

Adriana Sousa Carecho

RECUPERAÇÃO DE CARGAS MINERAIS DE PAPÉIS DE IMPRESSÃO E ESCRITA POR TRATAMENTOS ALTERNATIVOS À CALCINAÇÃO

Dissertação do Mestrado Integrado na área científica de Engenharia Química orientada pelo Professor Doutor Paulo Jorge Tavares Ferreira e pelo Engenheiro António Paulo Mendes de Sousa, e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra.

Setembro 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Montagem de Capa: Imagem de FESEM com ampliação 20000x: (esquerda para a direita e de cima para baixo)
Folha de papel Navigator *Eco-Logical* de 75 g/m², Papel Navigator Calcinado a 525°C, Papel Navigator desconstruído com solvente CED, Papel Navigator desconstruído com solvente DMAc/LiCl; Papel Navigator desconstruído com solvente NaOH/Ureia e Papel Navigator desconstruído com complexo enzimático *Cellic CTec2*.

Adriana Sousa Carecho

Recuperação de Cargas Minerais de Papéis de Impressão e Escrita por Tratamentos Alternativos à Calcinação

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

Supervisores

Professor Doutor Paulo Jorge Tavares Ferreira

Engenheiro António Paulo Mendes de Sousa

Instituições

Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra

RAIZ – Instituto de Investigação da Floresta e Papel

Coimbra

Setembro de 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Recomeça...
Se puderes,
Sem angústia e sem pressa.
E os passos que deres,
Nesse caminho duro
Do futuro,
Dá-os em liberdade.
Enquanto não alcances
Não descanses.
De nenhum fruto queiras só metade.

E, nunca saciado,
Vai colhendo
Ilusões sucessivas no pomar
E vendo
Acordado,
O logro da aventura.
És homem, não te esqueças!
Só é tua a loucura
Onde, com lucidez, te reconheças.

Miguel Torga, “Sísifo”, in *Diário XIII*.

Agradecimentos

A presente dissertação resulta essencialmente do meu empenho e dedicação ao longo deste último semestre. Contudo, este árduo trabalho não teria sido conseguido sem o contributo e colaboração de diferentes pessoas e entidades. Assim, ao finalizar este trabalho quero agradecer a todos os que me apoiaram.

Ao meu orientador, Professor Doutor Paulo Jorge Tavares Ferreira, por todo o tempo e dedicação disponibilizada ao longo da realização deste trabalho, assim como pelas sugestões e conhecimentos partilhados. Agradeço também a paciência demonstrada e o facto de ter apoiado as minhas ideias.

Ao Engenheiro António Paulo Mendes de Sousa, coorientador deste trabalho, que mesmo distante, se entusiasmou verdadeiramente com os resultados obtidos, mesmo quando estes não se demonstravam promissores.

Agradeço também ao RAIZ - Instituto de Investigação da Floresta e Papel pela pronta disponibilização dos materiais e reagentes necessários.

Um agradecimento especial à Engenheira Ana Filipa Lourenço, pelo acompanhamento, sugestões e conhecimentos transmitidos quer a nível laboratorial, quer a nível de escrita da dissertação, mesmo quando o seu tempo era limitado. Agradeço sinceramente o facto de nunca me ter deixado desanimar e ter dado a motivação necessária para continuar a realizar um bom trabalho. Foi um prazer enorme trabalhar e aprender contigo.

Ao Doutor José Gamelas pelas sugestões fornecidas relativamente aos reagentes mais apropriados para a solubilização de celulose.

Agradeço também à Engenheira Cátia Mendes por todos os conhecimentos transmitidos relativamente ao tratamento enzimático, que se revelaram fundamentais para a eficiente hidrólise enzimática.

À Engenheira Ana Isabel Moura pela ajuda na escolha do material de laboratório mais adequado para cada uma das situações.

Ao laboratório LED&MAT do Instituto Pedro Nunes, nomeadamente ao Engenheiro António Fonseca, pelos testes FESEM e EDS e pela sua disponibilidade e paciência na análise dos resultados. Agradeço também ao Engenheiro Nelson Duarte pelos ensaios de DRX, persistência e tempo despendido na sua complexa análise.

Quero agradecer ainda à Engenheira Maria João Bastos do Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos Produtos da Floresta pelos ensaios de Análise

Elementar, Análise Térmica e Espectrofotometria de Absorção Atômica, assim como por todas as explicações prestadas acerca dos métodos.

Agradeço profundamente aos meus amigos de curso nomeadamente: Andreia Amador, Célia Pedro, Cristiana Sousa, David Lopes, Diana Bregieiro, João Seíça, João Vareda, Maria Motta, Marisa Vieira, Pedro Santos, Sara Costa, por toda a amizade verdadeira transmitida ao longo destes seis anos. Obrigada pela partilha de conhecimentos e valores. Ficarão para sempre no meu coração.

Aos meus amigos da Ega que, apesar de não transmitirem conhecimentos nesta área específica, me ouviram incessantemente a falar desta experiência, principalmente nos momentos mais difíceis do meu percurso académico. O vosso carinho e amizade ao longo de todos estes anos tornou-me melhor pessoa.

E, por fim, o agradecimento mais importante. Agradeço aos meus pais, à minha irmã e ao João por todo o apoio, carinho e principalmente por toda a paciência que despenderam nesta fase particularmente exigente da minha vida académica. Vocês são os meus pilares. Obrigada por serem o meu porto de abrigo.

Agradeço ainda a todos aqueles que, apesar de não mencionados, me ajudaram a cumprir os meus objetivos académicos.

A todos o meu sincero Obrigado.

Adriana Carecho

Resumo

A presente dissertação de mestrado tem como objetivo principal a dissolução da matriz fibrosa presente no papel de impressão e escrita, com o intuito de separar o material inorgânico sem que estas partículas sofram degradação.

A matriz fibrosa é constituída praticamente por fibras de celulose e hemicelulose e quantidades residuais de lenhina. A celulose, é um biopolímero de cadeia linear, com regiões altamente cristalinas, que estabelece fortes ligações de hidrogénio, que dificulta em grande medida o acesso dos solventes. Por esta razão e porque é um polímero insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos conhecidos, a sua dissolução é um processo difícil e exigente.

No caso da presente tese, a dissolução do material orgânico foi tentada com recurso a três reagentes químicos distintos: Cuproetilenodiamina, N,N-Dimetilacetamida/Cloreto de Lítio e Hidróxido de Sódio/Ureia. Como estes agentes de dissolução de celulose são bastante dispendiosos e extremamente agressivos para o ambiente, testou-se também a solubilização com recurso ao complexo enzimático *Cellic CTec2* da *Novozymes*. Todos estes agentes foram aplicados a dois materiais distintos: i) duas folhas de papel de impressão e escrita (material com cerca de $\approx 70\%$ (w/w) de fibras) e ii) um substrato composto quase exclusivamente por fibras de celulose e hemicelulose, o papel de filtro *Whatman n^o1*. Uma vez que a dissolução de celulose presente nos papéis de impressão e escrita ainda não se encontra reportada na literatura, foi necessário otimizar os procedimentos utilizados, de modo a obter elevada eficiência de dissolução sem que ocorra uma severa degradação das partículas minerais. Os resultados obtidos através destes procedimentos foram sempre comparados com a metodologia utilizada atualmente para a separação de cargas minerais, a calcinação.

À exceção do procedimento de dissolução de celulose com DMAc/LiCl, nos restantes procedimentos foi utilizada uma etapa preliminar que consistiu no intumescimento das fibras de celulose em água ultrapura a 40°C. Este pré-tratamento físico facilitou, na etapa seguinte, a impregnação de solvente na matriz de celulose, contribuindo positivamente para a etapa de dissolução. Alguns estudos afirmam mesmo que esta etapa permite a diminuição do grau de cristalinidade, o que leva a um aumento da solubilidade da celulose nos diferentes solventes testados.

O material não dissolvido foi caracterizado quanto à morfologia, tamanho de partícula, carga superficial, composição química e estabilidade térmica. Os resultados foram sempre que possível comparados com o material de partida, nomeadamente papéis de impressão e escrita e carbonato de cálcio.

Através das análises realizadas é possível concluir que nem todos os procedimentos de dissolução se mostraram eficientes.

O procedimento com solvente CED permitiu atingir o objetivo proposto. Através da calcinação e de análise termogravimétrica é notório a elevada eficiência do procedimento, pois a percentagem de matéria orgânica no resíduo final ronda os 9% (w/w). Com a técnica de FTIR e FSEM é notório que o resíduo é, na sua grande maioria, constituído por carbonato de cálcio na forma escalenóedrica, semelhante ao presente no papel de impressão e escrita. Este procedimento foi também aplicado ao papel de filtro onde é notória a total degradação da matéria orgânica.

Com as metodologias DMAc/LiCl e NaOH/Ureia, a dissolução do papel de filtro não se mostrou eficiente, tendo-se verificado o mesmo no caso dos dois papéis de impressão e escrita. Com recurso a FESEM e AE é possível concluir que não ocorreu significativa dissolução da componente orgânica, sendo também visível a impregnação deste material com os solventes químicos utilizados.

Por fim, a aplicação do complexo enzimático revelou-se também como um procedimento não totalmente positivo, isto porque apesar de se verificar a dissolução praticamente total do material orgânico, ocorre severa decomposição do material inorgânico, o que se torna uma enorme limitação. A dissolução do material orgânico é provada pela degradação total do papel de filtro com a aplicação deste complexo enzimático. Quando o material de partida é papel de impressão e escrita, composto essencialmente por fibras de celulose e cargas minerais o procedimento torna-se ineficaz para o presente objetivo. De facto, como este complexo enzimático requer que o pH do meio seja ácido, a adição da solução de tampão citrato 1M promove a reação química deste tampão com o carbonato de cálcio, levando a formação de outros sais como citrato de cálcio e de sódio. Assim, no final do procedimento de hidrólise enzimática não resta carbonato de cálcio, mas sim o produto da reação química que ocorre.

Uma vez obtidos estes resultados é importante referir novamente que o solvente CED cumpre totalmente o objetivo da presente tese e o complexo enzimático também consegue hidrolisar praticamente toda a celulose, embora provoque degradação das cargas minerais.

PALAVRAS – CHAVE: Dissolução de Celulose, Cargas Minerais, Calcinação, Cuproetilenodiamina, Sistema N,N-Dimetilacetamida/Cloreto de Lítio, Sistema Aquoso Hidróxido de Sódio/Ureia, Complexo Enzimático *Cellic CTec2*, Papéis de Impressão e Escrita, Papel de Filtro.

Abstract

This thesis aims at the deconstruction of the fibrous matrix present in commercial printing and writing papers, for a non-degrading separation of the inorganic particles.

The fibrous matrix is mainly composed of cellulose and hemicellulose fibers with residual amounts of lignin. Cellulose is a natural polymer of linear chain with regions of high crystallinity. The strong intra and inter hydrogen bonds makes its dissolution difficult and demanding: it is insoluble in water and most organic solvents.

Three distinct reactants for the dissolution of organic material have been used in this work: Cupriethylenediamine, N,N-Dimethylacetamide/Lithium Chloride system and Sodium Hydroxide/Urea aqueous system. Since the reactants are expensive and environmental pollutants. The enzymatic complex *Cellic CTec2*, *Novozymes* was also employed as dissolving agent. All these methods were applied to two distinct materials: printing and writing papers (≈ 70 % wt of fibers) and filter paper (*Whatman n°1*, almost entirely composed of cellulose and hemicellulose fibers). To our knowledge the dissolution of the cellulose fibers present in printing and writing filler containing papers is not yet reported in the literature and therefore, the optimization of the procedures used in order to maximize the dissolution process was mandatory. The results obtained with the different tested methodologies were compared with the currently used technique for the fillers recovery, calcination.

A preliminary stage, consisting in the swelling the fibers in water at 40°C, was applied, except for the DMAc/LiCl. This treatment improves the impregnation of the solvents through the fibrous matrix improving the fibers dissolution, mainly due to the decrease in their crystallinity as well reported in the literature.

The residues obtained were characterized in terms of morphology, particle size, superficial charge, chemical composition and thermal stability. The results were compared with those of the starting materials: printing and writing paper and calcium carbonate.

The characterization carried out revealed that not all of the methodologies were efficient.

By calcination and TGA it was concluded that CED was highly efficient for the separation, with only ≈ 9 % wt of organic material in the residue. Furthermore, FTIR and FESEM showed that the residue is mainly composed of scalenohedral calcium carbonate, similar to the one found in the printing and writing paper. The filter paper was completely degraded by CED.

The DMAc/LiCl and NaOH/Urea based methodologies were not efficient in dissolving both the writing and printing papers and the filter papers. In fact, FESEM and EA showed that no significant degradation of the organic matter occurred.

The enzymatic complex did not give satisfactory results because, in spite of achieving a complete dissolution of the organic fibers, the inorganic materials were severely degraded. The dissolution of the organic material was confirmed by the complete degradation of the filter paper. The acidic media required by the enzymes, achieved by adding citrate buffer, promotes the reaction of the acid with the calcium carbonate and leads to the formation of other calcium and sodium salts distinct from calcium carbonate.

In conclusion, the CED procedure fully allowed to achieve the goal of this work. The enzyme treatment allows a near full dissolution of the cellulose fibers but it profoundly changes the mineral fillers.

KEYWORDS: Cellulose Dissolution, Mineral Fillers, Paper Calcinations, Cupriethylenediamine, N,N-Dimethylacetamide/Lithium Chloride System, Sodium Hydroxide/Urea Aqueous System, Enzymatic Complex *Cellic CTec2*, Commercial Printing and Writing Papers, Filter Paper.

Índice

| | |
|---|------|
| Agradecimentos | i |
| Resumo | iii |
| Abstract..... | v |
| Índice | vii |
| Índice de Tabelas | ix |
| Índice de Figuras | xi |
| Acrónimos | xiii |
| Capítulo 1 – Introdução | 1 |
| 1.1 Motivação e Principais Objetivos | 1 |
| 1.2 Estrutura da Dissertação | 2 |
| Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica | 5 |
| 2.1 O Papel..... | 5 |
| 2.1.1 Matérias-Primas | 5 |
| 2.1.2 Processo de fabrico..... | 10 |
| 2.1.3 Tipos de Cargas Minerais..... | 13 |
| 2.2 Solventes de Celulose | 19 |
| 2.2.1 Cuproetilenodiamina (CED) | 20 |
| 2.2.2 Dimetilacetamida/Cloreto de Lítio (DMAc/LiCl) | 20 |
| 2.2.3 Hidróxido de Sódio/Ureia | 21 |
| 2.2.4 Enzimas | 22 |
| 2.3 Metodologia utilizada atualmente (<i>State of The Art</i>)..... | 24 |
| Capítulo 3 - Metodologia Experimental | 25 |
| 3.1 Calcinação..... | 26 |
| 3.2 Metodologia adotada com o solvente CED | 27 |
| 3.3 Metodologia adotada com o solvente DMAc/LiCl..... | 28 |

| | |
|---|-----|
| 3.4 Metodologia adotada com o solvente NaOH/Ureia..... | 28 |
| 3.5 Metodologia adotada com o complexo enzimático <i>Cellic CTec2</i> | 30 |
| 3.6 Técnicas de Caracterização de Partículas | 31 |
| 3.6.1 Caracterização Física..... | 33 |
| 3.6.2 Caracterização Química | 34 |
| 3.6.3 Caracterização Térmica..... | 38 |
| Capítulo 4 - Resultados e Discussão | 39 |
| 4.1 Caracterização dos Materiais de Partida | 39 |
| 4.2. Calcinação..... | 46 |
| 4.3 Metodologia com Solvente CED | 50 |
| 4.4 Metodologia com Solvente DMAc/LiCl..... | 57 |
| 4.5 Metodologia com Solvente NaOH/Ureia..... | 59 |
| 4.6 Metodologia com Complexo Enzimático <i>Cellic CTec2</i> | 61 |
| 4.7 Estudo complementar sobre o efeito do Tampão Citrato e do Complexo Enzimático sobre o PCC Industrial..... | 69 |
| Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões de Trabalho Futuro | 75 |
| Bibliografia..... | 79 |
| Anexos | 85 |
| Anexo I – Preparação do Tampão Citrato 1 M e pH 4.5 | 87 |
| Anexo II –Calcinação | 87 |
| Anexo III- Metodologias testadas com o solvente CED | 88 |
| Anexo IV – Metodologia testada com o solvente DMAc/LiCl | 91 |
| Anexo V – Metodologias testadas com o solvente NaOH/Ureia | 92 |
| Anexo VI – Metodologias testadas com o complexo enzimático <i>Cellic CTec2</i> | 95 |
| Anexo VII – Imagens FESEM | 101 |
| Anexo VIII – Metodologia Aplicada no Estudo Complementar..... | 102 |

Índice de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Propriedades físicas das diferentes cargas minerais inorgânicas utilizadas na indústria papelreira (Adaptado de Mollaahmad, 2008; Sequeira, 2014; Thorn e Au, 2009; Velho, 2003)..... | 18 |
| Tabela 2 – Metodologias de dissolução/desestruturação de celulose aplicadas aos diferentes materiais. | 26 |
| Tabela 3 – Técnicas de caracterização aplicadas às diferentes amostras. | 32 |
| Tabela 4 – Teor de cinzas presente em cada uma das matérias-primas utilizadas, em percentagem mássica. | 39 |
| Tabela 5 – Resultados obtidos através da técnica de Análise Elementar para as diferentes matérias-primas utilizadas. | 45 |
| Tabela 6 – Concentração dos metais Cu e Na na amostra de PCC original e Papel <i>Nav</i> original. | 45 |
| Tabela 7 – Dimensão média da amostra (dp50) e largura da distribuição de tamanho das partículas (dp10 e dp90). | 48 |
| Tabela 8 – Carga superficial das amostras PCC, PCC 525, <i>Nav</i> 525 e <i>Con</i> 525. | 49 |
| Tabela 9 – Resultados obtidos através da técnica de Análise Elementar para as diferentes amostras. | 50 |
| Tabela 10 – Teor de cinzas presente em cada um dos resíduos obtidos após aplicação do solvente CED, em percentagem mássica. | 51 |
| Tabela 11 – Dimensão média da amostra (dp50) e largura da distribuição de tamanho das partículas (dp10 e dp90). | 53 |
| Tabela 12 – Carga superficial das partículas presentes nas amostras <i>Nav</i> CED e <i>Con</i> CED.. | 54 |
| Tabela 13 – Resultados obtidos através da técnica de Análise Elementar para as diferentes amostras obtidas com o solvente CED. | 55 |
| Tabela 14 – Teor de cinzas presente em cada um dos resíduos obtidos após aplicação do solvente DMAc/LiCl, em percentagem mássica. | 57 |
| Tabela 15 – Teor de cinzas presente em cada um dos resíduos obtidos após aplicação do solvente NaOH/Ureia, em percentagem mássica. | 59 |
| Tabela 16 – Teor de cinzas presente em cada um dos resíduos obtidos após aplicação do complexo enzimático <i>Cellic CTec2</i> , em percentagem mássica. | 61 |
| Tabela 17 – Dimensão média da amostra (dp50) e largura da distribuição de tamanho das partículas (dp10 e dp90). | 64 |

| | |
|---|----|
| Tabela 18 – Carga superficial das partículas presentes nas amostras <i>Nav HE</i> e <i>Con HE</i> | 64 |
| Tabela 19 – Resultados obtidos através da técnica de Análise Elementar para as diferentes amostras obtidas com o solvente enzimático <i>Cellic CTec2</i> | 66 |
| Tabela 20 – Teor de cinzas presente em cada um dos resíduos, em percentagem mássica..... | 70 |
| Tabela 21 – Dimensão média da amostra (dp50) e largura da distribuição de tamanho das partículas (dp10 e dp90), para as diferentes amostras. | 73 |
| Tabela 22 – Carga superficial das partículas presentes nas amostras PCC Branco e PCC HE. | 73 |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Composição química da madeira (Adaptado de Ferreira, 2000). | 6 |
| Figura 2 – Estrutura molecular da celulose composta por unidade de repetição (celobiose) e grupos terminais (Adaptado de Pinkert, 2011). | 7 |
| Figura 3 – Ligações de hidrogénio intramoleculares e intermoleculares da estrutura da celulose (Retirado de Pinkert <i>et al.</i> , 2010 com permissão de utilização). | 7 |
| Figura 4 – Diagrama do processo de produção de pasta e papel. | 12 |
| Figura 5 – Imagem SEM de GCC com ampliação 20000x (Cedida pelo Grupo de Investigação). | 14 |
| Figura 6 – Imagens SEM, (a) PCC de calcite escalenóedrica, (b) PCC de calcite romboédrica e (c) PCC de aragonite ortorrômbica com ampliação de 15000x (Adaptado de Thorn e Au, 2009). | 15 |
| Figura 7 – Imagens SEM de Caulino com ampliação 7500x (Cedida pelo Grupo de Investigação). | 16 |
| Figura 8 – Imagem SEM do talco com ampliação 500x (Adaptado de Thorn e Au, 2009). | 16 |
| Figura 9 – Ação das enzimas pertencentes ao complexo de celulases (Adaptado Taherzadeh e Karimi, 2007). | 23 |
| Figura 10 – Curvas de TGA do material de partida: PCC, <i>Nav</i> e <i>Con</i> | 41 |
| Figura 11 – Imagem de SEM e FESEM com ampliação 20000x: (a) PCC Original; (b) Papel <i>Nav</i> ; (c) Papel <i>Con</i> | 42 |
| Figura 12 – Distribuição de tamanho de partícula no caso do PCC: resultado diferencial em fração de volume (%) e em volume cumulativo (%). | 43 |
| Figura 13 – Espectro de FTIR do PCC original. | 44 |
| Figura 14 – Difractograma de Raios-X do PCC original. | 46 |
| Figura 15 – Imagem de FESEM com ampliação 20000x: (a) <i>Nav</i> 525 e (b) <i>Con</i> 525. | 47 |
| Figura 16 – Distribuição de tamanho de partículas para as diferentes amostras: (a) Resultados diferenciais em fração de volume (%) e (b) Resultados em volume cumulativo (%). | 47 |
| Figura 17 – Espectros de FTIR das amostras <i>Nav</i> 525 e <i>Con</i> 525. | 49 |
| Figura 18 – Imagem de FESEM com ampliação 20000x: (a) <i>Nav</i> CED e (b) <i>Con</i> CED. | 52 |
| Figura 19 – Distribuição de tamanho de partículas para as diferentes amostras com solvente CED: (a) Resultados diferenciais em fração de volume (%) e (b) Resultados em volume cumulativo (%). | 53 |
| Figura 20 – Espectros de FTIR das amostras <i>Nav</i> CED e <i>Con</i> CED. | 55 |

| | |
|---|----|
| Figura 21 – Difractograma de Raios-X da amostra <i>Nav</i> CED e <i>Con</i> CED..... | 56 |
| Figura 22 – Imagem de FESEM com ampliação 20000x da amostra <i>Nav</i> DMAc/LiCl. | 58 |
| Figura 23 – Imagem de FESEM com ampliação 20000x da amostra <i>Nav</i> NaOH/Ureia. | 60 |
| Figura 24 – Curva de TGA da amostra <i>Nav</i> HE..... | 62 |
| Figura 25 – Imagem de FESEM: (a) <i>Nav</i> HE com ampliação 3500x, (b) <i>Nav</i> HE com ampliação 25000x, (c) <i>Con</i> HE com ampliação 3500x e (d) <i>Con</i> HE com ampliação 25000x..... | 63 |
| Figura 26 – Distribuição de tamanho de partículas para as diferentes amostras obtidas após aplicação de <i>Cellic CTec2</i> : (a) Resultados diferenciais em fração de volume (%) e (b) Resultados em volume cumulativo (%). | 64 |
| Figura 27 – Espectros de FTIR das amostras <i>Nav</i> HE e <i>Con</i> HE. | 65 |
| Figura 28 – Difractograma de Raios-X da amostra <i>Nav</i> HE. | 67 |
| Figura 29 – Composição química elemental, obtida pela técnica EDS, de um local escolhido na superfície da amostra <i>Nav</i> HE. | 68 |
| Figura 30 – Diferentes etapas da reação com a solução de tampão citrato: (a) pH inicial de 9.6, (b) pH próximo de 6 e (c) pH 5.5 após 10 min de agitação mecânica vigorosa..... | 69 |
| Figura 31 – Curva de TGA da amostra PCC HE. | 70 |
| Figura 32 – Imagem de FESEM: (a) PCC Branco com ampliação 3500x, (b) PCC Branco com ampliação 25000x, (c) PCC HE com ampliação 3500x e (d) PCC HE com ampliação 25000x. | 71 |
| Figura 33 – Distribuição de tamanho de partículas para as diferentes amostras obtidas apenas com tampão citrato e com complexo enzimático: (a) Resultados diferenciais em fração de volume (%) e (b) Resultados em volume cumulativo (%). | 72 |
| Figura 34 – Difractograma de Raios-X da amostra PCC HE..... | 74 |

Acrónimos

| | |
|---------|--|
| AAS | <i>Atomic Absorption Spectrophotometry</i> (Espectrofotometria de Absorção Atômica) |
| AE | Análise Elementar |
| AKD | <i>Alkyl Ketene Dimer</i> (Dímero de Alquil Ceteno) |
| ASA | <i>Alkenyl Succinic Anhydride</i> (Anidrido Alquenil Succínico) |
| ATR | <i>Attenuated Total Reflectance</i> |
| CED | Cuproetilenodiamina |
| Con | Papel da Concorrência C205-15 |
| Con CED | Papel da Concorrência desconstruído com solvente Cuproetilenodiamina |
| Con HE | Papel da Concorrência desconstruído com complexo enzimático <i>Cellic CTec2</i> |
| DMAc | N,N-Dimetilacetamida |
| DMSO | Dimetilsulfóxido |
| DRX | Difração de Raios-X |
| EDS | <i>Energy-dispersive X-ray Spectroscopy</i> (Espectroscopia Dispersiva de Energia de Raios-X) |
| ELS | <i>Electrophoretic Light Scattering</i> (Espalhamento Electroforético da Luz) |
| FAAS | <i>Flame Atomic Absorption Spectroscopy</i> |
| FSEM | <i>Field Emission Scanning Electron Microscopy</i> (Microscopia eletrónica de varrimento com emissão de campo) |
| FTIR | <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier) |
| GCC | <i>Ground Calcium Carbonate</i> (Carbonato de Cálcio Natural) |
| ICDD | <i>International Center of Diffraction Data</i> |
| LDS | <i>Laser Diffraction Spectrometry</i> (Espectroscopia de Difração Laser) |
| LIs | Líquidos Iónicos |
| LED&MAT | Laboratório de Ensaios, Desgaste e Materiais |
| Nav | Papel Navigator <i>Eco-Logical</i> de 75 g/m ² |
| Nav CED | Papel Navigator desconstruído com solvente Cuproetilenodiamina |

| | |
|-----------------------|---|
| <i>Nav DMAc/LiCl</i> | Papel Navigator desconstruído com solvente N,N-Dimetilacetamida com Cloreto de Lítio |
| <i>Nav HE</i> | Papel Navigator desconstruído com complexo enzimático <i>Cellic CTec2</i> |
| <i>Nav NaOH/Ureia</i> | Papel Navigator desconstruído com solvente Hidróxido de Sódio com Ureia |
| OBA | <i>Optical Brightening Agents</i> |
| PCC | <i>Precipitated Calcium Carbonate</i> (Carbonato de Cálcio Precipitado) |
| PF | Papel de Filtro <i>Whatman n°1</i> |
| PF CED | Papel de Filtro <i>Whatman n°1</i> desconstruído com solvente Cuproetilenodiamina |
| PF DMAc/LiCl | Papel de Filtro <i>Whatman n°1</i> desconstruído com solvente N,N-Dimetilacetamida com Cloreto de Lítio |
| PF HE | Papel de Filtro <i>Whatman n°1</i> desconstruído com complexo enzimático <i>Cellic CTec2</i> |
| PF NaOH/Ureia | Papel de Filtro <i>Whatman n°1</i> desconstruído com solvente Hidróxido de Sódio com Ureia |
| RAIZ | Instituto de Investigação da Floresta e Papel |
| TBAF | Fluoreto de Tetrabutílamónio |
| TGA | <i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análise Termogravimétrica) |

Capítulo 1 – Introdução

1.1 Motivação e Principais Objetivos

A presente dissertação de mestrado tem como principal objetivo isolar as cargas minerais utilizadas em papéis de impressão e escrita através de processos eficientes de desconstrução do papel, sem que ocorra a degradação das cargas, nomeadamente para estudos de *benchmarking* e *reverse-engineering*

O papel de impressão e escrita tal como o conhecemos é composto por fibras de celulose, cargas minerais, agentes de colagem, agentes de retenção, e outros compostos necessários para o seu processo de fabrico. Como as fibras de celulose tem um elevado custo associado, a introdução de cargas minerais durante o processo de fabrico de papel, permite não só melhorar as propriedades do produto final (brancura, estabilidade dimensional, opacidade, entre outras) mas também reduzir os custos inerentes. Contudo, é necessário ter em atenção a relação fibras/cargas minerais, pois à medida que substituímos fibras por cargas minerais as propriedades mecânicas do papel são severamente afetadas. Estas cargas minerais como ocupam o espaço entre as fibras levam a uma diminuição de ligações de hidrogénio entre estas, que se traduz na diminuição da resistência mecânica do papel.

Neste estudo pretende-se aferir o tipo de cargas minerais utilizadas em dois papéis de impressão e escrita diferentes. Para tal pretende-se testar cinco metodologias distintas. Numa primeira fase testar-se-á a metodologia de calcinação de papel a 525^oC, de modo a incinerar a matéria orgânica, ficando apenas com material inorgânico, as cargas minerais, também designadas por *fillers*. Numa segunda etapa, serão utilizados solventes químicos como Cuproetilenodiamina (CED), N,N-Dimetilacetamida/Cloreto de Lítio, Hidróxido de Sódio/Ureia pois estes são solventes capazes de solubilizar as fibras de celulose. Por fim, pretende-se hidrolisar a matriz fibrosa do papel através de um tratamento enzimático.

Uma vez tendo as cargas minerais separadas do material orgânico, proceder-se-á à caracterização do material inorgânico, recorrendo para tal a diferentes técnicas de caracterização nomeadamente: FESEM, LDS, ELS, TGA, FTIR, DRX, AE e AAS, de modo a concluir quais as cargas minerais mais utilizadas na indústria papelreira.

A metodologia de calcinação é a mais investigada e a única utilizada atualmente para separar a matéria inorgânica, contudo, devido ao elevado gasto energético e à alteração de

propriedades físicas das cargas minerais durante este procedimento, leva a que as alternativas a este método ganhem cada vez mais importância.

No final, pretende-se selecionar a metodologia mais rápida, eficiente, reproduzível e económica que promova a menor degradação possível do material inorgânico e que possibilite a aplicação de técnicas de caracterização, de modo a identificar, sem equívocos, que tipo de cargas minerais mais se utiliza na indústria papelreira. Pretende-se também que estas metodologias alternativas permitam a quantificação do teor de cargas minerais existentes nos papéis, à semelhança do que acontece com a metodologia de calcinação.

1.2 Estrutura da Dissertação

Esta dissertação de mestrado está organizada em cinco capítulos distintos.

No presente capítulo encontra-se a motivação, objetivos e uma breve descrição da estrutura da dissertação.

No **Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica** é apresentado todo o enquadramento teórico que se encontra na base do tema da tese, tendo-se descrito o que é o papel e suas matérias primas, o processo de fabrico desde a madeira até ao produto final tal como o conhecemos. Para além da breve explicação dada no início do capítulo sobre os constituintes do papel, neste também se aborda, agora com mais ênfase, os tipos de cargas minerais mais utilizadas nesta indústria. Como o objetivo do trabalho é identificar os tipos de cargas minerais que estão presentes nos diferentes papéis, torna-se fundamental conhecer, em pormenor, cada uma destas cargas para facilitar a identificação do material inorgânico obtido. Por fim, faz-se ainda referência aos diferentes solventes utilizados com vista à desconstrução do papel.

O capítulo seguinte é o **Capítulo 3 – Metodologia Experimental**. Inicialmente, neste capítulo, são mencionados todos os materiais e reagentes utilizados ao longo do trabalho. Para além disso, são também apresentadas todas as metodologias seguidas com os diferentes solventes, assim como os fatores que mais contribuem para o sucesso ou insucesso de cada um dos tratamentos realizados. Como não existem procedimentos específicos para cada um destes solventes aplicados a papéis de impressão e escrita foi necessário otimizar os procedimentos testando diferentes condições de reação até a eficiência de separação ser a pretendida, tendo estes procedimentos sido totalmente descritos nos Anexos. No final do capítulo são mencionadas todas as técnicas de caracterização físicas, químicas e térmicas utilizadas para a identificação do material não dissolvido.

O **Capítulo 4 - Resultados e Discussão** consiste essencialmente na apresentação dos resultados obtidos com as diferentes metodologias, seguida da discussão tendo sempre presente o objetivo do presente trabalho.

Por fim, no **Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões de Trabalho Futuro** pretende-se referir as conclusões principais a que se chegou, assim como fazer referência aos aspetos menos positivos, propondo também possíveis resoluções para estas limitações. Neste capítulo é também importante sugerir alterações para obtenção de melhores resultados no futuro dentro do presente tema.

Esta dissertação tem, nas últimas páginas, a secção dos Anexos onde se inclui informação relevante para a compreensão do trabalho que foi desenvolvido.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

2.1 O Papel

O papel é vulgarmente definido como sendo um entrançado de fibras celulósicas de origem vegetal ou sintética, com ou sem aditivos, obtidas por secagem de uma suspensão fibrosa, e que formam ligações por pontes de hidrogénio estáveis entre si. Assim, é possível obter uma estrutura que serve de suporte a diversas aplicações como papéis de impressão e escrita, papéis de embalagens, papel *tissue* e papéis especiais.

Como o objetivo do presente estudo é desenvolver metodologias capazes de separar os diferentes componentes do papel de impressão e escrita a fim de isolar e caracterizar o tipo de cargas minerais utilizado, torna-se imprescindível resumir quais os constituintes deste tipo de papéis, como estão interligados e também a estrutura e composição química de cada um deles.

2.1.1 Matérias-Primas

O constituinte presente em maior quantidade na estrutura do papel são as fibras de celulose. Estas fibras são provenientes de duas origens distintas: fibras virgens e fibras recicladas. No primeiro caso as fibras são, maioritariamente, oriundas de madeira de árvores folhosas (eucalipto, carvalho, bétula, entre outras) ou resinosas (pinheiro, abeto, cipreste, entre outras). Para obter fibras virgens pode ainda recorrer-se a materiais não lenhosos como algodão, sisal ou linho. Contudo, estas não são utilizadas atualmente na indústria papeleira, sendo apenas utilizadas em produções de pequena escala.

As fibras originárias de resinosas (*softwood*), apresentam um comprimento entre 2 a 5 mm, sendo consideradas por isso fibras longas. Por sua vez, as fibras das folhosas (*hardwood*), apresentam um comprimento compreendido entre 0.5 e 2 mm, sendo por isso vulgarmente designadas por fibras curtas. Dependendo da utilização do produto final é necessário selecionar a matéria-prima a utilizar, pois geralmente as fibras longas originam papéis com maiores resistências mecânicas, enquanto que as fibras curtas permitem obter melhor formação de folha e, principalmente, melhores propriedades da superfície (por exemplo a lisura) (Biermann, 1996). Em Portugal, a matéria-prima mais utilizada na indústria papeleira é o *Eucalyptus globulus Labbill* (Ferreira, 2000).

Relativamente à composição química das fibras de celulose, é possível identificar dois grupos distintos segundo o peso molecular: compostos de baixo peso molecular e compostos de elevado peso molecular ou macromoléculas. No primeiro grupo incluem-se os extratáveis (matéria orgânica) e as cinzas (matéria inorgânica) (Sjöström, 1993). No grupo das macromoléculas temos a lenhina e os polissacarídeos, que se dividem em celulose e hemiceluloses, sendo estes os componentes estruturais da madeira. Dependendo sobretudo do tipo de árvore e das condições de crescimento, a percentagem mássica destes compostos varia ligeiramente. A composição da madeira de *Eucalyptus globulus* Labbill encontra-se representada na Figura 1.

