensão e validação dos resultados aqui obtidos. Uma vez que este trabalho foi relativamente pioneiro e está inserido num projeto de investigação de revestimento de cargas minerais (*Newfill*), que se encontra numa fase inicial. Para começar, deviam ser efetuados alguns estudos para finalizar o procedimento experimental de revestimento. Deveria ser analisada a influência da adição final da mistura de PCC e polímero em água quente para uma melhor compreensão dos fenómenos que promovem o revestimento dos derivados de celulose no PCC.

Julgo também que fosse benéfico avaliar com mais detalhe a influência do peso molecular e da concentração do polímero em todos os testes efetuados posteriormente. Compreendendo melhor as influências que estes parâmetros têm nos resultados finais, poder-se-ia otimizar as condições processuais para alcançar as propriedades finais desejadas. Seria também possível dessa forma comparar os polímeros entre si sobre as mesmas condições.

O trabalho que se encontra em curso que procura melhorar a retenção do PCC original e modificado nas folhas laboratoriais deverá continuar, até que se consigam atingir retenções de PCC que permitam aumentar o teor de PCC modificado em folha acima dos 25% (w/w).

Devia ser estudado também, a real possibilidade de revestir PCC por polimerização *in-situ* com procedimentos desenvolvidos para o efeito, procurando um *design* molecular dos polímeros sintetizados que em teoria alcancem as propriedades neles desejados.

V. Bibliografia

Antunes, E., Garcia, F., Ferreira, P., Rasteiro, M., “Flocculation of PCC filler in papermaking: Influence of the particle characteristics”, *Chemical Engineering Research and Design* 86, pp. 1155-1160, 2008.

Bacchin, P., Bonino, J., Martin, F., Combacau, M., Barthes, P., Petit, S., “Surface pre-coating of talc particles by carboxyl methyl cellulose adsorption: Study of adsorption and consequences on surface properties and settling rate”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, n.272, pp. 211-219, 2006

Barud, H., Júnior, A., Santos, D., Assunção, M., Meireles, C., Cerqueira, D., Filho, G., Ribeiro, C., Messaddeq, Y., Ribeiro, S., “Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose”, *Thermochimica Acta* 471, pp. 61-69, 2008.

Bellmann, C., Caspari, A., Doan, T., Mäder, E., *Eletrokinetic Properties of Natural Fibres*, International Eletrokinetics Conference, Pittsburgh, 2004

Botaro, V., Gandini, A., “Modificação do Acetato de Celulose em Meio Homogêneo Via Reações de Condensação com Diferentes Isocanatos”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, pp. 64-71, Jul/Set. 1998.

Bristow, J., Kolseth, P., *International Fiber Science and Technology Series*, Vol. 8, Marcel Dekker Inc., New York and Basel.

Butun, S., Ince, F., Erdugan, H., Sahiner, N., “One-step fabrication of biocompatible carboxymethyl cellulose polymeric particles for drug delivery systems”, *Carbohydrate Polymers*, n.86, pp. 636-643, 2011.

Carvalho, M., *Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas Kraft de Eucalyptus globulus*, PhD Thesis, University of Coimbra, 1999.

Castro, C., Conceição, P. e Petter, C., *Caracterização de diferentes Propriedades de cargas minerais para uso na indústria de tintas*, 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Brasil, 2006.

Cerrutti, B., “Biomacromoléculas carboximetiladas: atuação como agentes de estabilização de suspensões aquosas de alumina”, PhD Thesis, University of São Paulo, 2010.

Conservation and Art Materials Encyclopedia Online (CAMEO), “General Characteristics of Polymers”, Museum of Fine Arts, Boston, 2007.

Costa, S., Durães, L. Polímeros Anfotéricos no Fabrico de Papel: um Passo para o Futuro, Pasta e papel, Outono de 2011.

Davis, K., Matyjaszewski, K., “Atom Transfer Radical Polymerization of *tert*-Butyl Acrylate and Preparation of Block Copolymers”, *Macromolecules*, No. 33, pp.4039-4047, 2000.

Desai, J., Alexander, K., Riga, A., “Characterization of polymeric dispersions of dimenhydrinate in ethyl cellulose for controlled release”, *International Journal of Pharmaceutics*, No. 308, pp. 115-123, 2006.

Deshmukh, G., Peshwe, S., Ekhe, J., “Effect of uncoated calcium carbonate and stearic acid coated calcium carbonate on mechanical, thermal and structural properties of poly(butylenes terephthalate) (PBT)/calcium carbonate composites”, *Bull. Mater. Sci*, vol.33, No. 3, pp. 277-284, 2010.

Diesen, M., *Economics of the pulp and paper Industry*, Papermaking Science & Technology Series, TAPPI Press, Finlândia, 2000.

Doelker, E., “Cellulose Derivates”, *Advances in Polymer Science*, Vol.107, pp. 200-263, 1993.

Durst, F., Melling, A., Whitela, J. , “Principles and Practices of Laser Doppler Anemometry”, Academic Press, 1981.

Esteves, A., Barros-Timmons, A., Trindade, T., Nanocompósitos de matriz polimérica: Estratégias de síntese de materiais híbridos, *Química Nova*, vol 27. No.5, pp. 798-806, 2004.

European Pharmacopoeia 5.0, cellulose acetate butyrate, 01/2005:1206, 2005

Ferreira, P., Estudos de pastas *Kraft* de *Eucalyptus globulus*: características e estruturais e aptidão papeleira, PhD Thesis, University of Coimbra, 2000.

Ferreira, P., Henriques, R., Figueiredo, M., “Influência dos Finos da Refinação nas Propriedades de Pastas *Kraft* de *E.globulus*”, *Proc. XVIII Encontro Nacional Tecnicelpa*, Figueira da Foz, pp.41-49, 2001.

Fisher, S., Thümmeler, K., Volkert, B., Hettrich, K., Schmidt, I., Fischer, K., “Properties and Applications of Cellulose Acetate”, *Macromol.Symp*, n. 262, pp.89-96, 2008.
Grande Dicionário Enciclopédico volume IV, Clube internacional do Livro, Alfragide , 2000.

Gamelas, J., Lourenço, A., Ferreira, P., “New modified filler obtained by sílica formed by sol-gel method on calcium carbonate”, *Journal Sol-Gel Sci technology*, No. 2456, 2011.

Granström, M., Cellulose Derivatives: Synthesis, Properties and Applications, Academic Dissertation, University of Helsinki, Maio de 2009.

Greminger, K., Strange, C., Krumel, K., Hudson, J., “Hydroxypropylmethylcellulose ethers and method of preparation”, US Patent, Patent number: 3839319, 1974
(<http://www.google.pt/patents/US3839319> - consultado a 13/04/2012).

Husband, J., “Adsorption and rheological studies of sodium carboxymethyl cellulose onto kaolin: effect of degree of substitution”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Eng. Aspects, n.134, pp. 349-358, 1998.

Ionashiro, M., “Giolito – Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial”, GIZ editorial, 2004

JECFA, “Ethyl cellulose”, FNP, 1982.

Clark, J., “Pulp and Treatment for paper”, Miller freeman publication, Inc., 2nd edition, 1985

Jiang, L. e Dan, Y., “Preparation of poly(methyl methacrylate)/CaCO₃/SiO₂ composite particles via emulsion polymerization”, Colloid Polym Sci, pp. 1374-1380, 2004.

Jokio, M., Papermaking Part 3, Finishing, Papermaking Science & Technology Series, TAPPI Press, Finlândia, 2000.

Kalae, M., Akhlaghi, S., Nouri, A., Mazinani, S., Mortezaei, M., Afshari, M., Mostafanezhad, D., Allahbakhsh, A., Dehaghi, H., Amirsadri, A., Gohari, D., “Effect of nano-sized calcium carbonate on cure kinetics and properties of polyester/epoxy blend powder coatings”, Progress in Organic Coatings, n.71, pp. 173-180, 2011.

Karlsson, M., Papermaking Part 2, Drying, Papermaking Science & Technology Series, TAPPI Press, Finlândia, 2000.

Kellomäki, S., Forest Resources and Sustainable Management, Papermaking Science & Technology Series, TAPPI Press, Finlândia, 2000.

Kim, D. e Lee, C., “Surface modification of precipitated calcium carbonate using aqueous fluosilic acid”, Applied Surface Science, n. 202, pp. 15-23, Maio de 2002.

Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc.

Lehtinen, E., Pigment Coating and Surface Sizing of Paper, Papermaking Science & Technology Series, TAPPI Press, Finlândia, 2000.

Levlin, J., Söderhjelm, J., Pulp and Paper Testing, Papermaking Science & Technology Series, TAPPI Press, Finlândia, 2000.

Lins, F. e Adamian, R., “Minerais Coloidais, Teoria DLVO Estendida e Forças Estruturais, Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, n. 78, 2000.

Loureiro, P., “Revestimento de cargas minerais para papéis finos, Seminário I e II, University of Coimbra, 2006.

Lourenço, V., Influência da Estrutura do PCC nas Propriedades de Papéis Finos, Seminário I e II, University of Coimbra, 2006.

Maeda, H. e Kasuga, T., “Preparation of poly(lactic acid) composite hollow spheres containing calcium carbonates”, Acta Biomaterialia, n.2, pp. 403-408, 2006.

Maeda, H. e Kasuga, T., “Preparation of poly(L-lactic acid)-polysiloxane-calcium carbonate hybrid membranes for guided bone regeneration, Biomaterials, n.27, pp. 1216-1222, 2006.

Mark, R., Handbook of Physical and Mechanical Testing of Paper and Paperboard, Vol. 1, Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 1984.

Mark, R., Handbook of Physical and Mechanical Testing of Paper and Paperboard, Vol. 2, Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 1984.

Martinez, C., “Obtenção e caracterização de materiais absorventes através da carboximetilação de polpa etanol/água de medula de bagaço de cana-de-açúcar”, MSC Thesis, University of São Paulo, 1996.

Mollaahmad, M., Sustainable Fillers for Paper, MSC Thesis, Luleå University of Technology, 2008.

Myllymaki, V., Aksela, R., Dissolution Methods, US Patent Application Publication, Appl. No. 10/568,458, 2007 (<http://www.google.com/patents/US20080023162> - consultado a 15/04/2012).

Nelson, K., Enhanced Performance and Functionality of Titanium Dioxide Papermaking Pigments With Controlled Morphology and Surface Coating, PhD Thesis, Georgia Institute of Technology, 2007.

Osman, M., Atallah, A., Suter, U., “Influence of excessive filler coating on the tensile properties of LDPE – calcium carbonate composites”, Polymer, n.45, pp. 1177-1183, 2004.

Paiva, M., “Espectroscopia de Infravermelhos”, Universidade do Minho, 2006

Paulapuro, H., Papermaking Part 1, Stock Preparation and Wet End, Papermaking Science & Technology Series, TAPPI Press, Finlândia, 2000.

Piedade, A., Guthrie, J., Kazlauciuonas, A., Gil, M., “Characterization of cellulose derivatives relevance to sensor development”, Cellulose, n.2, pp. 243-263, 1995.

Pinheiro, I., Ferreira, P., Garcia, F., Wandrey, C., Amaral, L., Hunkeler, D., Rasteiro, M., “Performance of cationic polyacrylamides in papermaking – Flocculation, Drainage and Retention”, XXI Tecnicelpa Conference and Exhibition, Portugal, 2010.

Pinheiro, I., Ferreira, P., Garcia, F.P., Wandrey, C., Amaral, L., Hunkeler, D., Rasteiro, M.G., Performance of cationic polyacrylamides in Papermaking- flocculation, drainage and retention, XXI TECNICELPA Conference and Exhibition, 2010.

Piotr, P., Kazimierz, P., Konrad, O., “Methods for determination of pulp suspensions drainability”, Forestry and Wood Technology, No 75, pp. 236-239, 2011.

Rasteiro, G., Interações entre superfícies e partículas, Processos de estruturação e estabilização, Universidade de Coimbra, 2010

Rojas, O., Hubbe, M., The Dispersion Science of Papermaking, Journal of dispersion science and technology , USA, pp.713-732, 2004.

Rungruang, P., Grady, B., Supaphol, P., “Surface-modified calcium carbonate particles by admicellar polymerization be used as filler for isotactic polypropylene”, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspectes, n.275, pp. 114-125, 2006.

Sayer, C. “Reacções de Polimerização em Emulsão”, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil (http://enq.ufsc.br/disci/eqa5517/pratica_polimerizacao.pdf - consultado a 23-02-2012)

Shen, J., Song, Z., Qian, X., Liu, W., “Modification of Papermaking Grade Fillers: A Brief Review”, Bioresources, 4, pp. 1190-1209, 2002.

Shen, J., Song, Z., Qian, X., Liu, W., “Modification of precipitated calcium carbonate filler using silica/zinc chloride based modifiers to improve acid-resistance and use of the modified filler in papermaking” Bioresources, 4, pp.1498-1519, 2009.

Shen, J., Song, Z., Qian, X., Ni, Y., “A Review on Use of Fillersin Cellulosic Paper for Functional Applications, Ind.Eng.Chem.Res., 50, pp. 661-666, 2011.

Shen, J., Song, Z., Qian, X., Yang, F., “Carboxymethyl cellulose/alum modified precipitated calcium carbonate fillers: Preparation and their use in papermaking”,

Carbohydrate Polymers, n.81, pp. 545-553, 2010.

Shen, K., et al, "A Preliminary Investigation Into the Use of Acid-tolerant Precipitated Calcium Carbonate Fillers in Papermaking of Deinked Pulp Derived From Recycled Newspaper", *Bioresources*, 4, pp. 1178-1189, 2009.

Shui, M., "Polymer surface modification and characterization of particulate calcium carbonate fillers", *Applied Surface Science*, n.220, pp. 250-366, 2003

Song, S., Valdiviesco, A., Campos, D., Peng, C., Fernandez, M., Razosoto, I., "Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite", *Water Research* 40, pp. 364-372, 2006.

Sundholm, J., *Chemical Pulping, Papermaking Science & Technology Series*, TAPPI Press, Finlândia, 2000.

Suty, S., Alince, B., Van de Vent, T., "Stability of Ground and Precipitated CaCO₃ Suspensions in the Presence of Polyethylenimine and Salt", *Journal of Pulp and Paper Science*: vol 22, n. 9, pp. J321-J326, 1996.

Tabtiang, A. e Venables, R., "The performance of selected unsaturated coatings for calcium carbonate filler in polypropylene", *European Polymer Journal*, n.36, pp. 137-148, 2000.

TAPPI test methods T200-T1210, TAPPI press, Georgia, 1995

TAPPI/ISA PUPID, "Agenda 2020: An Overview of What's Ahead", seção 47, Maio de 2003.

Thorp, B., "Engineered Fillers: agenda 2020 goal" Solutions! For people, Process and Paper, pp.45-448, Maio de 2005.

Todojkoro, H., Ezumi, M., "Scanning electron microscope, US Patent, Patent number: 5872358, 1996,
(<http://www.google.pt/patents/US5872358?dq=Scanning+electron+microscope> - consultado a 20/04/2012)

Togrul, H. e Arslan, N., "Carboxymethyl cellulose from sugar beet pulp cellulose as a hydrophilic polymer in coating of mandarim", *Journal of Food Engineering*, n.62, pp 271-279, 2004.

Vanerek, A., Alince, B., Van de Vent, T., “Colloidal Behaviour of Ground and Precipitated Calcium Carbonate Fillers: Effects of Cationic Polyelectrolytes and Water Quality”, *Journal of Pulp and Paper Science*, vol.2, n.4, pp.135-139, 2000.

Velho, J., “A influência das propriedades das cargas minerais na porosidade interna de papéis de impressão e escrita.” *O Papel*, vol. 70, pp. 65-75, Abril de 2009

Velho, J., *Mineral Fillers for Paper: Why, What, How*, Tecnicelpa, 2003.

Wedin, P., Martinez, J., Lewis, J., Daicic, J., Bergström, L., “Stress development during drying of calcium carbonate suspensions containing carboxymethylcellulose and latex particles”, *Journal of Colloid and Interface Science*, n.272, pp. 1-9, 2004.

Wu, W. e Lu, S., “Mechano-chemical surface modification of calcium carbonate particles by polymer grafting”, *Powder Technology*, n.137, pp. 41-48, 2003.

Yan, Z., Liu, Q., Deng, Y., Ragauskas, A., Improvement of Paper Strength with Starch Modified Clay, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 97, pp.44-55, 2005.

Yao, L., Yang, J., Sun, J., Cai, L., He, L., Huang, H., Song, R., Hao, Y., “Hard and transparent hybrid polyurethane coating using in situ incorporation of carbonate nanoparticles”, *Material Chemistry and Physics*, n.129, pp. 523-528, 2011.

Zhao, Y., Hu, Z., Ragauskas, A., Deng, Y., “Improvement of paper properties using Starch-modified precipitated calcium carbonate filler”, *TAPPI Journal*, vol. 4, pp. 3-7, Fevereiro de 2005.

VI. Netgrafia

URL 1 - Hubbe, M., Mini-Encyclopedia of Papermaking Wet-End Chemistry.
(<http://www4.ncsu.edu/~hubbe/SIZE.htm> - consultado a 30/05/2012)

URL 2 - Graymont, PCC (Precipitated Calcium Carbonate) (http://www.graymont.com/prod_pcc.shtml - consultado em 03/04/2012).

URL 3 - Specialty minerals, What is PCC – Precipitated Calcium Carbonate?
(<http://www.specialtyminerals.com/our-minerals/what-is-pcc/> - consultado em 03/04/2012)

URL 4 - Malvern, Zeta potencial measurement using Doppler electrophoresis (LDE),
(http://www.malvern.com/labeng/technology/zeta_potential/zeta_potential_LDE.htm - consultado a 22/04/2012)

URL 5 - Placzek, S., Brenda: glucuronoxylan D-glucuronate, Universidade Técnica de Braunschweig, (http://www.brenda-enzymes.org/Mol/Mol.php4?n=25714&compound=glucuronoxylan%20D-glucuronate&s_type=5&back=1&limit_start=0 – consultado a 28/04/2010)

URL 6 - Rhodia, Acetato de celulose,
(http://www.rhodia.com.br/pt/markets_and_products/product_ranges/cellulose_acetate.tcm - consultado a 12/04/2012)

URL 7 - Helmenstine, T., Cellulose Acetate, About.com Chemistry,
(<http://chemistry.about.com/od/factsstructures/ig/Chemical-Structures---C/Cellulose-Acetate.htm> - consultado a 24/04/2012)

URL 8 - Arokor Holdings Inc., Chemicalland21: Hydroxypropyl methyl cellulose.
(<http://chemicalland21.com/specialtychem/finechem/HYDROXY%20PROPYL%20METHYL%20CELLULOSE.htm> - consultado a 13/04/2012)

URL 9 - LookChem, Hydroxypropylmethyl cellulose, (<http://www.lookchem.com/cas-900/9004-65-3.html> - consultado a 17/06/2012)

URL 10 - Aqualon, Ethylcellulose: Physical and Chemical Properties,
(http://www.ashland.com/Ashland/Static/Documents/AAFI/PRO_250-42A_Aqualon_EC.pdf - consultado a 15/04/2012)

URL 11 - LookChem, “Ethyl cellulose”, (<http://www.lookchem.com/Ethyl-cellulose/> - consultado a 17/06/2012)

URL 12 - Emco Industrial Plastics, Cellulose Acetate Butyrate,
(http://www.emcoplastics.com/index.cfm?fuseaction=product.display&product_ID=53&ParentCat=6 - consultado a 15/04/2012)

- URL 13 - Sigma-Aldrich, Cellulose acetate butyrate
(<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/419036?lang=pt®ion=PT> -
consultado a 15/04/2012)
- URL 14 - Schwitzer, J., Scanning Electron Microscope, Purdue University, 2010,
(http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html -
consultado a 20/04/2012)
- URL 15 - Malvern, Laser Diffraction Particle Sizing,
(http://www.malvern.com/labeng/technology/laser_diffraction/particle_sizing.htm -
consultado a 22/04/2012)
- URL 16 - Malvern, What is Particle Size,
(http://www.malvern.com/labeng/technology/laser_diffraction/what_is_particle_size.htm -
consultado a 22/04/2012)
- URL 17 - Malvern, Electrophoretic light scattering,
(<http://www.malvern.com/labeng/technology/electrophoretic-light-scattering.htm?gclid=CNPP8dOKvbACFQpd3wodaj3nqQ> – consultado a 3/06/2012)
- URL 18 - Thermo Nicolet, “Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry”, USA,
2001, (<http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf> - consultado a 1/05/2012)
- URL 19 - Ciba, (http://www.jiujiuqi.com/pro_view.asp?id=75 – consultado a 14/06/2012)

ANEXOS

Anexo I – Procedimentos experimentais

Procedimento experimental – Derivados de celulose (valores definidos na página 27)

1. Adicionar Xg do polímero a X₁ ml do Solvente 1.
2. Deixar sob agitação até se obter uma completa dissolução.
3. Preparar uma solução de X₂ g com X₃ g de PCC (X₄% w/w) e água destilada, manter sob agitação.
4. Adicionar cuidadosamente, gota a gota, a solução de PCC à solução orgânica.
5. Aquecer 100 ml do Solvente 2 até os 40°C
6. Adicionar gota a gota, sob forte agitação, a solução de PCC e polímero ao Solvente 2, deixar decorrer 30 minutos.
7. Filtrar a solução final sob vácuo.
8. Deixar a secar durante pelo menos dois dias em vácuo num exsiccador.
9. Fragmentar por ação mecânica num almofariz.

Procedimento experimental - soluções impregnadas e secas na estufa (7,8, 9 e 10 -valores definidos na página 29)

1. Neutralizar a emulsão.
2. Diluir X g da emulsão (X₁ g de polímero) em X₂ g de água.
3. Adicionar a solução com polímero a 3g de PCC.
4. Deixar agitar a solução durante 15-30 minutos.
5. Verter a solução para um almofariz e misturar a solução por ação mecânica (impregnação).
6. Colocar a solução final numa estufa a 50°C durante cerca de 4 horas.
7. Fragmentar por ação mecânica num almofariz.

Procedimento experimental - Soluções filtradas (11, 12, 13 e 14 - (valores definidos na página 29)

1. Diluir X g da emulsão (X₁ g de polímero) em X₃ g de água.
2. Preparar uma solução de 30g com 3g de PCC (10% m/m) e água, manter sob agitação.
3. Adicionar cuidadosamente, gota a gota, a solução de PCC à solução polimérica.
4. Aquecer 100 ml de água até os 40°C
5. Adicionar gota a gota, sob forte agitação, a solução de PCC e polímero à água quente, deixar decorrer 30 minutos.
6. Filtrar a solução final sob vácuo.
7. Deixar a secar durante dois dias em vácuo num exsiccador.
8. Fragmentar por ação mecânica num almofariz.

Procedimento experimental - Soluções impregnadas e secas em exsiccador (15 e 16 - valores definidos na página 29)

1. Neutralizar a emulsão.
2. Diluir X g da emulsão (X_1 g de polímero) em X_2 g de água.
3. Adicionar a solução com polímero a 15g de PCC.
4. Deixar agitar a solução durante 15-30 minutos.
5. Verter a solução para um almofariz e misturar a solução por ação mecânica (impregnação).
6. Colocar a solução final num exsiccador e deixar em repouso por 4 dias.
7. Fragmentar por ação mecânica num almofariz.

Procedimento experimental - Preparação do amido

- 1- Aquecer 600 mL de água destilada até aos 60°C
- 2- Pesar um goblé de 600 ml ou mais.
- 3- Pesar 20g de amido catiónico no goblé previamente pesado.
- 4- Adicionar 74 mL da água destilada aquecida ao amido.
- 5- Aquecer a mistura, sob forte agitação, até os 65°C. Adicionar 20 mL da água aquecida quando atingida a temperatura referida.
- 6- Aquecer a mistura, sob forte agitação, até aos 70°C. Adicionar 6,6 μ L de enzima (α -amilase). Aquecer de novo a mistura até aos 80°C.
- 7- Adicionar 3,4 mL de sulfato de zinto, sob forte agitação. Aquecer a mistura até aos 90°C sob forte agitação. Manter sob agitação a esta temperatura durante 15 minutos.
- 8- Deixar a solução arrefecer até aos 50°C sob agitação.
- 9- Voltar a aquecer a mistura até aos 80°C. Adicionar à mistura 2g de ASA.
- 10- Adicionar água quente (60°C) à mistura até esta atingir os 600 mL. Atingindo uma consistência de aproximadamente 3.3%.

Procedimento experimental - Determinação do PCC retido (DDA)

- 1 - Preparar uma suspensão 1% (w/w) em água com 1g de PCC por ensaio.
- 2 - Colocar a suspensão de PCC sob agitação durante 20 minutos e no ultrassons por 15 minutos.
- 3 - Desintegrar 4g de fibra seca por ensaio, ter atenção a capacidade máxima do desintegrador.
- 4 - Preparar uma suspensão 1% (w/w) em água com 4g de fibra seca por ensaio.
- 5 – Dissolver 0.1g do agente de retenção utilizado em 400 g de água.
- 5 - Ligar o equipamento e seguir as instruções específicas para a sua correta utilização.
- 6 - Definir o tempo de mistura em 300 segundos e o tempo de repouso (sem agitação) em 10 segundos.
- 7 - Adicionar 100g da suspensão de PCC a 400g da suspensão de fibras e colocar a mistura no reservatório específico do DDA.
- 8 - Selecionar a opção Start.

- 9 - Adicionar 0.05g de amido 120 segundos depois (-180s do equipamento), ter atenção à quantidade que é necessário retirar da solução aquosa de amido uma vez que a sua concentração não é constante no tempo. Deverá pesar a solução antes de cada utilização e retirar X g da solução.

$$X = \frac{((M_{total} - M_{copo}) \times 0.05)}{(Min. amido - (n \times 0.05))}$$

Onde n corresponde ao número de vezes que foi retirado amido da solução e M a massa em gramas

- 10 - Adicionar 4 ml da solução do agente de retenção 285 segundos após o início da operação, (-15s do equipamento).
- 11 - Retirar o bolo da rede e juntar-lhe, na medida do possível, a fibra retida no restante equipamento.
- 12 - Colocar o bolo durante 24h na estufa e 16h na mufla a 525°C.
- 13 - Retirar as cinzas e pesar.

Procedimento experimental - Determinação da consistência da fibra

- 1- Desintegrar 30g de pasta seca.
- 2- Preparar uma suspensão de 8 litros contendo os 30g de pasta seca desintegrada.
- 4- Retirar da suspensão 500 ml para uma proveta previamente pesada.
- 5- Pesar a proveta com a suspensão.
- 6- Introduzir a suspensão pesada no formador após verificar o aparecimento de água no fundo do mesmo. Adicionar água (lavagem) à proveta de forma a se aproveitar toda a fibra e verte-la para o formador, a adição após lavagem deve ser feita antes da água atingir o topo do formador.
- 7- Após o fim da drenagem, deverá abrir o formador e colocar dois mata borrões e uma chapa metálica no topo da folha formada.
- 8- Realizar pressão e retirar a folha do formador.
- 9- Colocar numa esmaltadeira a folha e um dos mata borrões utilizados.
- 10- Retirar a folha da esmaltadeira quando esta tiver completamente seca e colocá-la num copo de plástico.
- 11- Pesar o copo de plástico fechado com a folha, tarar a balança, retirar a folha do copo e pesar o copo vazio fechado. O valor negativo apresentado representa o peso da folha.
- 12- Determinar a consistência da folha.
- 13- Repetir o procedimento sempre que preparada nova suspensão de fibras.