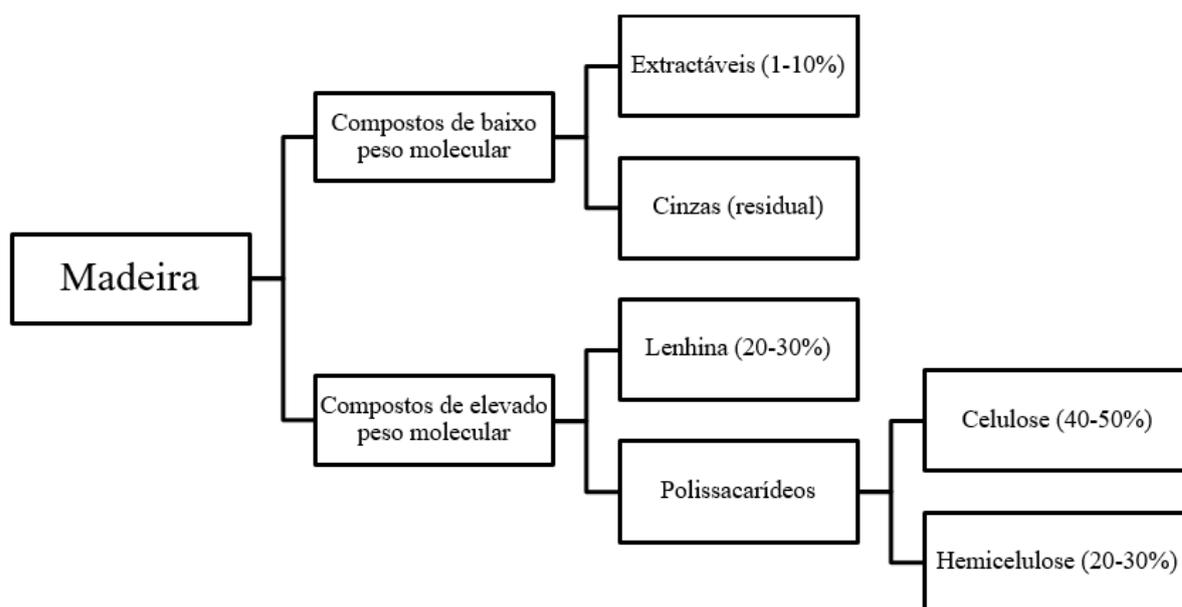


Figura 1 – Composição química da madeira (Adaptado de Ferreira, 2000).

A celulose é o polímero mais abundante na natureza assim como o composto maioritário das fibras de celulose. Este polissacarídeo orgânico é composto por cerca de 8000 a 10000 monómeros de glucose na configuração β -D-glucopiranosose unidos entre si por ligações glicosídicas β -(1 \rightarrow 4), isto é, o hidroxilo do carbono 1 de um dos monómeros estabelece ligações com o hidroxilo do carbono 4 do monómero adjacente. As ligações intermoleculares permitem formar uma cadeia linear e com regiões fortemente ordenadas (regiões cristalinas) e zonas muito desordenadas (regiões amorfas), sendo que para o eucalipto se considera que cerca de 60-70% da celulose se encontra na forma cristalina. Contudo, como durante o processo de produção de pasta ocorre principalmente remoção de material amorfo, o grau de cristalinidade no papel é ainda superior ao da pasta (Carvalho, 1999). A unidade dimérica que se repete nesta molécula é denominada por celobiose (duas unidades β -D-glucopiranosose alternadas com uma rotação da ligação glicosídica de 180°), formando a estrutura da celulose, Figura 2.

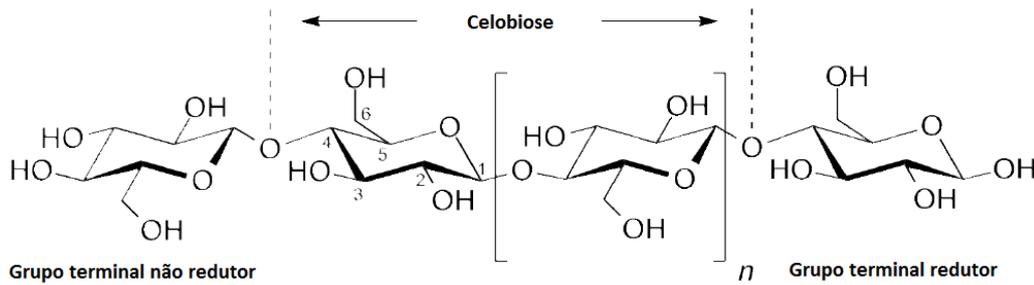


Figura 2 – Estrutura molecular da celulose composta por unidade de repetição (celbiose) e grupos terminais (Adaptado de Pinkert, 2011).

Os grupos OH da celulose estabelecem pontes de hidrogénio entre moléculas de β-D-glucopiranosose, sendo responsáveis por uma vasta rede de ligações intramoleculares e intermoleculares e do elevado grau de cristalinidade, como representado na Figura 3.

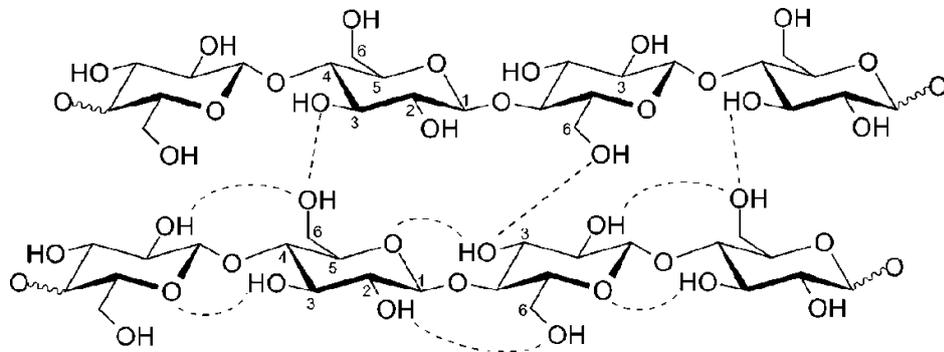


Figura 3 – Ligações de hidrogénio intramoleculares e intermoleculares da estrutura da celulose (Retirado de Pinkert *et al.*, 2010 com permissão de utilização).

Além disso, devidos aos grupos OH, a celulose tem um carácter predominantemente hidrofílico, sendo que apesar disto é insolúvel em água, decorrente do seu elevado tamanho das cadeias (Ferreira, 2000).

Segundo diversos autores (Medronho e Lindman, 2015; Intech, 2013) as interações intramoleculares são principalmente responsáveis pela rigidez característica das cadeias de celulose, enquanto que as pontes de hidrogénio intermoleculares são fundamentais para a organização da celulose em camadas na parede das fibras.

Os outros polissacarídeos que também compõem as fibras celulósicas são as hemiceluloses. Estas são polissacarídeos constituídos essencialmente por pentoses (D-xilose e L-arabnose), hexoses (D-glucose, D-manose e D galactose), ácido glucurónico (ácido 4-O-metil-D-glucurónico), ácido D-galacturónico e quantidades reduzidas de deoxi-hexoses (L-ramnose e L-fucose). Apresentam uma estrutura ramificada, baixo grau de polimerização e à semelhança da celulose, o grupo funcional mais frequente nas hemiceluloses é o grupo hidroxilo (Sousa, 2002). Porém, contrariamente à celulose, as hemiceluloses apresentam menor peso

molecular e uma estrutura amorfa, sendo por isso mais reativas, solúveis, degradáveis e com carácter mais hidrofílico. (Ek *et al.*, 2009a).

Para além dos polissacarídeos já referidos, na composição da madeira existe ainda outro composto de elevado peso molecular, a lenhina. Este constituinte da parede celular é um polímero fenólico de estrutura amorfa e hidrofóbico, sendo, portanto, pouco reativo embora solúvel em soluções alcalinas como por exemplo de NaOH e Na₂S, reagentes utilizados no processo *Kraft*. Como a lenhina apresenta um carácter hidrofóbico, a sua presença nas pastas é prejudicial para o fabrico de papel, visto que impede a absorção de água e o consequente intumescimento das fibras, necessário para a refinação, levando à formação de papéis de menor qualidade (Sjöström, 1993). Para além disto, possui na sua constituição grupos cromóforos responsáveis pela cor acastanhada das pastas. O teor de lenhina é reduzido ao longo do processo de produção de pasta nas etapas de cozimento e branqueamento, como descrito na secção 2.1.2.

Para além dos compostos de elevado peso molecular, a madeira possui compostos de baixo peso molecular como os extratáveis e as cinzas. Os extratáveis são compostos orgânicos não poliméricos, como compostos alifáticos (ácidos gordos, álcoois, esteróis, cetonas e hidratos de carbono), compostos terpénicos (ácidos resínicos), compostos fenólicos (fenóis simples, estilbenos e polifenóis), aminoácidos, pectinas, amidos e açúcares (Sousa, 2002). No processo de *papermaking* apresentam alguns inconvenientes pois são compostos que facilmente criam depósitos insolúveis nos equipamentos (*pitching*) e espumas que prejudicam a qualidade do produto final.

Os compostos presentes em menor quantidade na composição química da madeira são as cinzas, em quantidades vestigiais dependendo da espécie arbórea. Caracterizam-se por serem sais inorgânicos, nomeadamente sulfatos, silicatos, carbonatos, fosfatos e oxalatos (Ferreira, 2000).

Para além das fibras de celulose, o papel contém também aditivos químicos. Estes aditivos são introduzidos ao longo do processo de fabrico de papel e afetam tanto a qualidade do papel como a velocidade da máquina de papel. Existem dois tipos distintos de aditivos: os que interferem com as propriedades do papel, designados por aditivos funcionais e os que apenas afetam o desempenho da máquina de papel, designados por aditivos do processo (ou processuais). Na categoria de aditivos funcionais encontram-se as cargas minerais, amidos, agentes de colagem e os branqueadores óticos e corantes. Por outro lado, os aditivos de processo que se utilizam na indústria da pasta e papel são, maioritariamente, agentes de retenção e drenagem, dispersantes, biocidas e anti-espumas (Silva, 2015).

As cargas minerais, também designadas por *fillers*, são os aditivos funcionais usados em maior quantidade na indústria papelreira, correspondendo a cerca de 20-33% (w/w) da matriz do papel (Velho, 2003) e são adicionados em diferentes etapas do processo (Becerra e Odermatt, 2014). Como aditivo funcional do processo tem a capacidade de melhorar, controladamente, as propriedades de impressão do produto final, visto que ocupam os espaços livres entre as fibras, reduzindo assim a porosidade da matriz fibrosa e, conseqüentemente aumentando a lisura do papel. Além disso, este aditivo melhora não só as propriedades óticas do papel, nomeadamente a opacidade e a brancura, como também facilita o processo de drenagem e secagem. (Becerra *et al.*, 2014; Clark, 1985; Sousa, 2002). Uma outra vantagem da introdução de *fillers* no fabrico de papel é a diminuição de custos, visto que, estes aditivos são normalmente menos dispendiosos que as fibras de celulose. Contudo, é necessário ter em conta que a substituição de fibras celulósicas por cargas minerais apresenta algumas desvantagens, pois estes aditivos, ao preencherem os espaços entre as fibras levam a uma diminuição das ligações de hidrogénio entre as fibras e da área de contacto, o que se traduz em perda de propriedades/resistências mecânicas do produto final (Shen *et al.*, 2009).

O terceiro componente em maior quantidade no papel é o amido. Quimicamente o amido é um polímero composto por unidades de α -D glucopirranose ligadas através de uma ligação α -1,4, com uma estrutura helicoidal. Este aditivo é comumente utilizado na indústria papelreira, uma vez que melhora as qualidades do produto final, e também é importante no processo de fabrico, pois funciona como agente de retenção. Este é também utilizado como espessante, agente de floculação e agente de colagem permitindo aumentar a coesão interna da matriz, e, assim sendo, as ligações entre as fibras e fibra-carga mineral tornam-se mais fortes (Becerra e Odermatt, 2014; Grönfors, 2010). Apesar de o amido funcionar como agente de colagem, existem outros compostos mais utilizados com esta finalidade, especialmente resinas e compostos hidrofóbicos como o dímero de alquil ceteno (AKD-*Alkyl ketene Dimer*) e o anidrido alquenil succínico (ASA-*Alkenyl Succinic Anhydride*), apenas usados quando o cozimento das pastas ocorreu em meio neutro ou alcalino (Biermann, 1996; Zhang *et al.*, 2013).

Cada vez mais o mercado do papel de impressão e escrita exige produtos com excelentes propriedades óticas, como a brancura. Para responder a estas exigências, a indústria da pasta e papel utiliza branqueadores óticos (OBA-*Optical Brightening Agents*) de modo a aumentar a brancura final do produto. Estas substâncias são fluorescentes, com capacidade de absorver energia na zona do ultravioleta (comprimento de onda 340-370 nm) do espectro eletromagnético e de emitir na zona visível do azul (comprimento de onda 420-470 nm). Os compostos utilizados na indústria papelreira são derivados estilbénicos (Ek *et al.*, 2009b).

Como já referido, durante o processo de produção do papel são introduzidos aditivos do processo que têm a capacidade de melhorar a performance da máquina de papel. Os agentes de retenção e drenagem apresentam uma enorme mais-valia neste campo, pois têm a capacidade de reter as partículas de menor dimensão presentes na suspensão de fibrosa, sem comprometer o processo de drenagem. Estes compostos são também responsáveis por agregar os materiais de forma controlada, com vista, a uma melhor formação do produto final. São exemplos de agentes de retenção as poliamidas, poliácridamidas e polietilenaminas (Roberts, 1996).

Os restantes aditivos que são usados no papel são adicionados em quantidades residuais, funcionando apenas para melhorar o processo de produção e não a qualidade final do produto. Aquando da dissolução das cadeias poliméricas de celulose presentes no papel, o resíduo obtido poderá ser uma combinação de todos os referidos componentes do papel, sendo, portanto, fulcral esta resumida descrição dos componentes envolvidos no processo de produção de pasta e papel.

2.1.2 Processo de fabrico

Apesar de existirem diversos processos para a obtenção de pastas como os processos químicos, mecânicos, químico-mecânicos, químico-termo-mecânicos e semi-químicos, ao longo deste trabalho serão abordadas apenas os produtos obtidos a partir do processo químico.

O processo de produção de papel compreende duas etapas distintas. Numa primeira etapa a madeira é processada com vista à produção de pasta que posteriormente serve como principal matéria-prima para a produção de papel. A primeira etapa tem como principal objetivo separar as fibras através da lamela média, removendo para tal a lenhina. O processo de obtenção de pastas celulósicas inicia-se com a receção dos toros de madeira, seguindo-se a operação de remoção da casca, lavagem, destroçamento dos toros (para obter aparas de tamanhos reduzidos) e crivagem (de modo a evitar que as aparas de grandes dimensões dificultem o processo de cozimento da madeira). Posteriormente, as aparas seguem para o digestor onde ocorre a etapa de cozimento.

No cozimento, a lenhina é degradada por ação de um licor de cozimento e, conseqüentemente ocorre a desagregação das fibras de celulose sem ocorrer a significativa degradação dos polissacarídeos (celulose e hemicelulose). O processo químico mais utilizado a nível mundial é o processo *Kraft*, processo alcalino que consiste na utilização de um licor químico composto por hidróxido de sódio e sulfureto de sódio, designado por licor branco (Biermann, 1996; Carvalho, 1999; Sjöström, 1993). À saída do digestor a pasta crua apresenta

uma cor acastanhada sendo novamente lavada e crivada de modo a recolher os incozidos (aglomerados de fibras que não foram totalmente separados). Posteriormente é encaminhada para uma sequência de estágios de branqueamento, onde a lenhina residual é oxidada, decomposta, solubilizada e removida da pasta. Isto só é possível com recurso a agentes oxidantes como cloro, dióxido de cloro, oxigénio, ozono, peróxido de hidrogénio e hipoclorito de sódio (Cabral, 2014). Esta etapa permite obter pastas com um teor de brancura elevado. A pasta branqueada é essencialmente composta por celulose, hemiceluloses e quantidades residuais de lenhina (Biermann, 1996).

Após o branqueamento, a pasta é encaminhada para desintegradores cujo objetivo é separar os aglomerados de pasta provenientes do processo de produção e possíveis quebras que ocorram na máquina de papel. Neste equipamento as folhas de pasta/papel são colocadas em água, agitadas e homogeneizadas, de modo a desintegrar e ajustar a consistência à requerida para a máquina de produção de papel. Uma das etapas finais da produção de pasta é a refinação. Esta operação é das mais importantes do processo de produção de pasta e consiste, essencialmente, em aumentar a flexibilidade e o potencial de ligação entre as fibras celulósicas. Por outro lado, nas fibras longas a refinação reduz o comprimento, o que permite uma melhor formação e maior resistência mecânica da folha de papel. Neste equipamento a suspensão aquosa de fibras passa no interior de duas placas, o rotor e o estator, por ação mecânica modificam a estrutura da fibra (Ferreira, 2000).

Por fim, a pasta segue para um equipamento onde a pasta é armazenada e misturada convenientemente, de forma a alimentar diretamente a máquina de papel, no caso de fábricas integradas (produção de pasta e papel). Neste caso, à pasta são adicionados os aditivos funcionais e de processo necessários para a formação do papel. Caso a fábrica apenas produza pasta, formam-se folhas que são armazenadas em fardos e vendidos para o mercado. É importante referir que o processo ao sulfato é autossustentável uma vez que os reagentes químicos utilizados no cozimento podem ser recuperados e reutilizados quase na sua totalidade, através do ciclo de recuperação de licor.

Relativamente à produção de papel, toda a processo ocorre na chamada máquina de papel, composta essencialmente por duas partes: parte húmida e parte seca (secaria). A primeira parte é composta pela zona de chegada da pasta, formação e a prensagem.

O primeiro equipamento é a caixa de chegada que recebe a suspensão fibrosa e os aditivos com uma consistência 0.5% a 1%, distribuindo a mistura uniformemente sobre a teia. A caixa de chegada encaminha a suspensão através da teia para o formador, onde por ação da gravidade ou por aplicação de pressão, a água é retirada ficando os sólidos na superfície da teia formadora.

À saída deste equipamento, a consistência da suspensão é de 22%. Contudo, como na zona de formação apenas se consegue remover cerca de 97% de água é necessário um processo de prensagem que remove água por ação mecânica, sendo removida cerca de 2% da água que deu entrada na máquina de papel. Tanto a secção de formação como a prensagem apenas conseguem remover a água livre, ou seja, a água entre as fibras. Para a remoção de água ligada às paredes das fibras por pontes de hidrogénio e a intumescida nas fibras, a folha de papel é encaminhada para a segunda parte da máquina de papel, a secaria. Esta etapa, com o auxílio de cilindros aquecidos por aplicação de vapor a água é retirada da suspensão por evaporação. Esta secção da máquina de papel é a operação final de remoção de água, tendo capacidade de remover cerca de 1% da água contida na suspensão de entrada na máquina de papel, representando isto um salto de consistência de 50% (à saída das prensas) para 98% (à saída da secaria).

A última seção da máquina de papel é a calandragem que tem como principal objetivo melhorar a superfície do papel. Consiste resumidamente em fazer passar o papel entre dois cilindros que pressionam a superfície do papel alisando-o. O papel é enrolado em bobines e armazenado, até ser expelido.

Na Figura 4 encontra-se em esquema simplificado da sequência de produção de pasta e papel.

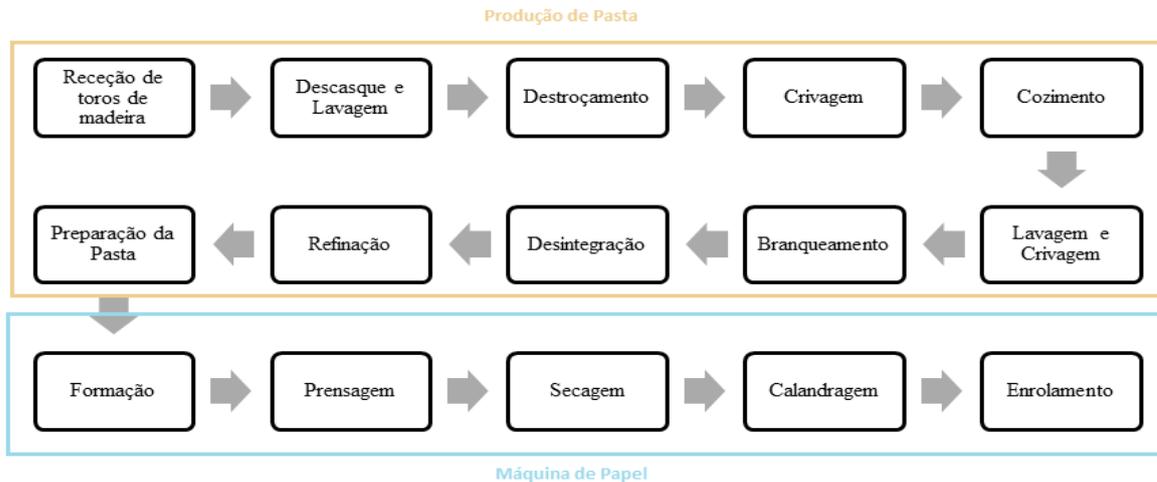


Figura 4 – Diagrama do processo de produção de pasta e papel.

2.1.3 Tipos de Cargas Mineraias

Como referido anteriormente, o principal objetivo do presente trabalho é separar as cargas mineraias através de metodologias de desconstrução do papel que serão amplamente discutidas nas Secções 2.2 e 2.3. Após a separação destes compostos inorgânicos é necessário, caracterizar o material obtido após a dissolução do material orgânico. Uma vez identificado e caracterizado o material é possível comparar as propriedades das cargas mineraias de diferentes papéis adotando uma metodologia *reverse-engineering*, funcionando como alternativa ao procedimento atual, a calcinação. Neste sentido, torna-se fundamental caracterizar as cargas mineraias mais utilizadas na indústria papelreira quanto à morfologia, distribuição do tamanho de partícula, área superficial específica, massa específica, propriedades óticas (brancura, índice de refração, brilho), carga superficial das partículas e pH (Wilson, 2013).

Os *fillers* mais utilizados para o fabrico de papel podem ser divididos em dois grupos distintos: os orgânicos e os inorgânicos. As cargas orgânicas são essencialmente utilizadas em situações específicas, como papéis especiais e papéis de impressão e escrita revestidos, não sendo utilizadas para a maioria dos restantes papéis devido ao seu elevado custo. Estas cargas são geralmente copolímeros de cloreto de polivinilideno e acrilonitrila, resinas de ureia-formaldeído e derivados de amidos. Uma vez que não são amplamente utilizadas na indústria papelreira, as suas propriedades não foram descritas neste trabalho.

As cargas inorgânicas são as mais utilizadas no fabrico de papel pois conferem boas propriedades papelreiras com custos mais reduzidos (Mollaahmad, 2008). Os principais tipos de cargas inorgânicas usadas no processo de fabrico de papel são carbonato de cálcio precipitado (PCC) e natural (GCC-*Ground Calcium Carbonate*), caulino, talco e dióxido de titânio.

A escolha das cargas mineraias inorgânicas a utilizar no processo de fabrico de papel depende de diversos fatores como as características do meio de cozimento da pasta (meio ácido, neutro ou alcalino), o custo de compra, disponibilidade, entre outros. Geralmente quando as pastas derivaram de um cozimento ácido é comum utilizar caulino, talco ou dióxido de titânio. No caso de pastas obtidas de cozimentos em meio neutro ou alcalino, para além dos anteriores são também utilizados PCC e GCC (Hubbe *et al.*, 2016; Wilson, 2013). Cada vez mais os processos de produção de pasta utilizam cozimentos alcalinos, e por isso, o carbonato de cálcio é a carga mineral mais utilizada a nível mundial neste segmento.

O carbonato de cálcio natural é um dos compostos mais abundantes na crosta terrestre encontrando-se em depósitos marinhos sobe a forma de uma rocha sedimentar (calcário) ou de rocha metamórficas (mármore). O carbonato de cálcio apresenta três estruturas cristalinas

diferentes: calcite, aragonite e vaterite, sendo que apenas se diferenciam pelo arranjo espacial, uma vez que a fórmula química é a mesma. Ao longo deste trabalho apenas será referenciada a primeira estrutura, pois é a mais utilizada na indústria papelreira (Velho, 2003). A morfologia do mineral calcite presente no GCC é normalmente romboédrica, Figura 5. O GCC para ser usado como aditivo do processo de produção de papel, sofre simplesmente um processo de moagem a seco ou a húmido. Estes procedimentos permitem obter partículas de diâmetro compreendido entre 2 a 3 μm . Durante ambos os processos de moagem são adicionados dispersantes que originam partículas com carga superficial negativa característica deste tipo de minerais (Almeida *et al.*, 1997; Hubbe *et al.*, 2016; Wilson, 2013).

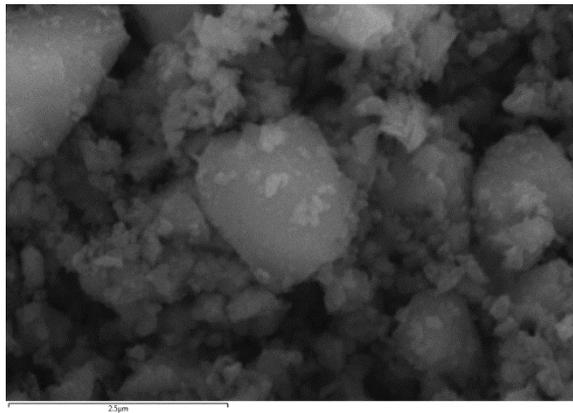


Figura 5 – Imagem SEM de GCC com ampliação 20000x (Cedida pelo Grupo de Investigação).

Por sua vez, o carbonato de cálcio precipitado é produzido a partir de pedra calcária também designada por *limestone* ou derivados e outros compostos (Thorn e Au, 2009; Velho 2003). Através destes processos é possível obter duas formas distintas de partículas de PCC: calcite e aragonite. Dependendo do processo utilizado assim como das condições de operação (velocidades de reação, temperatura e utilização de aditivos químicos) é possível obter PCC com diferentes propriedades (gama de tamanhos, estrutura cristalina). As várias estruturas de PCC apresentam melhores propriedades óticas devido em grande medida aos espaços vazios que promovem uma boa dispersão de luz. As diferentes estruturas da calcite encontram-se na Figura 6.

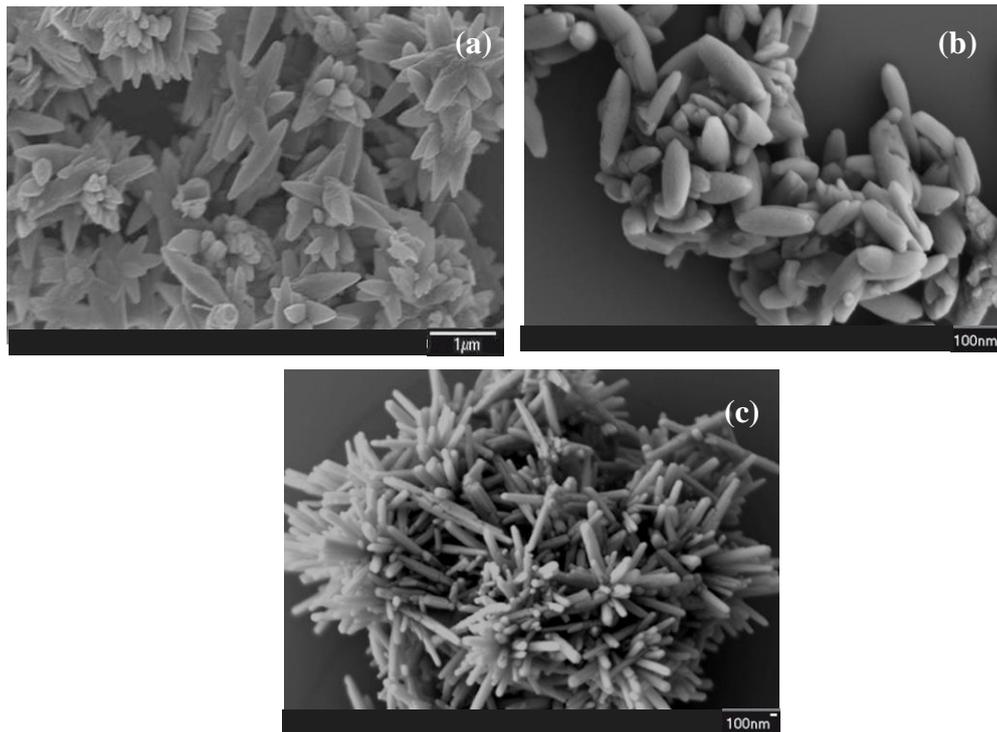


Figura 6 – Imagens SEM, (a) PCC de calcite escalenoédrica, (b) PCC de calcite romboédrica e (c) PCC de aragonite ortorrômbica com ampliação de 15000x (Adaptado de Thorn e Au, 2009)

Apesar de terem a mesma fórmula química e derivarem de GCC, as duas estruturas de calcite são bastante diferentes entre si. A forma escalenoédrica é propícia à criação de agregados, devido em grande medida às muitas interfaces que a constituem. Em alguns casos, para melhorar as propriedades do produto final utiliza-se calcite escalenoédrica e uma reduzida percentagem de calcite romboédrica (Hubbe *et al.*, 2016).

O caulino é um mineral de origem natural retirado de rochas graníticas e essencialmente composto por silicatos hidratados de alumínio como a caulinite e a haloisite de fórmula química $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Figura 7. Este mineral era bastante usado na indústria papelreira, contudo, desde a alteração do processo de cozimento das pastas (passagem de meio ácido para alcalino), deixou de ser a carga mineral por excelência. Apesar disto, devido às suas características como morfologia, aceitável grau de brancura e brilho, elevada disponibilidade a baixo custo e baixa abrasividade ainda continua a ser utilizado para a produção de papel (Grönfors, 2010; Hubbe *et al.*, 2016; Mollaahmad, 2008, Thorn e Au, 2009; Yoon, 2007).

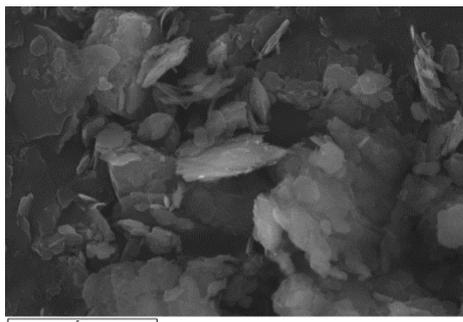


Figura 7 – Imagens SEM de Caulino com ampliação 7500x (Cedida pelo Grupo de Investigação).

O talco é um mineral de origem natural constituído essencialmente por silicato de magnésio hidratado de estrutura lamelar. Este tipo de mineral é bastante utilizado no mercado asiático, visto que esta região possui grandes minas de talco. Contudo, devido às suas características é comumente utilizado como aditivo de revestimento, não sendo incorporado em papéis de impressão e escrita. Quando utilizado em revestimentos melhora as propriedades de formação e propriedades de superfície do produto final como a lisura, brilho e a opacidade sem danificar os equipamentos. A principal desvantagem deste *filler* é a formação de espumas durante o processo de fabrico de papel (Grönfors,2010; Hubbe *et al.*, 2016; Mollaahmad, 2008, Thorn e Au, 2009; Wilson, 2013). A morfologia do talco encontra-se representada na Figura 8.

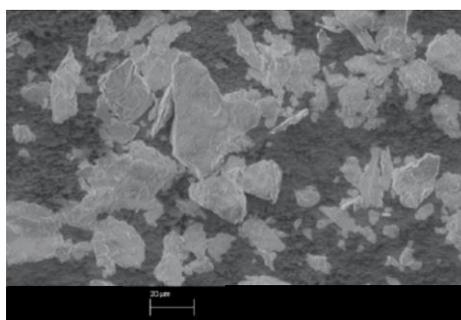


Figura 8 – Imagem SEM do talco com ampliação 500x (Adaptado de Thorn e Au, 2009).

O dióxido de titânio gera imensa controvérsia pois alguns autores classificam este mineral como uma carga, enquanto outros apenas o consideram um corante utilizado na indústria papelreira. Isto porque esta carga apenas é usada em determinados tipos de papéis com o intuito de aumentar a brancura. Apesar de funcionar bastante bem como *filler* este não é geralmente aplicado neste segmento devido ao seu elevado custo, baixa disponibilidade e elevada abrasividade.

As propriedades físicas das cargas minerais inorgânicas atrás mencionadas encontram-se, de modo resumido, na Tabela 1. Estas propriedades serão fundamentais para posteriormente

proceder à identificação e caracterização do material obtido após a etapa de dissolução da matéria orgânica.

Contudo, cada vez mais a indústria papelreira procura melhorar as propriedades das cargas minerais, de modo, a melhorar e rentabilizar esta atividade. Assim, cada vez mais assistimos ao aparecimento de estudos de modificação da superfície das cargas minerais, de modo, a melhorar a resistência a cozimentos ácidos das pastas, propriedades óticas, potenciar as ligações cargas-fibras, propriedades de retenção e diminuir a abrasividade sobre os equipamentos. Deste modo, para além das cargas atrás mencionadas, é preciso perceber se estas contêm ou não superfícies modificadas o que levaria a alteração das suas propriedades (Shen *et al.*, 2009).

Tabela 1 – Propriedades físicas das diferentes cargas minerais inorgânicas utilizadas na indústria papelreira (Adaptado de Mollaahmad, 2008; Sequeira, 2014; Thorn e Au, 2009; Velho, 2003).

| Propriedades | GCC | PCC | | | Caulino | Talco | Dióxido de Titânio | |
|--|------------------------|------------------------|---------------------------|-----------|---|---|--------------------|--------|
| Fórmula Química | CaCO ₃ | CaCO ₃ | | | Al ₂ O ₃ ·2 SiO ₂ ·2H ₂ O | Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ | TiO ₂ | |
| Estrutura Cristalina | Calcite Romboédrica | Calcite Romboédrica | Calcite Escalenoédrica | Aragonite | Lamelar Hexagonal | Lamelar | Anatase | Rutile |
| Massa específica (g.cm ⁻³) | 2.71 | 2.71 | 2.71 | 2.92 | 2.65 | 2.75 | 3.90 | 4,20 |
| Índice de refração | 1.56 | 1.58 | 1.58 | 1.63 | 1.56 | 1.57 | 2.52 | 2,76 |
| Superfície Específica (m ² .g ⁻¹) | 14.2 | 6.4 | 5.8 | 9.9 | 9-12 | 6 | 23 | |
| Distribuição de tamanhos (%) | | | | | | | | |
| < 10 µm | 98 | | 100 | | 94 | 84 | - | |
| < 5 µm | 90 | | 100 | | 75 | 45 | - | |
| < 2 µm | 40 | | 70 | | 48 | 16 | - | |
| Brancura (%ISO) | 94 | | 98 | | 85 | 85 | >98 | |
| Potencial Zeta (mV) | -26 (pH 9) | | + 5 (pH 9) | | -24 (pH 9) | -19 (pH 9) | - | |
| pH | 9 | | 9 | | 5 | 9 | - | |
| Dureza (escala de Moh's) | 3 | | 3-4 | | 2-2.5 | 1-1.5 | 6-7 | 5.5-6 |
| Coefficiente de Difração (cm ⁻² .g ⁻¹) | 1400-1700 | | 2200-2700 | | Hidratado:1100-1200 Calcinado:2600-3000 | - | - | |

2.2 Solventes de Celulose

No sentido de isolar os aditivos inorgânicos presentes no papel de impressão e escrita é imperativo, numa primeira etapa, desconstruir a matriz fibrosa do papel. Como anteriormente referido, esta matriz fibrosa é essencialmente constituída por celulose e, assim sendo, é necessário recorrer a agentes capazes de a solubilizar (Medronho e Lindman, 2015; Intech, 2013).

Devido à sua estrutura complexa, elevada cristalinidade, elevado grau de polimerização e fortes ligações intramoleculares e intermoleculares através de pontes de hidrogénio, como já referido, a celulose é praticamente insolúvel na maioria dos solventes comuns (água, etanol, acetona e benzeno). Na prática o processo de dissolução da celulose depende essencialmente da maior ou menor acessibilidade dos vários solventes e da maior ou menor presença de regiões cristalinas da celulose.

Os solventes de celulose devem apresentar diversos requisitos como baixa viscosidade e toxicidade, baixo custo, possibilidade de reciclagem, baixo ponto de fusão, elevada estabilidade térmica e elevada solubilidade, de modo a serem amplamente utilizados (Heinze *et al.*, 2005). Atualmente é aceite pela comunidade científica que o processo de dissolução de celulose envolve uma etapa de desagregação estrutural, seguida de uma etapa de solvatação das longas cadeias. Os solventes químicos atualmente utilizados para a dissolução da celulose dividem-se em dois grandes grupos distintos: os solventes não derivatizantes e os derivatizantes. No primeiro grupo incluem-se os solventes que não provocam modificações na estrutura da molécula de celulose (não formam ligações covalentes com o polímero, apenas interações físicas), quebrando apenas as ligações intermoleculares do biopolímero. Por outro lado, no segundo grupo incluem-se os solventes que reagem com a celulose formando ligações covalentes levando à formação de compostos intermédios instáveis (ésteres, éter e derivados de acetal), sendo este facto encarado como uma desvantagem (Heinze *et al.*, 2005; Intech, 2013). Assim sendo, a utilização de compostos pertencentes a este grupo torna-se limitada, sendo favorecido o uso de solventes não derivatizantes pois tornam o processo de solubilização mais rápido, simples e controlado.

Seguidamente serão descritos detalhadamente os solventes não derivatizantes e derivatizantes utilizados durante a realização deste trabalho, nomeadamente o solvente Cuproetilenodiamina (CED), sistema Dimetilacetamida/Cloreto de Lítio (DMAc/LiCl) e o sistema Hidróxido de Sódio/Ureia (NaOH/Ureia). Optou-se pela utilização destes solventes

pois encontram-se amplamente disponíveis no mercado, tem normalmente baixos custos de aquisição, as condições requeridas para a solubilização da celulose são moderadas (pressão e temperatura) e os equipamentos necessários estão disponíveis tanto no DEQ como no RAIZ. Para além disto, é fundamental escolher solventes que não afetem as propriedades das cargas minerais, nem recorram a condições de solubilização que levem à sua degradação.