Procedimento experimental - Formação de folhas

- 1- Preparar uma suspensão 1% (w/w) em água com 0.32g de PCC por ensaio.
- 2- Colocar a suspensão de PCC sob agitação durante 20 minutos e no ultrassons por 15 minutos.
- 3- Conhecendo a consistência da suspensão de fibra, calcular o volume de suspensão correspondente a 1.2 g de fibra seca.
- 4- Após homogeneizar a suspensão, retirar o volume calculado para uma proveta.
- 5- Misturar 1.2g de fibra com 0.32g de PCC, deixar a agitar durante 120 segundos.

- 6- Adicionar 0.0158g de amido+ASA ao fim dos 120 segundos, deixar sob agitação durante 180 segundos (preparação do amido e cálculo de massa de amido em solução na página 36).
- 7- Introduzir de imediato a mistura no formador após verificar o aparecimento de água no fundo do mesmo. Adicionar água (lavagem) ao recipiente da mistura e verte-la para o formador de forma a se aproveitar toda a fibra e PCC, A adição após lavagem deve ser feita antes da água atingir o topo do formador.
- 8- Colocar 1,6 mL do agente de retenção quando água atingir o topo do formador.
- 9- Após o fim da drenagem, deverá abrir o formador e colocar dois mata borrões, um novo sobre a folha e outro usado sobre o novo. Colocar também uma chapa metálica no topo dos mata borrões.
- 10- Realizar pressão e retirar a folha do formador.
- 11- No final de todos os ensaios estarem realizados, colocar todas as folhas na máquina de prensagem com uma chapa metálica e dois mata borrões sob cada folha
- 12- Após a prensagem de ambos os lados da folha, colocar 10 folhas na sala de controlo de humidade durante cerca de 48h.
- 13- Levar pelo menos 1 folha à Mufla durante 16h a 525°C
- 14- Retirar as cinzas e pesar.
- 15- Guardar as 8 folhas para os testes às propriedades óticas e mecânicas.

ANEXO II – Ensaios efetuados

Tabela 1 – Ensaios efetuados

Amostra	SEM	Tam.Part	TG	FT-IR	PotZeta	Brancura	DDA	Formador
1	✓	✓	✓	✓				
1.2	✓		✓		✓		✓	
1.3					✓	✓	✓	✓
2	✓	✓	✓	✓				
3	✓	✓	✓	✓				
3.2	✓		✓		✓		✓	
3.3					✓	✓	✓	✓
4	✓	✓	✓	✓				
5	✓	✓						
6	✓							
7	✓							
8	✓							
9	✓							
10	✓							
11								
12								
13	✓							
14	✓							
15	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
16		✓	✓	✓	✓			
17	✓	✓	✓	✓	✓			
18	✓	✓	✓	✓				
18.2							✓	
18.3	✓				✓	✓	✓	✓
19								
20	✓			✓				
21	✓						✓	
22	✓						✓	

ANEXO III – Imagens SEM

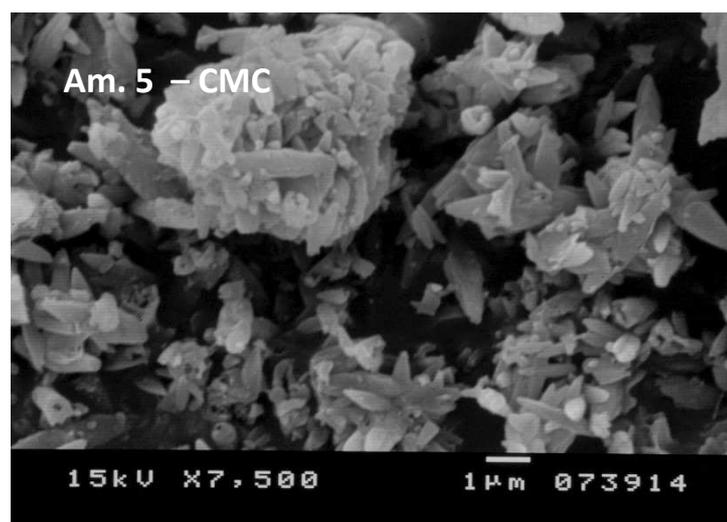
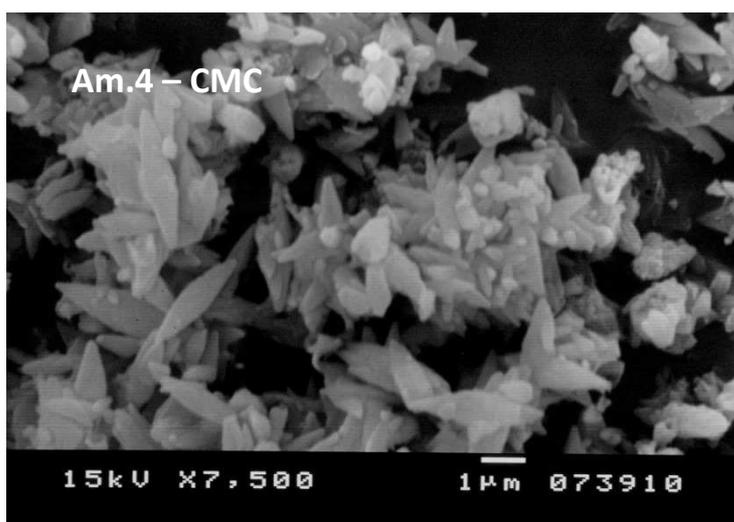
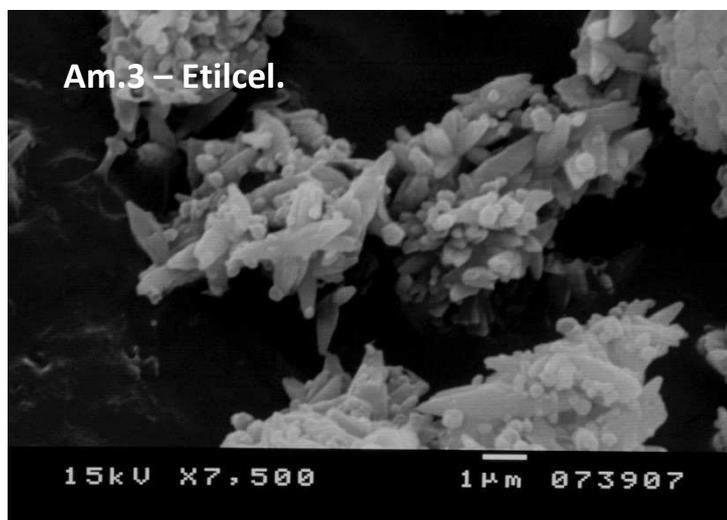
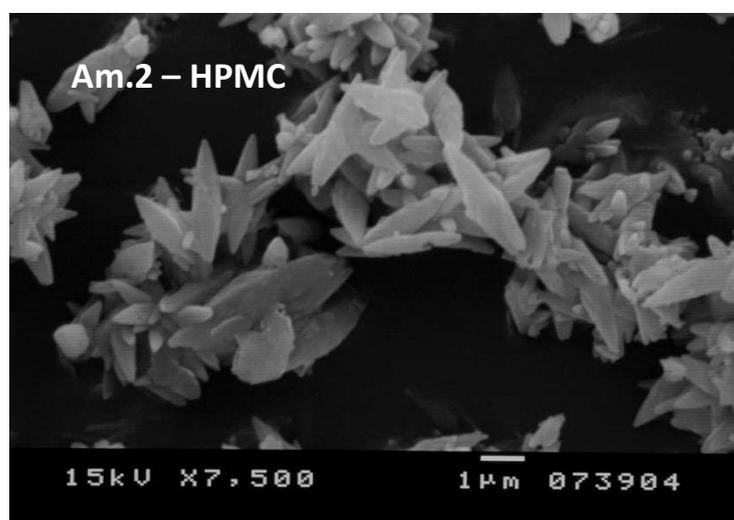
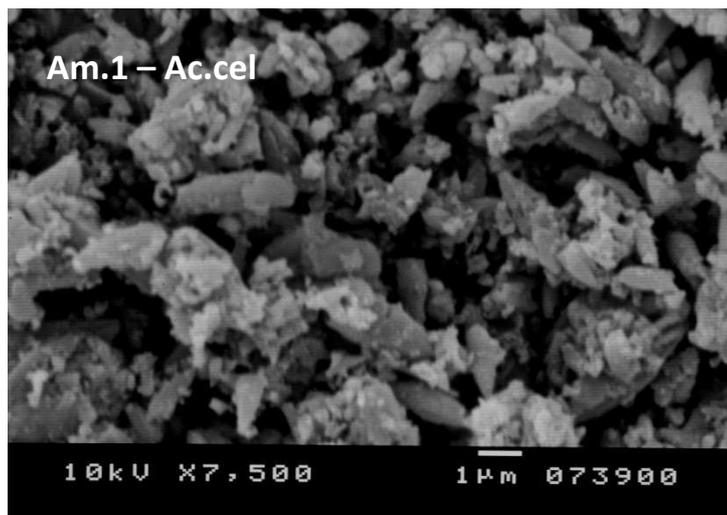
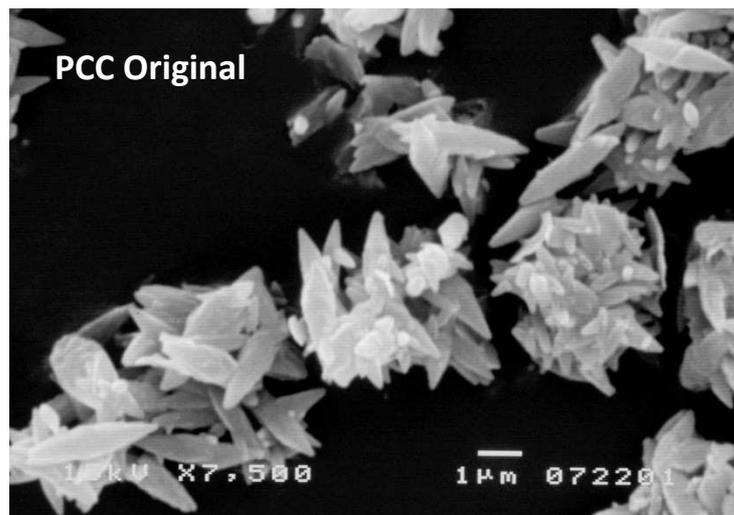


Figura 1 – Imagens SEM 7500× (PCC original, amostra 1,2,3,4 e 5)

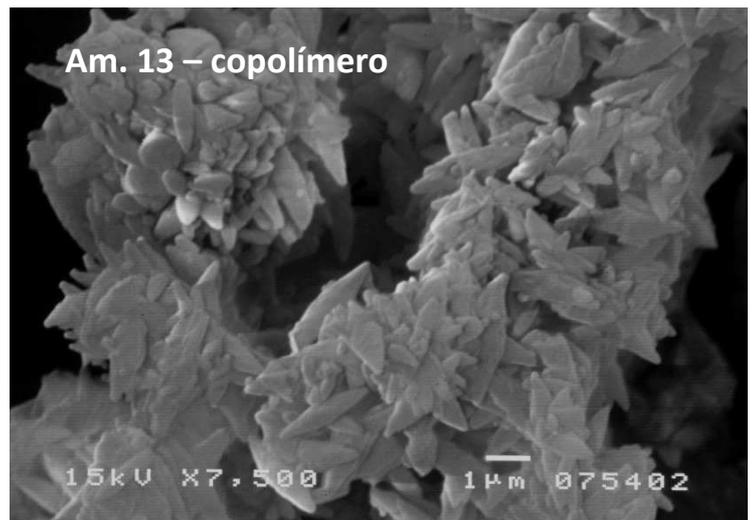
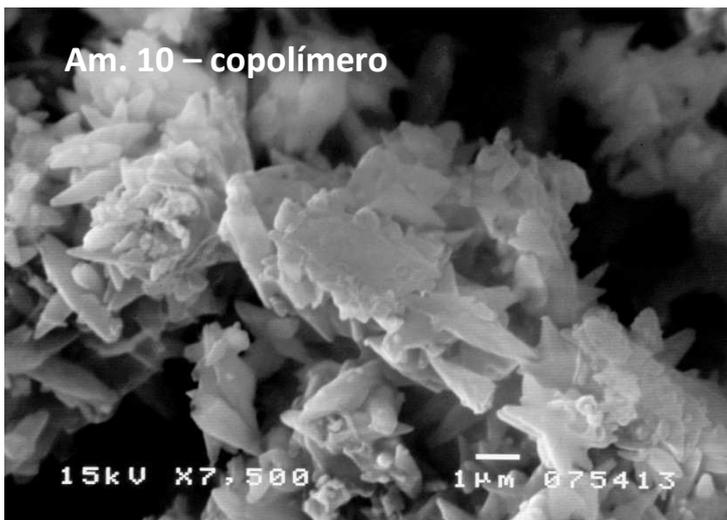
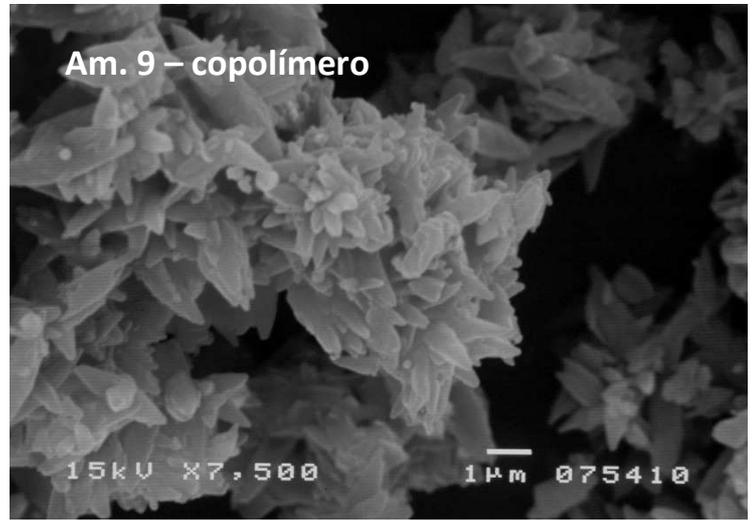
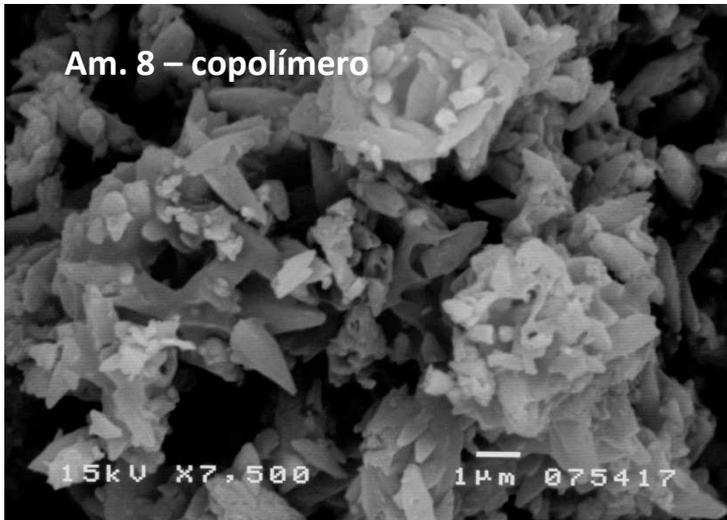
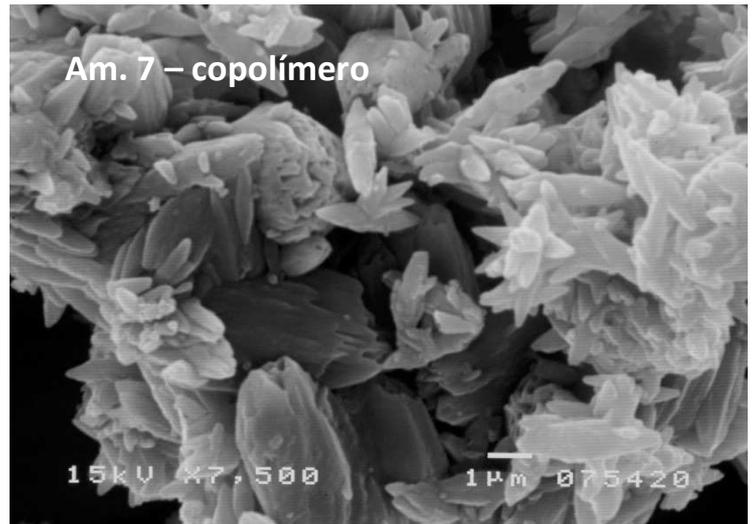
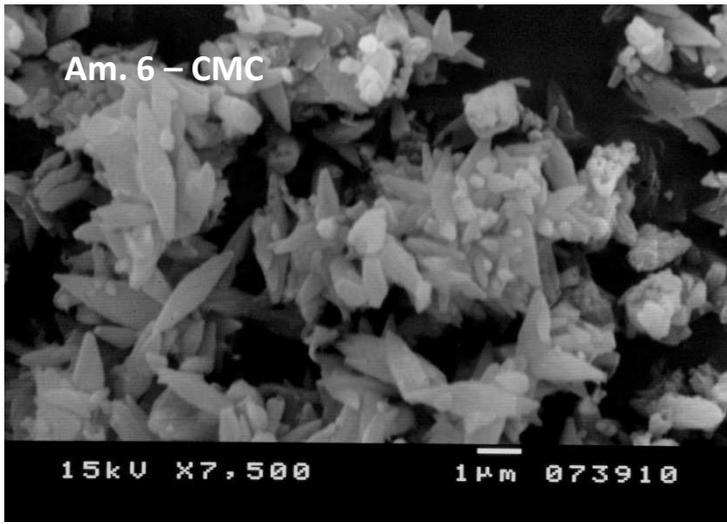


Figura 2 – Imagens SEM 7500× (amostra 6,7,8,9, 10 e 13)

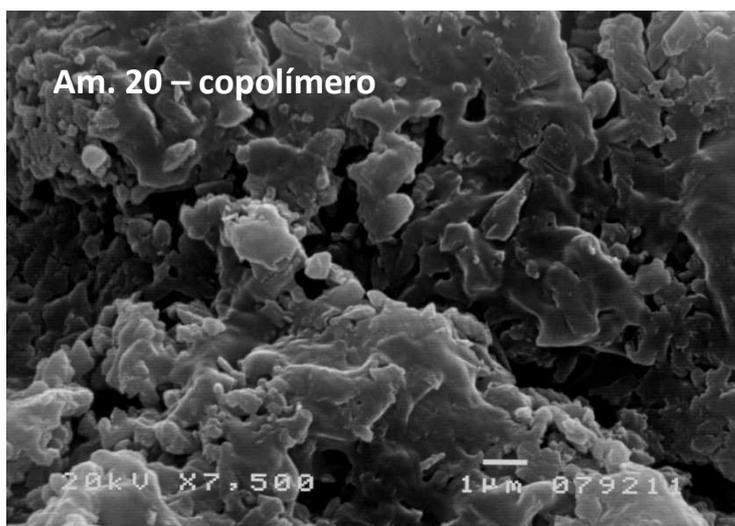
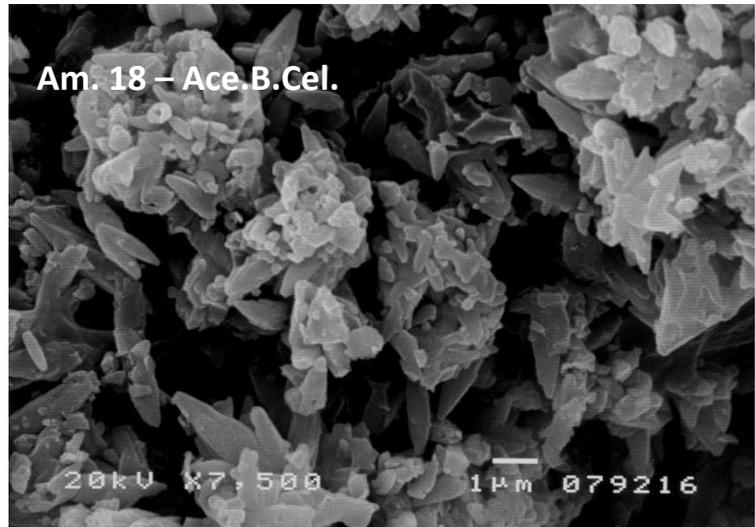
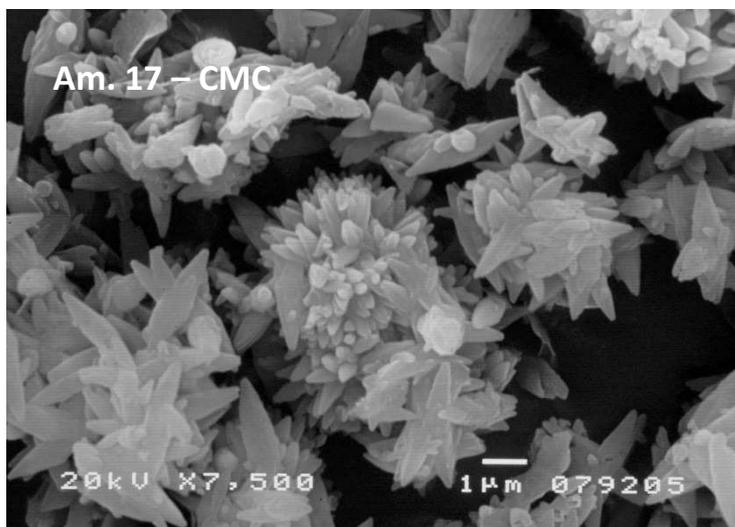
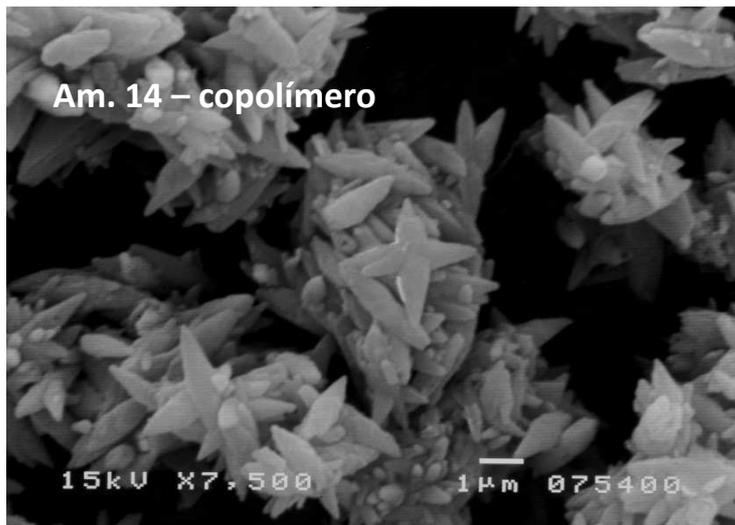


Figura 3 – Imagens SEM 7500× (amostra 14,15,17, 18 e 20)