2.2.1 Cuproetilenodiamina (CED)

A cuproetilenodiamina (CED) é um complexo aquoso inorgânico de cobre-amina (Cobre(I)-Etilendiamina) e caracteriza-se por ser um solvente não derivatizantes em meio aquoso. Este solvente é bastante eficiente, pois promove a dissolução praticamente completa da celulose sem formação de compostos secundários. O composto CED é utilizado na indústria da pasta e papel fundamentalmente para determinação de propriedades das pastas, como medição da viscosidade intrínseca das pastas de celulose.

Este solvente consegue penetrar na cadeia de celulose após um tratamento preliminar que favoreça a abertura das cadeias de celulose.

Porém, este solvente é algo desvantajoso pois apresenta uma cor azul forte. Assim, caso as lavagens não sejam tão eficientes como desejado, o material obtido após a dissolução da celulose, não poderá ser caracterizado em termos de propriedades óticas. Para além disso, como durante o processo de solubilização de celulose, a viscosidade da mistura papel e CED é elevada, a agitação pode não ser eficiente. Este composto é corrosivo e tóxico sendo necessária a utilização de equipamentos apropriados (Öztürk *et al.*, 2009).

2.2.2 Dimetilacetamida/Cloreto de Lítio (DMAc/LiCl)

O solvente Dimetilacetamida/Cloreto de Lítio (DMAc/LiCl) tem sido utilizado para promover a dissolução de celulose e de outros polissacarídeos naturais ou sintéticos de elevada massa molecular, apesar de não conduzir a uma completa dissolução da celulose. Este sistema é classificado como um solvente não derivatizante em meio não aquoso, uma vez que o DMAc é um líquido orgânico e o LiCl é um sal inorgânico e esta mistura não provoca modificações na estrutura da celulose. Em 2003, Dupont estudou a solubilização de celulose para concentrações de LiCl no solvente entre 5 a 9% (w/w), tendo concluído que apesar de não ocorrer total solubilização, a dissolução parcial da celulose é rápida, sendo a metodologia eficaz e reprodutível (Dupont 2003).

A solubilização da celulose em DMAc/LiCl depende essencialmente de diversos fatores como a origem da celulose, processos de obtenção das pastas, relação concentração de celulose/LiCl, tipo de pré-tratamento realizado, condições processuais (temperatura, tempo, condições de agitação) e presença de água no meio.

Segundo estudos desenvolvidos por Dupont, para que ocorra a dissolução de celulose em DMAc/LiCl é fundamental uma etapa de ativação. Esta etapa consiste inicialmente numa troca de solventes, seguida de aquecimento do DMAc/LiCl. Na metodologia de ativação por troca de solventes, a celulose é mergulhada inicialmente em água destilada, seguida de várias lavagens da celulose com metanol, acetona ou etanol e posteriormente troca para DMAc/LiCl. A água é utilizada para intumescer a celulose e as pontes de hidrogénio intermoleculares são substituídas por pontes de hidrogénio com a água destilada. A troca por DMAc/LiCl funciona essencialmente para impedir que as ligações de hidrogénio entre a celulose se voltem a formar (Dupont 2003). Uma alternativa sugere a ativação por aquecimento de DMAc/LiCl até 150°C durante pelo menos 1h. A esta temperatura, a penetração do solvente na fibra é facilitada, levando à quebra de ligações. Como a etapa de ativação requer todos estes solventes e algum tempo de ativação, este sistema binário de solvente é apenas utilizada à escala laboratorial.

Como já mencionado, a presença de água no sistema DMAc/LiCl é também um facto importante no mecanismo de dissolução do biopolímero, porque leva à formação de agregados que prejudicam a dissolução de celulose. Para que tal não aconteça a razão água/LiCl deverá ser de 2/1. Quando a quantidade de água no sistema é elevada é comum utilizar maiores quantidades de LiCl para conseguir solubilizar a mesma quantidade de celulose (Chrapava *et al.*, 2003; Su, 2012).

2.2.3 Hidróxido de Sódio/Ureia

O sistema aquoso NaOH/Ureia tem sido desenvolvido como solvente para a dissolução de celulose sobretudo graças aos estudos de Zhang e seus colaboradores. Este sistema é particularmente interessante, uma vez que, segundo o autor, é capaz de quebrar as pontes de hidrogénio intra e intermoleculares que constituem a estrutura da celulose muito rapidamente, 2 a 5 min a temperaturas de -12.5°C, funcionando assim como um solvente derivatizante. Isto acontece porque o solvente penetra facilmente nas cadeias de celulose levando ao inchamento das mesmas e a consequente quebras das ligações. Segundo o artigo em causa, quando a celulose é proveniente de espécies arbóreas é necessário recorrer a um pré-tratamento químico com ácido sulfúrico (H₂SO₄) a 60°C durante algum tempo para promover a abertura das cadeias

de celulose para facilitar o processo de dissolução. Contudo, isto não é aplicável no caso do presente trabalho, visto que o H₂SO₄ degradaria as cargas minerais presentes no papel de impressão e escrita, podendo contribuir para a alteração das propriedades físicas e químicas deste material (Li *et al.*, 2015). As principais vantagens deste sistema de solventes baseiam-se essencialmente na rapidez e facilidade de dissolução de celulose, a baixos custos e ambientalmente viável.

2.2.4 Enzimas

Como os solventes tradicionais de dissolução da celulose são extremamente agressivos para o meio ambiente foi necessário desenvolver alternativas viáveis mais amigas do ambiente. Neste sentido, foram desenvolvidos diversos estudos que recorrem a enzimas com capacidade para promover a dissolução da complexa molécula de celulose por reações de hidrólise.

As enzimas são proteínas que funcionam como catalisadores de origem biológica. Sendo proteínas, são compostas por longas cadeias de aminoácidos onde o grupo α -amino de um aminoácido se liga ao grupo α -carboxílico do aminoácido adjacente através de uma ligação peptídica (Cabral *et al.*, 2003). Estes compostos são altamente específicos, uma vez que apenas atuam sobre determinado substrato, produzindo determinados produtos de reação sem formação de produtos secundários indesejados.

Como a celulose apresenta uma estrutura de elevada complexidade é necessário recorrer a sistemas multi-enzimáticos (*cocktail* de enzimas) com capacidade para atuar sinergeticamente libertando açúcares.

A reação de hidrólise enzimática consiste, de forma muito sucinta, na adsorção das enzimas pela superfície da celulose, biodegradação da celulose a glucose e dessorção das enzimas. Isto é conseguido com recurso a celulases, sendo que as celulases são compostas por três tipos de enzimas: endoglucanase, exoglucanase ou celobiohidrolase e β -glucosidase, que atuam em zonas distintas da cadeia de celulose, em etapas distintas. O mecanismo de hidrólise enzimática é dividido em três etapas principais: decomposição das ligações glicosídicas através da ação das endoglucanases, seguido de um ataque sinérgico das enzimas endoglucanases e exoglucanases, e por fim, uma etapa de catálise da hidrólise dos oligossacarídeos pelas enzimas β -glucosidase. Na etapa preliminar a celulose nativa dá origem a celulose ativa através do pré-tratamento, posteriormente a endoglucanase atua aleatoriamente nas regiões amorfas internas da celulose originando cadeias de diferentes tamanhos, que são facilmente atacadas pelas exoglucanases. Este tipo de enzima é ineficaz para as regiões cristalinas da celulose. Por sua

vez, na segunda etapa, a exoglucanase converte a celulose ativa em celobiose, uma vez que atuam nas extremidades das cadeias libertando, principalmente dímeros de glucose (celobiose), podendo libertar também glucose. Por fim, na terceira etapa a β -glucosidase hidrolisa a celobiose a glucose. A ação conjunta destas enzimas promove a dissolução da molécula de celulose, convertendo-a a monómeros de glucose (Mosier *et al.*, 2005; Taherzadeh e Karimi, 2007).

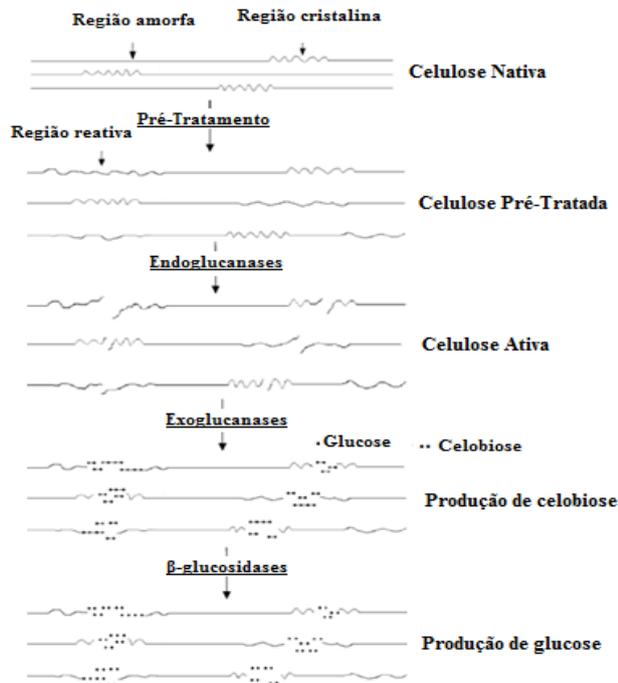


Figura 9 – Ação das enzimas pertencentes ao complexo de celulases (Adaptado Taherzadeh e Karimi, 2007).

Apesar da eficiência de conversão de celulose em glucose através de enzimas ainda ser alvo de diversos estudos é já possível compreender que esta alternativa apresenta diversas vantagens, como condições amenas de reação, menores preocupações no tratamento dos efluentes e menores problemas de corrosão quando comparado com a hidrólise com solventes químicos. Por outro lado, para além da eficiência de degradação da celulose não ser completa, requerem elevado tempo de contacto com o substrato, elevadas concentrações de enzima e esta torna-se inativa facilmente na presença de inibidores (Taherzadeh e Karimi, 2007).

O complexo enzimático utilizado neste estudo é de origem fúngica produzido pela *Novozymes*, designado por *Cellic CTec2*. Segundo o fabricante, este complexo de celulases caracteriza-se pela elevada resistência a inibidores químicos, elevada estabilidade no meio reacional, quando são respeitadas as condições ideais para a sua atuação e é compatível com diferentes matérias-primas lenhocelulósicas.

Este complexo enzimático é definido pela sua elevada concentração de enzima do tipo β -glucosidase.

Para a isolamento das cargas minerais não é necessário que a dissolução da celulose seja completa, uma vez que apenas se pretende separar as partículas inorgânicas e não o seu total isolamento, podendo assim existir aglomerados de fibras de celulose, desde que seja possível caracterizar o material inorgânico presente no papel de impressão e escrita.

2.3 Metodologia utilizada atualmente (*State of The Art*)

Atualmente para determinar a quantidade de cargas minerais presentes nos papéis de impressão e escrita recorre-se a uma combustão controlada, a calcinação. Este material inorgânico é também designado por cinzas e é essencialmente composto por K, Na, Ca, Mg, Al, Fe, Cu, Mn e Zn. A metodologia de calcinação permite determinar quantitativamente a matéria inorgânica presente numa determinada amostra. Para tal, sujeita-se a amostra a elevadas temperaturas 400, 525 ou 900°C, no caso de papéis (de acordo com Ferreira *et al.*, 2005, Tappi T211 e Tappi T413, respetivamente). Durante este processo, a matéria orgânica presente na amostra é incinerada à temperatura desejada durante pelo menos 16 horas transformando-se em dióxido de carbono e vapor de água. No final deste processo, resta apenas a parte inorgânica da amostra. Esta é assim quantificada por diferença de massa relativamente à quantidade inicial de amostra. Através desta metodologia é possível isolar estas partículas inorgânicas e posteriormente caracterizá-las segundo diversas técnicas de caracterização. Contudo, segundo Ferreira *et al.*, 2005 esta metodologia degrada cargas minerais, alterando as suas propriedades como tamanho, área superficial, porosidade e carga superficial. Para além disso, e segundo a norma Tappi 211, o resíduo obtido após calcinação não é apenas cargas minerais, podendo ter na sua composição impurezas provenientes quer de material inorgânico presente nas fibras de celulose, quer de resíduos de reagentes químicos utilizados ao longo do processo de fabrico de pasta e papel (aditivos funcionais e processuais). Apesar disto as quantidades de impurezas devem ser mínimas, inferiores a 0.5%, e assim considera-se que o resíduo obtido corresponde na sua totalidade às cargas minerais. À medida que a temperatura de combustão do papel aumenta, as cargas minerais são cada vez mais degradadas, o que se torna um inconveniente. Assim sendo, é imprescindível encontrar a temperatura ótima para a incineração da matéria orgânica sem comprometer drasticamente as partículas inorgânicas. No presente trabalho decidiu-se seguir a norma Tappi T211, realizando todas as calcinações a 525°C.

Capítulo 3 - Metodologia Experimental

Como ponto de partida foram testados três materiais distintos: dois papéis de impressão e escrita, o *Navigator Eco-Logical* de 75 g/m² e um papel da concorrência identificado por C205-15, ambos fornecidos pelo RAIZ e papel de filtro *Whatman n°1* disponível no DEQ-FCTUC. Ao longo deste trabalho, o *Navigator Eco-Logical* de 75 g/m² será designado apenas por *Nav*, o papel da concorrência C205-15 será apenas designado por *Con* e o papel de filtro *Whatman n°1* será designado por *PF*. Para além destes materiais foi também aplicado o tratamento enzimático ao PCC Industrial, também fornecido pelo RAIZ, na forma de uma suspensão (20% w/w). Este carbonato de cálcio é utilizado a nível industrial para a produção do papel *Nav* e ao longo deste trabalho vai ser designado apenas por PCC. Uma vez que se pretende usar este material na forma de pó, procedeu-se a filtração a vácuo seguida de secagem na estufa a 60°C até toda a água ter sido removida.

Os reagentes utilizados para dissolução de celulose foram o CED, DMAc, LiCl, NaOH, Ureia e enzimas. O NaOH, o LiCl e a Ureia encontravam-se na forma de *pellets* tendo os dois últimos sofrido um processo de secagem em estufa a 105°C de modo a remover a água e outras impurezas, enquanto que o NaOH foi utilizado tal qual. Os restantes reagentes encontram-se no estado líquido, tendo sido utilizados sem nenhuma modificação à exceção do DMAc/LiCl que também foi levado a estufa.

De uma forma resumida, numa primeira etapa, amostras dos três papéis passaram por um processo de calcinação, para determinação do teor de cinzas presentes e o PCC foi também calcinado como referido de seguida na secção 3.1. Seguidamente, testou-se a dissolução/desestruturação da matriz fibrosa da celulose com recurso a reagentes químicos: CED, sistema DMAc/LiCl e NaOH/Ureia. Testou-se também a separação dos diversos constituintes do papel com recurso à hidrólise enzimática.

Na fase de otimização das metodologias, foi utilizado apenas o papel *Nav* como substrato para os diferentes solventes (químicos e enzimáticos) até se definir o procedimento otimizado. Uma vez definido o procedimento otimizado a utilizar com cada um dos solventes, este foi aplicado sobre os restantes papéis (*Con* e *PF*) e PCC. Contudo, no caso do solvente DMAc/LiCl e NaOH/Ureia, como os procedimentos usados não foram eficazes na dissolução de celulose com o papel *Nav*, decidiu-se não aplicar sobre o papel *Con*. No caso do PCC, apenas foi utilizada a metodologia de calcinação para determinação total do teor de inorgânicos

e a metodologia enzimática para estudar o efeito do meio ácido, requerido pelas enzimas, na estrutura do PCC.

A Tabela 2 resume todas as matérias-primas utilizadas assim como as metodologias de dissolução de celulose aplicadas a cada uma.

Tabela 2 – Metodologias de dissolução/desestruturação de celulose aplicadas aos diferentes materiais.

| | | Materiais utilizados | | | |
|----------------------------|------------|----------------------|------------|-----------|-----|
| | | <i>Nav</i> | <i>Con</i> | <i>PF</i> | PCC |
| Metodologias de dissolução | Calcinação | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| | CED | ✓ | ✓ | ✓ | - |
| | DMAc/LiCl | ✓ | - | ✓ | - |
| | NaOH/Ureia | ✓ | - | ✓ | - |
| | Enzimas | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |

O material separado após tratamento foi caracterizado, com recurso a diferentes técnicas descritas na Secção 3.6, dependendo do resultado obtido com os diferentes solventes.

3.1 Calcinação

Atualmente, para separar o material inorgânico presente numa amostra recorre-se à sua calcinação. Com esta metodologia é possível determinar, no caso do papel, o teor de cargas minerais presente no material de partida, e posteriormente caracterizá-lo. Considerou-se a percentagem de cargas minerais presentes nos diferentes materiais de partida, como rendimento máximo de cargas que se podem obter por dissolução de material orgânico com qualquer um dos solventes utilizados, uma vez que se considera que ocorre degradação total do material orgânico restando todo o material inorgânico que corresponde a cargas minerais. Contudo, o material inorgânico poderá conter impurezas que não se degradem a temperaturas inferiores a 525°C e que através desta metodologia são contabilizadas como *fillers*.

Amostras de todos os papéis originais e PCC industrial, assim como amostras dos resultados obtidos com as metodologias de dissolução de celulose foram calcinados numa mufla a 525°C, segundo a norma Tappi T211, seguindo o procedimento amplamente descrito no Anexo II.

Esta técnica vai ser utilizada ao longo do trabalho como técnica de comparação para avaliar a eficiência de cada um dos restantes procedimentos utilizados. Após cada tentativa de dissolução de celulose com recurso aos diferentes solventes, parte do material restante sofre um processo de calcinação de modo a avaliar o teor de cinzas presente, comparando com o valor

de calcinação das matérias-primas tal qual (papéis e PCC). Caso este valor seja elevado podemos concluir que ocorreu uma boa dissolução de celulose, tendo o material pouca celulose que resistiu à dissolução. Caso contrário, a separação do material celulósico das cargas minerais não foi eficiente e o resíduo obtido através dos mecanismos de solubilização de celulose contém ainda elevada percentagem de celulose. As amostras calcinadas são designadas pelo tipo de papel seguido do tratamento utilizado por fim pelo número 525 que designa a temperatura a que foi calcinada a amostra.

3.2 Metodologia adotada com o solvente CED

Como já referido, uma vez que não existem procedimentos específicos na literatura para a dissolução da celulose presente em papéis de impressão e escrita com CED, foi necessário testar diferentes procedimentos até encontrar um capaz de atingir elevada eficiência de dissolução. Ao longo do processo de otimização foi introduzido o pré-tratamento físico do papel, foi necessário alterar os equipamentos de agitação, velocidade de agitação, tempo de reação, quantidade de reagente utilizada e condições de centrifugação da mistura. No total foram testados três procedimentos alternativos até atingir o procedimento otimizado com o solvente CED, que se encontram descritos no Anexo III.1. Neste anexo faz-se referência também ao motivo pelo qual se tentou outras situações de operação permitindo melhor condições de operação e facilitando a obtenção do objetivo pretendido.

O procedimento final envolveu duas etapas diferentes: o pré-tratamento e a dissolução propriamente dita. Na primeira etapa, dividiu-se finamente o papel de impressão e escrita e intumescceu-se de água ultrapura durante toda a noite, a 40°C. Na manhã seguinte a mistura de água e papel sofreu um processo de filtração a vácuo, tendo sido aproveitado apenas o resíduo da filtração. A este resíduo foi adicionado o reagente CED e com agitação mecânica vigorosa deu-se início à etapa de dissolução. Esta etapa prolonga-se por 5.5h à temperatura ambiente. Decorrido este tempo, é realizada centrifugação (*Hettich Universal 32*), sendo posteriormente o resíduo seco, a 40°C em estufa (*Scientific Series 9000*).

O procedimento final encontra-se detalhado no Anexo III.2. Este procedimento designado por metodologia otimizada com o solvente CED foi aplicado ao papel *Nav*, *Con* assim como ao papel de filtro (*PF*). O resíduo seco obtido da degradação do papel Navigator desconstruído com o solvente CED foi designado por *Nav CED*, o mesmo aconteceu para o papel da concorrência (*Con CED*) e com o papel de filtro (*PF CED*).

3.3 Metodologia adotada com o solvente DMAc/LiCl

O procedimento de dissolução de celulose com o sistema de solventes DMAc/LiCl foi adaptado da literatura (Dupont 2003). Contudo, como esta metodologia é apenas aplicada em substratos constituídos unicamente por celulose foi necessário proceder a algumas alterações, uma vez que o material principal (papel de impressão e escrita) é composto por fibras de celulose e outros componentes como já mencionado.

Neste sentido, o primeiro passo foi fragmentar o papel de impressão e escrita e secá-lo em estufa a 105°C, de modo a remover a água de ligação. Ao mesmo tempo levou-se também o cloreto de lítio à estufa nas mesmas condições. O DMAc também deverá, segundo a literatura, ser colocado em estufa a 105°C durante 10 min. Uma vez convenientemente secos, o DMAc e o papel são colocados em condição de refluxo a 150°C, sob agitação durante 1h. Decorrido este tempo, a temperatura é reduzida para 100°C e o cloreto de lítio é adicionado. A mistura permanece em agitação magnética vigorosa durante 4 dias a esta temperatura. Passado este tempo deixa-se arrefecer até à temperatura ambiente e procede-se à centrifugação nas mesmas condições utilizadas na metodologia otimizada com solvente CED (Secção 3.2). Tendo finalizado este passo, o resíduo é seco em estufa a 40°C. O procedimento detalhado, assim como as quantidades utilizadas encontram-se descritos no Anexo IV.

Como esta metodologia não se mostrou eficiente decidiu-se não aplicar este sistema de solventes ao papel *Con*, tendo sido apenas aplicado no papel *Nav* e no papel *PF*, com a mesmo procedimento descrito no Anexo referido.

3.4 Metodologia adotada com o solvente NaOH/Ureia

Um outro sistema de solventes testado ao longo deste trabalho foi o sistema NaOH/Ureia. Segundo Li *et al.*, 2015, este sistema tem capacidade de dissolver de forma rápida e total a celulose proveniente de várias fontes (algodão, madeira e bambu), a baixas temperaturas. Apesar dos testes de dissolução da celulose com NaOH/Ureia terem sido baseados no procedimento descrito neste artigo, algumas alterações foram realizadas pois, como já referido anteriormente, o papel de impressão e escrita não é unicamente composto por celulose, como a matéria-prima utilizada no artigo referido. O pré-tratamento realizado à matéria-prima consistiu essencialmente em fragmentar o papel e intumescer em água a 40°C, ao contrário do pré-

tratamento químico sugerido com ácido sulfúrico. Este pré-tratamento químico foi descartado pois este ácido iria degradar as cargas minerais presentes.

A segunda etapa sugerida na literatura consiste em transformar as folhas de pasta celulósica em pó, o que no nosso caso também não é adequado uma vez que também modificava a estrutura e morfologia dos *fillers*. O procedimento foi ligeiramente adaptado tendo-se testado duas diferentes metodologias até ao procedimento otimizado. As tentativas realizadas encontram-se descritas no Anexo V.1, onde também foram descritas as alterações realizadas, assim como o teor de inorgânicos que foi obtido com as diferentes metodologias testadas.

No procedimento final procedeu-se, numa primeira etapa, ao pré-tratamento do papel *Nav* tal como descrito na Secção 3.2. Ao mesmo tempo foi preparada a mistura de solventes NaOH, Ureia e água destilada e deixada no congelador durante a noite. Na manhã seguinte, a mistura de água e papel é filtrada sob a vácuo (mesmas condições descritas nas restantes metodologias), tendo sido aproveitado apenas o resíduo da filtração. Nesta altura é preparado um banho de gelo e sal, para que a temperatura seja a mais baixa possível, uma vez que a reação deve operar a -12.5°C , sendo o copo retirado do congelador e colocado imerso no banho. Com a sonda HI2211 pH/ORP meter da *Hanna Instruments*, a temperatura da mistura é controlada, sendo introduzido o resíduo da filtração quando a temperatura rondar os -14°C , promovendo a agitação mecânica (810 rpm) com uma hélice de vidro de pontas redondas com o equipamento R50D da marca *Cat*. Após a introdução do papel de impressão e escrita da *Nav* a temperatura da mistura subiu ficando perto dos -7°C . Apesar de no procedimento descrito no artigo, a reação ocorrer de forma praticamente instantânea, no presente caso este tempo foi aumentado uma vez que se trata de papel e não de celulose pura, tendo a reação ocorrido em 1.5h. No final da reação a temperatura da mistura rondava os -3°C . Decorrido este tempo, é realizada centrifugação e o resíduo acumulado no fundo do tubo é seco em estufa a 40°C . Este procedimento designado por metodologia otimizada com o solvente NaOH/Ureia não foi aplicado ao papel *Con*, pois verificou-se a olho nu que a dissolução da celulose não foi eficiente, tendo ficado o papel praticamente igual ao colocado inicialmente. O procedimento otimizado foi aplicado ao papel de filtro, no sentido de observar a eficiência da metodologia de dissolução no substrato que apenas contém fibras de celulose. O procedimento otimizado encontra-se amplamente descrito no Anexo V.2.

3.5 Metodologia adotada com o complexo enzimático *Cellic CTec2*

Por último foi realizado um procedimento com a enzima *Cellic CTec2*. Atualmente, a hidrólise enzimática da biomassa celulósica é aplicada essencialmente na produção de bioetanol (Pedro, 2013; Su e Cheng, 2002). Como não se encontrou procedimentos na literatura aplicados ao objetivo deste trabalho, foi necessário desde logo modificar ligeiramente os procedimentos referidos na literatura, visto que, mais uma vez a matéria-prima não é composta simplesmente por celulose, e o objetivo não é a produção de bioetanol.

Com este intuito foram testadas diversas metodologias, nas quais se foram alterando diversos parâmetros como a quantidade de enzima adicionada, o tempo de reação, a velocidade e equipamento de agitação. As diferentes tentativas testadas com o complexo enzimático encontram-se descritas no Anexo VI.1. Depois de testadas seis metodologias distintas admite-se ter atingido uma eficiência de degradação de celulose próxima da máxima possível com este tipo de enzimas, tendo a metodologia sido designada como otimizada e descrita detalhadamente no Anexo VI.2.

Assim, o procedimento final consiste em intumescer o papel de impressão e escrita finamente dividido em água ultrapura. Esta mistura foi deixada a intumescer durante a noite com agitação magnética vigorosa, a 40°C. Na manhã seguinte, a mistura foi colocada num banho de óleo a 50°C ao mesmo tempo que o pH da mistura é ajustado para 5.5 (equipamento *716 DMS Titrino* da *Metrohm*) com recurso ao tampão citrato 1 M e pH 4.5 preparado segundo o Anexo I. Na literatura consultada, o pH da mistura celulósica é ajustado com tampão citrato 0.05 M e pH 4.8. Contudo neste trabalho, como o material utilizado contém cargas minerais, a mistura é mais alcalina (pH 8.4), decidiu-se utilizar uma solução de tampão citrato mais concentrada, pois caso contrário, o volume de solução tampão de 0.05 M seria demasiado elevado, o que condicionaria todo o procedimento. Para a realização da hidrólise enzimática foi utilizado 2.06 mL de enzima *Cellic CTec2*. Segundo o fabricante *Novozymes*, a quantidade de enzima a aplicar depende de diversos fatores como a acessibilidade da celulose, o grau de cristalinidade entre outros fatores e deve variar entre 3 a 30% w/w (g enzima/g celulose). Como no nosso caso a acessibilidade da celulose é baixa, pois contém aditivos e agentes de colagem a razão utilizada foi de 54% w/w (g enzima/g celulose), uma vez que o material utilizado apenas apresenta 3.75 g de fibras de celulose.

Assim, a ação da enzima foi iniciada através da adição da enzima à mistura de papel e água, ao mesmo tempo que foi iniciada a agitação mecânica vigorosa, durante 48h. Findo este tempo, realiza-se centrifugação (*Hettich Universal 32*) segundo as condições já mencionadas

nos procedimentos químicos anteriores. Terminada a centrifugação o material é seco a 40°C. À semelhança do que aconteceu com o procedimento otimizado com CED, o procedimento designado por metodologia otimizada com o solvente enzimas foi aplicado a todos os materiais em estudo.

3.6 Técnicas de Caracterização de Partículas

Uma vez desconstruída a matriz fibrosa do papel através dos diferentes solventes de celulose é possível obter um resíduo que deve ser caracterizado. Torna-se fulcral promover a caracterização física, química e térmica, de modo a identificar, sem equívocos, que tipo de material se obteve e se efetivamente o resultado pretendido foi atingido. Assim, conhecendo as propriedades das cargas minerais antes da sua incorporação nos papéis de impressão e escrita é possível comparar com o material obtido por separação. Numa fase inicial deve-se promover a utilização de técnicas não destrutivas do material em análise, de modo a reutilizar este material, para posterior caracterização com técnicas destrutivas.

Seguidamente será feita apenas uma breve descrição do funcionamento, vantagens e desvantagem das técnicas utilizadas pois este não é o âmbito deste estudo.

Na Tabela 3 encontram-se resumidas as técnicas de caracterização de materiais utilizadas em cada um dos papéis no decorrer deste trabalho. Nesta tabela apenas estão referidos os tratamentos realizados efetivamente em cada um dos materiais.

Tabela 3 – Técnicas de caracterização aplicadas às diferentes amostras.

| | | | Física | | | Química | | | | | Térmica |
|------------------------|-------------|----------|--------|-----|-----|---------|------|-----|----|-----|---------|
| | | | FESEM | LDS | ELS | DRX | FTIR | EDS | AE | AAS | TG |
| Navigator | Não Tratado | Original | ✓ | - | - | - | - | - | ✓ | - | ✓ |
| | | Cinzas | ✓ | ✓ | ✓ | - | ✓ | - | ✓ | ✓ | - |
| | CED | Original | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | - | ✓ | - | - |
| | | Cinzas | - | - | - | - | - | - | - | ✓ | - |
| | DMAc/LiCl | Original | ✓ | - | - | - | - | - | ✓ | - | - |
| | | Cinzas | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | NaOH/Ureia | Original | ✓ | - | - | - | - | - | ✓ | - | - |
| | | Cinzas | - | - | - | - | - | - | - | ✓ | - |
| | Enzimas | Original | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | - | ✓ |
| | | Cinzas | - | - | - | - | - | - | ✓ | - | - |
| Concorrência | Não Tratado | Original | ✓ | - | - | - | - | - | ✓ | - | ✓ |
| | | Cinzas | ✓ | ✓ | ✓ | - | ✓ | - | ✓ | - | - |
| | CED | Original | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | - | ✓ | - | - |
| | | Cinzas | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | Enzimas | Original | ✓ | ✓ | ✓ | - | ✓ | - | - | - | - |
| | | Cinzas | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Papel de Filtro | Não tratado | Original | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | Cinzas | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | CED | Original | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | Cinzas | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | DMAc/LiCl | Original | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | Cinzas | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | NaOH/Ureia | Original | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | Cinzas | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | Enzimas | Original | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | Cinzas | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PCC | Não tratado | Original | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | - | ✓ | - | ✓ |
| | | Cinzas | - | ✓ | ✓ | - | ✓ | - | - | ✓ | - |
| | PCC Branco | Original | ✓ | ✓ | ✓ | - | - | - | - | - | ✓ |
| | | Cinzas | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | - | - | - | - | - |
| | PCC HE | Original | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | - | - | - | - | - |
| | | Cinzas | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

3.6.1 Caracterização Física

Na caracterização física é fundamental determinar a forma, o aspeto e a topografia de superfície do material. Foram usadas as seguintes técnicas: FESEM (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*) para a morfologia e LDS (*Laser Diffraction Spectrometry*) para o tamanho de partícula. A determinação da carga superficial das partículas por ELS (*Electrophoretic Light Scattering*) fornece também informações relevantes sobre a amostra em análise.

- **FESEM (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*)**

A microscopia eletrónica de varrimento com emissão de campo (FESEM) é uma técnica que permite caracterizar o material quanto ao tamanho, morfologia, topografia da superfície e aspeto das suas partículas. A técnica de FESEM consiste essencialmente na incidência de um feixe de eletrões que colidem com a superfície da amostra seca e condutora, resultando na emissão de diferentes tipos de radiação e eletrões (Fahlman, 2011; Dedavid *et al.*, 2007).

Os ensaios foram realizados no laboratório de LED&MAT do Instituto Pedro Nunes (IPN) e as amostras foram usadas tal qual obtidas. Estas são colocadas no porta-amostras do equipamento com recurso a uma fita de carbono, identificadas, ligeiramente compactadas e revestidas por uma fina camada de ouro durante 10 s, pois as cargas minerais não são bons condutores. O equipamento de FESEM utilizado foi o ZEISS MERLIN *Compact/VP Compact, Field Emission Scanning Electron Microscopy* tendo-se obtido imagens com ampliação de 7500x, 20000x e 35000x. Durante a recolha de imagem das diferentes amostras foi introduzido na atmosfera um gás inerte (azoto) para melhorar a nitidez e definição da imagem.

- **LDS (*Laser Diffraction Spectrometry*)**

A espectrometria de difração laser é uma técnica que permite obter a distribuição granulométrica das partículas que constituem a amostra em análise. O princípio de funcionamento baseia-se na iluminação das partículas com recurso a uma fonte de luz monocromática. O feixe é difratado quando incide nas partículas dispersas, sendo conduzido por uma lente até ao detetor que se encontra no plano focal da lente, num determinado período de tempo. Uma vez conhecido o índice de refração do material e do meio dispersante é possível, através da Teoria de Difusão de Mie, converter o padrão de difração (distribuição espacial de energia luminosa no detetor) na distribuição de tamanhos. Contudo, apesar de as partículas apresentarem formas irregulares, o LDS considera que as partículas apresentam uma forma esférica, definindo assim um diâmetro esférico equivalente.

Para aplicação de LDS é necessário preparar a amostra. Para tal à amostra tal qual adiciona-se cerca três gotas de dispersante (policarbonato de amónio 6% (v/v), Targon 1128) para formar uma pasta com a amostra. Posteriormente esta pasta é diluída em água destilada obtendo uma suspensão de 1% (w/w). Esta suspensão é agitada vigorosamente numa placa de agitação magnética durante 20 min, sendo posteriormente colocada num banho de ultrassons (50 kHz) durante 15min. Findo este tempo a medição pode ser efetuada mantendo sempre a suspensão em agitação durante a medição.

Os ensaios de tamanho de partícula foram realizados no laboratório do DEQ-FCTUC. O equipamento usado para determinar o tamanho das partículas foi o Mastersizer 2000 da *Malvern Instruments* que permite analisar partículas com tamanho compreendido entre 0.02 e 2000 μm .

- **ELS (*Electrophoretic Light Scattering*)**

O espalhamento eletroforético de luz permite determinar a carga superficial das partículas em meio aquoso. Nesta técnica, as partículas em solução são sujeitas a um campo elétrico que as faz movimentar com uma velocidade que se relaciona com o seu potencial zeta (ζ). Apesar do potencial zeta não poder ser medido diretamente, este pode ser obtido através do valor médio da mobilidade eletroforética.

As amostras em estudo necessitam de preparação para poderem ser analisadas. O procedimento de preparação da amostra é em tudo igual ao da técnica de LDS, exceto a adição de dispersante. Neste procedimento utiliza-se água ultrapura em vez de água destilada, como acontece na técnica de LDS.

Neste trabalho a determinação da carga superficial das partículas teve lugar no laboratório do DEQ-FCTUC, no equipamento Zetasizer Nano ZS da *Malvern Instruments*. O potencial zeta foi avaliado a 25°C com um tempo de equilíbrio de 60 s.

Uma vez que no FESEM a amostra é revestida com ouro e nas técnicas de LDS e ELS a amostra é suspensa em água, e no caso de LDS ainda se utiliza um dispersante estas técnicas de caracterização física são destrutivas, sendo por isso das últimas a realizar.

3.6.2 Caracterização Química

Na caracterização química o objetivo principal foi compreender que compostos se encontram presentes na amostra. Para tal, foram aplicadas as técnicas de DRX, FTIR, EDS, AE e AAS, sumariamente descritas abaixo.

- **XDR (*X-Ray Diffraction*)**

A Difração de Raios-X (DRX) é uma técnica que permite analisar e compreender o arranjo espacial dos átomos na estrutura cristalina dos materiais em análise, permitindo perceber se o material é amorfo ou cristalino. Nesta técnica, o material é caracterizado estruturalmente com base na interação entre um feixe monocromático de raios-X com comprimento de onda conhecido e a estrutura cristalina da amostra, obtendo-se um ângulo, designado por ângulo de *Bragg* (2θ) que permite calcular a distância interplanar segundo descrito na referência IPN-DRX.

Os compostos presentes na amostra são identificados através da comparação dos picos obtidos no difractograma com os valores de uma base de dados de materiais conhecidos, permitindo a identificação qualitativa da amostra, uma vez que os difractogramas são característicos de cada composto (Edu-DRX, 2007). A análise dos picos obtidos permite também fazer uma análise quantitativa visto que a altura dos picos está diretamente relacionada com a concentração de determinado composto na amostra em análise. Uma outra potencialidade desta técnica de análise é o facto de permitir distinguir substâncias com a mesma composição química, mas diferente estrutura cristalina, como é o caso do PCC.

A amostra foi analisada tal qual, uma vez que esta já se apresenta na forma de um pó fino, sendo por isso uma técnica não destrutiva. Tendo recolhido uma amostra homogénea e representativa da amostra esta foi colocada num porta-amostras e realizaram-se as medições recorrendo ao equipamento X'Pert MPD da marca *Philips* no laboratório LED&MAT do IPN. Os difractogramas foram obtidos num intervalo do ângulo de difração 2θ variando de 5 a 85°, com passo de 0.025° e tempo de 1 s por cada passo. Os picos correspondentes aos compostos principais foram indexados de acordo com a base de dados utilizada no IPN, a *International Center of Diffraction Data* (ICDD).

- **FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)**

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier é uma técnica de caracterização química bastante reprodutível e fiável, que permite identificar através de grupos funcionais alguns compostos químicos presentes na amostra. O mecanismo de funcionamento desta técnica assenta no pressuposto de que as ligações químicas das moléculas possuem uma frequência de vibração característica na gama do infravermelho, e assim sendo, permitem facilmente a identificação das ligações covalentes que estabelecem e dos grupos funcionais que constituem a amostra em estudo (Abidi *et al.*, 2014).

A análise por FTIR pode ser realizada através de duas abordagens distintas: no modo de refletância total atenuada (ATR- *Attenuated Total Reflectance*) em que a amostra pode ser analisada de forma bastante rápida sem preparação inicial podendo esta encontrar-se no estado sólido ou líquido ou preparando pastilhas de brometo de potássio (KBr) e amostra. O modo de FTIR-ATR é não destrutivo, mas só permite analisar a superfície da amostra não sendo, por isso, o mais eficiente para o presente trabalho. Por sua vez, as pastilhas de KBr e amostra necessitam de pré-preparação para formação da pastilha (técnica destrutiva da amostra) mas permite uma melhor análise do material em estudo uma vez que permite uma análise mais detalhada da amostra. Neste caso, utilizou-se cerca de 2-5 mg de amostra sólida moída juntamente com 100-200 mg de KBr previamente seco em estufa, o que permite obter três pastilhas sem que fiquem saturadas. Estes dois materiais são moídos em simultâneo e prensados num molde, com recurso a uma prensa hidráulica, até formar uma fina e translúcida pastilha.

A preparação das pastilhas e caracterização por FTIR (pastilhas de KBr) foi realizada no DEQ-FCTUC com o modelo FTIR-4200 da marca Jasco. Para a análise selecionou-se a região média de infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}) uma vez que é onde ocorrem as alterações de energia vibracional das moléculas do estado fundamental para o primeiro estado de vibração. É também importante referir que o composto utilizado para as pastilhas, o KBr, não absorve radiação acima de número de onda 400cm^{-1} , sendo por isso o escolhido. O espectro de transmitância foi obtido com uma resolução de 4cm^{-1} e o número de varrimentos em cada ensaio foi de 128 e entre cada análise foi realizado um branco com ar também com 128scans.

Todos os espectros de FTIR apresentados sofreram ajuste de linha de base e correção de *smoothing* que permite eliminar o ruído da análise, facilitando a comparação entre os diferentes ensaios.

- **EDS (*Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*)**

A espectroscopia dispersiva de energia de raios-x (EDS) é uma técnica de análise química utilizada normalmente acoplada ao FESEM e permite realizar de forma praticamente instantânea e com elevada eficácia a análise química da região observada, sendo que esta deve ser representativa da amostra para não desvirtuar os resultados. Neste trabalho, apenas as amostras que suscitam dúvidas relativamente à sua composição foram analisadas através desta técnica.

Para a caracterização química através de EDS as amostras foram previamente revestidas com uma fina camada de ouro, à semelhança do que aconteceu com a técnica FESEM. As

análises EDS foram realizadas no laboratório LED&MAT do IPN recorrendo ao modelo X-Max da *Oxford Instruments*, acoplado ao FESEM já mencionado anteriormente.

- **Análise Elementar (AE)**

Os testes de análise elementar visam essencialmente compreender a variação da percentagem de Carbono, Hidrogénio, Azoto, Enxofre e Oxigénio. Este teste permite quantificar o teor destes elementos relativamente ao peso total da amostra de partida, mas não fornece informação sobre que espécies químicas se encontram presentes na amostra sólida. No decorrer deste trabalho não foi analisado o teor de oxigénio nas diferentes amostras, pois não se considerou a análise importante (Univie).

O funcionamento desta técnica baseia-se essencialmente em reações de combustão instantânea de material orgânico e inorgânico promovidas numa camara com atmosfera de oxigénio puro. As amostras já se encontravam na forma de pó, e por isso, não foi necessária nenhuma preparação adicional. Utilizaram-se cerca de 10 mg de cada amostra (fizeram-se três réplicas) que foram colocadas num porta-amostras (cápsula) de estanho retirando todo o ar existente no seu interior. Posteriormente, as diferentes cápsulas foram introduzidas no aparelho de análise elementar, o modelo EA-1108 CHNS-O Element Analyzer da *Fisions Instruments* existente no DEQ-FCTUC.

- **AAS (*Atomic Absorption Spectrophotometry*)**

A espectrofotometria de absorção atómica é uma técnica muito utilizada pois permite a identificação em termos qualitativos e determinação da concentração de diversos metais e semi-metais presentes na amostra (Quina, 2005).

Apesar de existirem diferentes métodos de AAS, a utilizada ao longo deste trabalho é a espectrometria de absorção atómica com chama (*FAAS-Flame Atomic Absorption Spectroscopy*) pois é a mais apropriada para a determinação dos elementos de interesse: Sódio (Na), Cobre (Cu) e Cálcio (Ca).

O princípio de funcionamento desta metodologia assenta na absorção de radiação (visível e ultravioleta) por átomos livres em fase gasosa. A incidência de radiação com determinado comprimento de onda permite aos átomos livres passar do seu estado de energia fundamental para um estado de energia superior (estado excitado). Como a energia de absorção para a passagem dos átomos de um estado de energia mínimo (estado fundamental) para o estado excitado é característica de cada elemento, a medição da quantidade de energia absorvida possibilita a quantificação do elemento, mesmo em quantidades reduzidas.

Esta técnica de análise química pressupõe que a amostra esteja em solução aquosa para que seja facilmente volatilizada formando um gás atômico, neste caso através de chama de Ar-Acetileno. Para tal foi necessário, numa primeira etapa, calcinar as amostras a 600°C durante pelo menos 16h, de modo a remover os compostos orgânicos. Numa segunda etapa, fez-se a amostra reagir com 15 mL ácido clorídrico 6 M a quente filtrando posteriormente os insolúveis. A solução é transferida para um balão de diluição de 100 mL e acrescenta-se água ultrapura até perfazer a capacidade do balão. Uma vez que a amostra passa por todas estas etapas esta metodologia é claramente destrutiva para a amostra. Estes testes foram realizados no DEQ-FCTUC tendo sido utilizado o equipamento 3300 - *Perkin Elmer*.

3.6.3 Caracterização Térmica

Para a caracterização do material resultante ficar completa recorreu-se à análise térmica do material, por termogravimetria (TGA). Esta metodologia de caracterização térmica permite não só avaliar a estabilidade térmica da amostra, mas também quantificar os diferentes compostos presentes na amostra. A perda de massa de amostra ao longo do aquecimento pode ocorrer de diversas formas: evaporação, sublimação de compostos presentes na amostra ou em reações que resultam na produção de gases. Podem também ocorrer ganhos de massa provocados geralmente por reações de oxidação ou por adsorção de gases. Por outro lado, as reações que não libertam gases não contribuem para alterações nas curvas de TGA (Durães, 2007).

O funcionamento deste aparelho consiste em colocar uma determinada massa de material a analisar no porta-amostras que se encontra suspenso ou apoiado no braço de uma balança de alta precisão. Durante o processo de aquecimento, a amostra é degradada, decompondo-se a matéria orgânica em vapor de água e dióxido de carbono.

Para a realização desta análise recorreu-se ao equipamento *SDT Q500* da empresa *Thermal Analysis Instruments* onde as amostras de massas conhecidas sofreram aquecimento progressivo numa gama de temperatura predefinida, a uma velocidade de aquecimento constante de 10°C.min⁻¹. O resultado deste tipo de técnica é designado por termograma e consiste numa representação gráfica da perda de massa da amostra em função da gama de temperatura pré-definida (IPN-TG). O termograma foi analisado com o *software Universal Analysis 2000* da mesma empresa.

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

Ao longo deste Capítulo serão analisados os produtos obtidos pela desconstrução da matriz fibrosa do papel com recurso aos solventes de celulose. Estes produtos serão caracterizados através das técnicas físicas, químicas e térmicas. Como o objetivo da presente dissertação é a identificação do tipo de cargas minerais presentes em diferentes papéis de impressão e escrita é fulcral compreender as características destas cargas antes da incorporação no papel de modo a comparar com o resíduo obtido após a desconstrução, sendo por isso necessário conhecer as características das principais cargas minerais utilizadas atualmente nos papéis de impressão e escrita. Neste sentido, numa primeira etapa decidiu-se utilizar diferentes técnicas de modo a caracterizar o material de partida, papéis *Nav*, *Con* e também o PCC. Posteriormente caracterizou-se também o resíduo obtido após desconstrução da matriz fibrosa da folha de papel usando os diferentes solventes.

4.1 Caracterização dos Materiais de Partida

De modo a determinar o teor de matéria orgânica e inorgânica presente nos diferentes materiais utilizados calcinou-se uma pequena parte de cada amostra a 525°C. A Tabela 4 resume a percentagem de cinzas presente em cada um dos materiais de partida. Na indústria papeleira, o teor de cinzas determinado através desta metodologia é associado na sua totalidade às cargas minerais adicionadas durante o processo de *papermaking*. Os valores apresentados resultam da média de duas réplicas realizadas.

Tabela 4 – Teor de cinzas presente em cada uma das matérias-primas utilizadas, em percentagem mássica.

| Amostra | Teor de Cinzas (%) |
|------------|--------------------|
| PCC | 96.2 |
| <i>Nav</i> | 23.3 |
| <i>Con</i> | 24.2 |
| <i>PF</i> | 1.2 |

Analisando a Tabela 4 é possível comprovar que a amostra de PCC cedida pelo RAIZ contém impurezas, uma vez que o teor de material inorgânico é próximo de 96% e não de 100%. Estas impurezas encontram-se associadas ao processo industrial de fabrico de PCC, como reportado por Gamelas *et al.*, 2011, podendo a quantidade de impurezas atingir os 2%. Contudo, como a perda de massa foi de 4%, o PCC poderá já estar a decompor-se, dando origem a óxido

de cálcio e dióxido de carbono. Normalmente esta decomposição apenas ocorre na gama entre 580°C e 840°C, mas esta gama de temperatura depende sempre do tipo de PCC em causa e do seu processo de fabrico.

Relativamente aos papéis *Nav* e *Con*, é possível comprovar que o teor de cargas minerais é de 23.3% e 24.2%, respetivamente, o que já se esperava uma vez que, teoricamente, o teor de material inorgânico neste tipo de papéis de impressão e escrita ronda os 20-33%. Através desta metodologia é possível também concluir que o papel *Con* aparenta possuir maior teor de cargas minerais do que o papel *Nav*, sendo que esta diferença não é significativa.

Por fim, decidiu-se também calcinar o papel de filtro de modo a estimar a quantidade de material inorgânico presente neste, já que, em teoria, este é composto unicamente por celulose. Através da calcinação foi possível comprovar que este papel contém cerca de 1.2% de material inorgânico. Este material resistente a elevadas temperaturas deverá ser constituído por impurezas e aditivos funcionais e processuais resultantes do processo de fabrico deste tipo de filtros, uma vez que este tipo de papel não tem, por norma, cargas minerais na sua composição. Segundo dados da literatura, este tipo de papel de filtro apresenta cerca de 0.06% (w/w) de material inorgânico (ViaAthena,2011). Apesar disto, para o presente trabalho, o papel *PF* será considerado como constituído praticamente por celulose e será utilizado para testar os diferentes solventes.

Apesar de tudo isto, o teor de cinzas determinado por calcinação contabiliza não apenas as cargas minerais, mas também impurezas provenientes do material inorgânico presente no papel e de outros aditivos utilizados ao longo do processo de fabrico (aditivos funcionais e processuais). Contudo, como o teor destes materiais é relativamente baixo admitisse que o material restante após calcinação corresponde, na sua totalidade, aos *fillers* adicionados.

De modo a compreender se efetivamente o carbonato de cálcio já se encontra em decomposição a 525°C foi realizada uma termogravimetria ao PCC original e papel *Nav*, *Con*, resultando o termograma da Figura 10.

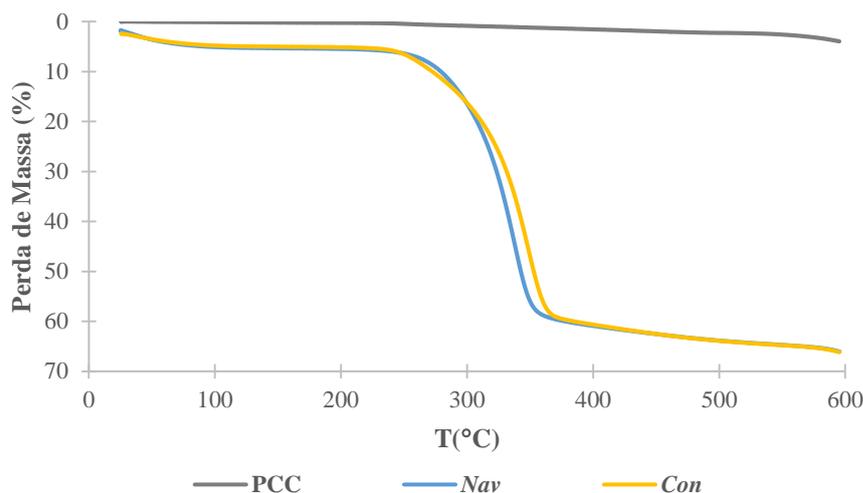


Figura 10 – Curvas de TGA do material de partida: PCC, *Nav* e *Con*.

Observando o termograma da Figura 10 é possível comprovar o que se concluiu com a metodologia de calcinação. Para o caso do PCC, a 525°C a perda foi de apenas de 2.4%, sendo esta perda inferior à obtida com a calcinação. Isto deve-se ao facto de na calcinação a massa final ser determinada por pesagens após arrefecimento no exsiccador o que não se revelou uma técnica muito exata e precisa. Para minimizar este efeito, foram realizadas réplicas tendo-se determinado um valor médio.

Relativamente aos papéis *Nav* e *Con* a perda de material orgânico foi muito semelhante, restando no final cerca de 30% (w/w) de cinzas. Observando o termograma relativo a estes papéis é visível uma ligeira perda de massa até 100°C, que corresponde a perdas de água, uma vez que este tipo de papéis apresenta uma humidade de cerca de 10%, quando determinado por secagem. Contudo, pela Figura 10 verificamos que a perda de água é apenas de aproximadamente 5%. Esta perda de massa não é visível no caso do PCC, pois este sofreu um processo de secagem antes da análise de TGA.

É importante ressaltar que em todos os casos (*PCC*, *Nav* e *Con*) nem todo o material inorgânico restante corresponde a CaCO_3 . Uma pequena percentagem do resíduo resultante poderá corresponder a cinzas provenientes da matéria orgânica, aditivos funcionais e processuais e outras impurezas que apenas se decomponham a temperaturas superiores a 600°C. Como a decomposição do carbonato de cálcio em óxido de cálcio e dióxido de carbono apenas ocorre a temperaturas superiores a 580°C, essa decomposição não é visível na Figura 10.

Para analisar a morfologia das partículas constituintes das diferentes matérias-primas decidiu-se também realizar uma análise FESEM (Figura 11). No caso do PCC a análise SEM não corresponde à amostra utilizada no presente estudo tendo sido utilizado uma imagem gentilmente cedida pelo grupo de investigação.

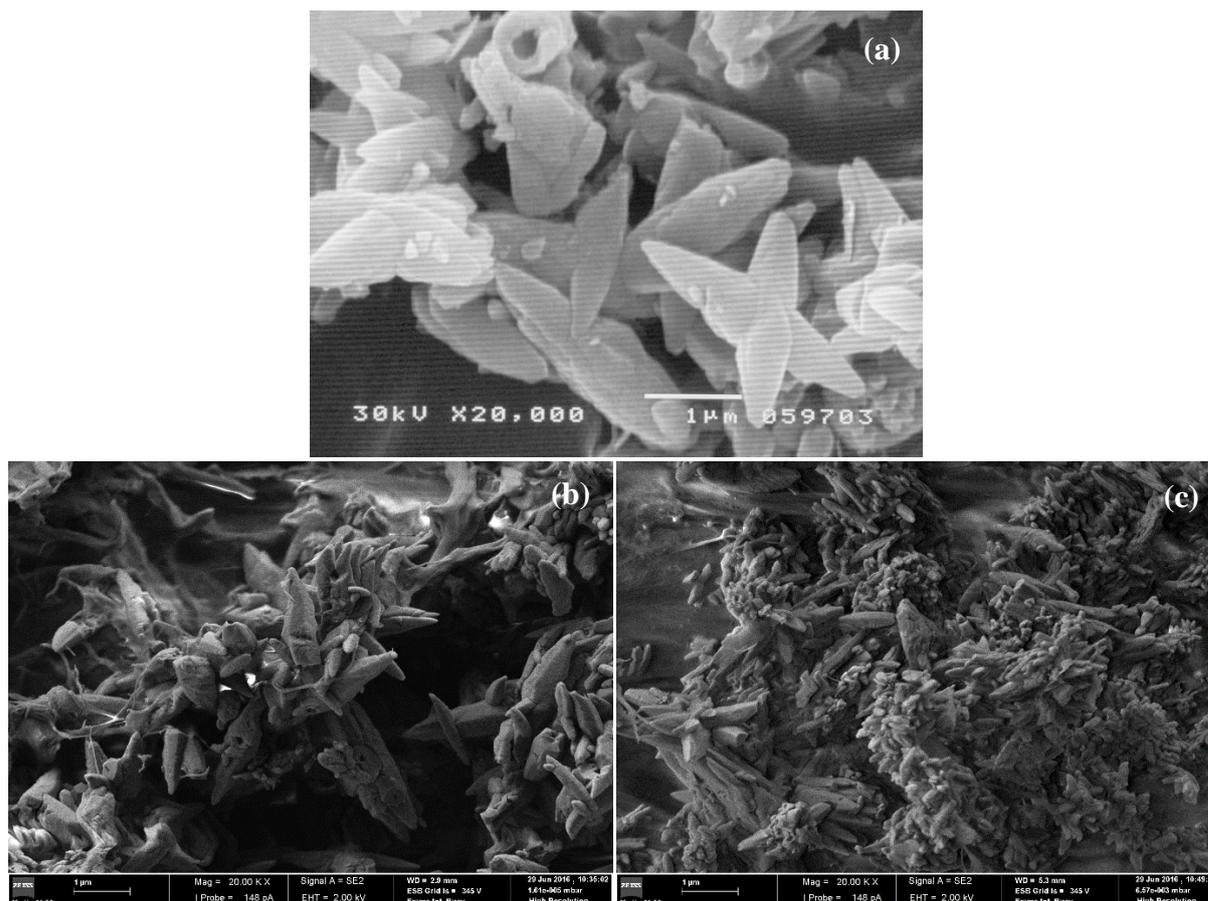


Figura 11 – Imagem de SEM e FESEM com ampliação 20000x: (a) PCC Original; (b) Papel *Nav*; (c) Papel *Con*.

A Figura 11 (a) corresponde à análise SEM do PCC cedido. Nesta representação é possível verificar que as partículas de PCC tendem a formar agregados estáveis na forma de rosetas, o que acontece geralmente, como descrito por Gamelas *et al.*, 2011 e Zscherneck, 2012.

A Figura 11 (b) representa a análise FESEM de uma folha de papel *Nav*, na qual se fez um rasgo, tendo-se efetuado a análise apenas nessa zona. Como podemos verificar, o papel *Nav* tem na sua composição carbonato de cálcio precipitado na forma escalenoédrica. Algumas destas cargas minerais encontram-se partidas devido, provavelmente, ao processo de fabrico de papel. Nesta representação é também possível observar fibras de pequenas dimensões que constituem a folha de papel.

A Figura 11 (c) resulta da análise à amostra de papel *Con*, realizada de forma semelhante à anterior. Através desta é possível afirmar que as cargas minerais utilizadas são ligeiramente diferentes das utilizadas do papel *Nav*. O papel *Con* contém PCC escalenoédrico semelhante ao utilizado no papel *Nav*, mas apresenta também partículas de menor diâmetro e de forma distinta que corresponde provavelmente a calcite romboédrica. A mistura destes dois tipos de cargas minerais é comum na indústria papeleira, sendo utilizado neste caso para preencher espaços menores que se encontram vazios, contribuindo positivamente para uma melhoria das

propriedades óticas do produto final, sem comprometer em grande medida as resistências do papel. O papel de filtro não foi analisado pela técnica FESEM.

Contudo, para identificar claramente que tipo de partículas constituem a amostra é necessário analisar outras características das cargas minerais. Assim, na amostra de PCC industrial foi também determinado o tamanho de partícula através da técnica de LDS. Na indústria papelreira o tamanho médio e a distribuição de tamanhos de partícula das cargas minerais são sempre um parâmetro fundamental, pois este influencia as propriedades do produto final, como a resistência da folha de papel e as suas propriedades óticas.

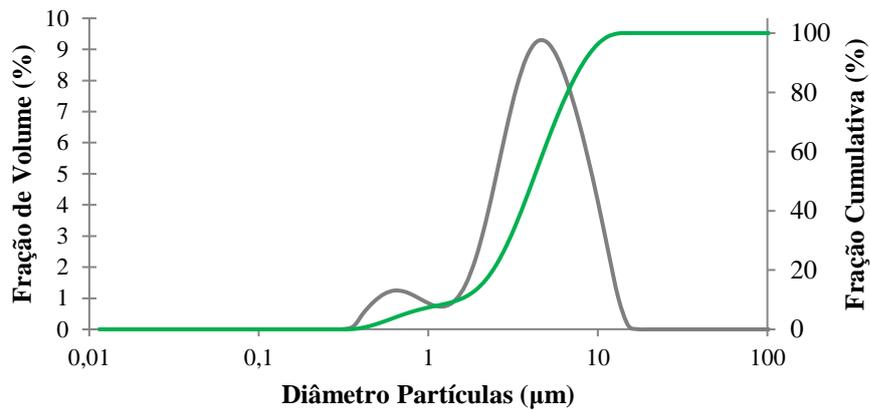


Figura 12 – Distribuição de tamanho de partícula no caso do PCC: resultado diferencial em fração de volume (%) e em volume cumulativo (%).

Como é possível observar pela Figura 12, a distribuição de tamanho de partículas é bimodal. Isto acontece visto que apesar de se introduzir o dispersante Targon aquando da preparação da amostra para a análise LDS, as amostras formam agregados estáveis. Assim, o primeiro pico corresponderá à gama de tamanhos das partículas individuais e o segundo aos agregados de partículas. Foram realizadas duas réplicas efetuando a média de dez análises.

Observado a curva cumulativa da Figura 12 conclui-se que o diâmetro médio (dp50) das partículas de PCC ronda os 4,1 µm.

Foi também medida a carga superficial do PCC de partida, tendo obtido o valor médio de potencial zeta de +10,18 mV.

Para além das técnicas de caracterização física foram também aplicadas técnicas de caracterização química, conforme já mencionado na Tabela 3. O FTIR (pastilhas de KBr) foi aplicada apenas ao PCC, pois este encontra-se na forma de pó, Figura 13. Para analisar os papéis de impressão e escrita e de filtro seria necessário realizar FTIR-ATR, sendo apenas analisada a superfície. Esta análise não foi possível devido a uma avaria no equipamento.

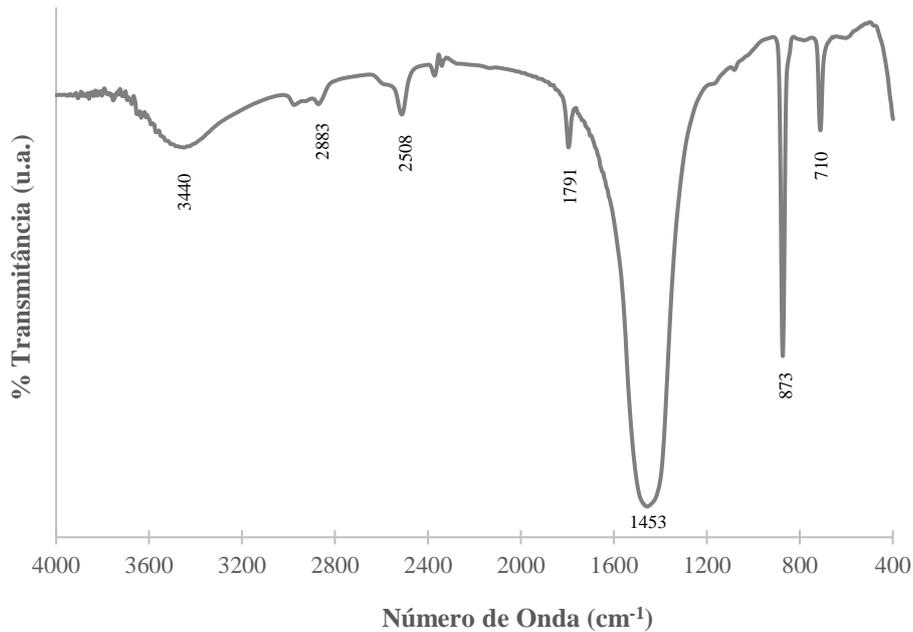


Figura 13 – Espectro de FTIR do PCC original.

Observando o espectro FTIR do PCC de partida é possível identificar sete picos distintos: 710 cm^{-1} , 873 cm^{-1} , 1453 cm^{-1} , 1791 cm^{-1} , 2508 cm^{-1} , 2883 cm^{-1} , e 3440 cm^{-1} . Os três primeiros, correspondem, segundo Gamelas *et al.*, 2011, a picos próprios da presença de carbonato de cálcio, sendo estes associados à vibração do anião CO_3^{2-} . Os restantes picos de menor intensidade fornecem também preciosas informações acerca da amostra, sendo que o quarto pico (1791 cm^{-1}) resulta da combinação de picos associados ao CaCO_3 (Chen *et al.*, 2011; Nogueira, 2013; Nist). Os picos a 2508 cm^{-1} e 2883 cm^{-1} são atribuídos a impurezas decorrentes da produção industrial de PCC (Gamelas *et al.* 2011). O primeiro pico (3440 cm^{-1}) é normalmente associado à vibração da ligação O-H das moléculas de água presentes na amostra (Chen *et al.* 2011). A análise dos papéis com esta técnica, embora na vertente ATR, teria sido útil para identificar quimicamente os compostos presentes. Caso fosse possível analisá-los seria expectável verificar, para além dos picos observados no PCC, a presença de celulose, identificando os seguintes picos/bandas: gama $800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ comumente associado as absorções correspondentes à impressão digital dos polissacarídeos; 900 cm^{-1} associado à vibração da ligação glicosídica; gama $1032\text{-}1056\text{ cm}^{-1}$, relativo à absorção do CO e a gama $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ representa as deformações axiais dos grupos éteres (Ramos *et al.*, 2008; Pang *et al.*, 2011). Como os papéis tem um determinado teor de humidade seriam também visíveis picos a 1630 cm^{-1} , 3400 cm^{-1} e 3460 cm^{-1} , correspondentes à vibração da ligação O-H devido às moléculas de água presentes na amostra.

Foi também determinado o teor de azoto, hidrogénio, enxofre e carbono presente no material de partida, para facilitar a identificação do resíduo obtido após calcinação a 525°C e dissolução da celulose com os diferentes solventes. Os resultados encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados obtidos através da técnica de Análise Elementar para as diferentes matérias-primas utilizadas.

| Amostra | %N(w/w) | %C(w/w) | %H(w/w) | %S(w/w) |
|---------|---------|---------|----------|----------|
| PCC | 0.015 | 12.073 | ≤100 ppm | ≤100 ppm |
| Nav | 0.036 | 34.144 | 4.541 | ≤100 ppm |
| Con | 0.009 | 33.878 | 4.737 | ≤100 ppm |

Analisando a Tabela anterior, é possível concluir que o carbonato de cálcio de partida apresenta quantidades residuais de azoto, enxofre e hidrogénio, que deverão ser oriundas de impurezas associadas ao processo de produção *in situ* deste tipo de carbonato de cálcio. A percentagem de carbono é de cerca de 12%, como seria de esperar, tendo em conta a massa molar do carbono (12 g.mol⁻¹) e do CaCO₃ (100 g.mol⁻¹).

A maior percentagem de carbono nas folhas (34.1%) deve-se às fibras de celulose residuais, amido e outros aditivos do papel. O mesmo se passa com o teor de hidrogénio.

A percentagem mássica de azoto, apesar de baixa resulta da presença de aditivos do papel como agentes de retenção (PEI-Polietilenoimina: (C₂H₅N)_n, PoliDADMAC: (C₈H₁₆NCl)_n, PAM-Poliacrilamida (C₃H₅NO)_n) e branqueadores óticos (derivados estilbénicos) ou simplesmente de impurezas associadas ao processo de fabrico de pasta e papel. Por sua vez o enxofre presente deverá estar associado à presença de PCC.

A análise por Espectrofotometria de Absorção Atómica foi apenas aplicada ao PCC e ao papel Nav (Tabela 6).

Tabela 6 – Concentração dos metais Cu e Na na amostra de PCC original e Papel Nav original.

| Amostra | mgCu/g amostra | mgNa/g amostra |
|---------|----------------|----------------|
| PCC | Não detetado* | 0.021 |
| Nav | 1.237 | 1.666 |

*Limite de Deteção do Cu: 0.075 ppm

Analisando a Tabela anterior é possível concluir que a concentração de cobre e sódio na amostra de PCC é bastante baixa, sendo a sua origem proveniente, provavelmente de impurezas existentes na amostra.

A amostra de papel Nav demonstrou também quantidades vestigiais de cobre e sódio. Estes resultados serão extremamente úteis para servir de base de comparação aos resíduos obtidos após a desconstrução do papel com recurso aos diferentes solventes de celulose.

Os resultados de difração de raios-x do PCC Original encontram-se na Figura 14.

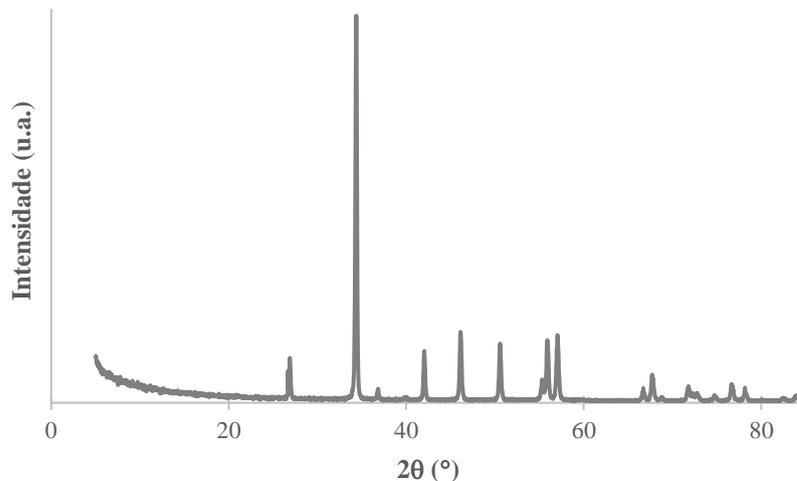


Figura 14 – Difractograma de Raios-X do PCC original.

O difractograma da Figura anterior é o esperado para o PCC, pois segundo Nogueira, 2013, os principais picos associados à calcite apresentam valores de 2θ situados a 27° , 34° , 37° , 42° , 46° , 51° , 55° , 56° , 66° , 67° , 72° , 74° , 76° e 78° . Na amostra em análise são visíveis todos estes picos e outros picos a 57° , 69° e 84° , que deverão corresponder a impurezas presentes na suspensão de PCC. A amostra revelou ser cristalina, uma vez que apresenta apenas picos bastante estreitos e nenhum pico largo (Causin, 2010).

4.2. Calcinação

À semelhança da Secção 4.1, também na presente Secção será caracterizado o material resultante da metodologia de calcinação, recorrendo para tal a técnicas de caracterização físicas, químicas e térmicas (Tabela 3).

Os materiais de partida foram calcinados como descritos na Secção 3.1. Os resíduos resultantes da calcinação são designados por PCC 525, *Nav* 525, *Con* 525. No material *Nav* 525 e *Con* 525 foi analisada a morfologia, o tamanho e a carga superficial das partículas, sendo sempre que possível comparados com o respetivo material de partida. Assim, a morfologia das partículas foi determinada por FESEM (Figura 15).

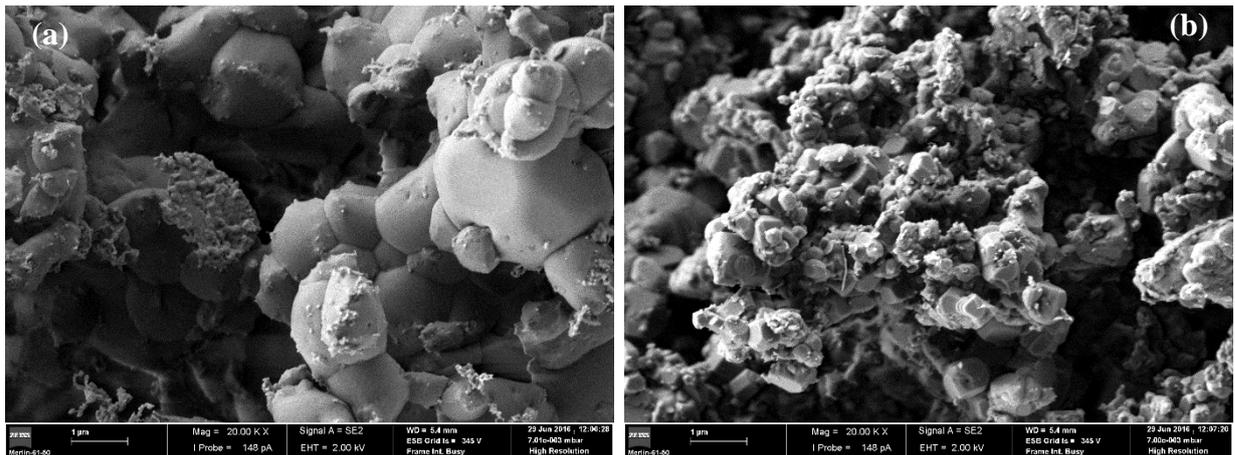


Figura 15 – Imagem de FESEM com ampliação 20000x: (a) *Nav 525* e (b) *Con 525*.

Analogamente ao descrito por Ferreira *et al.*, 2005, verifica-se uma severa degradação do aspeto e forma do material inorgânico resultantes da calcinação das folhas de papel após os 525°C. Assim, para preservar a estrutura do PCC presente nas folhas de papel a calcinação não é uma técnica adequada.

Os resíduos de *Nav 525* e *Con 525* foram também caracterizados quanto ao tamanho de partícula através da técnica de LDS (Figura 16).

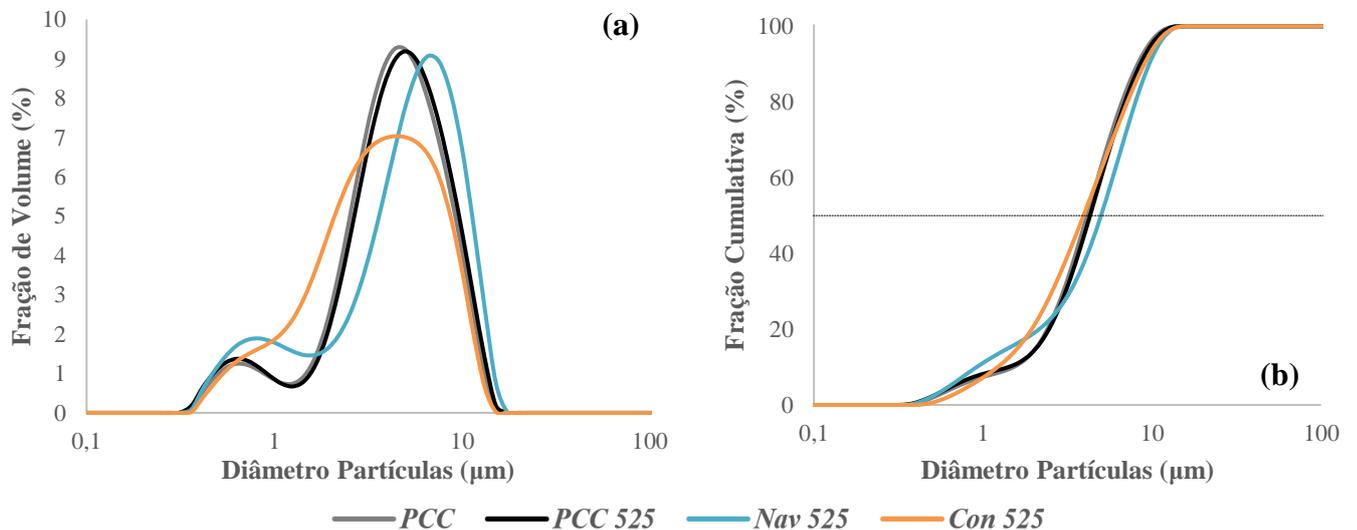


Figura 16 – Distribuição de tamanho de partículas para as diferentes amostras: (a) Resultados diferenciais em fração de volume (%) e (b) Resultados em volume cumulativo (%).