ANEXO IV – Distribuição do tamanho de partículas

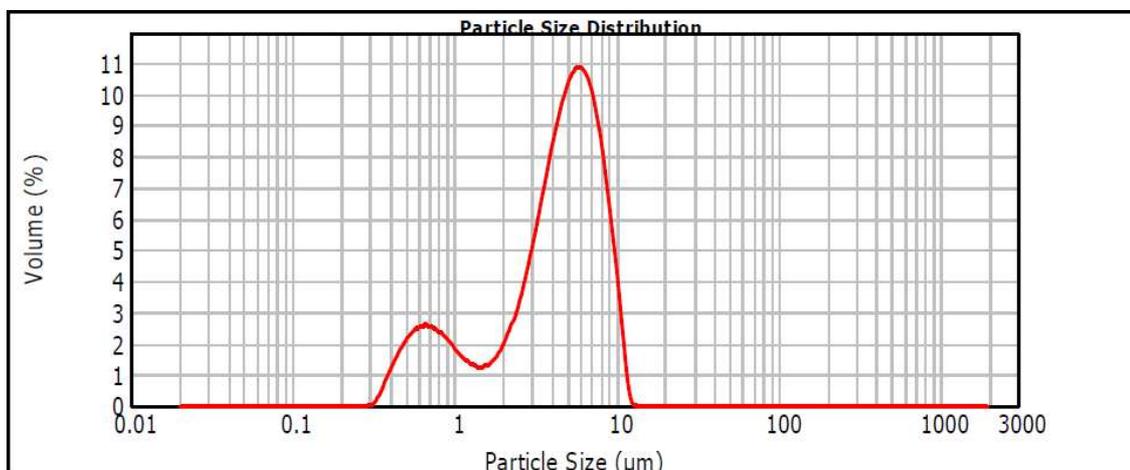


Figura 1 – PCC original

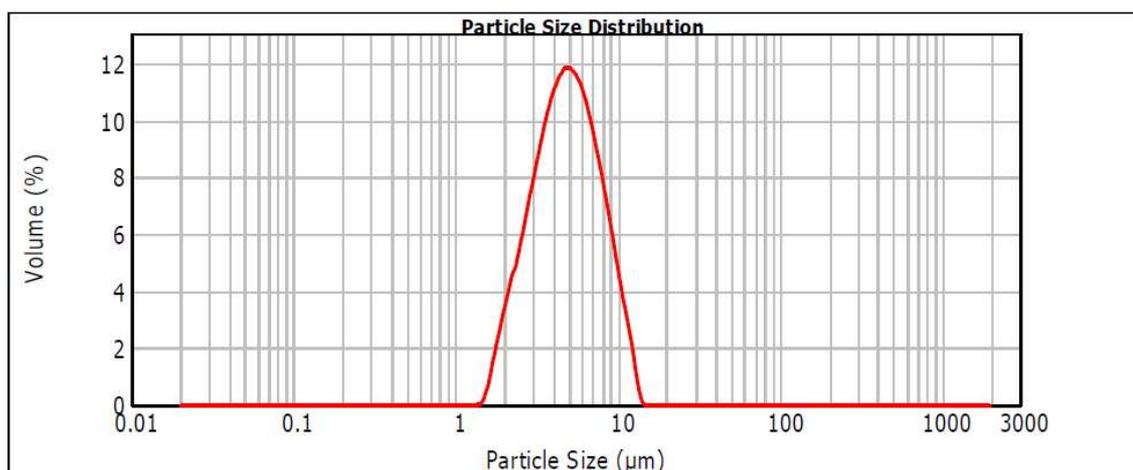


Figura 2 – Amostra 1

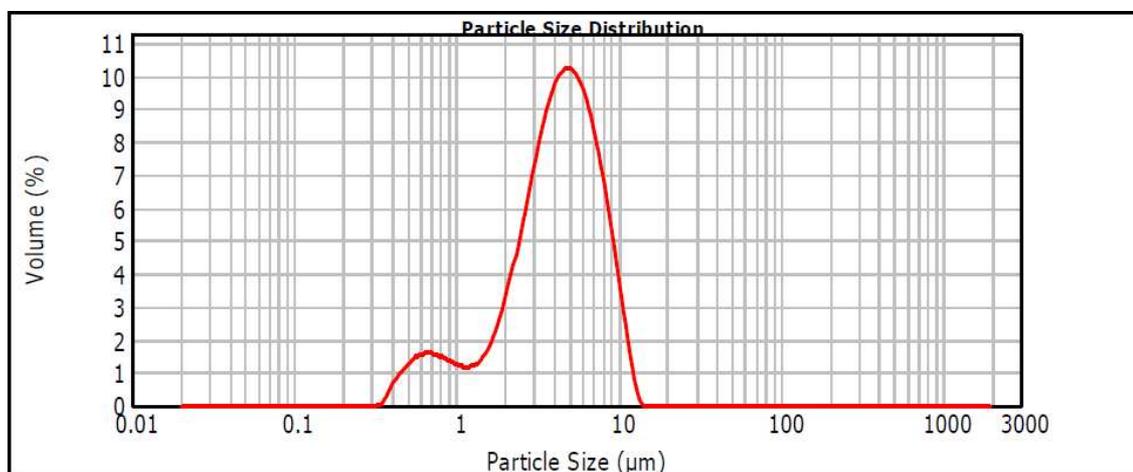


Figura 3 – Amostra 2

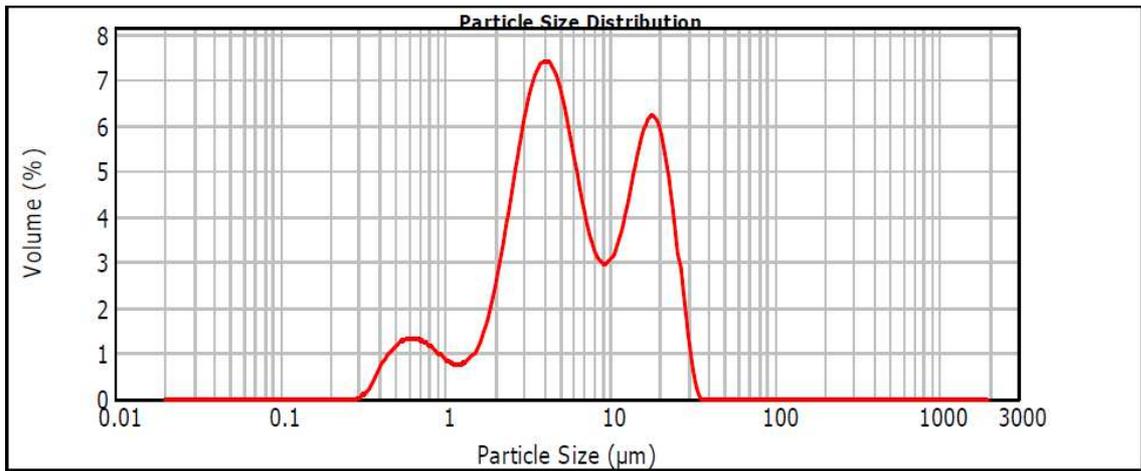


Figura 4 – Amostra 3

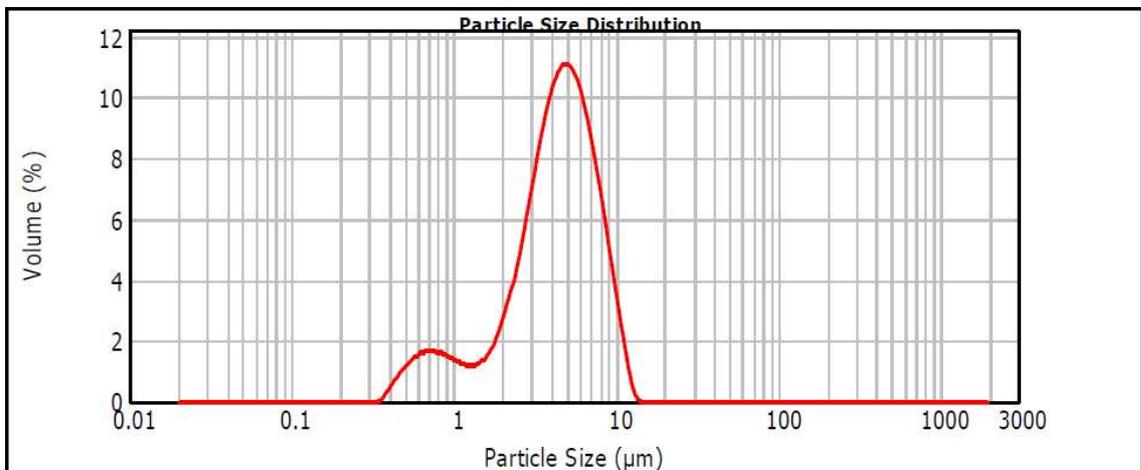


Figura 5 – Amostra 4

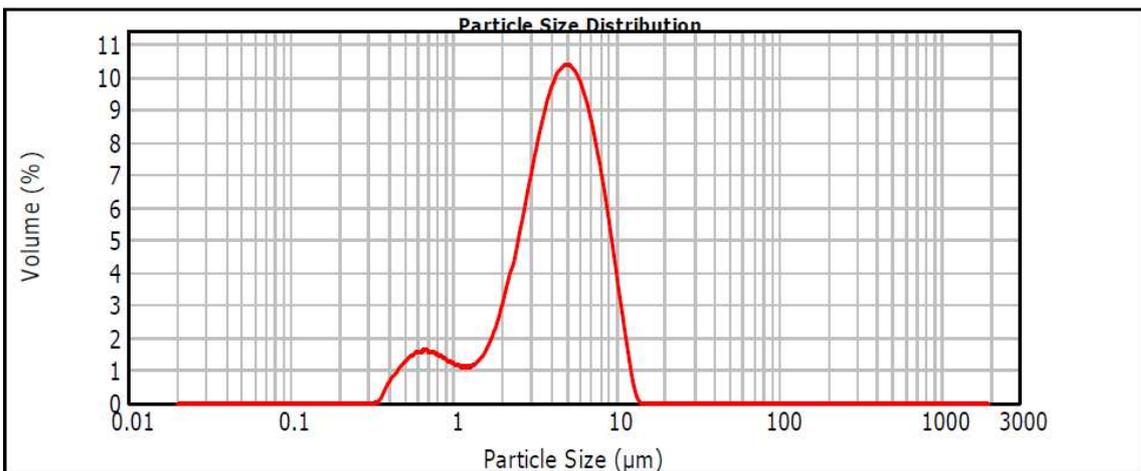


Figura 6 – Amostra 5

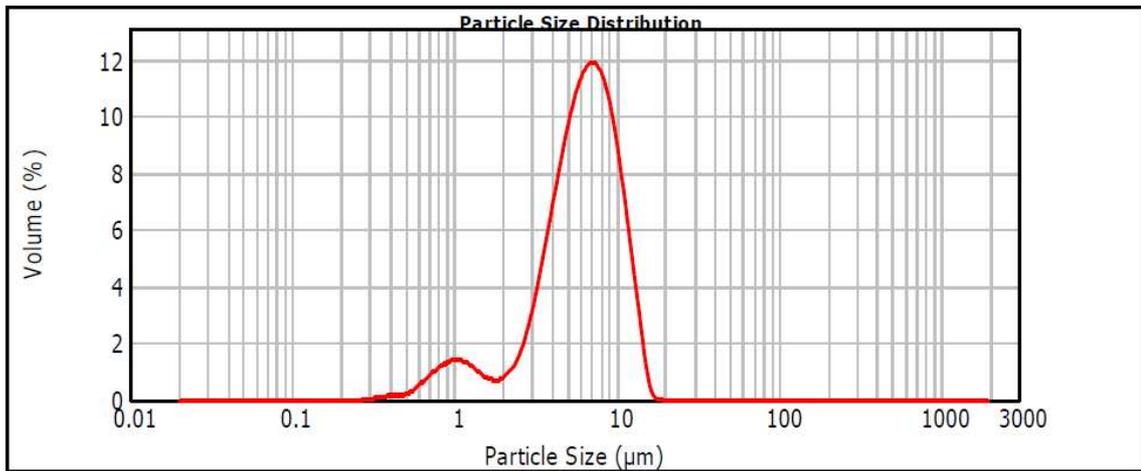


Figura 7 – Amostra 15

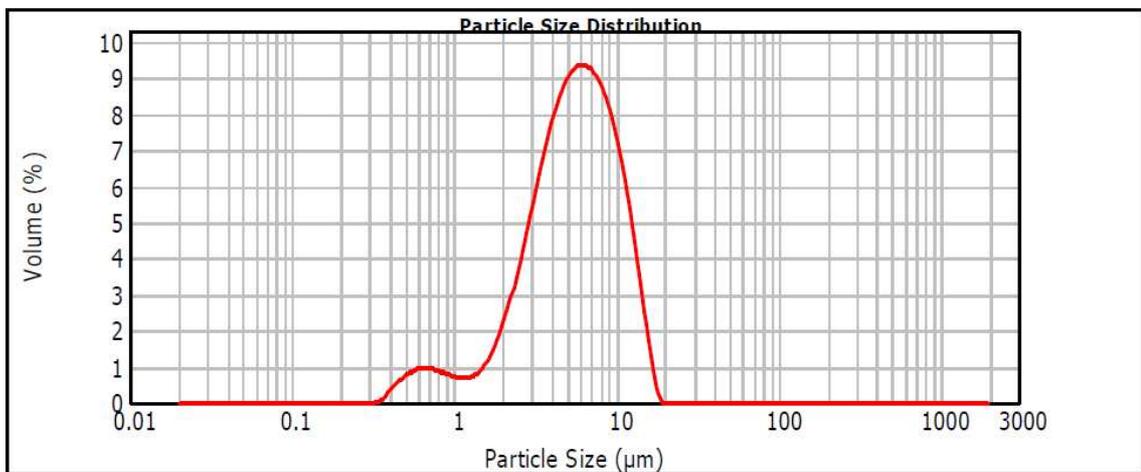


Figura 8 – Amostra 16

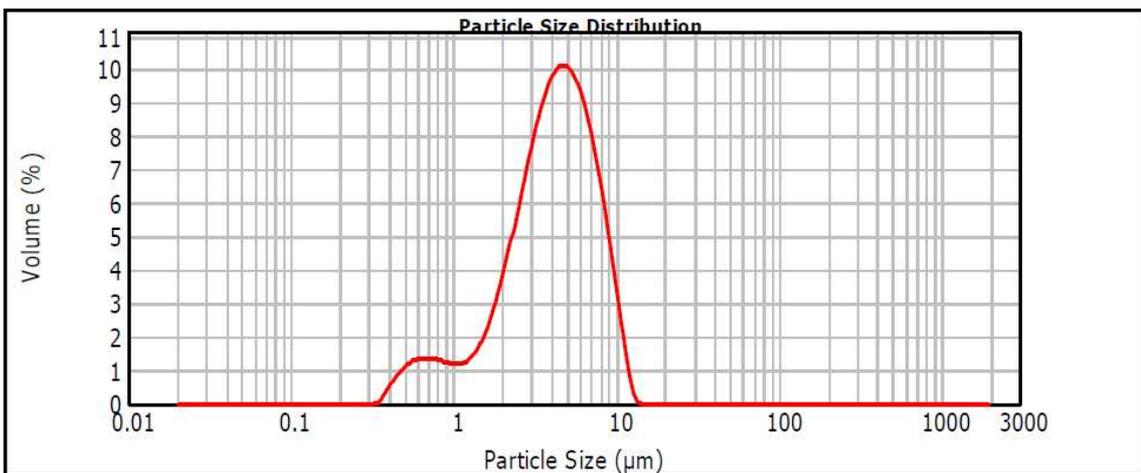


Figura 9 – Amostra 17

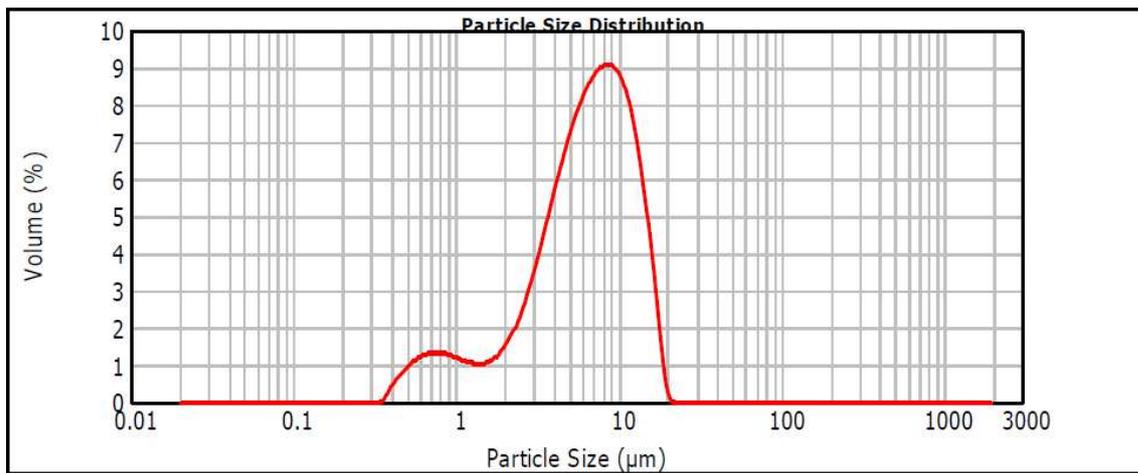


Figura 10 – Amostra 18

ANEXO V - Resultados de Termogravimetria