Através desta Figura 16 (a) é possível comprovar que o procedimento de calcinação tende a aumentar ligeiramente a fração de agregados presentes na amostra (apesar do dispersante Targon 1128 utilizado na preparação da amostra). Por sua vez, quando se analisa o resíduo calcinado a 525°C do papel *Nav* é observável maior quantidade de partículas finas, sendo que o diâmetro destas é também superior aos finos do PCC e PCC 525. Relativamente às partículas

de grandes dimensões estas apresentam um tamanho médio de partícula superior à amostra de PCC e PCC 525 apesar da fração volumétrica ser semelhante em todos os casos. No caso do papel *Con* calcinado a curva não apresenta o aspeto bimodal característico do PCC, não havendo uma clara separação entre o pico situado na zona correspondente aos finos de PCC e o pico correspondente aos agregados. Isto corrobora o facto de o tamanho médio das partículas da amostra *Con* 525 ser inferior.

Pela Figura 16 (b) conclui-se que o diâmetro médio (dp_{50}) das partículas e a largura da distribuição dada por d_{90} - d_{10} são ligeiramente diferentes de amostra para amostra. A Tabela 7 resume de forma mais perceptível as diferenças.

Tabela 7 – Dimensão média da amostra (dp_{50}) e largura da distribuição de tamanho das partículas (dp_{10} e dp_{90}).

| Amostra | dp_{10} (μm) | dp_{50} (μm) | dp_{90} (μm) |
|----------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| PCC | 1.484 | 4.124 | 8.210 |
| PCC 525 | 1.380 | 4.232 | 8.548 |
| <i>Nav</i> 525 | 0.918 | 5.005 | 9.600 |
| <i>Con</i> 525 | 1.064 | 3.470 | 7.780 |

Analisando os resultados obtidos através da técnica de LDS é perceptível que a metodologia de calcinação tende a aumentar ligeiramente o tamanho médio das partículas, o que comprova a informação contida na Figura 15. Como já mencionado anteriormente, o tamanho médio das partículas de PCC ronda o valor de 4.1 μm , enquanto que o PCC 525 é semelhante tomando o valor médio de 4.2 μm .

Relativamente às partículas de *Nav* 525 o valor foi superior ao do PCC original, provando mais uma vez que a elevadas temperaturas, a forma do PCC é alterada e as partículas tendem a apresentar um aspeto esférico. No caso deste resíduo, a largura da distribuição de tamanhos é também superior visto que 90% das partículas tem diâmetro inferior a 9.6 μm enquanto que no caso do PCC 90% das partículas tem diâmetro inferior a 8.2 μm .

No caso do resíduo resultante da calcinação do papel da Concorrência o diâmetro médio das partículas é inferior ao do PCC, pois como comprovado por FESEM o papel é composto por uma mistura de calcite escalenoédrica e romboédrica, tendo a forma romboédrica um tamanho inferior à escalenoédrica. Também por esta razão a gama de distribuição de tamanhos é menor que no caso do PCC original.

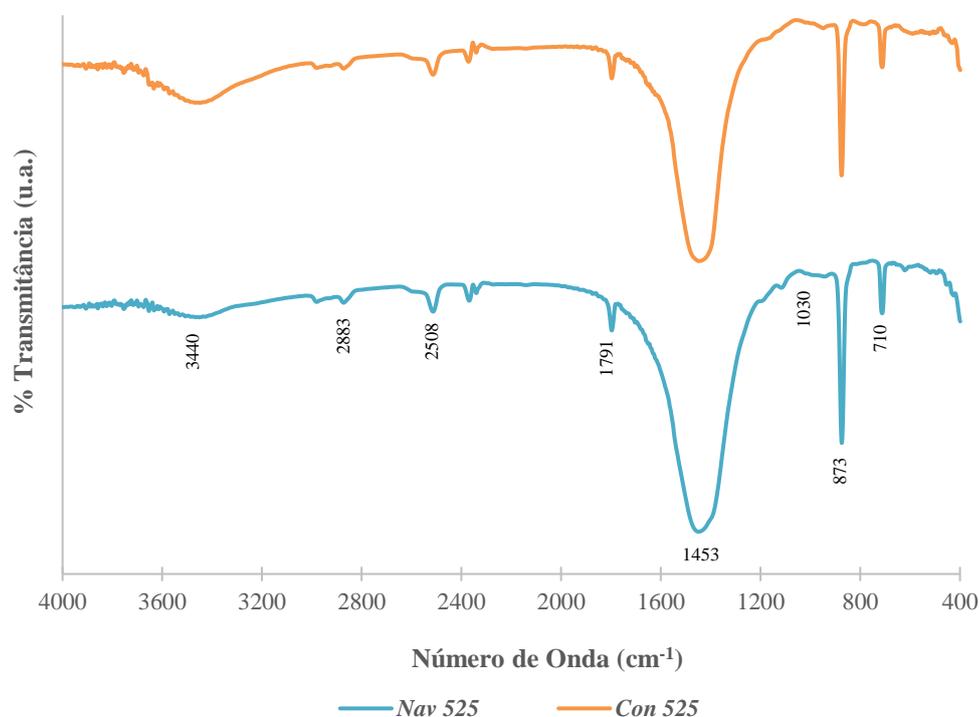
Os valores da carga superficial das partículas encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 – Carga superficial das amostras PCC, PCC 525, *Nav* 525 e *Con* 525.

| Amostra | Valor médio do Potencial Zeta (mV) |
|----------------|------------------------------------|
| PCC | +10.18 |
| PCC 525 | +9.53 |
| <i>Nav</i> 525 | -8.56 |
| <i>Con</i> 525 | +10.28 |

A carga superficial do PCC 525 é de +9.53 mV e a do *Con* 525 de +10.28 mV. As partículas de resíduo calcinado do papel *Nav* apresentam uma carga superficial bastante negativa (-8.56 mV) o que não seria de esperar, uma vez que após calcinado o resíduo não deverá ter fibras. Caso este resíduo ainda tivesse fibras na sua composição o valor negativo de potencial zeta poderia ser explicado visto que as fibras têm carga superficial negativa. Foram realizadas réplica tendo dado sempre resultados semelhantes para os valores de potencial zeta do *Nav* 525.

A espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier foi aplicada ao estudo das amostras *Nav* 525 e *Con* 525, enquanto que a análise elementar foi também aplicada ao papel *Nav* e *Con* na sua forma original (folha de papel). A análise por FTIR revelou a existência dos picos associados ao carbonato de cálcio nas duas amostras estudadas (Figura 17).

**Figura 17** – Espectros de FTIR das amostras *Nav* 525 e *Con* 525.

Comparando os espectros das duas amostras calcinadas é visível que correspondem a uma estrutura química idêntica. Através da análise do espectro *Nav* 525 é possível identificar sete

picos distintos: 710 cm^{-1} , 873 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} , 1453 cm^{-1} , 1791 cm^{-1} , 2508 cm^{-1} , 2883 cm^{-1} e 3440 cm^{-1} . Todos os picos, à exceção do 1030 cm^{-1} , identificam claramente a presença de carbonato de cálcio nas cinzas de papel *Nav* e *Con*. Contudo, estas amostras apresentam uma banda distinta do verificado no espectro do PCC. A banda a 1030 cm^{-1} poderá estar associada à presença de celulose ou a impurezas oriundas dos papéis de impressão e escrita que não degradam a 525°C. Assim, a calcinação não interfere na composição química das partículas, contrariamente ao que se verificou com a morfologia, tamanho e carga superficial das partículas.

A última técnica aplicada aos resultados obtidos dos papéis calcinados foi a análise elementar. Os resultados encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultados obtidos através da técnica de Análise Elementar para as diferentes amostras.

| Amostra | %N(w/w) | %C(w/w) | %H(w/w) | %S(w/w) |
|----------------|----------|---------|----------|---------|
| <i>Nav</i> 525 | ≤100 ppm | 12.070 | ≤100 ppm | 0.353 |
| <i>Con</i> 525 | ≤100 ppm | 12.181 | ≤100 ppm | 0.936 |

Comparando a Tabela anterior com a Tabela 5 é possível verificar que quando uma amostra de papel *Nav* sofre calcinação, a matéria orgânica é degradada, restando apenas o material inorgânico. De facto, os teores de carbono e hidrogénio são semelhantes ao do PCC. O azoto aparece em quantidades vestigiais, levando a querer que os compostos que contém este elemento também se degradam a 525°C. Por outro lado, o teor de enxofre aumenta em comparação à folha de papel, devendo-se isto, provavelmente a impurezas existentes na mufla utilizada para o processo de calcinação.

Relativamente à amostra *Con* 525, aplica-se o mesmo raciocínio sendo os resultados em tudo semelhantes aos obtidos para o caso do resíduo *Nav* 525.

4.3 Metodologia com Solvente CED

Como referido na Secção 3.2, procedeu-se à desconstrução do papel com recurso ao solvente CED. O resíduo obtido foi seco e analisado segundo diversas técnicas de caracterização, no sentido de identificar claramente se o processo de desconstrução da matéria orgânica e consequente separação dos constituintes do papel foi atingido. Para tal, os resultados obtidos através das diferentes técnicas são comparados com o material de partida, caracterizado na Secção 4.1.

Numa primeira etapa, uma amostra do resíduo obtido da desconstrução do papel *Nav*, *Con* e *PF*, seguindo o procedimento descrito na secção 3.2, foi calcinada a 525°C, de modo a determinar a percentagem de material inorgânico. Os resultados encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 – Teor de cinzas presente em cada um dos resíduos obtidos após aplicação do solvente CED, em percentagem mássica.

| Amostra | Teor de Cinzas (%) |
|----------------|--------------------|
| <i>Nav</i> CED | 90.3 |
| <i>Con</i> CED | 91.4 |
| <i>PF</i> CED | - |

Através da Tabela 10 é possível afirmar que o tratamento de dissolução de celulose com o solvente CED foi eficiente, uma vez que o teor médio de material orgânico é no máximo de 9.7%, para o *Nav* CED e ligeiramente inferior no caso do resíduo *Con* CED. Relativamente ao papel de filtro (*PF*), não foi possível determinar o teor de material inorgânico, o que confirma que o procedimento de dissolução de celulose foi eficiente e não restou qualquer resíduo. Isto deve-se à composição do papel de filtro, sendo este constituído quase exclusivamente por celulose como descrito na Secção 4.1. Sendo que não restou qualquer tipo de resíduo nenhuma das técnicas de caracterização seguintes foram aplicadas no caso do papel de filtro.

Apesar do bom resultado obtido com a aplicação deste solvente nos papéis de impressão e escrita, a eficiência não foi total, pois neste caso, as fibras não estão tao acessíveis como no papel de filtro, devido em grande parte aos agentes de colagem, tanto de superfície como internos. No entanto, para o objetivo do trabalho, isto não se revelou uma limitação, visto que se pretende essencialmente isolar as cargas minerais, não sendo para isso necessário uma eficiência de dissolução de celulose de 100%.

Uma vez dissolvida grande parte da celulose presente nas folhas de papel de impressão e escrita, decidiu-se avaliar a morfologia e o aspeto das cargas minerais presentes nas amostras *Nav* CED e *Con* CED. Para tal, recorreu-se mais uma vez à análise FESEM das duas amostras (Figura 18). Outras imagens FESEM do material em análise encontram-se no Anexo VII com melhor resolução e diferentes ampliações.

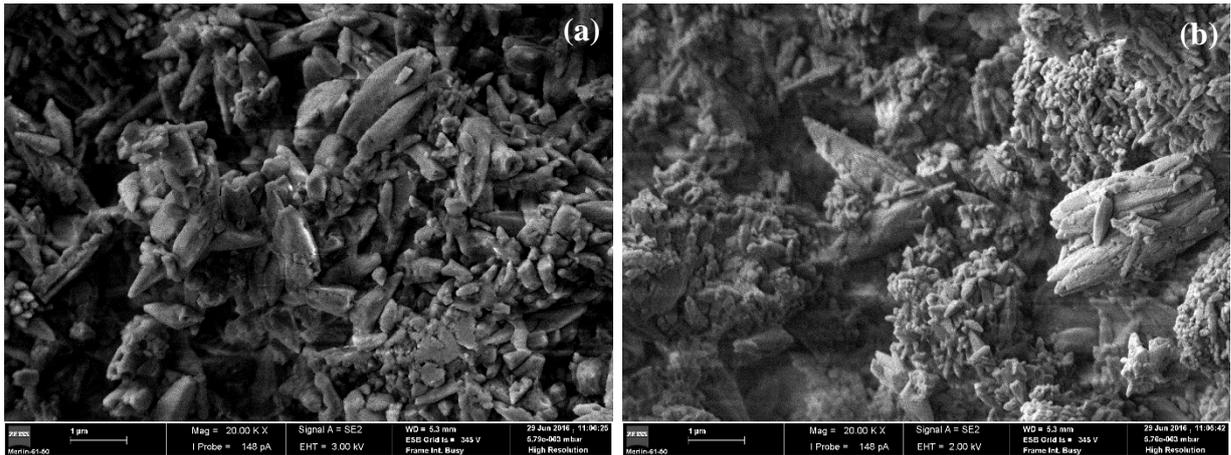


Figura 18 – Imagem de FESEM com ampliação 20000x: (a) *Nav CED* e (b) *Con CED*.

Comparando a Figura 18 com a Figura 11 (Secção 4.1) é notória a presença de CaCO_3 na forma escalenoédrica. Nestas imagens, é também visível, uma ligeira degradação das partículas, uma vez que parte destas se encontram fragmentadas. Apesar da ligeira degradação, as partículas são facilmente identificadas, não sendo a sua forma tão alterada como acontece após calcinação do papel de impressão e escrita. A fragmentação das partículas deverá estar associada à vigorosa agitação mecânica utilizada no processo de dissolução da celulose. Através desta técnica é possível afirmar que a metodologia de dissolução de celulose com o solvente CED, apesar de fragmentar o PCC não altera significativamente a sua forma e aspeto.

Analisando a Figura 18 (b) é visível que o tamanho das partículas individuais é menor quando comparado às mesmas partículas da Figura 18 (a), o que vem ao encontro do referido anteriormente, uma vez que o papel *Con* é composto por uma mistura de calcite escalenoédrica e romboédrica.

De modo a caracterizar as partículas individuais e os agregados, foi também aplicada a técnica LDS, para analisar, de forma mais exata, o tamanho de partícula, e comprovar se realmente ocorreu fragmentação das partículas após aplicação da metodologia com solvente CED. A Figura 19 reúne a comparação entre os resíduos *Nav CED* e *Con CED*, tendo-se efetuado a média das réplicas realizadas para cada amostra.

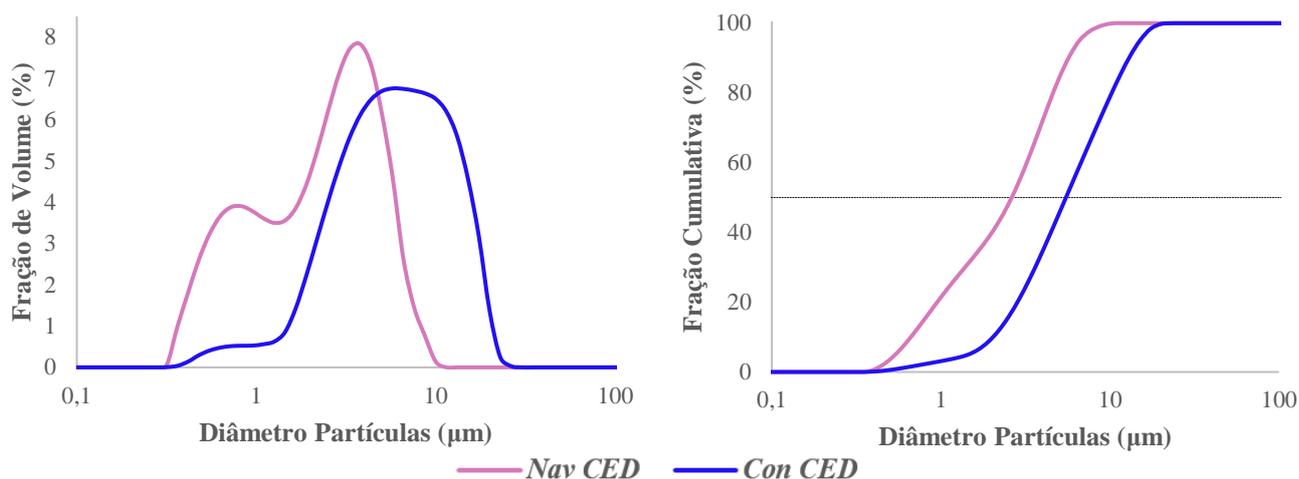


Figura 19 – Distribuição de tamanho de partículas para as diferentes amostras com solvente CED: (a) Resultados diferenciais em fração de volume (%) e (b) Resultados em volume cumulativo (%).

Como é possível observar pela Figura anterior, a distribuição de tamanho de partículas é bimodal, à semelhança do verificado no caso do PCC (Figura 12). Comparando a distribuição dos tamanhos do *Nav CED* com a do PCC é visível um aumento significativo do volume de partículas de menor dimensão, o que vêm corroborar a tese de a agitação mecânica vigorosa contribuir para a fragmentação das partículas de PCC. Relativamente aos agregados, neste caso ocorre uma diminuição da fração de volume, tendo também estes menores diâmetros quando comparados com o PCC Original.

No caso do *Con CED* a distribuição de tamanhos é mais alargada em conformidade com o PCC de partida (Figura 12). Neste resíduo é visível uma diminuição do volume de partículas individuais, sendo que quando o tamanho das partículas individuais é pequeno, ocorre maior agregação das partículas. Assim, como na constituição do papel *Con* de partida já se verificavam elementos de PCC de menor dimensão, com o tratamento CED, estes tornaram-se ainda menores, devido em grande medida à vigorosa agitação.

Para simplificar a interpretação da Figura anterior, decidiu-se representar, na forma de tabela a mediana da amostra assim como a largura da distribuição das partículas para ambos os casos (Tabela 11).

Tabela 11 – Dimensão média da amostra (dp50) e largura da distribuição de tamanho das partículas (dp10 e dp90).

| Amostra | dp10 (μm) | dp50 (μm) | dp90 (μm) |
|----------------|-----------|-----------|-----------|
| <i>Nav CED</i> | 0.570 | 2.170 | 5.318 |
| <i>Con CED</i> | 1.980 | 5.509 | 12.967 |

Recorrendo à Figura 19 e à Tabela anterior verifica-se que a largura da distribuição de tamanhos de partículas é menor no caso do *Nav CED* do que no caso do *Con CED*. No caso do

Nav CED o diâmetro médio das partículas (dp_{50}) é de 2.2 μm e no caso *Con* CED é de 5.5 μm . Comparando estes valores com os do PCC é claro que o *Nav* CED é bastante inferior, praticamente metade, enquanto que o diâmetro médio no caso do *Con* CED é superior ao do PCC. Esta conclusão está de acordo com o explicado anteriormente.

Apesar de o resíduo obtido com a desconstrução do solvente CED ser, na sua maioria composto por CaCO_3 decidiu-se determinar a carga superficial das partículas de modo a compreender se esta metodologia altera significativamente as propriedades de partida do PCC. A Tabela 12 traduz o valor médio do potencial zeta de cada um dos resíduos.

Tabela 12 – Carga superficial das partículas presentes nas amostras *Nav* CED e *Con* CED.

| Amostra | Valor médio do Potencial Zeta (mV) |
|----------------|------------------------------------|
| <i>Nav</i> CED | -12.58 |
| <i>Con</i> CED | -6.14 |

O valor obtido em ambos os casos é drasticamente diferente do obtido para o PCC original, uma vez que no *Nav* 525 é de -8.56 mV e no caso da amostra *Con* 525 a carga superficial toma o valor de +10.28 mV, como referido na Tabela 8. Isto dever-se-á ao facto destes resíduos ainda conterem material orgânico, neste caso fibras de celulose que apresentam carga superficial negativa ou a eventuais erros na medição associados à técnica. Assim nada é possível concluir acerca do valor exato da carga superficial das partículas de PCC. Sendo assim, esta técnica não se mostrou eficiente para a caracterização do resíduo obtido não sendo estes valores considerados neste estudo.

À semelhança do material calcinado também no material obtido após metodologia com solvente CED foi aplicada a análise de FTIR (Figura 20).

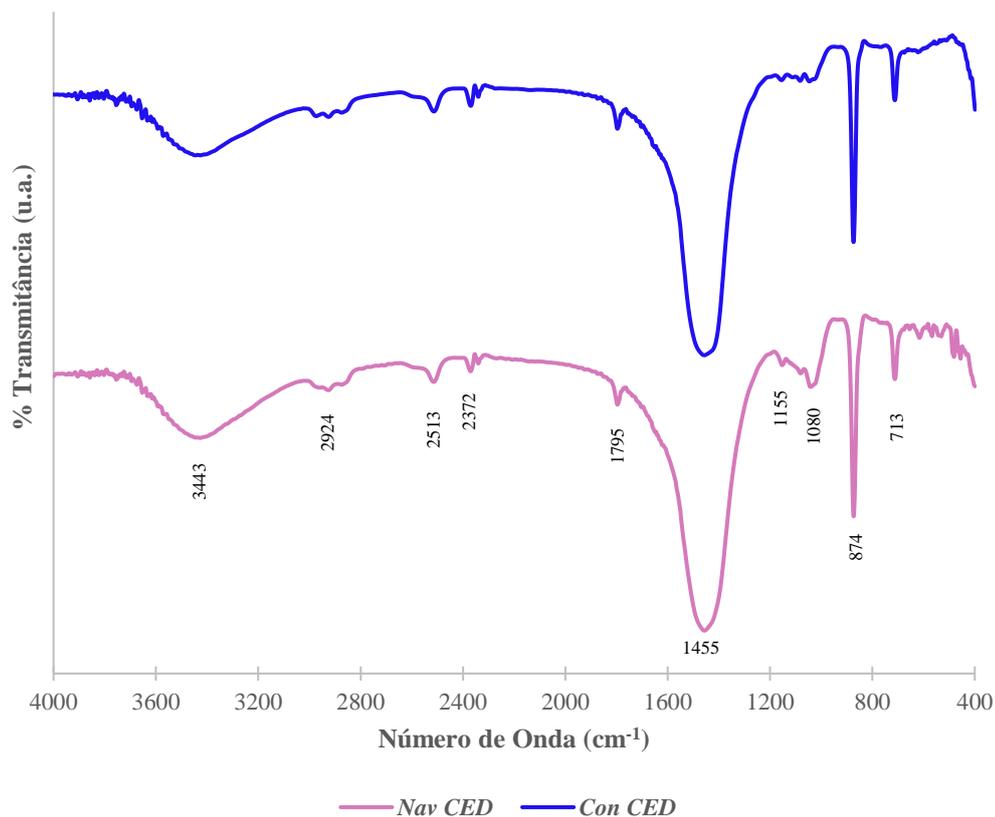


Figura 20 – Espectros de FTIR das amostras *Nav CED* e *Con CED*.

Observando a Figura 20 é visível que a composição química das duas amostras é bastante semelhante, sendo praticamente coincidente com o espectro do PCC original já referido. Contudo, nestas duas amostras é possível identificar uma gama distinta entre 1080 cm^{-1} e 1155 cm^{-1} , que deverá corresponder à celulose ainda presente nestas amostras, pois como já referido a gama 800-1500 cm^{-1} é tradicionalmente associada a absorções dos polissacarídeos; gama 1032-1056 cm^{-1} , é devida à absorção do CO e a gama 1100-1200 cm^{-1} representa as deformações axiais dos grupos éteres (Ramos *et al.*, 2008; Pang *et al.*, 2011).

Uma outra técnica aplicada aos resíduos *Nav CED* e *Con CED* foi a análise elementar. Os resultados encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13 – Resultados obtidos através da técnica de Análise Elementar para as diferentes amostras obtidas com o solvente CED.

| Amostra | %N(w/w) | %C(w/w) | %H(w/w) | %S(w/w) |
|----------------|---------|---------|---------|----------|
| <i>Nav CED</i> | 0.379 | 14.083 | 0.502 | ≤100 ppm |
| <i>Con CED</i> | 0.075 | 13.145 | 0.212 | ≤100 ppm |

A comparação da Tabela anterior com a Tabela 5 permite verificar que tanto o resíduo *Nav CED* como *Con CED* são bastante diferentes quimicamente do material de partida (papel *Nav* e *Con*), o que é normal devido à aplicação do solvente CED. Contudo, o teor dos quatros

elementos deveria ser semelhante à amostra original de PCC, o que também não se verifica. Isto prova mais uma vez que a dissolução da celulose e hemicelulose com CED não é totalmente eficiente. Apesar disto a percentagem de carbono foi reduzida de 34% (percentagem de carbono do papel Navigator original) para cerca de 14% sendo ainda superior à do PCC (12%). Relativamente à percentagem de azoto cerca de 0.38%, esta é bastante superior tanto ao papel Navigator de partida (0.036%) como ao PCC (0.015%), o que esta diretamente relacionado com o solvente CED. Este é um solvente aquoso inorgânico de cobre-amina ($C_2H_8N_2Cu(OH)_2H_2O$). Sendo que este solvente contém azoto é normal que, uma vez que as lavagens efetuadas durante o procedimento experimental não foram totalmente eficientes, resta algum solvente impregnado no resíduo. Este facto contribui também para o teor de carbono e hidrogénio. O teor de enxofre é o esperado, na medida em que, nem o papel de partida nem o solvente possuem este elemento na sua composição. Quando ao resíduo *Con CED* o mesmo raciocínio é válido, sendo apenas as percentagens de cada elemento ligeiramente diferentes.

Também se analisou estes resíduos por AAS tendo sido apenas aplicada à amostra *Nav CED*. Nesta amostra, uma vez que o solvente é constituído por um composto de cobre-amida, resolveu-se determinar apenas a concentração de cobre. A análise determinou que o resíduo *Nav CED* é composto por 5.427 mgCu/g de amostra. Comparando com os resultados obtidos para o caso do papel *Nav* e PCC (Tabela 6), é possível concluir que este resíduo encontra-se impregnado com solvente, pois a quantidade do metal cobre nesta amostra é bastante superior ao caso do papel *Nav* e PCC.

Os resultados de DRX das duas amostras em estudo encontram-se na Figura 21.

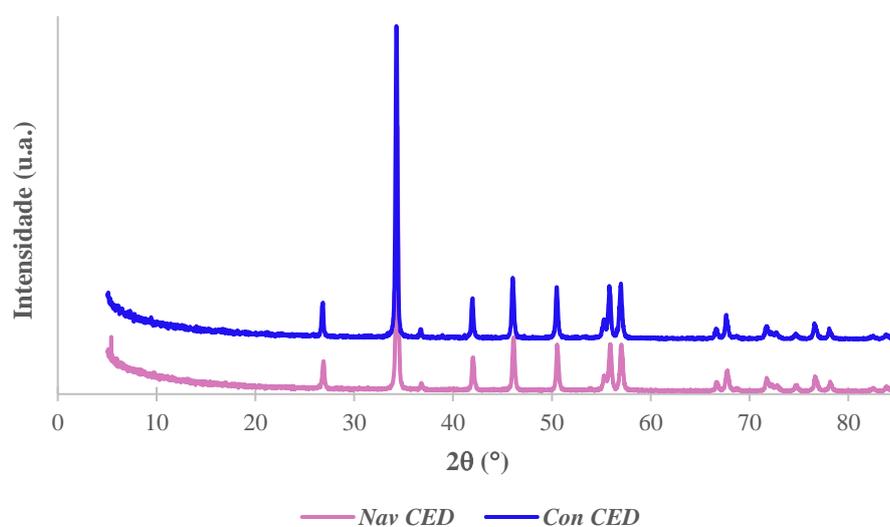


Figura 21 – Difractograma de Raios-X da amostra *Nav CED* e *Con CED*.

Observando o difractograma da Figura 21 é credível afirmar que as amostras apresentam na sua composição elevado teor de calcite. Através desta análise não foi possível identificar

com certeza nenhum outro composto, uma vez que os picos presentes no difractograma destas amostras correspondem inteiramente aos picos identificados na Figura 14 (Secção 4.1).

4.4 Metodologia com Solvente DMAc/LiCl

Um outro sistema de solventes utilizado para a dissolução da celulose foi o DMAc/LiCl. Segundo Dupont, 2003, este sistema consegue apenas dissolver parcialmente a celulose. Como no presente trabalho o material utilizado, o papel de impressão e escrita, não é unicamente composto por celulose, esta dissolução torna-se ainda mais difícil. Este sistema de solventes foi aplicado apenas ao papel de filtro (*PF*) e ao papel *Nav*.

A determinação do teor de cinzas foi realizada por calcinação de uma amostra dos resíduos obtidos da desconstrução com DMAc/LiCl, a 525°C. Os resultados para os dois casos encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14 – Teor de cinzas presente em cada um dos resíduos obtidos após aplicação do solvente DMAc/LiCl, em percentagem mássica.

| Amostra | Teor de Cinzas (%) |
|----------------------|--------------------|
| <i>Nav</i> DMAc/LiCl | 32.3 |
| <i>PF</i> DMAc/LiCl | 15.8 |

Analisando os resultados obtidos para o teor de cinzas é possível verificar que tanto no caso do papel *Nav* como no papel de filtro, estes teores são superiores aos obtidos na calcinação do papel *Nav* original (Tabela 4). Assim sendo é possível afirmar que o resíduo obtido em ambos os casos não contém unicamente PCC, devendo apresentar restos de solvente. De facto, a etapa de lavagem não foi eficaz, pois o resíduo obtido não se encontra na forma de pó, mas sim na forma de uma pedra. A partir destes resultados é possível concluir que uma vez que esta metodologia não foi capaz de dissolver sequer a celulose do papel de filtro, também não funcionaria no caso de papel de impressão e escrita.

Ao resíduo obtido após a desconstrução do papel *Nav*, designado por *Nav* DMAc/LiCl foram apenas realizados três ensaios de caracterização por FESEM e AE, como descrito na Tabela 3.

A Figura 22 representa o resultado obtido pela técnica FESEM para a amostra em estudo. Outras imagens FESEM encontram-se no Anexo VII com melhor resolução e diferentes ampliações.

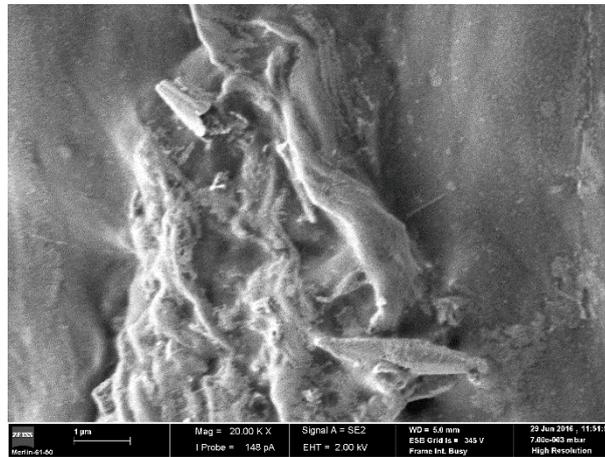


Figura 22 – Imagem de FESEM com ampliação 20000x da amostra *Nav* DMAc/LiCl.

Analisando a Figura 22 é possível comprovar que as partículas que não foram degradadas pelo solvente encontram-se agregadas e impregnadas. Através desta Figura é possível verificar a presença de fibras e fibrilas de celulose.

Atualmente ainda não é descrito na literatura o efeito do solvente DMAc/LiCl nas cargas minerais e a sua alteração nas propriedades químicas. Assim, nesta etapa, decidiu-se recorrer à análise elementar para determinar as propriedades químicas. Esta análise permitiu verificar, mais uma vez, que a dissolução da celulose não foi completa, pois a percentagem de carbono é superior à do PCC industrial. Apesar disto, a percentagem de carbono foi reduzida de 34% (percentagem de carbono do papel Navigator original) para cerca de 30%. Esta percentagem poderá não representar apenas os constituintes do papel, mas também estar diretamente relacionado com o solvente. Este sistema de solubilização requer a utilização de dimetilacetamida (C_4H_9NO) e cloreto de lítio (LiCl). De facto, as lavagens realizadas durante o procedimento não se demonstraram particularmente eficientes e, assim sendo, as percentagens de carbono, hidrogénio e azoto são superiores ao esperado. É espetável assim que a percentagem de azoto seja mais elevada do que a percentagem do mesmo elemento no papel de partida, tomando neste caso o valor de 7.4%. O teor de enxofre mantém-se.

4.5 Metodologia com Solvente NaOH/Ureia

O último sistema de solventes químicos testado foi a mistura hidróxido de sódio com ureia. Este sistema de solventes, à semelhança do DMAc/LiCl, também não se revelou eficiente na dissolução da matéria orgânica. Apesar de a literatura recente afirmar ser possível dissolver a celulose com peso molecular 1.2×10^5 e proveniente de diferentes fontes de forma rápida e completa isto não se verificou em nenhum dos casos estudados (*Nav* NaOH/Ureia e *PF* NaOH/Ureia) (Li *et al.*, 2015). Este facto é visível a olho nu, pois o resíduo resultante apresenta um aspeto de pasta esbranquiçada e bastante agregada, ao contrário do caso da dissolução com CED onde o resíduo final foi um pó esbranquiçado. Sendo que a dissolução da celulose presente no papel *Nav* e no papel de filtro não se mostrou eficiente, esta metodologia não foi aplicada ao papel *Con*.

Para além disso as técnicas aplicadas foram limitadas, uma vez que como o resíduo resultante não se encontra na forma de pó. Assim sendo, o resíduo obtido da desconstrução da matriz fibrosa por NaOH/Ureia apenas foi caracterizado relativamente ao teor de inorgânicos por calcinação, FESEM, AE e AAS, como descrito na Tabela 3.

O teor de material inorgânico foi determinado, à semelhança das restantes metodologias de dissolução por calcinação a 525°C (Tabela 15).

Tabela 15 – Teor de cinzas presente em cada um dos resíduos obtidos após aplicação do solvente NaOH/Ureia, em percentagem mássica.

| Amostra | Teor de Cinzas (%) |
|-----------------------|--------------------|
| <i>Nav</i> NaOH/Ureia | 40.1 |
| <i>PF</i> NaOH/Ureia | 12.0 |

Analisando os resultados presentes na Tabela 15 é visível que o resíduo final obtido após desconstrução do papel *Nav* não é unicamente composto por CaCO_3 , uma vez que cerca de 60% do material presente na amostra é perdido ao longo do processo de calcinação. Comparando a percentagem de *fillers* da amostra *Nav* NaOH/Ureia com a mesma do papel *Nav* é visível, um aumento de mais de 15%. Este aumento dever-se-á a restos de solventes que permanecem no resíduo mesmo após calcinação. O mesmo raciocínio é válido para o caso do papel de filtro onde o teor de cargas minerais na amostra aumenta de 1.2% no caso do papel de filtro de partida para cerca de 12% no caso da amostra *PF* NaOH/Ureia.

À amostra não calcinada de *Nav* NaOH/Ureia foi também aplicada a técnica de FESEM para averiguar a degradação que esta mistura de solventes poderá ter exercido nas cargas minerais (Figura 23).

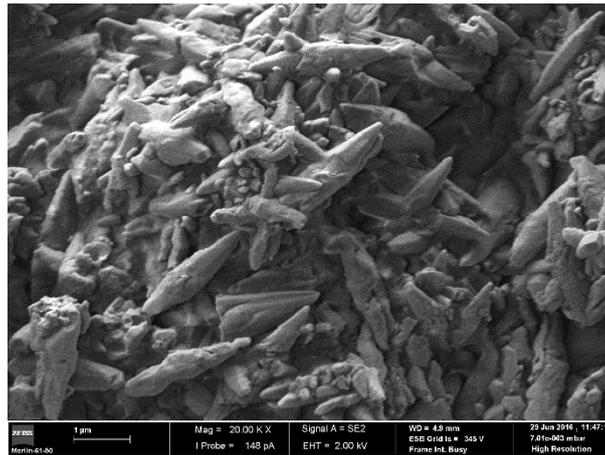


Figura 23 – Imagem de FESEM com ampliação 20000x da amostra *Nav* NaOH/Ureia.

Atualmente, a dissolução de celulose com este tipo de solventes é bastante descrita na literatura, contudo como apenas é aplicada a substratos compostos exclusivamente por fibras de celulose, o efeito deste sistema de solventes nas cargas minerais presentes nos papéis de impressão e escrita ainda não se encontra descrito. Neste sentido, a análise por FESEM (Figura 23) revelou que este sistema de solventes não degradou severamente as partículas de carbonato de cálcio, contribuindo apenas para uma maior agregação das partículas.

Apesar da baixa dissolução de celulose com NaOH/Ureia, decidiu-se aplicar a técnica de análise elementar. Esta análise permitiu verificar, mais uma vez, que a dissolução da celulose não foi completa, pois a percentagem de carbono e de hidrogénio é superior à obtida para o PCC industrial. Apesar disto, a percentagem de carbono e hidrogénio foi menor que a obtida da análise ao papel *Nav*. Neste caso, percentagem de carbono foi reduzida de 34% (percentagem de carbono do papel Navigator original) para 29% (percentagem de carbono da NaOH/Ureia Navigator), sendo ainda superior à do PCC (12%). O processo NaOH/Ureia requer a utilização de NaOH e Ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$). Como as lavagens realizadas com etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) não são totalmente eficientes, a amostra contém restos de solvente e de líquido de lavagem influenciando assim as percentagens de carbono e hidrogénio. O mesmo acontece à percentagem de azoto que é, neste resíduo muito superior à obtida no papel *Nav* e no PCC.

Finalmente, a percentagem de enxofre é a esperada uma vez que nem o papel de partida nem o solvente possuem este elemento na sua composição em percentagens significativas.

Com recurso à técnica de AAS, foi determinada a concentração de sódio no material não dissolvido. A concentração de sódio na amostra é bastante superior à obtida para o papel *Nav* e PCC, tomando o valor de 14.011 mgNa/g. Isto acontece, uma vez que se utilizou hidróxido de sódio como solvente de degradação de celulose, demonstrando inequivocamente que o resíduo contém ainda uma grande quantidade de solvente.

4.6 Metodologia com Complexo Enzimático *Cellic CTec2*

Ao longo desta dissertação de mestrado foram utilizadas três solventes químicos e um solvente biológico, o complexo enzimático *Cellic CTec2*. Este solvente levou à desconstrução da matriz celulósica, permitindo obter um resíduo na forma de pó esbranquiçado. Este resíduo foi caracterizado segundo diversas técnicas como mencionado na Tabela 3.

À semelhança do ocorrido com os solventes químicos, também neste caso uma amostra do material obtido foi calcinada a 525°C, de modo a determinar a percentagem de cargas minerais (Tabela 16).

Tabela 16 – Teor de cinzas presente em cada um dos resíduos obtidos após aplicação do complexo enzimático *Cellic CTec2*, em percentagem mássica.

| Amostra | Teor de Cinzas (%) |
|---------|--------------------|
| Nav HE | 54.7 |
| Con HE | 55.5 |
| PF HE | - |

Analisando a percentagem de material inorgânico da amostra *Nav HE* e *Con HE* é observável a presença de material que se degrada a temperaturas inferiores a 525°C. Contudo, e aplicando a metodologia de dissolução de celulose com o complexo enzimático ao papel de filtro é visível a elevada eficiência deste complexo no processo de dissolução da matéria orgânica, a tal ponto que não restou nenhum tipo de resíduo. No caso do papel de impressão e escrita, a dissolução de celulose é também eficiente, contudo, como este complexo enzimático requer condições de pH 5.5, as cargas minerais presentes no papel tendem a reagir com o ácido formando diferentes compostos, dependendo do tipo de ácido utilizado (Kasselouri *et al.*, 1995). Neste caso específico foi utilizado tampão citrato, como já mencionado anteriormente, constituído essencialmente por ácido cítrico mono-hidratado ($C_6H_8O_7$) sendo o pH desta solução tampão ajustado com NaOH. Sendo que o material perdido durante a calcinação não corresponde na sua maioria a material orgânico foi necessário tentar compreender que tipo de compostos constituem o resíduo. Segundo a literatura, a reação entre o ácido cítrico mono-hidratado e o carbonato de cálcio origina a uma mistura de compostos, sendo o principal citrato de cálcio tetra-hidratado ($Ca_3(C_6H_8O_7)_2 \cdot 4H_2O$). Desta reação produz-se ainda óxido de cálcio (CaO) e Citrato de cálcio $Ca_3(C_6H_8O_7)_2$, verificando-se também a presença de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) e de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) junto dos produtos da reação. Recorreu-se à técnica de TGA representada na Figura 24.

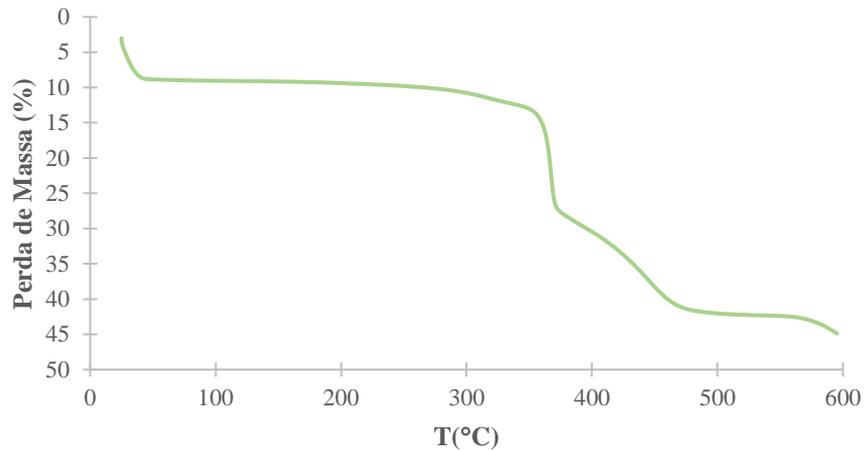


Figura 24 – Curva de TGA da amostra *Nav HE*.

Através da comparação com o termograma do papel *Nav* e do PCC (Figura 10) é evidente que o resíduo *Nav HE* não é composto nem por fibras celulósicas nem por CaCO_3 , pois a perda de massa ocorre em gamas de temperaturas diferentes. A partir desta curva de TGA é notória uma perda de massa desde os 25°C até aproximadamente aos 45°C, que deverá corresponder a perdas de água uma vez que o composto citrato de cálcio encontra-se na forma tetra-hidratada, sendo a perda de massa na ordem dos 6%. Entre os 45°C e os 350°C não se verifica uma perda de massa significativa, correspondendo a aproximadamente de 5%. Entre os 350°C e os 375°C verifica-se uma perda de massa acentuada de cerca de 14%. Entre os 375°C a 465°C a perda de massa menos é mais gradual, perdendo-se também 14% da massa inicial. Dos 465°C aos 600°C a perda de massa é de apenas 6%. A perda de massa total corresponde a aproximadamente 45% da massa inicial. Segundo a literatura consultada, a perda de massa total varia em função do tipo de ácido e da proporção utilizada. Através do termograma anterior é possível concluir que o resíduo não é PCC, sendo certamente uma mistura de diversos compostos. Segundo Kasselouri *et al.*, 1995, o ácido cítrico mono-hidratado e o citrato de cálcio tetra-hidratado decompõem-se numa gama de 20-250°C, sendo que a perda nesta gama foi de aproximadamente 7%. Segundo os mesmos autores, o citrato de cálcio mono-hidratado apenas entra em decomposição na gama dos 250-400°C sendo que a perda massa nesta gama foi de 21%.

Como a adição do tampão citrato levou à reação com o CaCO_3 , apesar de o resíduo final apresentar a forma de um pó esbranquiçado, este não deverá ser composto por PCC. Assim, esta metodologia não se mostrou eficiente para o objetivo do trabalho pois pretende-se isolar as cargas minerais sem comprometer as suas propriedades físicas e químicas.

Uma vez que ocorreu reação do PCC com o tampão citrato decidiu-se avaliar a morfologia das amostras *Nav HE* e *Con HE*. Para tal, recorreu-se, mais uma vez à análise

FESEM (Figura 25). Outras imagens FESEM do material em análise encontram-se no Anexo VII com melhor resolução e diferentes ampliações.

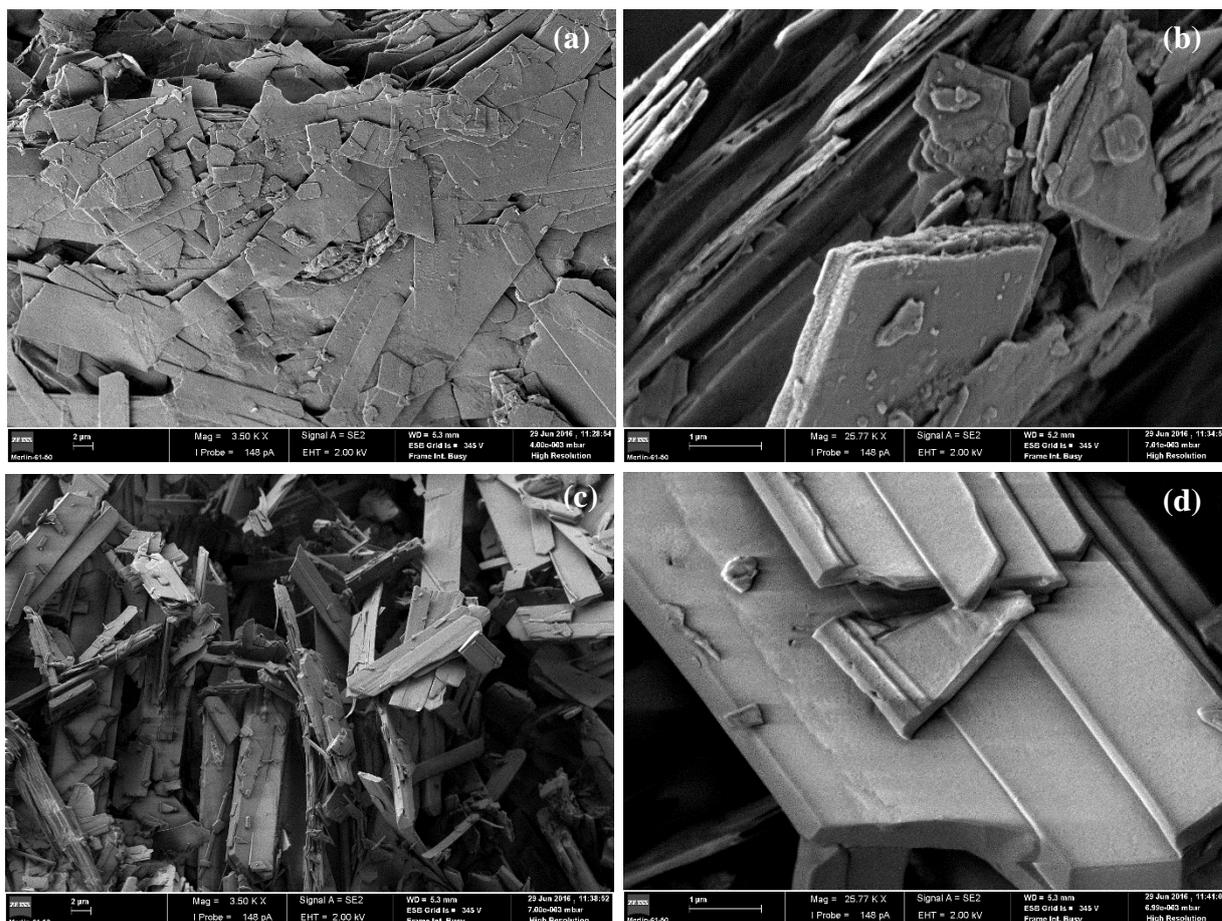


Figura 25 – Imagem de FESEM: (a) *Nav* HE com ampliação 3500x, (b) *Nav* HE com ampliação 25000x, (c) *Con* HE com ampliação 3500x e (d) *Con* HE com ampliação 25000x.

Observando a Figura 25 é notório que as partículas não apresentam uma morfologia em nada semelhante à de PCC correspondente a carbonato de cálcio na forma escalenóedrica. A Figura 25 (a) e (c) representam as amostras *Nav* HE e *Con* HE com ampliação 3500x, respetivamente. Nestas é possível verificar que o resíduo é composto por lamelas de diversos tamanhos bastante desorganizadas e agregadas. Recorrendo a maiores ampliações Figura 25 (b) e (d) é observável que as lamelas são compactas e densas apresentando diferentes partículas no seu interior assim como na sua superfície. Segundo Mansour 1994, o citrato de cálcio apresenta um aspeto de placas cristalinas, sendo provavelmente o que se encontra representado na Figura anterior.

Também para este resíduo foi determinado o tamanho de partícula, apesar de neste caso não ser correto comparar com o PCC original nem com os papéis de partida, uma vez que o composto final foi formado por reação química. Na Figura 26 encontram-se representadas a curva de distribuição de tamanhos para o resíduo *Nav* HE e *Con* HE.

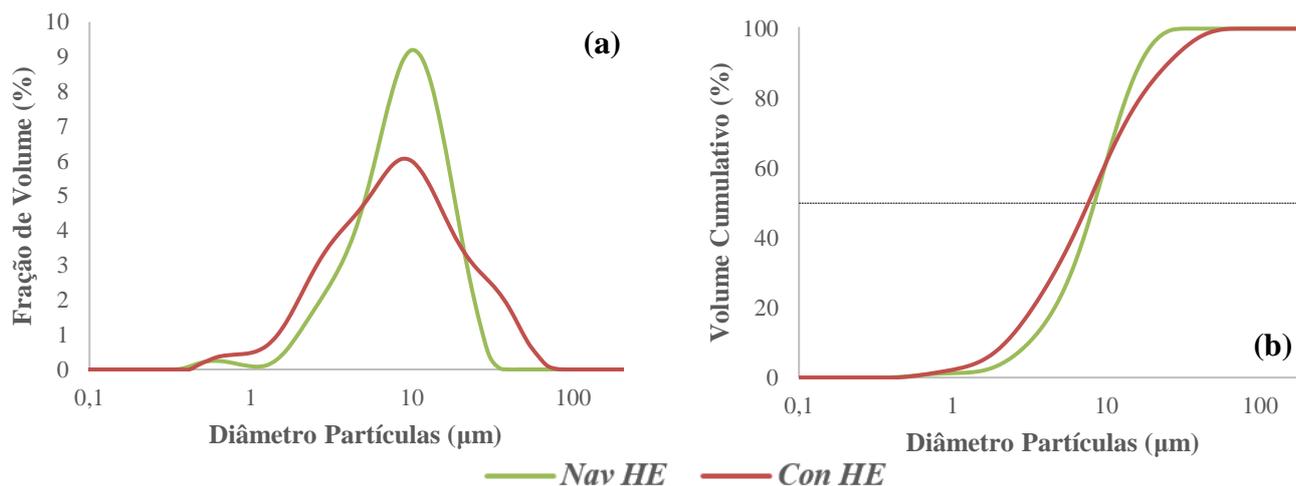


Figura 26 – Distribuição de tamanho de partículas para as diferentes amostras obtidas após aplicação de *Cellic CTec2*: (a) Resultados diferenciais em fração de volume (%) e (b) Resultados em volume cumulativo (%).

Analisando a Figura 26 (a) é notório que a curva característica do resíduo *Nav HE* é bimodal, enquanto que o resíduo *Con HE* apresenta uma forma menos explícita. A percentagem de partículas finas é bastante baixa em ambos os casos, levando a crer que devido à estrutura lamelar e compacta, estas partículas tendem a formar agregados estáveis. No caso do resíduo *Nav HE* é patente que a distribuição do tamanho de partículas é mais estreita do que no caso do *Con HE*. Apesar disto, a mediana (dp_{50}) das partículas é praticamente igual nos dois casos. A Tabela 17 resume de forma clara estes dois cenários.

Tabela 17 – Dimensão média da amostra (dp_{50}) e largura da distribuição de tamanho das partículas (dp_{10} e dp_{90}).

| Amostra | dp_{10} (μm) | dp_{50} (μm) | dp_{90} (μm) |
|---------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <i>Nav HE</i> | 3.133 | 8.368 | 16.636 |
| <i>Con HE</i> | 2.199 | 7.569 | 24.158 |

Uma outra técnica de caracterização física aplicada a estes resíduos foi o ELS. Através desta foi possível determinar a carga superficial das partículas, mas mais uma vez este valor não pode ser comparado com o do PCC, uma vez que estamos perante um composto em tudo diferente. Os resultados obtidos para o potencial zeta encontram-se descritos na Tabela 18.

Tabela 18 – Carga superficial das partículas presentes nas amostras *Nav HE* e *Con HE*.

| Amostra | Valor médio do Potencial Zeta (mV) |
|---------------|------------------------------------|
| <i>Nav HE</i> | -20.97 |
| <i>Con HE</i> | -16.89 |

O valor de potencial zeta obtido foi, em ambos os casos, extremamente negativo. Consultando as referências bibliográficas adequadas nada é referido acerca da carga superficial

dos produtos obtidos da reação do ácido cítrico com o carbonato de cálcio. Assim sendo, estes resultados foram descartados uma vez que não conduzem a nenhuma conclusão fidedigna.

Tendo caracterizado fisicamente o material obtido, procedeu-se à utilização de técnicas que possibilitem a caracterização química deste material. A Figura 27 traduz o espectro FTIR relativo às duas amostras em análise.

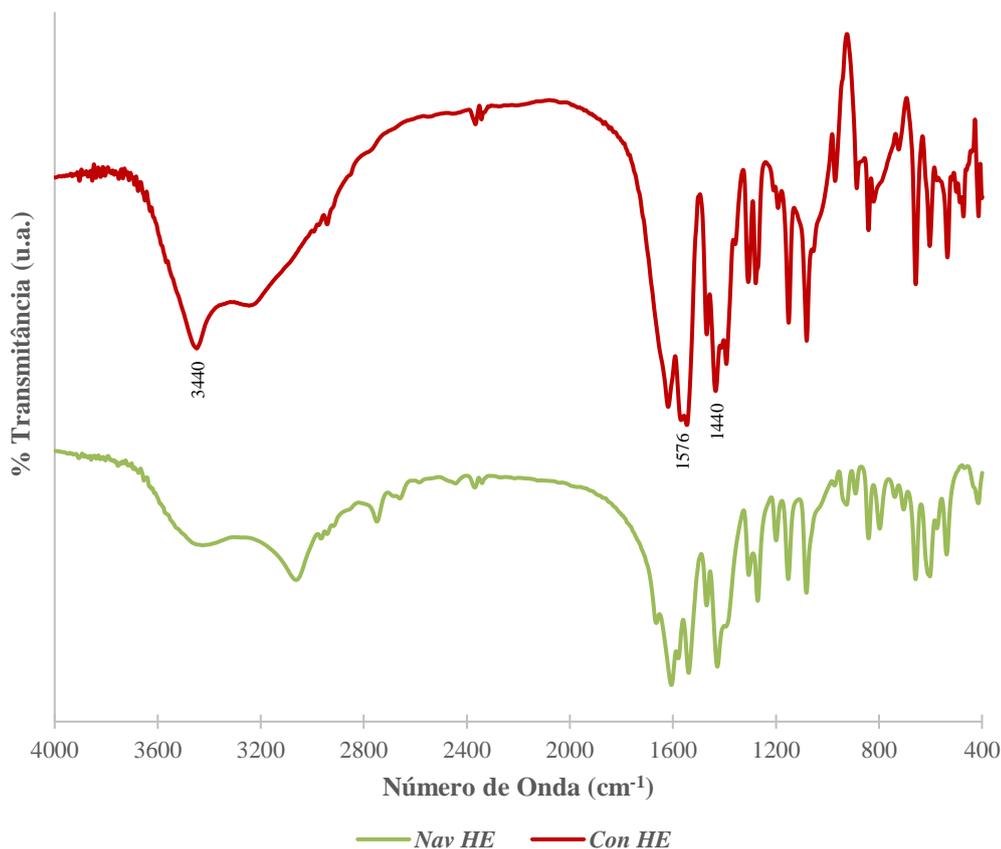


Figura 27 – Espectros de FTIR das amostras *Nav HE* e *Con HE*.

A análise de FTIR não se mostrou esclarecedora, pois o espectro obtido apresenta demasiados picos na zona de 400 cm^{-1} a 1620 cm^{-1} . Alguns dos picos obtidos são, em tudo, semelhantes ao referidos por Mansour, 1994 e por Souza *et al.*, 2013, para o caso de uma amostra contendo apenas citrato de cálcio. Segundo estes autores, o citrato de cálcio apresenta dois picos característicos a 1441 cm^{-1} , 1583 cm^{-1} e a 3482 cm^{-1} . Os dois primeiros picos estão relacionados com as vibrações simétricas e antissimétricas do grupo COO^- , respetivamente. O último pico é atribuído ao alongamento do grupo OH que indica a presença de água, uma vez que este composto encontra-se hidratado. No nosso caso, os picos serão 1440 cm^{-1} , 1576 cm^{-1} e a 3440 cm^{-1} . Contudo, o resíduo analisado deverá ser uma mistura de diversos compostos como já referido, e assim sendo torna-se difícil a identificação de todos os compostos.

De modo a facilitar a identificação dos resíduos obtidos, decidiu-se também realizar a técnica de análise elementar (Tabela 19).

Tabela 19 – Resultados obtidos através da técnica de Análise Elementar para as diferentes amostras obtidas com o solvente enzimático *Cellic CTec2*.

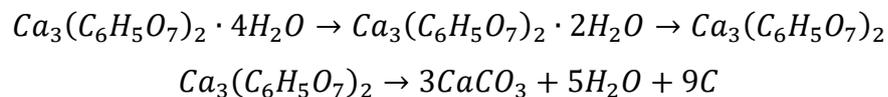
| Amostra | %N(w/w) | %C(w/w) | %H(w/w) | %S(w/w) |
|------------|----------|---------|---------|----------|
| Nav HE | 0.162 | 22.865 | 2.265 | ≤100 ppm |
| Nav HE 525 | ≤100 ppm | 12.434 | 0.085 | ≤100 ppm |

Observando a Tabela anterior é visível que a percentagem mássica de carbono é muito superior à obtida pela análise do PCC industrial. Apesar disto a percentagem de carbono foi reduzida de 34% (percentagem de carbono do papel Navigator original) para 23% (percentagem de carbono da amostra Nav HE. Esta percentagem poderá não representar apenas os constituintes do papel, como fibras de celulose e cargas minerais, mas sim estar diretamente relacionado com o solvente utilizado. Como também neste procedimento as lavagens realizadas não foram eficientes, a amostra contém claramente restos de solventes o que também influencia as percentagens de C e H. Para além disso, uma vez que ocorreu reação química e o produto formado é, provavelmente o $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, é expectável que a percentagem destes elementos seja em tudo diferente tanto do papel de partida como do PCC.

A percentagem de azoto é também superior ao papel de partida, tomando o valor de 0.162%. Como este elemento não se encontra presente no papel de partida nem em nenhum dos solventes, esta percentagem é proveniente de uma causa desconhecida.

Por fim, a percentagem de enxofre é a esperada uma vez que nem o papel de partida nem o solvente possuem este elemento em percentagens significativas.

Como reportado por Mansour 1994, o procedimento de calcinação a 600°C leva a formação novamente de carbonato de cálcio, de acordo com as seguintes reações:



O carbono resultante não permanece na forma elementar a temperaturas tão elevadas sendo transformado em monóxido de carbono e/ ou em dióxido de carbono. Neste sentido decidiu-se analisar o resíduo Nav HE após calcinação apenas a 525°C durante 16h. O resíduo obtido após este tempo foi designado por Nav HE 525. Analisando as percentagens obtidas verificamos que estas são muito semelhantes às obtidas para o PCC industrial. Isto prova, mais uma vez, que o resíduo obtido pela desconstrução do papel Nav com recurso ao complexo enzimático em meio ácido permite obter não as cargas minerais não degradadas, mas sim citrato de cálcio tetra-hidratado. Para complementar a caracterização da amostra Nav HE 525 deveriam

ter sido aplicadas outras técnicas de FTIR e DRX, não tendo sido possível por avarias no equipamento, falta de tempo e questões económicas.

Nesta metodologia decidiu-se, por falta de tempo e questões económicas, não analisar o resíduo obtido pela desconstrução do papel da concorrência (*Con HE*). Contudo, como as cargas minerais presentes neste papel são quimicamente semelhantes às presentes no papel *Nav*, admitimos que os resultados seriam em tudo semelhantes.

Foi realizado também uma análise DRX ao resíduo *Nav HE* de modo a tentar, mais uma vez identificar quimicamente os compostos cristalinos. O difractograma encontram-se na Figura 28.

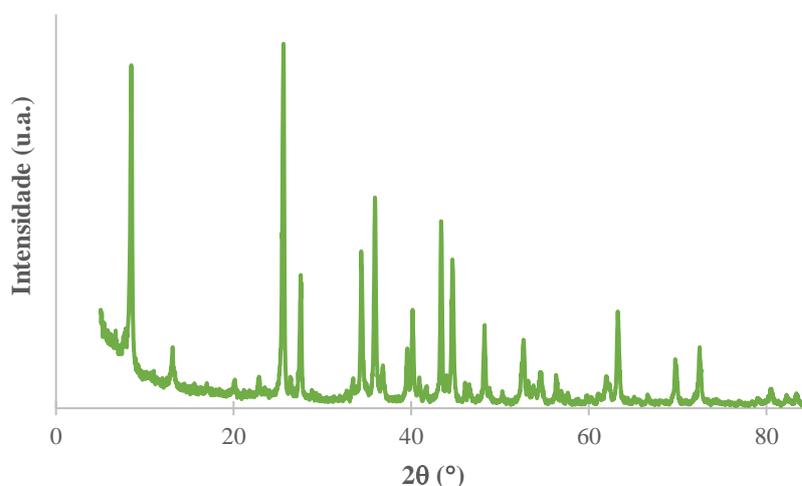


Figura 28 – Difractograma de Raios-X da amostra *Nav HE*.

A realização da técnica de DRX não permitiu identificar claramente os constituintes do resíduo, uma vez que o *software* não indexou os picos como sendo de um composto específico. O *software* utilizado sugeriu a presença de citrato de cálcio e citrato de sódio ambos hidratados e a presença de óxido de cálcio e hidróxido de cálcio (Souza *et al.*, 2013). Como os picos de maior intensidade não foram identificados, significa que o resíduo é uma mistura de compostos e assim sendo não podemos falar de certezas, mas apenas de probabilidades. Apesar disto, é notória a elevada cristalinidade da amostra.

Segundo a literatura especializada, Kasselouri *et al.*, 1995, o citrato de cálcio tetra-hidratado apresenta pico a 2θ : 5.8° , 22.5° e 28.9° . No difractograma obtido não é visível o pico situado a 5.8° nem 28.9° . O pico 22.5° é de baixa intensidade, mas aparece no difractograma.

Um outro composto que pode fazer parte do resíduo é o óxido de cálcio, pois através do difractograma alguns dos picos foram indexados a esse composto. Segundo Blanton e Barnes, 2005, o pico característico do óxido de cálcio é o 32.34° . Observando novamente a Figura 29 é possível concluir que este pico não aparece no difractograma. Assim, a possível presença deste composto será em quantidades praticamente vestigiais.

Decidiu-se por fim avaliar a presença de CaCO_3 e de Ca(OH)_2 no resíduo Nav HE. Relativamente ao CaCO_3 os picos já foram referidos anteriormente como sendo os valores de 2θ situados a 27° , 34° , 37° , 42° , 46° , 51° , 55° , 56° , 66° , 67° , 72° , 74° , 76° e 78° . Nesta amostra, os picos que coincidem com estes são: 42° e 46° , sendo que deste modo não é clara a presença deste composto no resíduo. Quanto ao Ca(OH)_2 o pico característico situa-se a 34.1° que também não é visível (Blanton e Barnes, 2005).

Como a composição química deste resíduo ainda não foi totalmente compreendida decidiu-se aplicar, apenas à amostra Nav HE, a técnica de EDS. O resultado desta análise encontra-se representado na Figura 29.

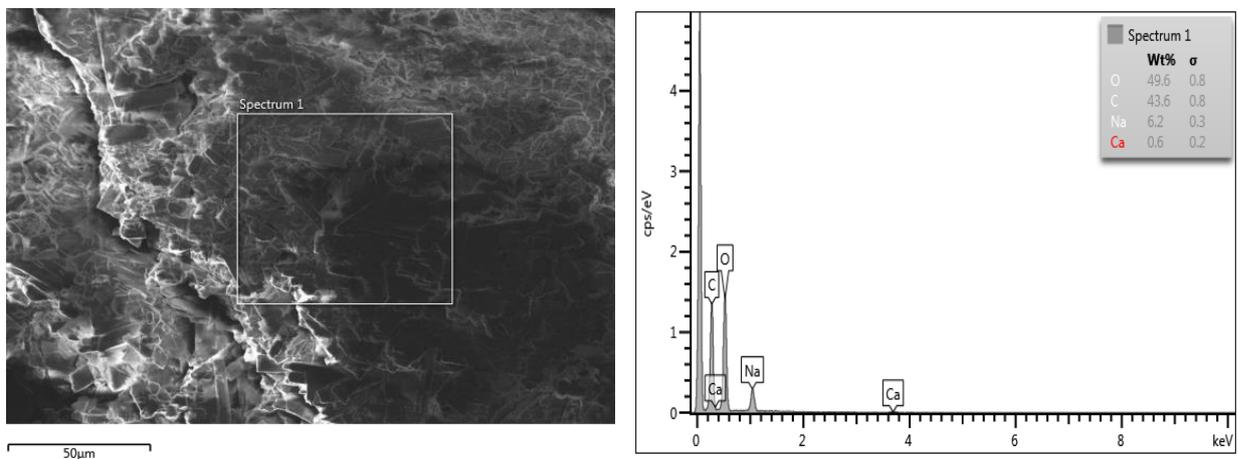


Figura 29 – Composição química elemental, obtida pela técnica EDS, de um local escolhido na superfície da amostra Nav HE.

A Figura 29 obtida por EDS, indica um local na superfície da amostra Nav HE que contém aproximadamente 49.6% de oxigénio, 43.6% de carbono, 6.2 % de sódio e apenas 0.6% de cálcio. Através destas percentagens é evidente que a maioria do resíduo não é constituído por carbonato de cálcio (CaCO_3). Uma vez obtidos estes resultados e fazendo interligação com os restantes resultados obtidos pelas diversas técnicas de caracterização, tudo aponta para que o resíduo sólido obtido seja efetivamente uma “mistura” de citrato de cálcio e de sódio. Para além deste local na superfície foi analisado ainda outro escolhido de forma aleatória, tendo-se obtido resultados em tudo semelhantes, levando a querer que estas percentagens são representativas de toda a amostra.

4.7 Estudo complementar sobre o efeito do Tampão Citrato e do Complexo Enzimático sobre o PCC Industrial

A aplicação do complexo enzimático sobre o papel de impressão e escrita levou à ocorrência de uma reação química, que provocou a degradação do carbonato de cálcio presente neste papel.

Neste sentido decidiu-se realizar dois ensaios complementares distintos de modo a identificar claramente os compostos envolvidos na reação química. No primeiro ensaio, designado por PCC Branco, utilizou-se apenas PCC industrial seco em estufa, água e solução de tampão citrato 1 M. O procedimento encontra-se descrito no Anexo VIII.1. No segundo ensaio, designado por PCC HE, utilizaram-se os mesmos compostos do caso anterior e ainda o complexo enzimático *Cellic CTec2*. O procedimento experimental utilizado encontra-se detalhado no Anexo VIII.2.

Inicialmente o pH da mistura água e PCC ronda, em ambos os ensaios, o valor de 9.6 à temperatura ambiente. Durante a adição da solução de tampão citrato, é notório, nos dois ensaios, a pH próximo de 6 a ocorrência de reação química, isto porque, suspensão muda a cor de branco para transparente, acompanhado da libertação de gás (presença de bolhas na superfície do copo). Apesar disto, continuou-se a corrigir o pH das misturas até atingir o valor 5.5 medido a 50°C. A mistura foi colocada num banho de óleo a 50°C com forte agitação mecânica, passando novamente a apresentar uma cor branca ao fim de aproximadamente 10 min (Figura 30). Decorrido o tempo de reação, em ambos os casos de 48h com forte agitação mecânica, o resíduo foi centrifugado e seco, sendo analisados os resultados obtidos.

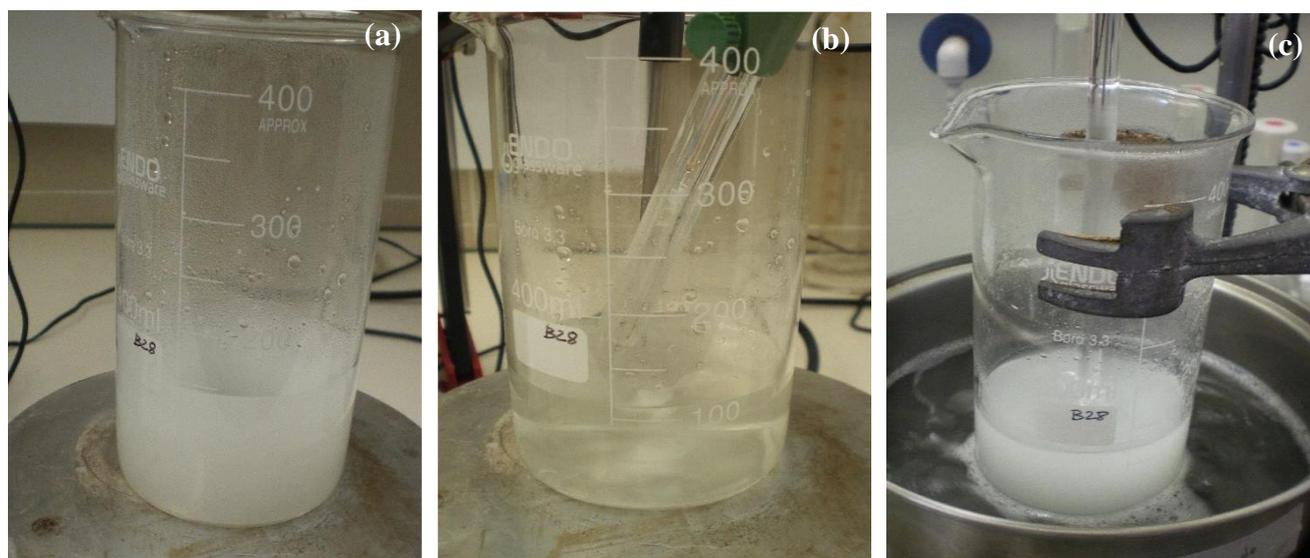


Figura 30 – Diferentes etapas da reação com a solução de tampão citrato: (a) pH inicial de 9.6, (b) pH próximo de 6 e (c) pH 5.5 após 10 min de agitação mecânica vigorosa.

Uma amostra destes resíduos foi calcinada com o intuito de determinar o teor de cargas minerais. Os resultados obtidos para os dois ensaios encontram-se na Tabela 20. Ao restante resíduo não calcinado foram aplicadas diversas técnicas de caracterização mencionadas na Tabela 3.

Tabela 20 – Teor de cinzas presente em cada um dos resíduos, em percentagem mássica.

| Amostra | Teor de Cinzas (%) |
|------------|--------------------|
| PCC Branco | 57.9 |
| PCC HE | 56.9 |

Através da análise da Tabela 20 é notório que a percentagem de material inorgânico é muito semelhante nos dois ensaios. O material de partida, caracterizado na Secção 4.1 apresenta uma reduzida percentagem de material orgânico, cerca de 4%. Assim, o material que se degrada durante a metodologia de calcinação não deverá corresponder a material orgânico presente no PCC de partida, mas sim a material que se formou, por reação química, e que se decompõe abaixo dos 525°C. Se compararmos este teor de *fillers* com o obtido para o caso da aplicação da metodologia com o complexo enzimático *Cellic CTec2* (Tabela 16), concluímos que os teores são muito próximos. Mais uma vez, à semelhança do obtido no caso da utilização dos papéis de impressão e escrita, a reação de CaCO_3 com a solução de tampão citrato deverá originar uma mistura de sais principalmente citrato de cálcio e citrato de sódio.

Neste sentido foi também aplicado a técnica de caracterização térmica, apenas à amostra PCC HE pois assim é possível comparar com a Secção 4.6, uma vez que apenas difere o material de partida (PCC neste caso e *Nav* e *Con* na Secção anterior). O termograma obtido encontra-se na Figura 31.

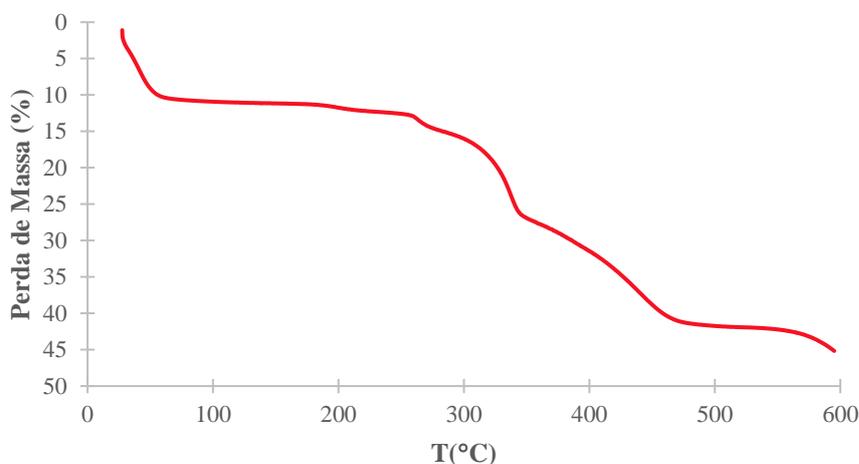


Figura 31 – Curva de TGA da amostra PCC HE.