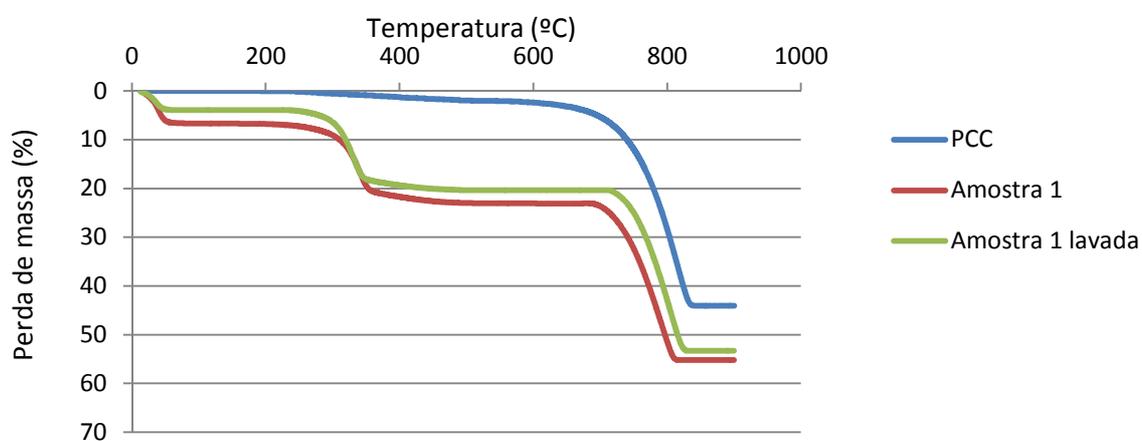


Figura 1 – TG da amostra 1

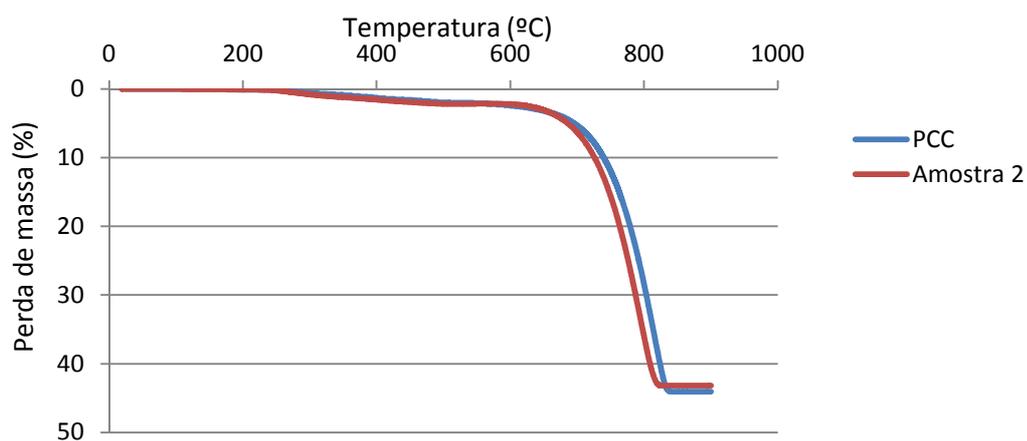


Figura 2 – TG da amostra 2

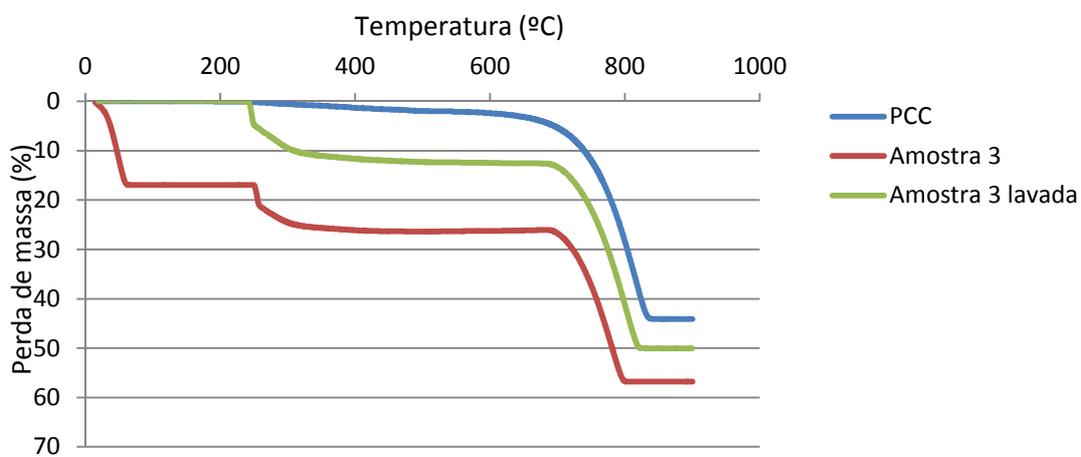


Figura 3 – TG da amostra 3

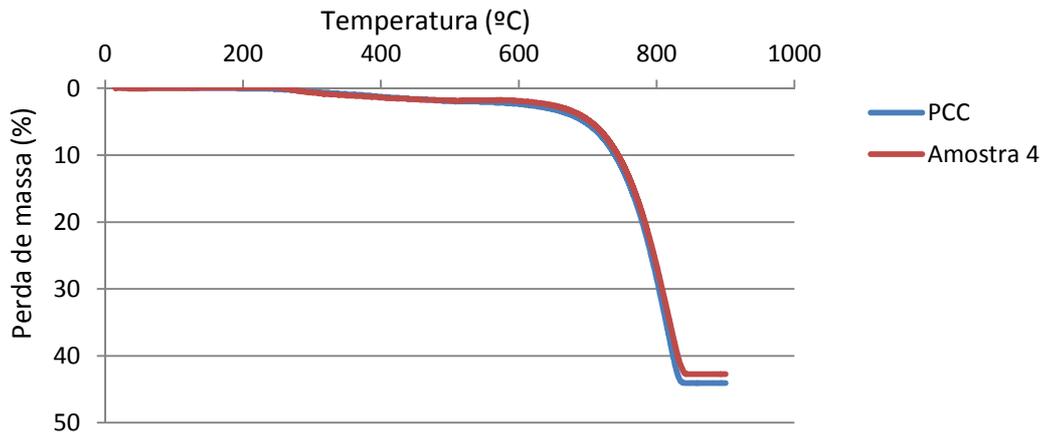


Figura 4 – TG da amostra 4

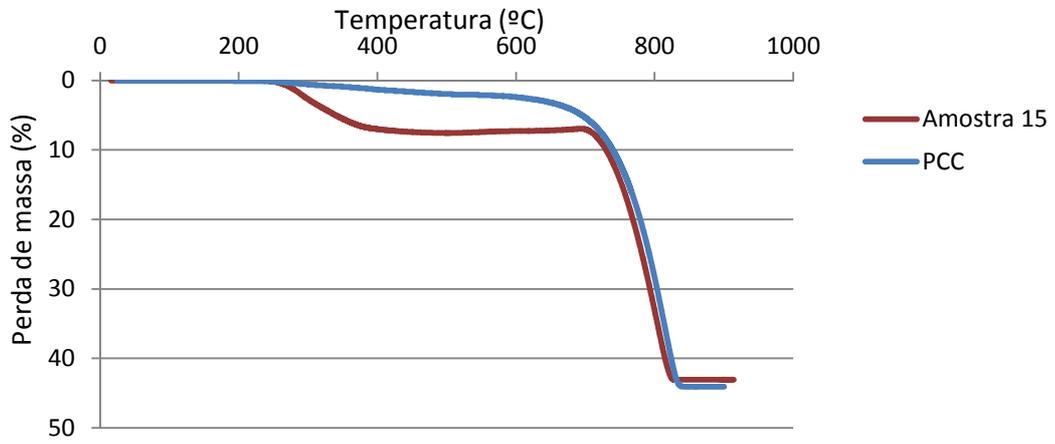


Figura 5 – TG da amostra 15

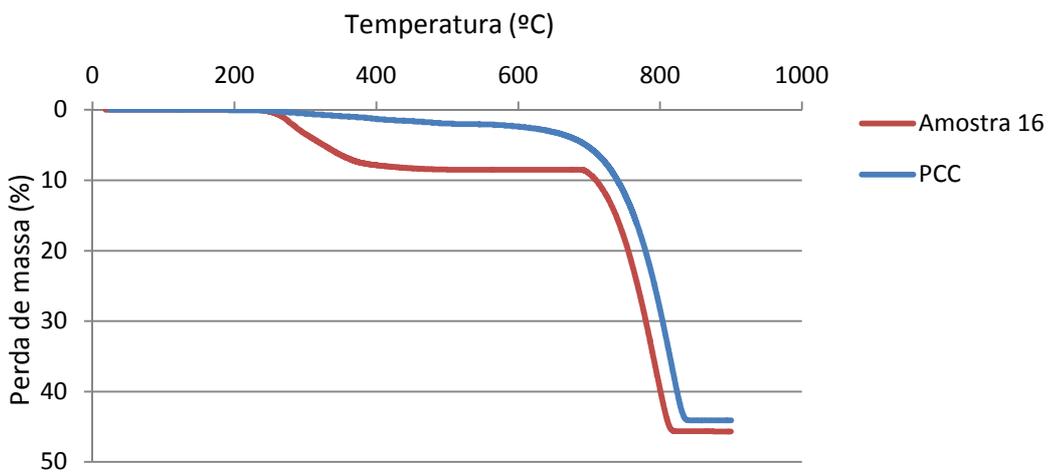


Figura 6 – Amostra 16

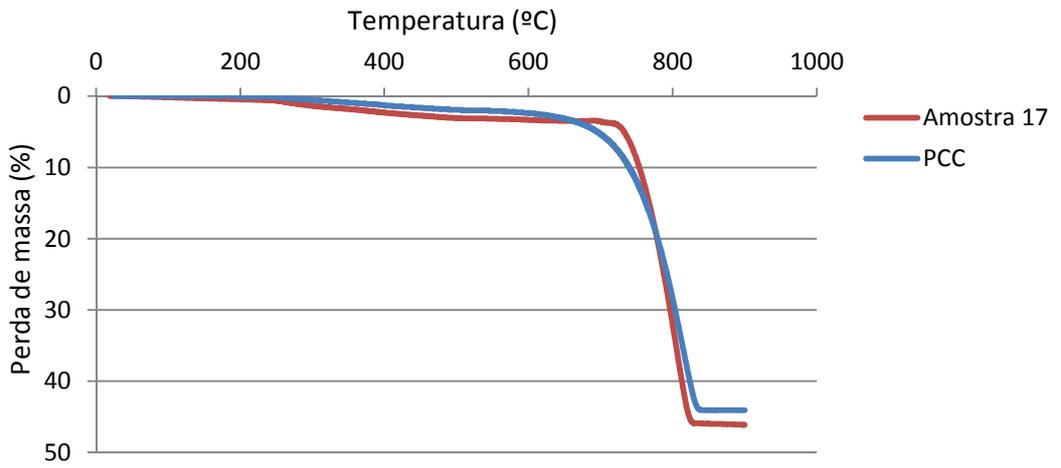


Figura 6 – Amostra 16

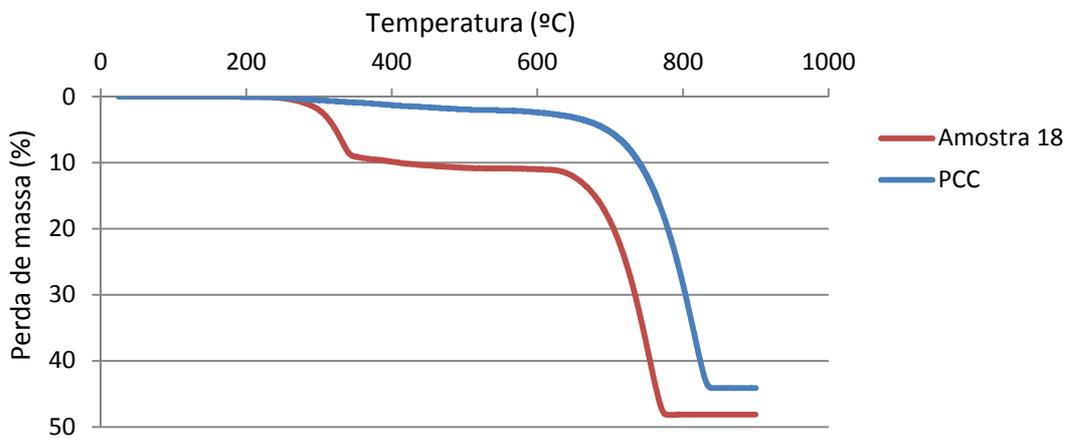


Figura 7 – Amostra 18

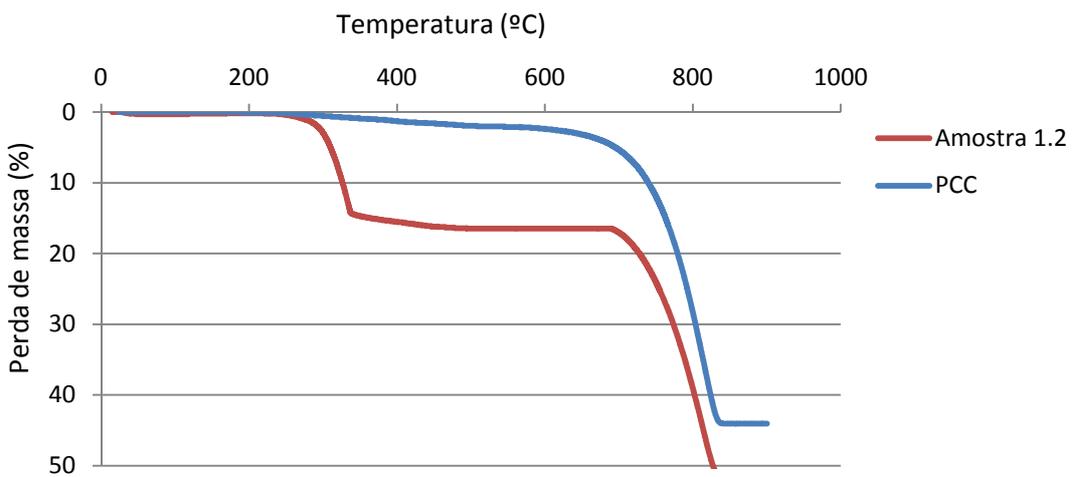


Figura 8 – Amostra 1.2

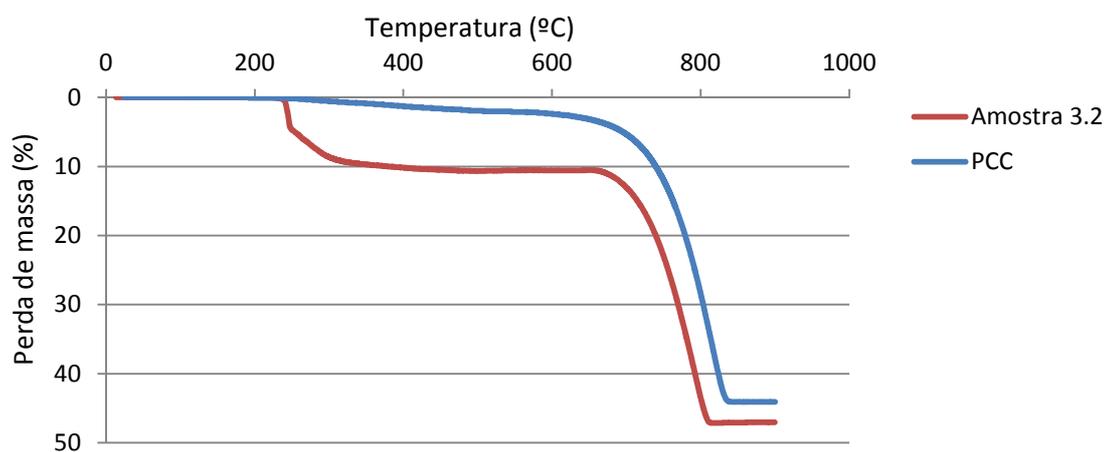


Figura 9 – Amostra 3.2

Cálculos efetuados:

Massa de solventes: $\frac{M_{inicial} - M(200^{\circ}C)}{M_{inicial}} \times 100$

Massa de orgânicos: $\frac{M(200^{\circ}C) - M(600^{\circ}C)}{M_{inicial}} \times 100$

Massa de Carbonato de Cálcio: $\frac{M(600^{\circ}C) - M(900^{\circ}C)}{M_{inicial}} \times 100 \times \frac{100,09}{44,01}$



Massa molecular do Carbonato de cálcio: 100,09 g/mol

Massa molecular do Dióxido de carbono: 44,01 g/mol

ANEXO VI – Espectros

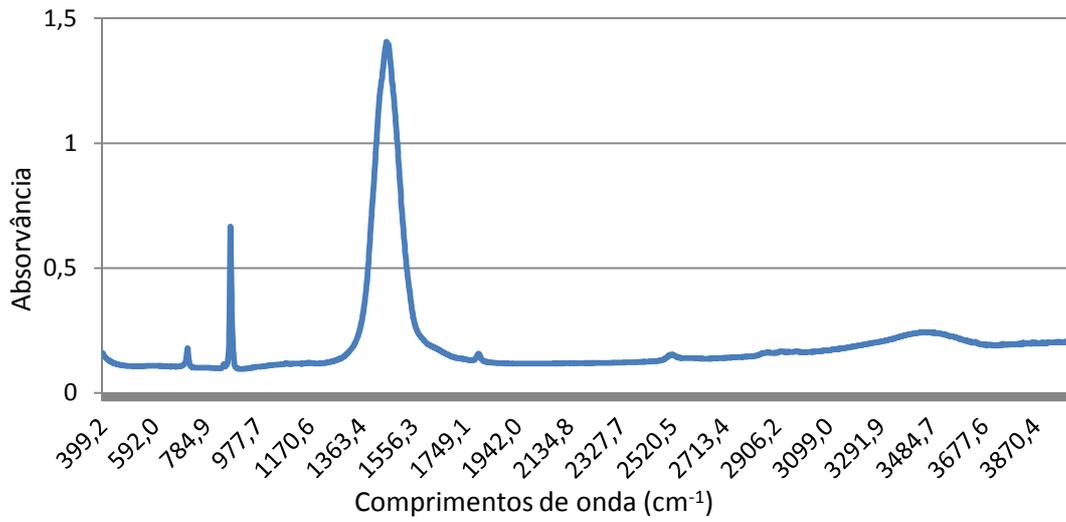


Figura 1 – FTIR PCC

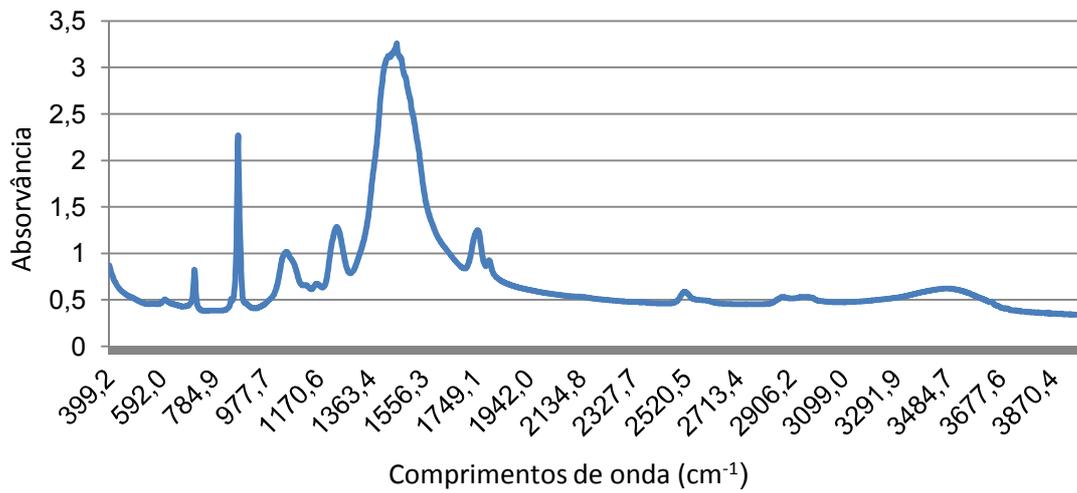


Figura 2 – FTIR amostra 1

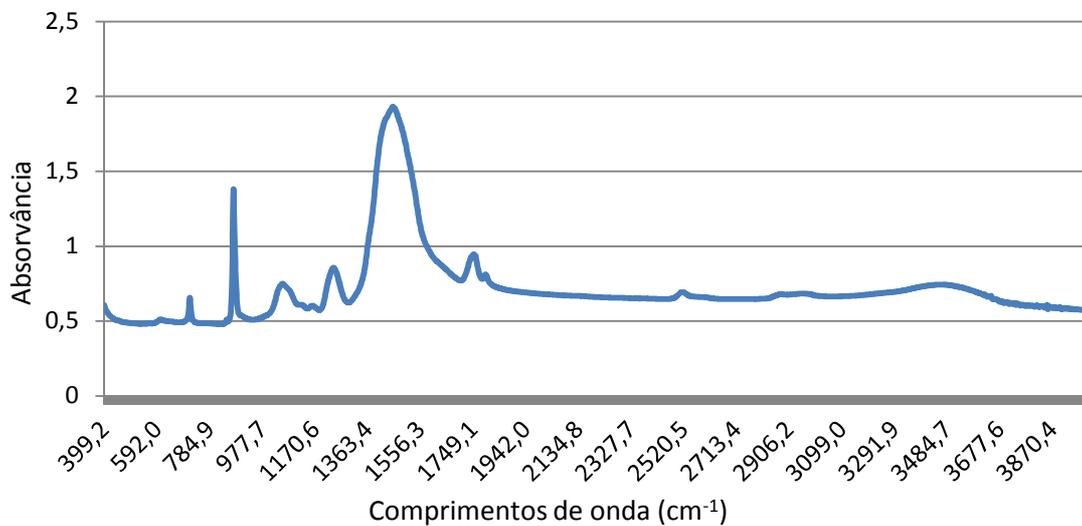


Figura 3 – FTIR amostra 1 lavada

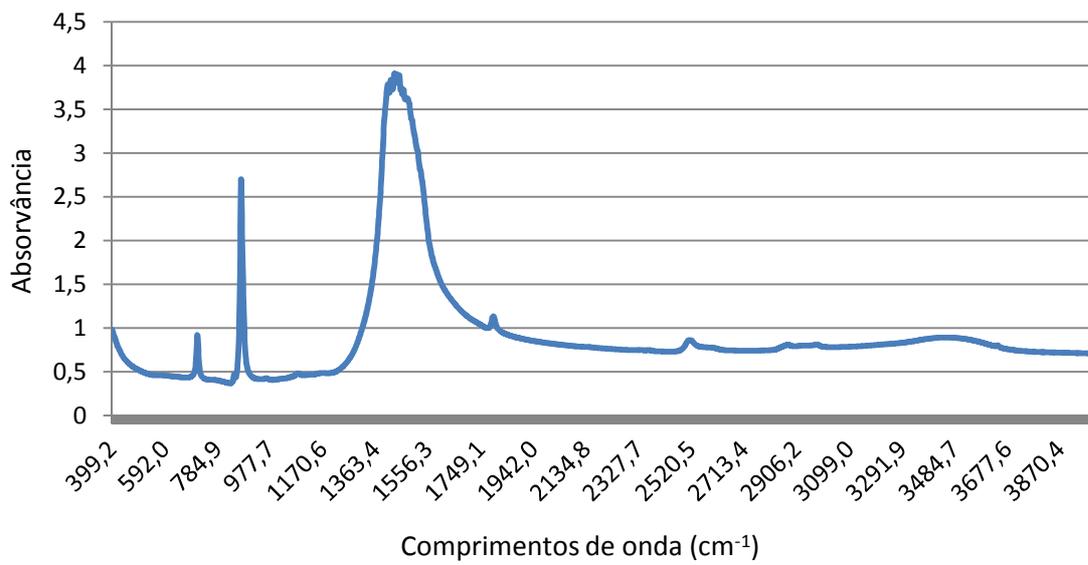


Figura 4 – FTIR amostra 2