Observando a curva de TGA é patente uma perda de massa desde os 25°C até aproximadamente aos 59°C, que deverá corresponder a saída de água uma vez que o sal presente em maiores quantidades encontra-se tetra hidratado, sendo a perda de massa na ordem dos 10.2%. Entre os 59°C e os 258°C não se verifica uma perda de massa significativa, correspondendo a aproximadamente de 2.5%. Entre os 258°C e os 467°C ocorre uma perda de massa acentuada de cerca de 28.2%. Entre os 467°C a 565°C a perda de massa é muito menor perdendo-se também cerca de 2%. Dos 565°C aos 600°C a perda de massa é de apenas 2%. A perda de massa total corresponde a aproximadamente 45% da massa inicial, à semelhança do verificado para a amostra *Nav HE*. Contudo, como o PCC de partida não apresenta elevada percentagem de matéria orgânica ao contrário do papel *Nav* e o termograma do produto final é um tudo semelhante, podemos admitir que a dissolução de celulose é eficiente. Porém ocorre uma forte reação química, o que faz com que o resíduo final não apresente grandes teores de carbonato de cálcio. Para provar esta afirmação deveria recorrer-se a um equipamento de TGA que permitisse atingir temperaturas mais elevadas, pelo menos 1000°C, para verificar se efetivamente não ocorre a degradação de CaCO_3 a CaO e CO_2 .

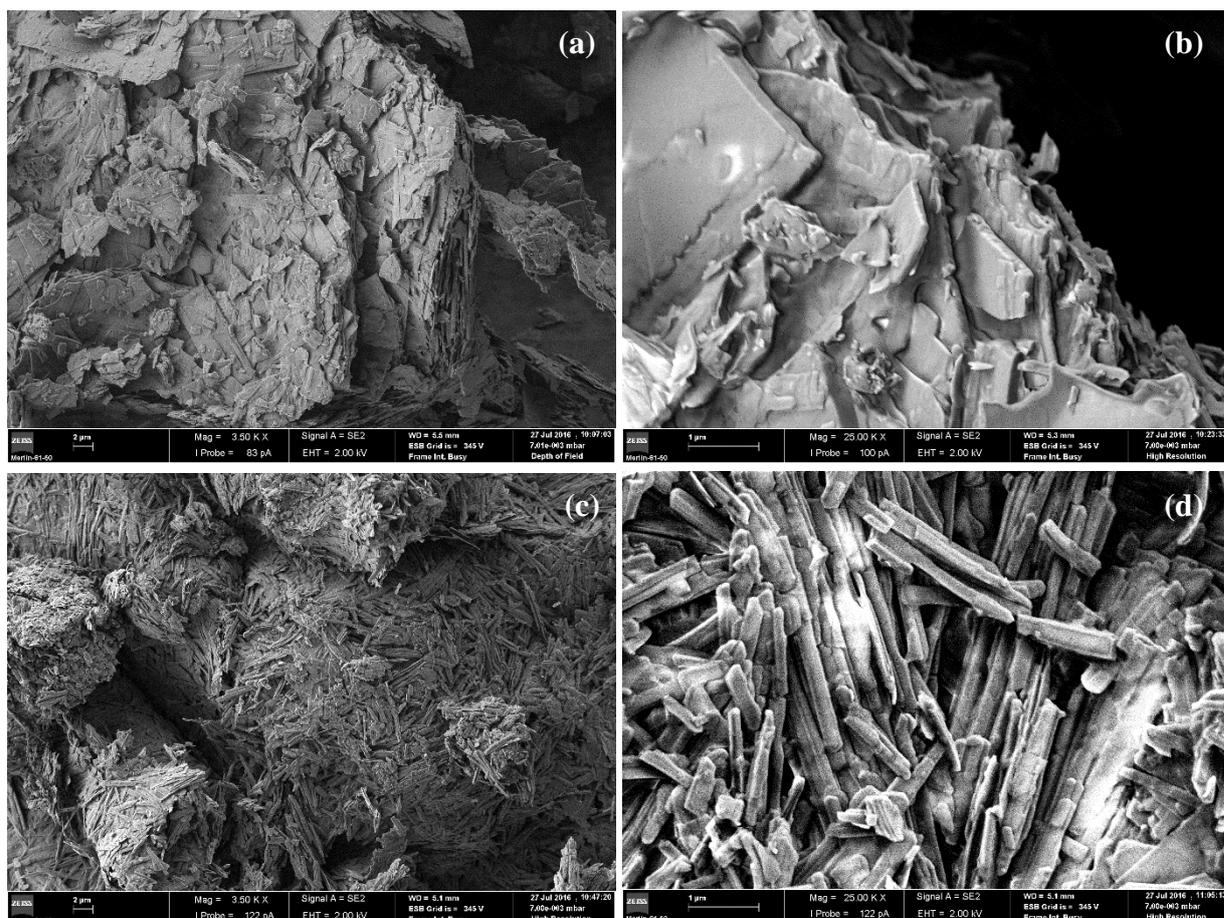


Figura 32 – Imagem de FESEM: (a) PCC Branco com ampliação 3500x, (b) PCC Branco com ampliação 25000x, (c) PCC HE com ampliação 3500x e (d) PCC HE com ampliação 25000x.

As imagens obtidas não se encontram com a nitidez desejada pois não foram revestidas com ouro. Apesar disto, é possível verificar em todos os casos o aspecto lamelar já evidenciado no resíduo *Nav HE* e *Con HE*. Assim sendo, é possível afirmar que a reação química ocorre devido à presença da solução de tampão citrato 1 M. Nas Figuras de baixa ampliação (a) e (c) é evidente que toda a amostra apresenta este aspecto, tendendo estas lamelas a organizar-se em agregados. Analisando as Figuras relativas ao PCC Branco ((a) e (b)), é patente a diferença de tamanhos das diferentes lamelas, o que leva a concluir que, mais uma vez, a agitação mecânica vigorosa utilizada nesta metodologia leva a quebra das lamelas. O mesmo é visível no resíduo da amostra PCC HE ((c) e (d)). Contudo, formam-se lamelas mais pequenas, devido provavelmente à ação do complexo enzimático.

Assim é possível concluir que a reação é devida ao tampão citrato originando partículas de aspecto lamelar, enquanto que a enzima é responsável pela degradação destas, formando partículas de menor dimensão. No caso de o material utilizado ser papel e não PCC, a fragmentação das lamelas não é tão pronunciada, uma vez que a enzima atua essencialmente sobre o material orgânico, principalmente celulose.

Como o resíduo obtido após a secagem é, em ambos os casos, um pó esbranquiçado foi possível recorrer à técnica de LDS para determinar o tamanho médio de partículas assim como a distribuição do tamanho destas (Figura 33).

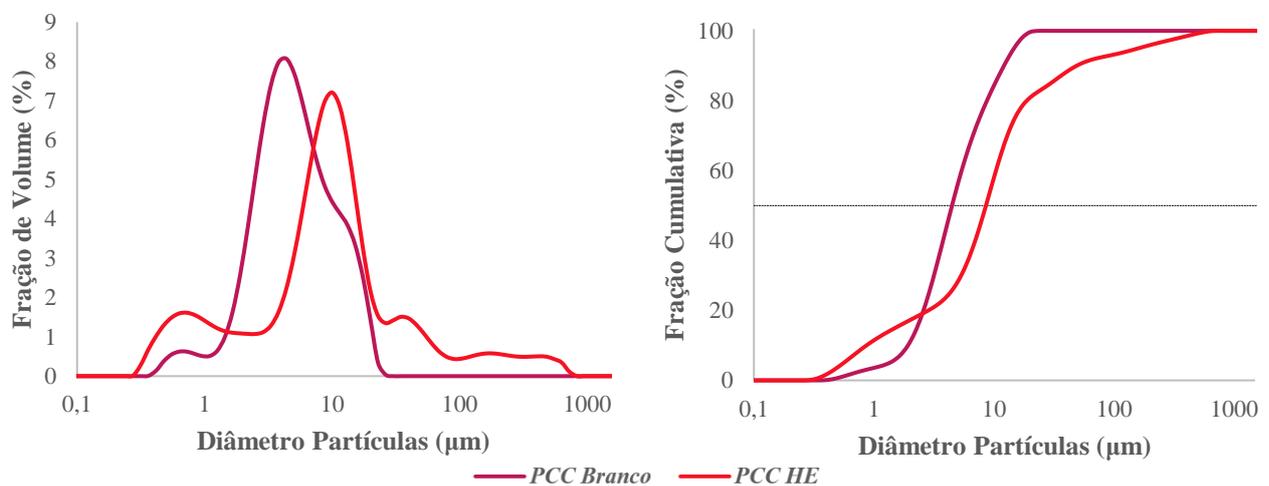


Figura 33 – Distribuição de tamanho de partículas para as diferentes amostras obtidas apenas com tampão citrato e com complexo enzimático: (a) Resultados diferenciais em fração de volume (%) e (b) Resultados em volume cumulativo (%).

Como é possível observar pela Figura anterior, a distribuição de tamanho de partículas segue uma distribuição bimodal. A análise da curva representativa da amostra PCC Branco permite concluir que a percentagem de partículas individuais é menor que no caso do PCC HE, sendo que o diâmetro destas é em tudo semelhante. Através da análise do segundo pico da curva

é visível que os agregados formados pelas partículas de PCC Branco são mais pequenos que no outro caso, apesar de a percentagem de agregados ser superior.

A amostra PCC HE apresenta uma maior gama de distribuição de tamanhos, tendo partículas de pequena dimensão assim como agregados de grandes dimensões. A curva de distribuição de tamanhos desta amostra não segue uma distribuição bimodal.

Para simplificar a interpretação da Figura anterior, decidiu-se representar, na forma de tabela o valor médio da amostra assim como a largura da distribuição das partículas para ambos os casos, resultando na Tabela 21.

Tabela 21 – Dimensão média da amostra (dp50) e largura da distribuição de tamanho das partículas (dp10 e dp90), para as diferentes amostras.

| Amostra | dp10 (μm) | dp50 (μm) | dp90 (μm) |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| PCC Branco | 1.992 | 4.418 | 12.561 |
| PCC HE | 0.867 | 8.578 | 48.870 |

A informação contida na Tabela 21 serve essencialmente para facilitar a análise dos resultados. Através da Figura 33 e desta Tabela podemos verificar que a mediana das partículas é muito diferente entre as amostras. O tamanho médio das partículas da amostra PCC Branco ronda os 4.4 μm , enquanto que o tamanho médio das partículas da amostra PCC HE ronda os 8.6 μm , ou seja, praticamente o dobro das partículas constituintes do resíduo obtido sem adição de enzima (PCC Branco). A distribuição de tamanhos é também muito mais larga do que a do PCC Branco.

Uma outra técnica aplicada a ambos os resíduos foi o ELS. Como o resíduo é constituído por uma mistura de diferentes compostos, os resultados obtidos poderão não ser uma ajuda para a identificação do composto presente. Mais uma vez este valor não pode ser comparado com o do PCC, uma vez que estamos perante um resíduo física e quimicamente diferente. Os resultados obtidos para a carga superficial das partículas encontram-se descritos na Tabela 22.

Tabela 22 – Carga superficial das partículas presentes nas amostras PCC Branco e PCC HE.

| Amostra | Valor médio do Potencial Zeta (mV) |
|------------|------------------------------------|
| PCC Branco | -18.20 |
| PCC HE | -31.14 |

O valor de potencial zeta obtido foi, para as duas amostras, extremamente negativo. Consultando a bibliografia adequada verifica-se que nada é referido acerca da carga superficial dos produtos obtidos da reação do ácido cítrico com o carbonato de cálcio. Assim sendo, estes resultados foram descartados uma vez que não possibilitam nenhuma conclusão adicional.

Por fim, decidiu-se também realizar a análise de DRX apenas à amostra PCC HE, tendo-se obtido o difractograma presente na Figura 34. Através desta deveria ser possível identificar quimicamente que tipo de composto cristalino constitui a amostra.

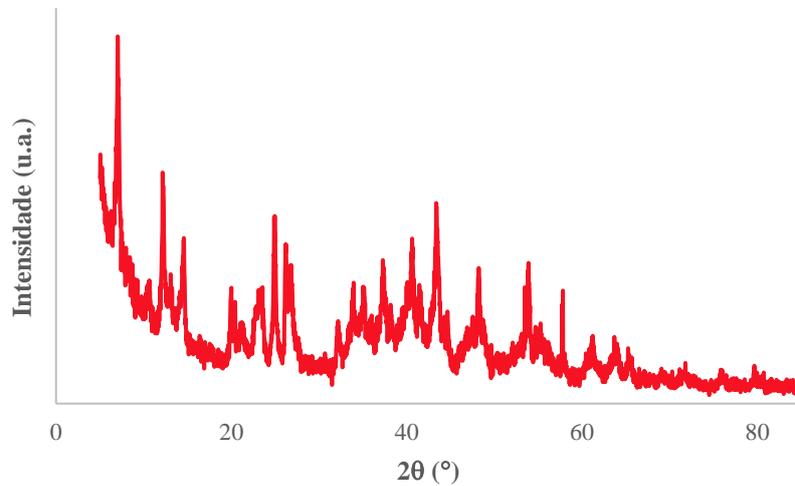


Figura 34 – Difractograma de Raios-X da amostra PCC HE.

Infelizmente esta técnica não permitiu identificar, com as devidas certezas, os constituintes da amostra. O *software* utilizado para a identificação dos compostos não indexou os picos e assim sendo nada se pode afirmar relativamente à sua composição. Contudo, o *software* utilizado sugeriu, à semelhança da Secção 4.6, a presença de citrato de cálcio e citrato de sódio ambos hidratados. Neste difractograma é visível a presença de picos a 2θ : 5.0° , 7.0° , 10.6° , 12.2° , 13.1° , 14.6° , 20.0° , 21.2° , 23.6° , 24.9° , 26.2° , 26.8° , 32.2° , 34.0° , 35.0° , 37.2° , 40.6° , 43.2° , 48.3° , 53.8° , 55.2° , 57.8° , 61.3° , 63.7° , 65.3° , 71.9° , 75.8° , 80.0° . Os picos relativos ao citrato de cálcio já referidos apresentam baixa intensidade. Segundo Blanton e Barnes, 2005, o pico característico do óxido de cálcio é o 32.34° . Analisando os picos do difractograma anterior é possível concluir que este pico aparece no difractograma, mas é de baixa intensidade. Assim, a possível presença deste composto será em baixas quantidades.

Relativamente ao CaCO_3 os picos característicos já foram mencionados, tendo-se identificado neste difractograma apenas os valores de 2θ situados a 34° , 37.2° e 55.2° . Quanto ao Ca(OH)_2 o pico característico situa-se a 34.1° sendo este visível no difractograma. Através desta análise é apenas possível afirmar que a amostra em estudo é menos cristalina que a do resíduo Nav HE (Figura 28), uma vez que existem menos picos estreitos, característicos da estrutura cristalina, e também se verifica uma espécie de lomba característica da região amorfa (Causin, 2010).

Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões de Trabalho Futuro

Neste trabalho foram testados diferentes solventes, três químicos e um de origem biológica, na dissolução do material orgânico presente nos papéis de impressão e escrita. O objetivo principal do trabalho consiste na degradação deste material, sem que para isso sejam comprometidas as propriedades das cargas minerais.

Numa primeira etapa recorreu-se à calcinação, metodologia utilizada atualmente para isolar o material inorgânico presente nas folhas de papel, de modo a estudar o efeito deste tratamento nas propriedades das partículas. Através dos resultados obtidos é possível concluir que este procedimento não é o mais adequado para o presente trabalho, pois as elevadas temperaturas atingidas alteram drasticamente as propriedades físicas das partículas nomeadamente o seu aspeto e morfologia. Para além disso, verifica-se também agregação das partículas, alteração de cor e da carga superficial. Contudo, estes resultados serviram como comparação para os procedimentos de dissolução testados posteriormente.

A segunda metodologia testada consistiu em desconstruir a folha de papel com recurso ao solvente CED. Este solvente permitiu atingir o objetivo inicialmente proposto de uma forma rápida, simples e eficaz, uma vez que ocorreu a dissolução quase total do material orgânico, preservando quase totalmente as propriedades físicas e químicas do material restante. Apesar disto é possível admitir, através dos resultados obtidos por FESEM e LDS, que a agitação mecânica vigorosa utilizada durante o procedimento experimental provoca uma ligeira diminuição do tamanho médio das partículas quando comparado com o material de partida. Esta ligeira alteração poderá ser minimizada alterando a velocidade ou tipo de agitação, passando a utilizar velocidades mais reduzidas ou agitação orbital. Um outro facto que poderá ser otimizado é a razão solvente/papel, de modo a reduzir os custos associados e produção de resíduos ambientalmente prejudiciais. Este solvente foi também aplicado ao papel de filtro *Whatman n°1*, uma vez que este é composto quase exclusivamente por fibras de celulose. Neste caso, a dissolução do material orgânico demonstrou ser totalmente eficiente, não restando nenhum resíduo no final do procedimento. O solvente CED foi aplicado aos dois papéis de impressão e escrita em estudo, tendo o resultado sido em tudo semelhante em ambos os casos.

A degradação de material orgânico foi também testada com DMAc/LiCl e NaOH/Ureia, sendo que nenhum dos sistemas se revelou particularmente eficiente. No primeiro caso, o resíduo obtido após o procedimento apresentava-se na forma de uma pedra, em nada semelhante

ao aspeto do carbonato de cálcio. A este resíduo apenas foram aplicadas algumas técnicas de caracterização como FESEM e AE que permitiram concluir que o resíduo obtido contém elevado teor de material orgânico e este encontra-se impregnado com o sistema de solventes utilizado, levando a crer que a lavagem não foi eficiente. No segundo caso, apesar de as referências bibliográficas afirmarem a dissolução de celulose de forma rápida e completa isto não se verificou neste caso em concreto. Contudo, a literatura recomenda a utilização de ácido sulfúrico como pré-tratamento quando a celulose é proveniente de espécies arbóreas, o que neste caso foi descartado, devido à provável reação do ácido com o carbonato de cálcio presente nas folhas de papel de impressão e escrita. De facto, a não aplicação deste pré-tratamento químico poderá ter condicionado a obtenção de elevada degradação de celulose. Para além da aplicação destes solventes no papel *Nav*, foram também testados no papel de filtro, e mais uma vez a dissolução da matéria orgânica não foi eficiente. Com a aplicação destes dois solventes químicos o objetivo do presente trabalho não foi cumprido.

Por fim testou-se o complexo enzimático *Cellic CTec2*. Este solvente de origem biológica pretende funcionar como uma alternativa viável aos ambientalmente agressivos solventes químicos. Com este solvente pretende-se mais uma vez promover a dissolução da matéria orgânica presente no material de partida sem alterar física e quimicamente as cargas minerais. Apesar de ser uma ideia bastante promissora, o procedimento adotado com este complexo enzimático não se mostrou eficiente quando aplicado ao papel de impressão e escrita. Por outro lado, quando aplicado ao substrato constituído quase totalmente por matéria orgânica, papel de filtro *Whatman n°1*, a dissolução das fibras celulósicas foi total, à semelhança do verificado no caso do solvente CED. Isto prova que o complexo enzimático utilizado tem a capacidade de degradar as fibras de celulose. No caso dos papéis de impressão e escrita, apesar de se verificar a dissolução do material orgânico, ocorre uma reação química paralela entre o carbonato de cálcio e a solução de tampão citrato utilizada para atingir o pH necessário à atuação do complexo enzimático, originando uma mistura complexa de diferentes sais. Segundo as referências consultadas, a reação entre o ácido cítrico mono-hidratado e o carbonato de cálcio origina principalmente citrato de cálcio tetra-hidratado e citrato de sódio. Assim o resíduo obtido por este procedimento em nada se assemelha ao existente nas folhas de papel de impressão e escrita, apresentado um aspeto lamelar altamente cristalino. Contudo, apesar das diferentes técnicas utilizadas para caracterizar o resíduo obtido não foi possível concluir com as devidas certezas qual o composto obtido efetivamente.

Como a aplicação deste procedimento sobre as folhas de papel de impressão e escrita levou à ocorrência de uma reação química, que provocou a degradação do carbonato de cálcio

tornou-se fulcral tentar identificar claramente que compostos estão envolvidos nesta reação. Neste sentido realizou-se dois ensaios complementares só com PCC obtendo-se o PCC Branco e o PCC HE. Através deste estudo complementar é possível concluir que a estrutura lamelar obtida se deve à reação do carbonato de cálcio com a solução de tampão citrato, enquanto que a presença de enzima apenas conduz a uma maior alteração do tamanho das partículas.

Como a utilização deste complexo enzimático pressupõe que o pH se situe na gama dos 4-5.5, este não é o procedimento mais adequado para a eficiente separação do material inorgânico sem que ocorra degradação.

Num trabalho futuro dever-se-ia testar duas alternativas distintas. Por um lado, a separação do material inorgânico por metodologias enzimática só será viável com recurso a enzimas que operem em gama de pH 7-9, pois neste caso não será necessária a introdução de grandes quantidades de ácidos e não ocorrerá a formação de citratos. Normalmente, apenas as celulases de origem bacteriana conseguem operar, de forma eficiente, a pH ligeiramente alcalinos, na gama 7-8, sendo nestes casos recomendado a utilização de solução tampão fosfato 0.5M.

Por outro lado, testar outras soluções de ácidos diluídos (ácido acético, ácido clorídrico, entre outros) para confirmar se efetivamente ocorre reação com o CaCO_3 , levando a formação de lamelas cristalinas.

Uma vez obtido este produto da reação, a sua futura aplicação na indústria da pasta e papel deverá ser analisada como uma forte possibilidade, pois a estrutura lamelar obtida poderá reunir as condições ideais para substituir total ou parcialmente as cargas minerais. Numa fase inicial é necessário completar a caracterização deste material com recurso a técnicas não aplicadas no presente trabalho como fluorescência de raios x, para caracterizar quimicamente o material e por exemplo a ressonância magnética nuclear pois permite obter informação sobre a estrutura de compostos. Uma outra técnica que se pode aplicar é a difração de raios x com refinamento de *Rietveld* que permite obter a estrutura cristalina. Caso se conclua que efetivamente estes compostos apresentam propriedades úteis para a indústria papeleira, é vital, numa segunda etapa determinar as propriedades óticas do resíduo, pois caso estas não sejam elevadas, isto pode condicionar a sua aplicação neste segmento industrial. A aplicabilidade deste resíduo a folhas de papel e pode ser testada com a aplicação destas cargas em folhas de papel a nível laboratorial e avaliação das propriedades destas.

Uma das principais limitações verificadas ao longo deste trabalho consistiu na baixa quantidade de resíduo obtido após os procedimentos de dissolução. Isto porque, como o papel de impressão e escrita apenas contém cerca de 25% (w/w) de cargas minerais e como ocorrem

naturais perdas durante as diferentes etapas dos procedimentos, a quantidade de resíduo obtida nem sempre é a desejável para a realização das necessárias técnicas de caracterização.

Como já referido, a lavagem realizada durante a etapa de centrifugação não se revelou particularmente eficiente. Num trabalho futuro é fundamental promover estratégias que melhorem esta etapa, no sentido de minimizar as perdas e reduzir a quantidade de solventes impregnados no resíduo final.

Em trabalhos futuros seria interessante estudar outros solventes químicos de dissolução de celulose, principalmente solventes não derivatizantes como sistemas de Dimetilsulfóxido/Trietilamina/Dióxido de Enxofre ou solventes derivatizantes como Ácido Trifluoroacético (CF_3COOH) ou Ácido Metanóico (HCOOH). Atualmente os líquidos iônicos (LIs) são os mais promissores no processo de dissolução de celulose e outros hidratos de carbono, pois o impacto ambiental destes solventes é menor que o dos restantes processos químicos. Existem diversos sistemas de solventes úteis na dissolução de celulose, mas atualmente o mais indicado para a dissolução de matéria orgânica é a mistura de fluoreto de tetrabutilamónio (TBAF) ou de fluoreto de tetraalquilamónio (TAAF) com dimetilsulfóxido (DMSO) sem a introdução de modificações químicas sendo esta combinação considerada um solvente não-derivatizante. Segundo Duarte, 2014, com este sistema de solventes é possível dissolver fibras de celulose proveniente de qualquer fonte de forma rápida e a temperatura ambiente.

Como o trabalho desenvolvido foi pioneiro na aplicação destes solventes ao papel de impressão e escrita torna-se fundamental otimizar os procedimentos utilizados, apesar de se ter feito algum trabalho nesta área com a presente tese.

Em conclusão é importante referir novamente que os objetivos inicialmente delineados foram atingidos com a metodologia adotada com solvente CED. Apesar de a dissolução da matéria orgânica não ser completa, esta metodologia permite isolar as cargas minerais sem alteração das propriedades físicas, contrariamente ao que se verifica com o procedimento de calcinação, atualmente utilizado. Contudo, e apesar de se considerar que os objetivos do presente trabalho foram amplamente alcançados, a metodologia aplicada ainda carece de otimização.

Bibliografia

Abidi, N., Cabrales, L., Haigler, C. H. (2014). *Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy*. Carbohydrate Polymers. 100:9-16.

Almeida, S. L.M. de, Carvalho, E. A. de. (1997). *Caulim e Carbonato de Cálcio: Competição na Indústria de Papel*. Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Rio de Janeiro.

Becerra, V. e Odermatt, J. (2014). *Direct determination of cationic starches in paper samples using analytical pyrolysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 105: 348-354.

Biermann, C. J. (1996), *Handbook of Pulping and Papermaking*. 2nd ed. San Diego: Academic Press.

Blanton, T.N., Barnes, C.L. (2005). *Quantitative Analysis of Calcium Oxide Desiccant Conversion to Calcium Hydroxide Using X-Ray Diffraction*. Advances in X-ray Analysis. Vol.48:45-51.

Cabral, Eva da Cunha. (2014). *Estudo da Hidrólise da Pasta Kraft com Diferentes Enzimas*. Master's thesis. Universidade de Aveiro.

Cabral, J. M. S., Aires-Barros, M. R., e Gama, M. (2003). *Engenharia enzimática*. Lidel.

Carvalho, M.G.V.S. (1999), *Efeito das Variáveis de Cozimento nas Características Químicas de Pastas Kraft de Eucalyptus Globulus*. PhD thesis. Universidade de Coimbra.

Causin, V. (2010). *Polymers on the crime scene: How can analytical chemistry help to exploit the information from these mute witnesses?* Analytical Methods. Royal Society of Chemistry. 2:792–804.

Chen, A., Luo, Z., Akbulut, M. (2011). *Ionic Liquid Mediated Auto-Templating Assembly of CaCO₃-Chitosan Hybrid Nanoboxes and Nanoframes*. The Royal Society of Chemistry.

Chrapava, S., Touraud, D., Rosenau, T., Potthast, A., Kunz, W. (2003). *The investigation of the influence of water and temperature on the LiCl/DMAc/LiCl/cellulose system*. Physical Chemistry Chemical Physics. 5:1842-1847.

Clark, J. D.'A. (1985) *Pulp Technology and Treatment for Paper*. 2a ed. Miller Freeman Publications Inc. San Francisco. USA.

Dedavid, B. A., Gomes, C. I., Machado, G., (2007). *Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras: Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. Edipucrs. Porto Alegre.

Duarte, H. M. M. (2014). *Desenvolvimento e caracterização de solventes aquosos para a dissolução de celulose: reologia e comportamento de fase*. Master's thesis. Universidade do Algarve.

Dupont, A.-L. (2003). *Cellulose in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide, optimisation of a dissolution method using paper substrates and stability of the solutions*. Polymer. 44:4117-4126.

Durães, L. M. R. (2007). *Estudo da Reacção entre o Óxido de Ferro (III) e o Alumínio e Avaliação do seu Potencial Energético*. PhD thesis. Universidade de Coimbra.

Edu-DRX (2007): <http://epswww.unm.edu/media/pdf/01-XRD-Intro.pdf>. Consultado em Julho 2016.

Ek, M., Gellerstedt, G., Henriksson, G. (2009a), *Pulp and Paper Chemistry and Technology-Wood Chemistry and Wood Biotechnology- Volume 1*. Hubert & Co. GmbH & Co. KG. Gottingen. Alemanha.

Ek, M., Gellerstedt, G., Henriksson, G.. (2009b), *Pulp and Paper Chemistry and Technology- Paper Chemistry and Technology- Volume 3*. Hubert & Co. GmbH & Co. KG. Gottingen. Alemanha.

Fahlman, B. D. (2011), *Materials Chemistry*. 2nd ed. Springer. Netherlands.

Ferreira, P. J. T. (2000). *Estudos de Pastas Kraft de Eucalyptus Globulus: Características Estruturais e Aptidão Papeleira*. PhD thesis. Universidade de Coimbra.

Ferreira, P., Velho, J., Figueiredo, M., Mendes, A. (2005). *Effect of thermal treatment on the structure of PCC particles*. TAPPI Journal. 4(11):18-22.

Gamelas, J. A. F., Lourenço, A.F., Ferreira, P.J. (2011). *New modified filler obtained by silica formed by sol-gel method on calcium carbonthate*, Journal of Sol-Gel Science and Technology 59:25–31.

Grönfors, J. (2010). *Use of fillers in paper and paperboard grades*. Final thesis. Tampere University of Applied Sciences.

Heinze, T., Koschella, A. (2005). *Solvents applied in the field of cellulose chemistry - A mini review*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol.15, 2:84-90.

Hubbe, M. A., Gill, R. A. (2016). *Fillers for Papermaking: A Review of their Properties, Usage Practices, and their Mechanistic Role*. BioResources. 11 (1): 2886-2963.

Intech (2013): <http://www.intechopen.com/books/cellulose-fundamental-aspects/direct-dissolution-of-cellulose-background-means-and-applications>. Consultado em Março 2016.

IPN-DRX: <https://www.ipn.pt/laboratorio/LEDMAT/ensaio/6>. Consultado em Julho 2016.

IPN-TG: <https://www.ipn.pt/laboratorio/LEDMAT/ensaio/2>. Consultado em Maio 2016.

Kasselouri, V., Dimopoulos, G., Parissakis, G. (1995). *Decomposition of CaCO₃ in the Presence of Organic Acids*. Cement and Concrete Research. Vol.25. 5:955-960.

Lan, T. Q., Lou, H., Zhu, J.Y. (2012). *Enzymatic Saccharification of Lignocelluloses Should be Conducted at Elevated pH 5.2–6.2*. Bioenergy. Research 6: 476-485.

Li, R., Wang, S., Lu, A., Zhang, L. (2015). *Dissolution of cellulose from different sources in an NaOH/urea aqueous system at low temperature*. Cellulose. 22: 339-349.

Mansour, S. A. A. (1994). *Thermal decomposition of calcium citrate tetrahydrate*. Thermochemica Acta. 233:243-256.

Martin, C; Klinke, H B; Thomsen, A B. (2007). *Wet oxidation as a pretreatment method for enhancing the enzymatic convertibility of sugarcane bagasse*. Enzyme and Microbial Technology. 40: 426-432.

Medronho, B., Lindman, B. (2015). *Brief overview on cellulose dissolution/regeneration interactions and mechanisms*, Advances in Colloid and Interface Science. Elsevier. 222:502-508.

Mollaahmad, M. A. (2008). *Sustainable filler for paper*. Master's thesis. Lulea University of Technology.

Mosier, N., Wayman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y., Holtzaple, M., Ladisch, M. (2005). *Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass*. Bioresource Technology. Elsevier. 96:673-686.

Nist: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C471341&Mask=80>. Consultado em Julho 2016.

Nogueira, I.F.J. (2013). *Funcionalização de cargas minerais para a produção de papéis de impressão e escrita*. Master's thesis. Universidade de Coimbra.

Novozymes, <http://bioenergy.novozymes.com/en/cellulosic-ethanol/cellic/Documents/Cellic%20application%20sheet.pdf>. Consultado em Abril 2016.

Öztürk, H.B., Vu-Manh, H., Bechtold, T. (2009). *Interaction of Cellulose with Alkali Metal Ions and Complexed Heavy Metals*. Lenzinger Berichte 87:142-150.

Pang, S. C., Chin, S.F., Yih, V. (2011). *Conversion of cellulosic waste materials into nanostructured ceramics and nanocomposites*. Advanced Materials Letters. 2: 118-124.

Pedro, N. C. R. M. (2013). *Avaliação do potencial de produção de etanol de 2ª geração a partir dos resíduos das podas do olival*. PhD thesis. Universidade da Beira Interior.

Pinkert, A., Marsh, K., Pang, S. (2010). *Reflections on the Solubility of Cellulose*. Industrial & Engineering Chemistry Research. 49:11121–11130.

Pinkert, André. (2011). *Investigation on the use of ionic liquids for superior biomass processing*. PhD thesis. University of Canterbury.

Quina, M. M. J. de. (2005). *Processos de Inertização e Valorização de Cinzas Volantes-Incinerção de Resíduos Sólidos Urbanos*. PhD thesis. Universidade de Coimbra.

Ramos, L. P., Maximino, M., Carvalho, M. G. (2008). *Métodos analíticos aplicados à caracterização química da celulose*. Cap. VII. Panorama de la Indústria de Celulosa y Papel en Iberoamérica. Red Iberoamericana de Docencia e Investigación en Celulosa y Papel (RIADICYP). Argentina. 277-312.

Roberts, J. C., (1996). *The chemistry of Paper*. The Royal Society of Chemistry. Cambridge.

Saalwächter, K., Burchard, W., Klufers, P., Kettenbach, G., Mayer, P., Klemm, D., Dugarmaa, S. (2000). *Cellulose Solutions in Water Containing Metal Complexes†*. Macromolecules. 33:4094-4107.

Sequeira, José P. C. (2014). *Modificação de carbonato de cálcio natural com sílica para aplicações em papel*. Master's thesis. Universidade de Coimbra.

Shen, J., Song, Z., Qian, X., Liu, W. (2009). *Modification of papermaking grade filler: A brief review*. Bioresources. 4 (3):1190-1209.

Silva, Tiago E. M. (2015). *Aplicação de nanoceluloses no tratamento de superfície de papéis de impressão e escrita*. Master's thesis. Universidade de Coimbra.

Sjöström, E. (1993), *Wood Chemistry - Fundamentals and Applications*. San Diego: Academic Press.

Sousa, Helena M. P. D. de. (2002). *Aplicação de Celulases e Xilanases na Reciclagem de Fibras de Papel*. PhD thesis. Universidade do Minho.

Souza, S. P. M. C., Araújo, E. G., Moraes, F.E., Santos, E.V., Silva, M.L., Martinez-Huitle, C.A., Fernandes, N.S. (2013). *Determination of calcium in tablets containing calcium citrate using thermogravimetry (TG)*. Brazilian Journal of Thermal Analysis. Vol.2. 1:17-22.

Su, Weiqing (2012). *A study of cellulose dissolution in ionic liquid/water brines*. Master's thesis. Umea Universitet. Suécia.

Sun, Y., Cheng, J. (2002) *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review*. Bioresource Technology 83: 1-11.

Taherzadeh, M. J., Karimi, K. (2007). *Enzymatic-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review*. BioResources. Vol.2. 4: 707-738.

Taherzadeh, M. J., Karimi, K. (2008). *Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review*. International Journal of Molecular Sciences. 9:1621–1651.

Think Bioenergy: http://bioenergy.novozymes.com/cellulosic-ethanol/CellicCTec3/Documents/AS_2010-01668-03.pdf. Consultado em Abril de 2016.

Thorn, I., Au, C. O. (2009). *Applications of wet-end paper chemistry*. 2nd ed. Springer. New York.

Univie: https://www.univie.ac.at/Mikrolabor/CHNS_eng.htm. Consultado em Julho 2016.

ViaAthena (2011): <http://www.viaathena.pt/pt/papel-de-filtro-tipo-1-whatman,-circular-125-mm-pk/100>. Consultado em Setembro de 2016.

Velho, José Lopes. (2003) *Mineral Fillers for Paper. Why, What, How*. Tecnicelpa.

Wilson, Ian (2013). *Filler and coating pigments for papermakers*. Europe. 104: 31.

Yoon, Se-Young. (2007), *Bonding Material Coated Clay for improving paper properties*. PhD thesis. Georgia Institute of Technology.

Zhang, Z., Li, G., Hu, G., Sun, Y. (2013). *Theoretical Research on the Mechanism of the Dimerization Reactions of Alkyl Ketene*. Journal of Chemistry.

Zscherneck, Christin (2012). *Evaluation of functionalized PCC fillers on the papermaking properties of Eucalyptus Kraft pulps*. Master's thesis. Universidade de Coimbra.

Anexos

Anexo I – Preparação do Tampão Citrato 1 M e pH 4.5

1. Para preparar tampão citrato a 1 M de pH 4.5, pesam-se 210 g de Ácido Cítrico monohidratado ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$).
2. Adicionar 750 mL de água destilada. Agitar magneticamente até dissolver completamente.
3. Ajustar o pH da mistura a pH 4.3 com recurso a Hidróxido de Sódio (NaOH), aproximadamente 50 a 60 g.
4. Diluir num balão de diluição de 1000 mL, medindo o pH, caso não esteja a 4.5 ajustar novamente com NaOH.

Anexo II – Calcinação

1. Levar os cadinhos de porcelana vazios à estufa (*Digitronic PSelecta*) durante pelo menos 5h, de modo a eliminar todas as impurezas existentes.
2. Retirar os cadinhos da estufa e colocar no exsiccador até arrefecerem totalmente. Quando estiverem à temperatura ambiente pesa-se os cadinhos e registar a massa de cada cadinho.
3. Dividir finamente amostra de papel para os vários cadinhos, registando a massa de cadinho e papel e levar novamente à estufa a 105°C durante mais 5h.
4. Repetir o passo 2 correspondendo agora a massa determinada à massa de cadinho+amostra seca.
5. Após a determinação da massa de amostra seca, os cadinhos são colocados, com tampa, na mufla (*Nabertherm P330*) a 525°C durante 1h.
6. Ao fim deste tempo, retirar a tampa dos cadinhos e deixar mais 15h na mufla à mesma temperatura.
7. Decorridas 16h, retirar os cadinhos da mufla e colocar no exsiccador até arrefecerem completamente. Pesam novamente registando ao valor que corresponde massa de cadinho e cinzas. Uma vez determinados todos estes valores é possível determinar o teor de cinzas presentes nas diversas amostras, recorrendo para tal à Equação 1:

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \frac{m_{\text{cinzas}}}{m_{\text{amostra seca}}} \times 100 \quad (1)$$

Anexo III- Metodologias testadas com o solvente CED

Numa primeira etapa, Anexo III.1 Ensaios Preliminares, são descritas as metodologias testadas com o solvente químico CED para a dissolução de celulose, fazendo também referência ao motivo pelo qual se alteraram as condições de solubilização de celulose assim como o teor de cargas obtido em cada uma das tentativas.

No Anexo III.2 Ensaio Final/Otimizado é descrito detalhadamente todo o procedimento otimizado.

III.1 Ensaios Preliminares

- **1ª Tentativa**

1. Levar cerca de 1.75 g de papel *Nav* à estufa T=105°C durante pelo menos 5h para remover toda a água.
2. Decorrido esse tempo, retirar o papel da estufa e deixar arrefecer no exsiccador até temperatura ambiente. Pesar cerca de 150 mg de papel.
3. Fragmentar finamente esta massa de papel e dividir por seis frascos de plástico (50 mL) com tampa perfurada.
4. Adicionar uma colher de filamentos de cobre e 25 mL de CED a cada frasco. Enroscar a tampa do frasco tentando retirar o ar existente no seu interior.
5. Colocar no agitador mecânico rotativo (*PSelecta*) durante 5h.
6. Após este tempo, realizar a vácuo da solução com recurso a copo de filtração e filtro *Macherey-Nagel* MN GF-1, retirando previamente os filamentos de cobre. Proceder à uma lavagem eficiente dos frascos e respetivas tampas com água ultrapura.
7. Levar o filtro à estufa a 105°C durante pelo menos 5h para remover toda a água.
8. Transferir o filtrado para tubos de Falcon e proceder a centrifugação no equipamento *Hettich Universal 32* durante 20min e 4500rpm, repetindo três vezes com duas lavagens intermédias com água destilada.
9. O resíduo acumulado no fundo do tubo é guardado no exsiccador até estar completamente seco.

Sem efetuar nenhum tipo de caracterização, verificou-se que esta metodologia não foi eficiente, uma vez que decorrido todo o procedimento, o solvente CED não foi capaz de dissolver a celulose presente no papel de impressão e escrita, observando-se ainda fragmentos inteiros de papel. Para além disso, o copo de filtração e o filtro utilizados não foram os mais adequados, uma vez que a malha do filtro é bastante compacta e a solução demora demasiado tempo a atravessar o filtro.

Posteriormente foi calcinado, segundo a metodologia descrita na Secção 3.1, o filtro utilizado e o resíduo obtido após secagem no exsiccador, tendo-se obtido uma percentagem média de inorgânicos de 82.31 e 41.72, respetivamente. Através da calcinação é possível compreender que o mecanismo de dissolução não foi tao eficiente como pretendido. Neste sentido decidiu-se realizar uma segunda tentativa, na qual a principal diferença foi o facto de submeter o papel de impressão e escrita a um pré-tratamento físico. Para além disso, decidiu-se aumentar em 30 min o tempo de reação. A última alteração que se decidiu testar foi a secagem do material resultante em estufa a 40°C em vez de no exsiccador, o que permite uma secagem mais rápida e uniforme.

- **2ªTentativa**

1. Fragmentar finamente 1.75 g de papel de impressão e escrita *Nav* (tal qual) e colocar num copo de vidro de 600mL juntamente com 200mL de água ultrapura.
2. Colocar em agitação magnética vigorosa durante a noite à temperatura ambiente.
3. Na manhã seguinte, realizar uma filtração a vácuo com recurso a um filtro de Buchner e filtro *Whatman n°1*.
4. Distribuir uniformemente o resíduo da filtração por seis frascos de plástico (50mL) com tampa perfurada.
5. Dividir 200mL de solvente CED por cada um dos frascos. Colocar também filamentos de cobre. Colocar a tampa retirando todo o ar existente no interior.
6. Colocar no agitador mecânico rotativo da marca (*PSelecta*) durante 5.5h.
7. Após este tempo, transferir a mistura para tubos de Falcon, lavando os fracos e respetivas tampas com água ultrapura.
8. Proceder a centrifugação no equipamento *Hettich Universal 32* com durante 20min e 4500rpm, repetindo três vezes com duas lavagens intermédias com água destilada.
9. O resíduo acumulado no fundo do tubo é colocado em estufa a 40°C (*Scientific Series 9000*) até estar completamente seco.

Antes de efetuar técnicas de caracterização, verificou-se que a segunda tentativa demonstrou ser mais eficiente que a anterior, uma vez que no final do procedimento não se observava fragmentos de papel.

Para determinar o teor de cargas minerais foi calcinado uma amostra do resíduo obtido, tendo-se obtido um teor de cargas de 88.98%. Apesar de a percentagem de material orgânico ser mais elevada do que a obtida na primeira tentativa, decidiu-se alterar novamente as condições de pré-tratamento, permitindo um maior intumescimento da fibra o que facilitará a

dissolução de celulose com CED. Assim, na terceira tentativa decidiu-se intumescer o papel em água a 40°C. Todas as restantes condições foram mantidas.

- **3ª Tentativa**

1. Fragmentar finamente 1.75 g de papel de impressão e escrita *Nav* (tal qual) e colocar num copo de vidro de 600 mL juntamente com 200 mL de água ultrapura.
2. Colocar em agitação magnética vigorosa durante a noite a 40°C.
3. Na manhã seguinte, realizar uma filtração a vácuo com recurso a um filtro de Buchner e filtro *Whatman n°1*.
4. Distribuir uniformemente o resíduo da filtração por seis frascos de plástico (50mL) com tampa perfurada.
5. Dividir 200 mL de solvente CED por cada um dos frascos. Colocar também filamentos de cobre. Colocar a tampa retirando todo o ar existente no interior.
6. Colocar no agitador mecânico rotativo (*PSelecta*) durante 5.5h.
7. Após este tempo, transferir a mistura para tubos de Falcon, lavando os frascos e respetivas tampas com água ultrapura.
8. Proceder à centrifugação no equipamento *Hettich Universal 32* durante 20 min e 4500 rpm, repetindo três vezes com duas lavagens intermédias com água destilada.
9. O resíduo acumulado no fundo do tubo é colocado em estufa *Scientific Series 9000* a 40°C até estar completamente seco.

À semelhança do verificado na 2ª tentativa, no final do procedimento não se observava fragmentos de papel, o que indica boa solubilização da celulose com o solvente CED. O teor de cargas minerais foi determinado através de calcinação, tendo-se obtido um valor médio de 91.08%. Apesar de a percentagem de material orgânico ser mais elevada do que a obtida nas tentativas anteriores, decidiu-se alterar novamente as condições de solubilização com este solvente pois apesar da eficiência de dissolução de celulose já ser elevada, pretende-se utilizar maior quantidade de papel de impressão e escrita, de modo a obter maior teor de cargas minerais (apenas cerca de 25% do substrato). Assim na 4ª tentativa resolveu-se alterar o tipo de equipamento utilizado na dissolução com CED. A alteração de equipamento de agitador mecânico rotativo para agitador mecânico com hélice de vidro permitiu utilizar maior quantidade de papel para a mesma quantidade de CED, o que significa também menor relação massa de papel/massa de solvente.

III.2 Ensaio Final/Otimizado

1. Fragmentar finamente 5 g de papel de impressão e escrita *Nav* (tal qual) e colocar num copo de vidro de 600 mL juntamente com 200 mL de água ultrapura.
2. Colocar em agitação magnética vigorosa durante a noite, a 40°C.
3. Na manhã seguinte, realizar uma filtração a vácuo com recurso a um filtro de Buchner e filtro *Whatman n°1*, aproveitando o resíduo da filtração.
4. Transferir este resíduo para um copo de 400 mL e adicionar 200 mL de reagente CED (relação massa de Papel (g)/ volume de CED (mL): 1/40).
5. Colocar em agitação mecânica vigorosa 165 rpm com o agitador mecânico *Heidolph-RZR1* de 220 V com hélice de vidro de pontas redondas durante 5.5h à temperatura ambiente.
6. Decorrido este tempo, a mistura é centrifugada no equipamento *Hettich Universal 32* durante 20 min e 4500 rpm, repetindo três vezes com duas lavagens intermédias com água destilada.
7. O resíduo acumulado no fundo do tubo é colocado em estufa *Scientific Series 9000* a 40°C até estar completamente seco.
8. O resíduo seco é guardado no exsicador bem-acondicionado até a realização de testes de caracterização.

Anexo IV – Metodologia testada com o solvente DMAc/LiCl

Neste Anexo é descrita a metodologia testada com o sistema de reagentes químicos DMAc/LiCl para a dissolução de celulose. Com este solvente apenas foram realizados dois ensaios, com o papel *Nav* e como o papel *PF*. Os resultados deste procedimento encontram-se descritos no Capítulo 4.

1. Fragmentar cerca de 5 g papel e secá-lo em estufa a 105°C durante toda a noite. Ao mesmo tempo levar 25 g de cloreto de lítio à estufa nas mesmas condições.
2. Decorrido este tempo, retirar o papel e o LiCl e deixar arrefecer até a temperatura ambiente no exsicador.
3. Pesar exatamente 3 g de papel *Nav* e 24 g de LiCl e guardar novamente no exsicador sob vácuo.
4. Colocar 300 mL de DMAc/LiCl num balão de fundo redondo com 500 mL de capacidade e levar à estufa.
5. Decorridos 10 min, o balão de fundo redondo foi colocado num banho de óleo a 150°C.

6. Quando a temperatura estabilizou 150°C, juntar o papel e colocar imediatamente em refluxo durante 1h com agitação magnética vigorosa.
7. Após este tempo, a temperatura é reduzida para 100°C e é adicionado o LiCl. Fechar bem o balão com uma tampa de plástico.
8. A mistura fica em agitação magnética vigorosa durante 4 dias, registrando sempre a temperatura da mistura no início e no final do dia.
9. Ao fim de 4 dias, o banho de óleo é desligado e deixa-se arrefecer a mistura lentamente até temperatura ambiente.
10. Transferir para tubos de Falcon a mistura e é realizada centrifugação com as mesmas condições utilizadas na metodologia otimizada com solvente CED (Anexo III.2).
11. O resíduo é seco em estufa *Scientific Series 9000* a 40°C até estar completamente livre de água. Guardar o resíduo seco no exsiccador até a realização de testes de caracterização.

Anexo V – Metodologias testadas com o solvente NaOH/Ureia

No Anexo V.1 Ensaios Preliminares são descritas as duas metodologias testadas com o solvente químico NaOH/Ureia para a dissolução de celulose. Neste é também descrito o motivo pelo qual se alteraram as condições de reação com a celulose assim como o teor de cargas obtido em cada uma das tentativas.

No Anexo V.2 Ensaio Final/Otimizado é descrito detalhadamente todo o procedimento otimizado.

V.1 Ensaios Preliminares

• 1ª Tentativa

1. Dividir finamente 6.5 g de papel de impressão e escrita *Nav* (tal qual) e colocar num copo de vidro de 600 mL juntamente com 200 mL de água ultrapura.
2. Colocar em vigorosa agitação magnética durante a noite a 40°C.
3. Paralelamente preparou-se a mistura de reagentes. Adicionar a um copo de 250 mL, 7 g de NaOH e 12 g de ureia. Adicionar lentamente 81 mL de água e colocar o copo em agitação magnética, até tudo estar bem dissolvido. Colocar o copo no congelador até ser necessário.
4. Na manhã seguinte, realizar uma filtração a vácuo com recurso a um filtro de Buchner e filtro *Whatman n°1*.

5. Prepara um banho de gelo e sal. Retirar o copo de reagentes do congelador e colocar no banho.
6. Quando a temperatura da mistura for de -14°C introduzir o resíduo da filtração e iniciar a agitação mecânica com recurso ao agitador equipamento R50D da marca *Cat* e hélice de vidro com pontas redondas a 810 rpm durante 3h.
7. Após este tempo, proceder à centrifugação no equipamento *Hettich Universal 32* com durante 20 min e 4500 rpm, repetindo três vezes com duas lavagens intermédias com etanol.
8. O resíduo acumulado no fundo do tubo é colocado em estufa a 40°C até estar completamente seco.

Antes de efetuar técnicas de caracterização, verificou-se que esta tentativa foi pouco eficiente, uma vez que no final do procedimento observava-se o papel praticamente igual ao colocado no início.

Para determinar o teor de cargas minerais foi calcinado uma amostra do resíduo obtido, tendo-se obtido um teor de cargas de 36.08%. Como a percentagem de material inorgânico é relativamente baixa, decidiu-se alterar novamente as condições reação, permitindo um maior tempo de contacto do papel com os reagentes. Assim, na segunda tentativa decidiu-se aumentar o tempo de reação para 5h. Todas as restantes condições foram mantidas.

- **2ª Tentativa**

1. Dividir finamente 6.5 g de papel de impressão e escrita *Nav* (tal qual) e colocar num copo de vidro de 600 mL juntamente com 200 mL de água ultrapura.
2. Colocar em vigorosa agitação magnética durante a noite a 40°C .
3. Paralelamente preparou-se a mistura de reagentes. Adicionar a um copo de 250 mL, 7 g de NaOH e 12 g de ureia. Adicionar lentamente 81 mL de água e colocar o copo em agitação magnética, até tudo estar bem dissolvido. Colocar o copo no congelador.
4. Na manhã seguinte, realizar uma filtração a vácuo com recurso a um filtro de Buchner e filtro *Whatman n°1*.
5. Prepara um banho de gelo e sal com temperatura -10°C . Retirar o copo de reagentes do congelador e colocar no banho.
6. Quando a temperatura da mistura for de -14°C introduzir o resíduo da filtração e iniciar a agitação mecânica com recurso ao agitador equipamento R50D da marca *Cat* e hélice de vidro com pontas redondas a 870 rpm durante 5h.

7. Após este tempo, transferir a mistura para tubos de Falcon. Proceder a centrifugação no equipamento *Hettich Universal 32* com durante 20 min e 4500 rpm, repetindo três vezes com duas lavagens intermédias com etanol.
8. O resíduo acumulado no fundo do tubo é colocado em estufa a 40°C até estar completamente seco.

Antes de efetuar técnicas de caracterização, verificou-se que esta tentativa também não foi eficiente, uma vez que no final do procedimento observava-se igualmente o papel pouco degradado. O teor de cargas minerais foi mais uma vez determinado por calcinação de uma amostra do resíduo obtido, tendo-se obtido um teor de cargas de 32.98%. Como a percentagem de material inorgânico foi ainda mais baixa que na tentativa anterior, decidiu-se diminuir novamente o tempo de reação para 1.5h e a quantidade de papel colocada no início (5g), tendo esta metodologia sido descrita detalhadamente no Anexo V.2.

V.2 Ensaio Final/Otimizado

1. Dividir finamente 5 g de papel de impressão e escrita *Nav* (tal qual) e colocar num copo de vidro de 600 mL juntamente com 200 mL de água ultrapura. Colocar em vigorosa agitação magnética durante a noite, a 40°C.
2. Paralelamente preparou-se a mistura de reagentes. Adicionar a um copo de 250 mL, 7 g de NaOH e 12 g de ureia. Adicionar lentamente 81 mL de água e colocar o copo em agitação magnética, até tudo estar bem dissolvido. Colocar o copo no congelador.
3. Na manhã seguinte, realizar uma filtração a vácuo com recurso a um filtro de Buchner e filtro *Whatman n°1* do papel intumescido.
4. Prepara um banho de gelo e sal com temperatura -10°C. Retirar o copo de reagentes do congelador e colocar no banho. Com a sonda HI2211 pH/ORP meter da *Hanna Instruments*.
5. Quando a temperatura da mistura estiver a cerca de -14°C é introduzido o resíduo da filtração e a mistura é agitada mecanicamente com uma hélice de vidro de pontas redondas com o equipamento R50D da marca *Cat* a 810 rpm durante 1.5h. A temperatura final ronda os -3°C.
6. Após este tempo, proceder à centrifugação no equipamento *Hettich Universal 32* com durante 20 min e 4500 rpm, repetindo três vezes com duas lavagens intermédias com etanol.

7. O resíduo acumulado no fundo do tubo é colocado em estufa a 40°C até estar completamente seco.

Anexo VI – Metodologias testadas com o complexo enzimático *Cellic CTec2*

Numa primeira etapa, Anexo IV.1 Ensaio Preliminares são descritas as diferentes metodologias testadas com o complexo enzimático *Cellic CTec2* para a dissolução de celulose. Neste faz-se também referência ao motivo pelo qual se alteraram as condições de solubilização de celulose assim como o teor de cargas obtido em cada uma das tentativas.

No Anexo IV.2 Ensaio Final/Otimizado é descrito detalhadamente todo o procedimento otimizado.

VI.1 Ensaio Preliminares

- **1ª Tentativa**

1. Dividir finamente 5 g de papel de impressão e escrita *Nav* (tal qual) e colocar num copo de vidro de 600 mL juntamente com 200 mL de água ultrapura.
2. Colocar em vigorosa agitação magnética durante a noite a 40°C.
3. Na manhã seguinte, o pH da solução papel+água é medido e ajustado até 5.5 com recurso ao tampão citrato 1M e pH 4.5 preparado de acordo com o Anexo I.
4. Paralelamente, aquecer 40mL de água ultrapura a 50°C e acertar também o pH a 5.5, desta vez com recurso a tampão citrato 0.05 M e pH 5, diluído do tampão 1 M.
5. Adicionar 1.03 mL de enzima *Cellic CTec2* à água ultrapura, quando a temperatura da água for 50°C.
6. Colocar a mistura do Ponto 3 num banho de água a 50°C. Adicionar a água+enzima e agitar magneticamente a solução a 400 rpm durante 6h.
7. Após este tempo, transferir a mistura para tubos de Falcon e proceder a centrifugação no equipamento *Hettich Universal 32* com durante 20 min e 4500 rpm, repetindo três vezes com duas lavagens intermédias com água destilada.
8. O resíduo acumulado no fundo do tubo é colocado em estufa a 40°C (*Scientific Series 9000*) até estar completamente seco.

O resíduo obtido após este procedimento tem um aspeto de pó esbranquiçado. O teor de cargas minerais foi determinado por calcinação de uma amostra do resíduo obtido, tendo-se obtido um teor de cargas de 4.56%. Como a percentagem de material inorgânico é muitíssimo baixa decidiu-se alterar, numa primeira instância, a quantidade de enzima utilizada assim como o tempo de reação.

- **2ª Tentativa**

1. Dividir finamente 5 g de papel de impressão e escrita *Nav* (tal qual) e colocar num copo de vidro de 600 mL juntamente com 200 mL de água ultrapura.
2. Colocar em vigorosa agitação magnética durante a noite a 40°C.
3. Na manhã seguinte, o pH da solução papel+água é medido e ajustado até 5.5 com recurso ao tampão citrato 1 M e pH 4.5 preparado de acordo com o Anexo I.
4. Paralelamente, aquecer 40 mL de água ultrapura a 50°C e acertar também o pH a 5.5, desta vez com recurso a tampão citrato 0.05 M e pH 5, diluído a partir do tampão citrato 1 M.
5. Adicionar 2.06 mL de enzima *Cellic CTec2* à água ultrapura, quando a temperatura da água for 50°C.
6. Colocar a mistura do ponto 3 num banho de água a 50°C. Adicionar a água+enzima e agitar magneticamente a solução a 400 rpm durante 24h.
7. Após este tempo, transferir a mistura para tubos de Falcon e proceder a centrifugação no equipamento *Hettich Universal 32* com durante 20 min e 4500 rpm, repetindo três vezes com duas lavagens intermédias com água destilada.
8. O resíduo acumulado no fundo do tubo é colocado em estufa a 40°C (*Scientific Series 9000*) até estar completamente seco.

O resíduo obtido após este procedimento um aspeto semelhante ao obtido na tentativa anterior. Também nesta tentativa, o teor de cargas minerais foi determinado, tendo-se obtido um teor de cargas minerais de 48.29%. Este teor é muito superior ao da tentativa anterior, e assim sendo, podemos admitir que o aumento da quantidade de enzima e do tempo de reação foi benéfico para a dissolução de celulose e conseqüente separação dos constituintes do papel. Na 3ª tentativa decidiu-se alterar o equipamento de agitação, tendo-se optado por uma estufa de incubação com agitação. Esta alteração prende-se com o facto de a agitação magnética não ser adequada ao volume de solução, uma vez que em alguns períodos de tempo a agitação não se demonstrou homogénea, podendo existir zonas onde esta não foi totalmente eficiente.

- **3ª Tentativa**

1. Dividir finamente 5 g de papel de impressão e escrita *Nav* (tal qual) e colocar num copo de vidro de 600 mL juntamente com 200 mL de água ultrapura.
2. Colocar em vigorosa agitação magnética durante a noite a 40°C.
3. Na manhã seguinte, o pH da solução papel+água é medido e ajustado até 5.5 com recurso ao tampão citrato 1 M e pH 4.5 preparado de acordo com o Anexo I.
4. Paralelamente, aquecer 40 mL de água ultrapura a 50°C e acertar também o pH a 5.5, desta vez com recurso a tampão citrato 0.05 M e pH 5, diluído a partir do tampão citrato 1 M.
5. Adicionar 2.06 mL de enzima *Cellic CTec2* à água ultrapura, quando a temperatura da água for 50°C.
6. Colocar a mistura na estufa de incubação *Stuart Orbital Incubator SI 50* à temperatura de 50°C. Quando a temperatura estabilizar adicionar a água+enzima. A mistura fica em agitação a 150 rpm durante 24h.
7. Decorrido este tempo, proceder à centrifugação no equipamento *Hettich Universal 32* com durante 20 min e 4500 rpm, repetindo três vezes com duas lavagens intermédias com água destilada.
8. O resíduo acumulado no fundo do tubo é colocado em estufa a 40°C (*Scientific Series 9000*) até estar completamente seco.

O resíduo obtido após este procedimento um aspeto semelhante aos obtidos nas tentativas anteriores. Nesta tentativa o teor de material inorgânico foi de 9.18%. Este teor é muito bastante inferior ao da tentativa anterior. Como este equipamento é o mais recomendado para este tipo de hidrólise enzimática decidiu-se testar novamente este equipamento com as mesmas condições aumentando apenas o tempo de reação.

- **4ª Tentativa**

1. Dividir finamente 5 g de papel de impressão e escrita *Nav* (tal qual) e colocar num copo de vidro de 600 mL juntamente com 200 mL de água ultrapura.
2. Colocar em vigorosa agitação magnética durante a noite a 40°C.
3. Na manhã seguinte, o pH da solução papel+água é medido e ajustado até 5.5 com recurso ao tampão citrato 1 M e pH 4.5 preparado de acordo com o Anexo I.

4. Paralelamente, aquecer 40 mL de água ultrapura a 50°C e acertar também o pH a 5.5, desta vez com recurso a tampão citrato 0.05 M e pH 5, diluído do tampão citrato 1 M.
5. Adicionar 2.06 mL de enzima *Cellic CTec2* à água ultrapura, quando a temperatura da água for 50°C.
6. Colocar a mistura na estufa de incubação *Stuart Orbital Incubator SI 50* à temperatura de 50°C. Quando a temperatura estabilizar adicionar a água+enzima. A mistura fica em agitação a 150 rpm durante 1 semana.
7. Após este tempo, transferir a mistura para tubos de Falcon e proceder a centrifugação no equipamento *Hettich Universal 32* com durante 20 min e 4500 rpm, repetindo três vezes com duas lavagens intermédias com água destilada.
8. O resíduo acumulado no fundo do tubo é colocado em estufa a 40°C (*Scientific Series 9000*) até estar completamente seco.

Nesta tentativa apesar do tempo de reação ter sido muito superior aos anteriores, o aspeto do resultado final é semelhante. O teor de material inorgânico foi, neste caso de 7.04%. Este teor é muito inferior ao da tentativa anterior, tendo-se por isso descartado este equipamento. Na 5ª tentativa decidiu-se testar um tipo de agitação diferente, tendo optado por agitação mecânica, como aconteceu com o solvente CED. Todas as outras condições foram mantidas.

- **5ª Tentativa**

1. Dividir finamente 5 g de papel de impressão e escrita *Nav* (tal qual) e colocar num copo de vidro de 600 mL juntamente com 200 mL de água ultrapura.
2. Colocar em vigorosa agitação magnética durante a noite a 40°C.
3. Na manhã seguinte, o pH da solução papel+água é medido e ajustado até 5.5 com recurso ao tampão citrato 1 M e pH 4.5 preparado de acordo com o Anexo I.
4. Paralelamente, aquecer 40 mL de água ultrapura a 50°C e acertar também o pH a 5.5, desta vez com recurso a tampão citrato 0.05 M e pH 5, diluído a partir do tampão citrato 1 M.
5. Adicionar 2.06 mL de enzima *Cellic CTec2* à água ultrapura, quando a temperatura da água for 50°C.
6. Colocar a mistura de papel+água num banho de óleo a 50°C. Quando a temperatura for atingida adicionar a água+enzima. A mistura fica em agitação a mecânica vigorosa, com recurso a um agitador mecânico *Heidolph RZR-1* com hélice de vidro de pontas redondas a 165 rpm durante 72h.

7. Após este tempo, proceder à centrifugação no equipamento *Hettich Universal 32* com durante 20 min e 4500 rpm, repetindo três vezes com duas lavagens intermédias com água destilada.
8. O resíduo acumulado no fundo do tubo é colocado em estufa a 40°C (*Scientific Series 9000*) até estar completamente seco.

O teor de material inorgânico foi, neste caso de 26.04%. Este teor é superior ao da tentativa anterior, tendo-se por isso mantido este equipamento. Na 6ª tentativa decidiu-se testar menos tempo de agitação 48h e maior quantidade de enzima 3.09 mL.

- **6ª Tentativa**

1. Dividir finamente 5 g de papel de impressão e escrita *Nav* (tal qual) e colocar num copo de vidro de 600 mL juntamente com 200 mL de água ultrapura.
2. Colocar em vigorosa agitação magnética durante a noite a 40°C.
3. Na manhã seguinte, o pH da solução papel+água é medido e ajustado até 5.5 com recurso ao tampão citrato 1 M e pH 4.5 preparado de acordo com o Anexo I.
4. Paralelamente, aquecer 40mL de água ultrapura a 50°C e acertar também o pH a 5.5, desta vez com recurso a tampão citrato 0.05 M e pH 5, obtido a partir da diluição do tampão citrato 1 M.
5. Adicionar 3.09 mL de enzima *Cellic CTec2* à água ultrapura, quando a temperatura da água for 50°C.
6. Colocar a mistura de papel+água num banho de óleo a 50°C. Quando a temperatura for atingida adicionar a água+enzima. A mistura fica em agitação a mecânica vigorosa, com recurso a um agitador mecânico *Heidolph RZR-1* com hélice de vidro de pontas redondas a 165 rpm durante 48h.
7. Decorrido este tempo, transferir a mistura para tubos de Falcon e proceder a centrifugação no equipamento *Hettich Universal 32* com durante 20 min e 4500 rpm, repetindo três vezes com duas lavagens intermédias com água destilada.
8. O resíduo acumulado no fundo do tubo é colocado em estufa a 40°C (*Scientific Series 9000*) até estar completamente seco.

O teor de material inorgânico foi, neste caso de 54.66%. Este teor de inorgânicos é superior a qualquer um dos obtidos com os procedimentos anteriormente testados, tendo-se por isso considerado o melhor procedimento. Neste sentido, decidiu-se testar novamente este procedimento alterando somente a quantidade de enzima. Este novo procedimento corresponde

à metodologia otimizada com o complexo enzimático *Cellic CTec2* onde se optou por usar menor quantidade de enzima (2.06 mL) pois se considera que usar mais do que esta quantidade não traz mais-valias significativas em termos de dissolução de celulose. A metodologia encontra-se amplamente descrita seguidamente.

VI.2 Ensaio Final/Otimizado

1. Dividir finamente 5 g de papel de impressão e escrita *Nav* (tal qual) e colocar num copo de vidro de 600 mL juntamente com 150 mL de água ultrapura.
2. Colocar em vigorosa agitação magnética durante a noite, a 40°C.
3. Na manhã seguinte, o pH da solução papel+água é medido e ajustado até 5.5 com recurso ao tampão citrato 1 M e pH 4.5 preparado de acordo com o Anexo I.
4. Paralelamente, aquecer 40 mL de água ultrapura a 50°C e acertar também o pH a 5.5, desta vez com recurso a tampão citrato 0.05 M e pH 5, obtido a partir da diluição do tampão citrato 1 M.
5. Adicionar 2.06 mL de enzima *Cellic CTec2* à água ultrapura, quando a temperatura da água for 50°C.
6. Colocar a mistura de papel+água num banho de óleo a 50°C. Quando a temperatura for atingida adicionar a água+enzima. A mistura fica em agitação a mecânica vigorosa, com recurso a um agitador mecânico *Heidolph RZR-1* com hélice de vidro de pontas redondas a 165 rpm durante 48h.
7. Decorrido este tempo, proceder à centrifugação no equipamento *Hettich Universal 32* com durante 20 min e 4500 rpm, repetindo três vezes com duas lavagens intermédias com água destilada.
8. O resíduo acumulado no fundo do tubo é colocado em estufa a 40°C (*Scientific Series 9000*) até estar completamente seco. Armazenar o resíduo seco no exsiccador.

Anexo VII – Imagens FESEM

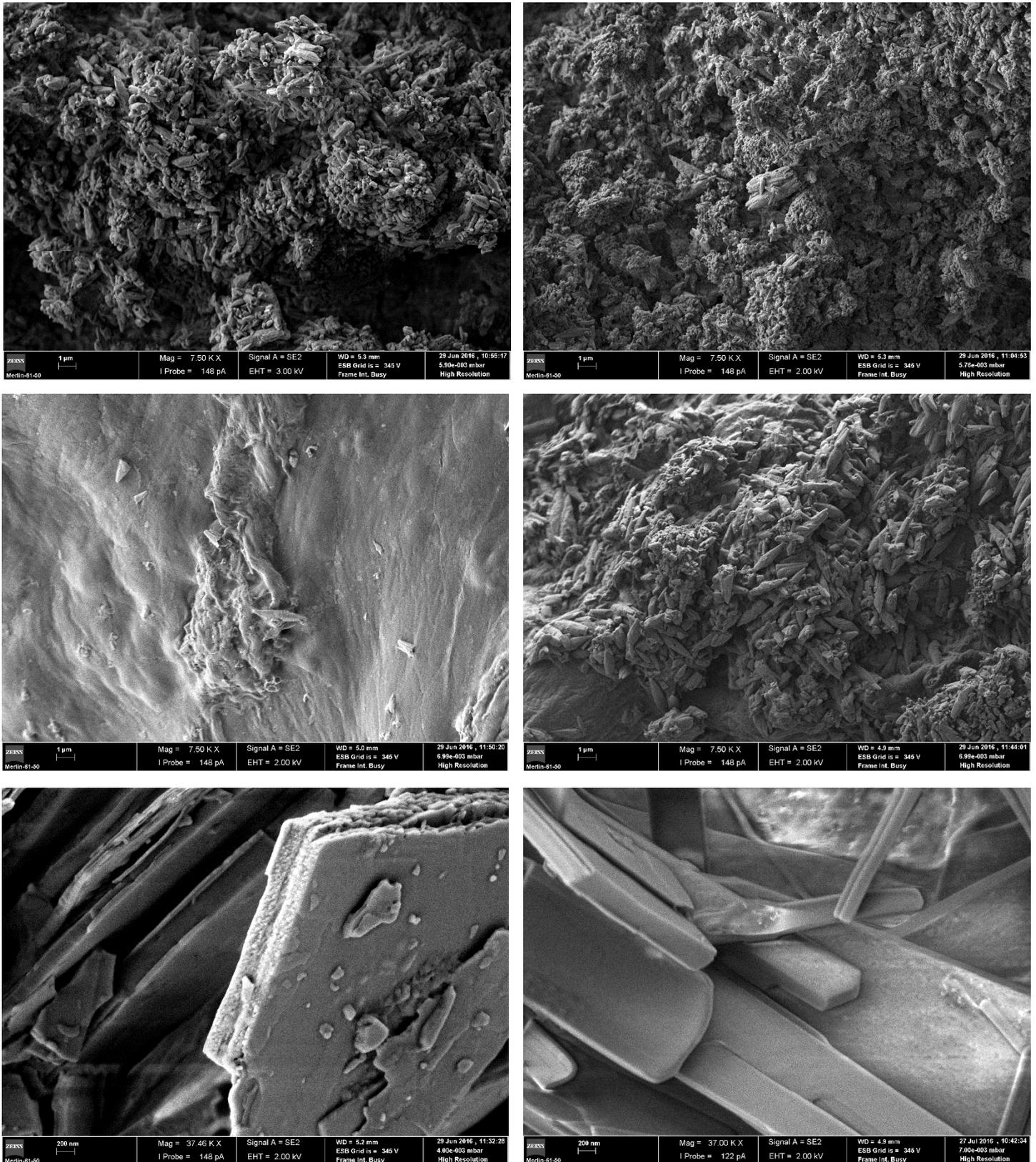


Figura VII.1 - Imagens FESEM de diferentes ampliações: **(a)** Nav CED a 7500x, **(b)** Con CED a 7500x, **(c)** Nav DMAC/LiCl a 7500x, **(d)** Nav NaOH a 7500x, **(e)** Nav HE a 37500x e **(f)** Con HE a 37000x.

Anexo VIII – Metodologia Aplicada no Estudo Complementar

O estudo complementar serviu essencialmente para identificar claramente qual o composto responsável pela morfologia lamelar das partículas. Neste sentido testou-se a reação de carbonato de cálcio apenas com a solução de tampão citrato, designado por Ensaio PCC Branco e a reação do carbonato de cálcio, solução de tampão citrato e complexo enzimático *Cellic CTec2*, designador por Ensaio PCC HE. Ambos os procedimentos encontram-se detalhadamente descritos seguidamente.

VIII.1 Ensaio PCC Branco

1. Colocar cerca de 2 g de PCC Industrial previamente seco num copo de 400 mL. Adicionar também 50 mL de água ultrapura.
2. Colocar em agitação magnética vigorosa até formar uma suspensão homogénea com aquecimento gradual até 50°C.
3. Adicionar a solução de tampão citrato 1 M e pH 4.5 preparado de acordo com o Anexo I, até o pH da mistura 5.5. O pH é medido a 50°C.
4. Colocar a mistura num banho de óleo a 50°C. Iniciar em agitação a mecânica vigorosa, com recurso a um agitador mecânico *Heidolph RZR-1* com hélice de vidro de pontas redondas a 165 rpm durante 48h.
5. Decorrido este tempo, transferir a mistura para tubos de Falcon e proceder a centrifugação no equipamento *Hettich Universal 32* com durante 20 min e 4500 rpm, repetindo três vezes com duas lavagens intermédias com água destilada.
6. O resíduo acumulado no fundo do tubo é colocado em estufa a 40°C (*Scientific Series 9000*) até estar completamente seco.

VIII.2 Ensaio PCC HE

1. Colocar cerca de 2 g de PCC Industrial previamente seco num copo de 400 mL. Adicionar também 50 mL de água ultrapura.
2. Colocar em agitação magnética vigorosa até formar uma suspensão homogénea aquecendo lentamente até 50°C.
3. Adicionar a solução de tampão citrato 1 M e pH 4.5 preparado de acordo com o Anexo I, até o pH da mistura 5.5 (pH medido a 50°C).
4. Colocar a mistura num banho de óleo a 50°C.
5. Paralelamente aquecer a 50°C 15 mL de água ultrapura num copo à parte e ajustar o pH da mistura com recurso ao tampão citrato 0.05 M e pH 4.8.

6. Adicionar a este copo a quantidade de complexo enzimático pretendida, sendo que neste caso foi de 1 mL.
7. Juntar a mistura água+enzima ao copo que já se encontra no banho de óleo e iniciar em agitação a mecânica vigorosa, com recurso a um agitador mecânico *Heidolph RZR-1* com hélice de vidro de pontas redondas a 165 rpm durante 48h.
8. Decorrido este tempo, proceder à centrifugação no equipamento *Hettich Universal 32* com durante 20 min e 4500 rpm, repetindo três vezes com duas lavagens intermédias com água destilada.
9. O resíduo acumulado no fundo do tubo é colocado em estufa a 40°C (*Scientific Series 9000*) até estar completamente seco.