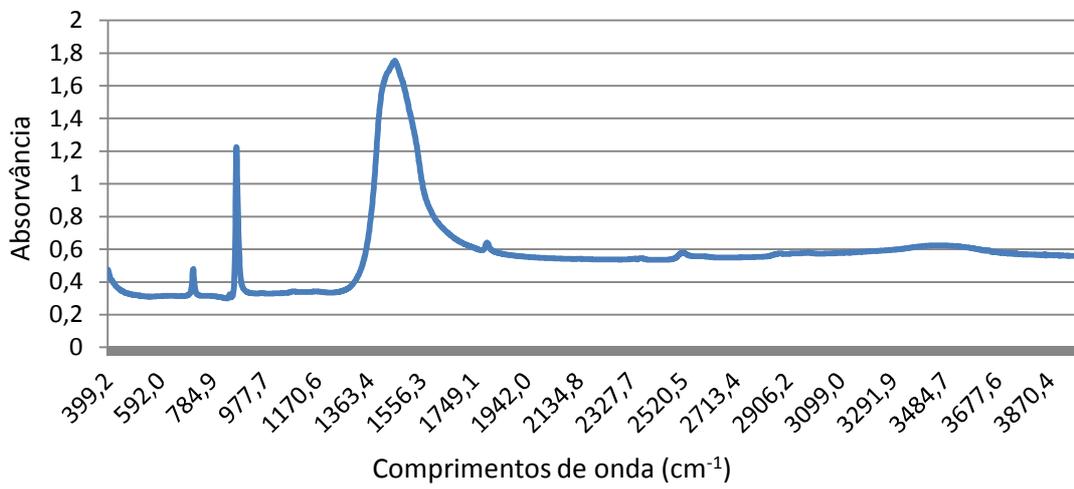


Figura 5 – FTIR amostra 2 lavada

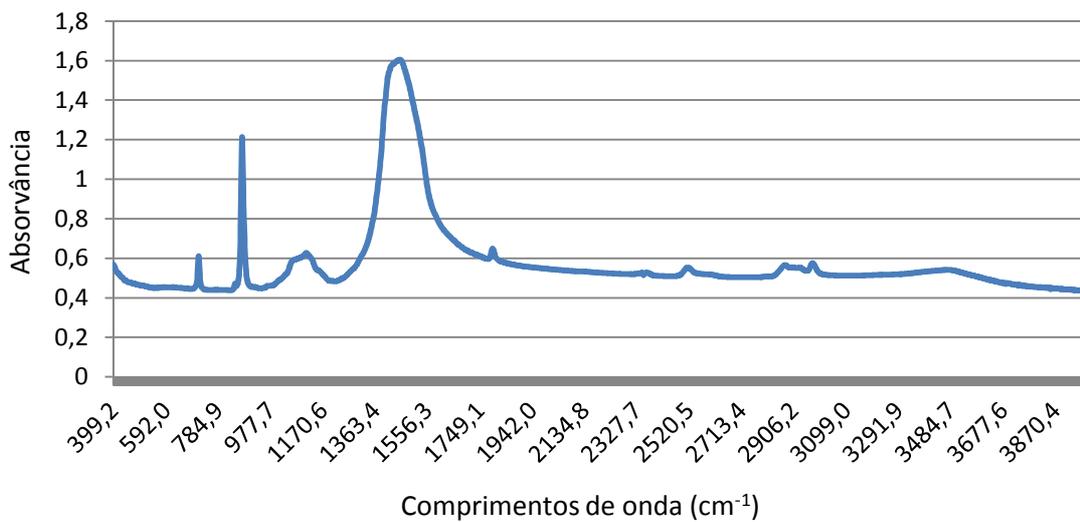


Figura 6 – FTIR amostra 3

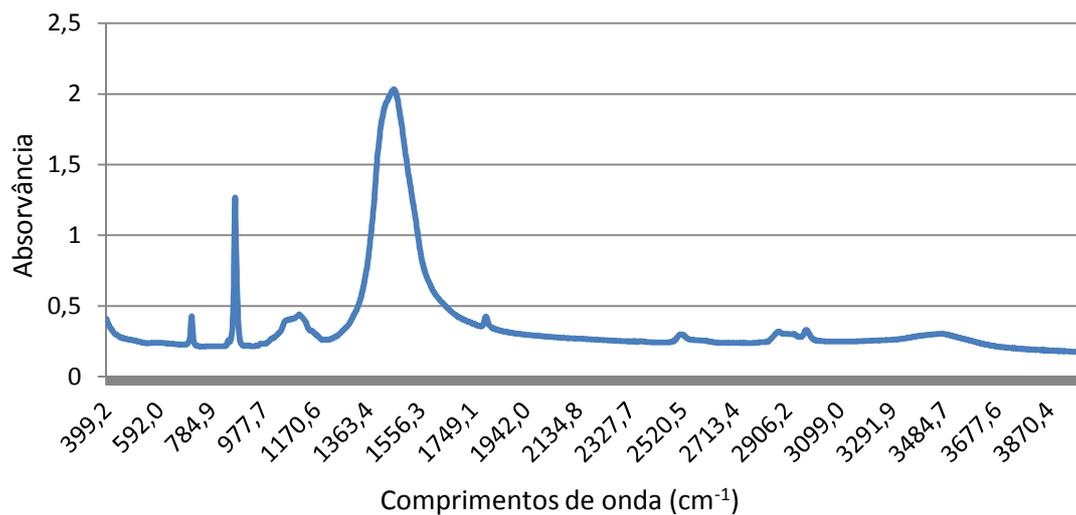


Figura 7 – FTIR amostra 3 lavada

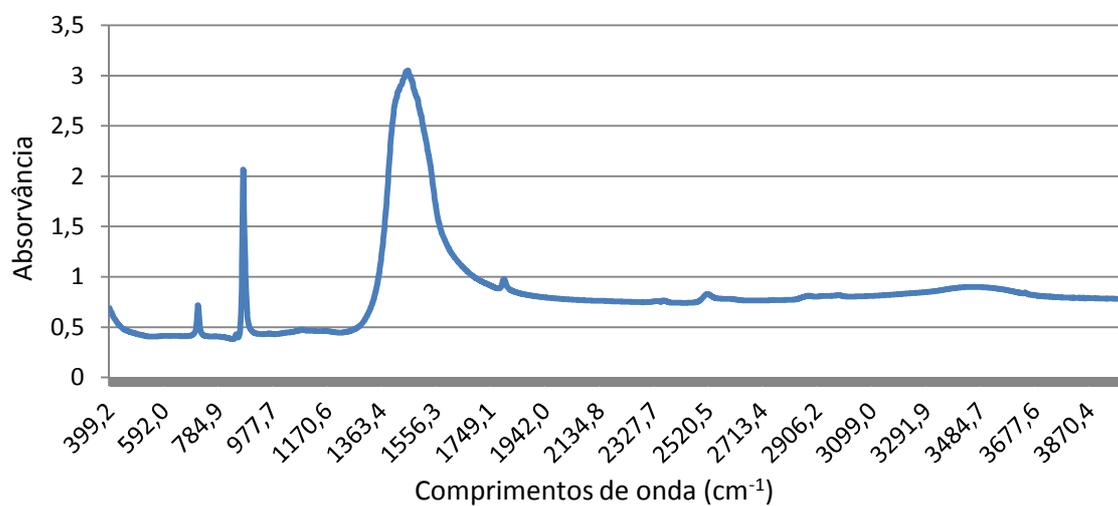


Figura 8 – FTIR amostra 4

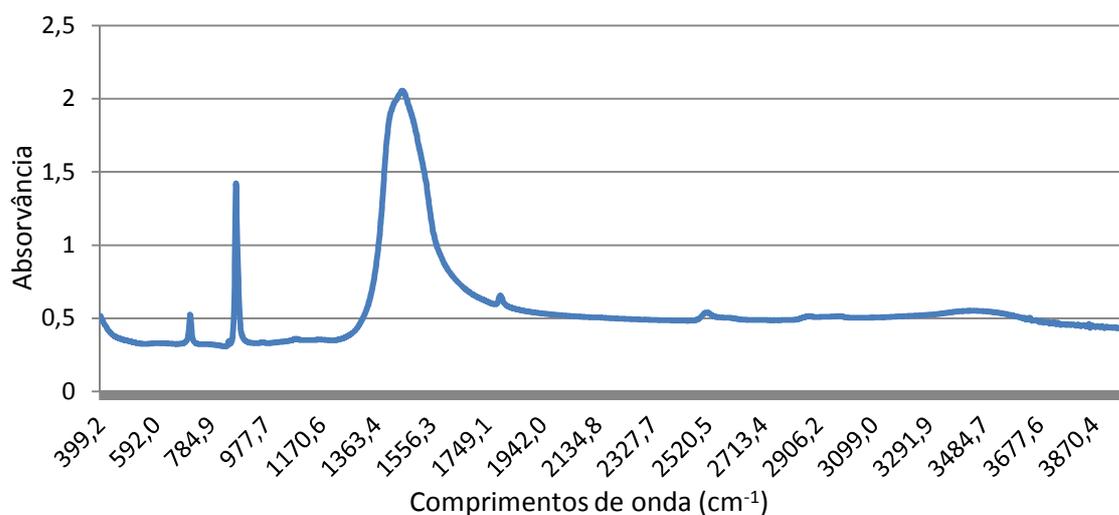


Figura 9 – FTIR amostra 4 lavada

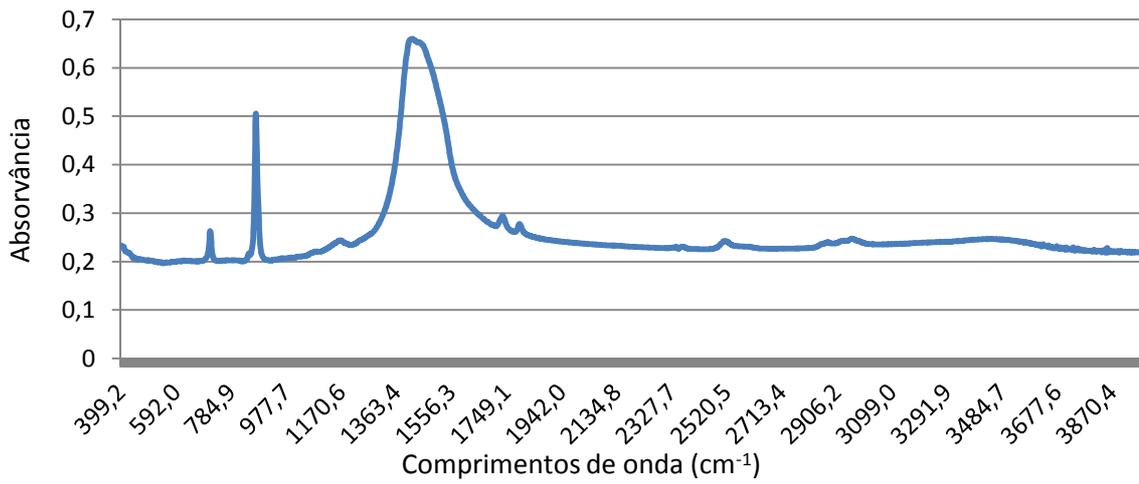


Figura 10 – FTIR amostra 15

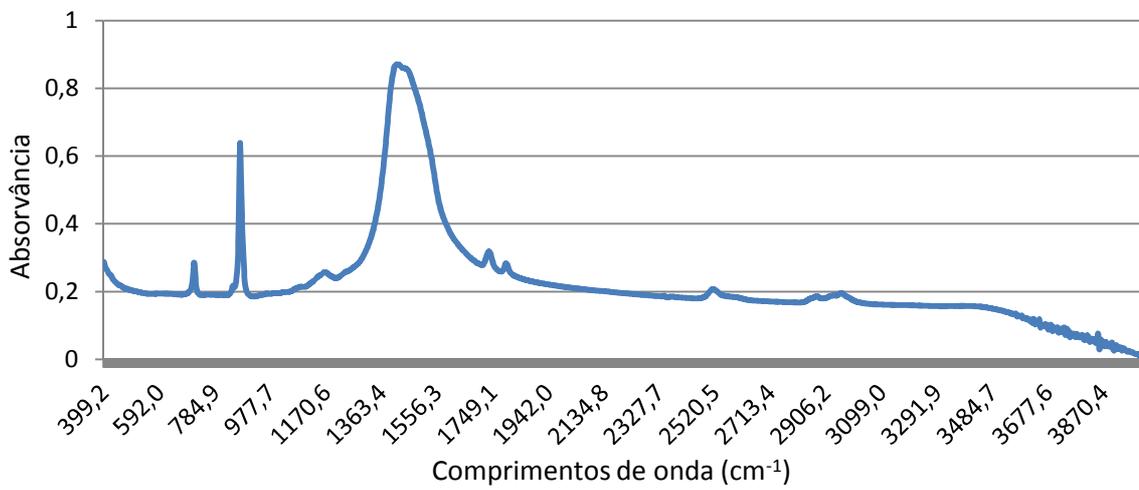


Figura 11 – FTIR amostra 16

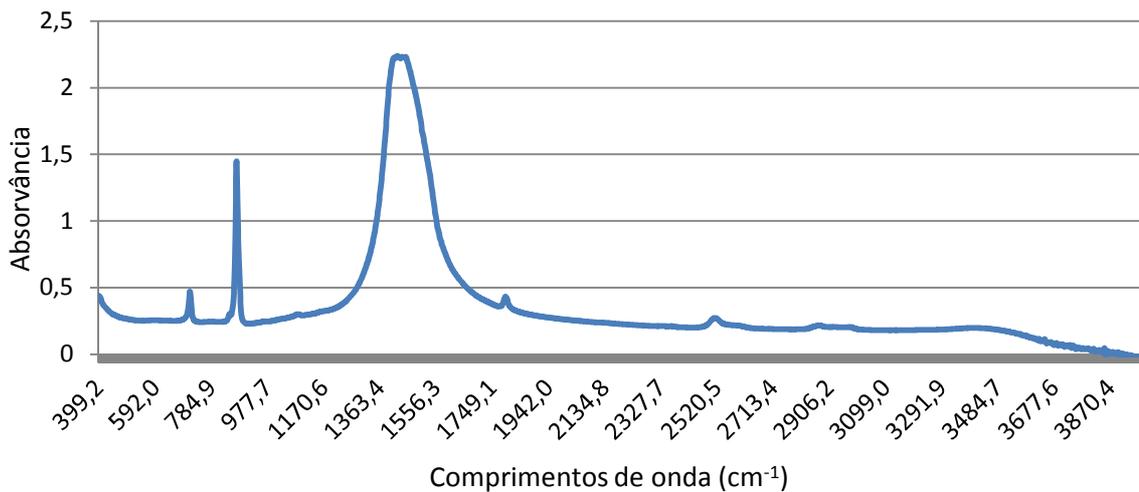


Figura 12 – FTIR amostra 17

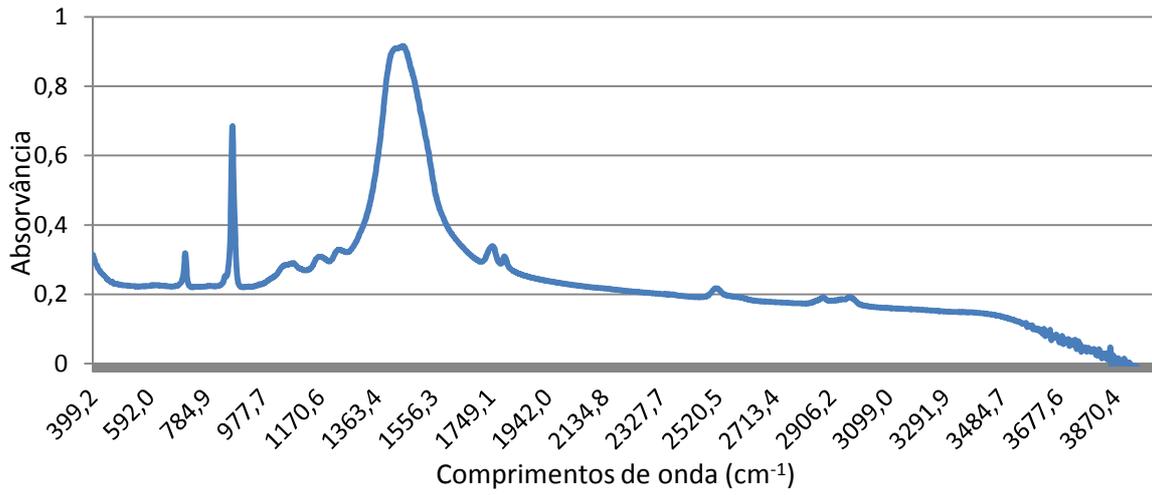


Figura 13 – FTIR amostra 18

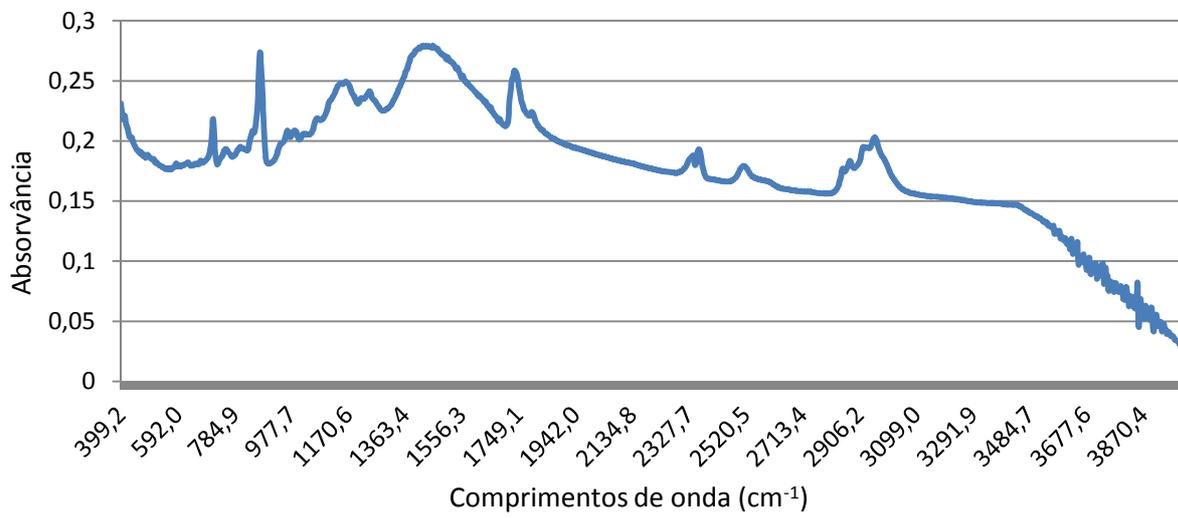


Figura 14 – FTIR amostra 20