



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos
e Biotecnológicos

Linha de Pesquisa: Utilização de Polieletrólitos

**A UTILIZAÇÃO DE POLIELETRÓLITOS NA MATÉRIA-PRIMA
PARA A FABRICAÇÃO DE PAPEL:
Proposta de Metodologia para Predizer a Qualidade do
Produto Final**

THAIS DA CUNHA LEAL SCHAEFER

Florianópolis (SC)
2017

Thais da Cunha Leal Schaefer

**A UTILIZAÇÃO DE POLIELETRÓLITOS NA MATÉRIA-PRIMA
PARA A FABRICAÇÃO DE PAPEL:
Proposta de Metodologia para Predizer a Qualidade do
Produto Final**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado.

Co-orientador: Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan.

Florianópolis (SC)
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC

SCHAEFER, Thais da Cunha Leal.

A Utilização de Polieletrólitos na Matéria-Prima para a Fabricação de Papel: Proposta de Metodologia para Predizer a Qualidade do Produto Final / Thais da Cunha Leal Schaefer, orientador, Ricardo Antonio Francisco Machado, Florianópolis, 2017.

150 f.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Polieletrólitos. 3. Metodologia. 4. Matéria-prima. 5. Papel. I. Machado, Ricardo Antonio Francisco. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Thais da Cunha Leal Schaefer

**A UTILIZAÇÃO DE POLIELETRÓLITOS NA MATÉRIA-PRIMA
PARA A FABRICAÇÃO DE PAPEL:
Proposta de Metodologia para Predizer a Qualidade do
Produto Final**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada adequada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Florianópolis, 17 de abril de 2017.

Prof. Ricardo Antônio Francisco Machado, Dr.
Orientador

Prof. Dr. Cintia Soares
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Rita de Cássia Siqueira Curto Valle
Membro Externo

Profa. Dra. Cristiane Nunes Lopes
Membro Externo

Profa. Dra. Patrícia Francisco de Oliveira
Membro Participante

Dedico este trabalho à minha mãe, Nadjanara, e ao meu marido, Jorge, que sempre estiveram ao meu lado, me incentivando a ser uma pessoa melhor e a correr atrás dos meus sonhos e objetivos e que nunca me deixaram desistir, apesar das dificuldades.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor, Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado, pela paciência e confiança na elaboração deste trabalho e por ter me dado a oportunidade de realizá-lo.

Ao meu marido, Jorge, pela parceria de sempre.

À minha mãe, Nadjanara, por ser minha maior incentivadora.

Ao meu irmão, Gustavo, que, a seu modo, sempre me ajudou a enxergar o meu melhor.

Aos colegas de trabalho que, direta ou indiretamente, colaboraram para que este trabalho pudesse ser concluído.

À Universidade Federal de Santa Catarina, por me proporcionar uma formação de qualidade.

A todos aqueles que, de alguma maneira, estiveram presentes na minha vida durante o período de realização deste trabalho e que sempre acreditaram na minha capacidade.

RESUMO

SCHAEFER, Thais da Cunha Leal. **A utilização de polieletrólitos na matéria-prima para a fabricação de papel: proposta de metodologia para prever a qualidade do produto final.** Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, 2017.

A presente Dissertação, ao realizar um estudo de caso para pesquisar a utilização de polieletrólitos nas matérias-primas para a fabricação de papel, teve por objetivo geral: “Propor o desenvolvimento de metodologia para prever a qualidade do produto final, de acordo com a utilização de polieletrólitos na celulose para a fabricação de papel, a partir de fibras virgens”. Os objetivos específicos definidos foram: “Avaliar os parâmetros e a metodologia de controle”; e “Analisar a utilização de polieletrólitos”. Os polieletrólitos são polímeros originários de proteínas e polissacarídeos e podem ser divididos em catiônico, aniônico, não iônico, de acordo com a carga da cadeia polimérica. Apesar de os polieletrólitos serem usados nas matérias-primas para a fabricação de papel, por serem polímeros hidrossolúveis e solubilizarem-se em meios aquosos, ainda há ausência de uma metodologia para prever a qualidade do produto final. Os resultados apontaram que uma alternativa para a fabricação de papel é que este seja produzido a partir de matérias-primas confiáveis, pois os avanços tecnológicos que vêm ocorrendo nos sistemas de limpeza e no fracionamento de fibras têm possibilitado, cada vez mais, a fabricação de papéis de alta qualidade, principalmente, pelo uso de polieletrólitos sintéticos, que apresentam menor custo, e não representam risco de danos à saúde humana. Como resultado, a pesquisa apontou que, na fabricação de papel, diversos parâmetros de controle, tais como: distribuição granulométrica, compactação, morfologia, porosidade, densidade das partículas, efeito parede e efeito de afastamento, devem ser seguidos e respeitados, a fim de se obter um empacotamento de partículas desejável. O estudo apontou, também, que há a necessidade de se validar o método, a fim de se garantir que o produto seja sempre fabricado da mesma forma, com a mesma qualidade, e dentro dos limites de tolerância, rigorosamente preestabelecidos. Essa validação deve demonstrar os seguintes parâmetros: seletividade; linearidade e

faixa de aplicação; precisão; exatidão; limite de detecção; limite de quantificação; e a robustez do método. Assim, os produtos serão consistentemente produzidos e controlados, com padrões de qualidade apropriados para o uso pretendido e requerido. Para a utilização de polieletrólitos, existem diversos mecanismos de atuação, como por exemplo, os modelos tipo patch e tipo mosaico; modelo de floculação tipo pontes; modelos de floculação complexos; floculação com dois polímeros de cargas opostas (*dual flocculation*); floculação com nano ou micropartículas; modelo de floculação por rede com polímero não iônico; e polieletrólitos enxertados. Conclui-se que a metodologia para prever a qualidade do produto final, com a utilização de polieletrólitos na matéria-prima para a fabricação de papel, deve seguir algumas ações e passos para a avaliação dos produtos químicos, dentre eles: diluição da amostra de celulose até a consistência desejada; adição da amostra do agitador; com a amostra homogeneizada, adicionar o polieletrólito; agitação da amostra até nova homogeneização; coleta do volume necessário para formação de uma folha; adição do volume de amostra no formador de folhas; após a formação da folha, a folha deve ser colocada no secador; após seca, realizar testes físicos.

Palavras-chave: Polieletrólitos. Metodologia. Matéria-prima. Papel.

ABSTRACT

SCHAEFER, Thais da Cunha Leal. **The use of polyelectrolytes in the raw material for the manufacture of paper: proposed methodology for predicting the final product quality.** Graduate Program in Chemical Engineering, UFSC, 2017.

The present Dissertation, to conduct a case study to investigate the use of Polyelectrolyte in the raw materials for the manufacture of paper, had as general objective: "to propose the development of methodology to predict the quality of the final product, according to the use of Polyelectrolyte in pulp for papermaking, from virgin fibres". The specific objectives defined were: "Evaluate the parameters and the methodology of control"; and "Analyze the use of Polyelectrolyte". The Polyelectrolyte polymers originating from proteins and polysaccharides and can be divided into cationic, anionic, nonionic, according to the charge of the polymer chain. Although the Polyelectrolyte use on raw materials for the manufacture of paper, because they are water-soluble polymers and solubilizarem in aqueous media, there is still the absence of a methodology to predict the quality of the final product. The results showed that an alternative to the paper-making is that it is produced from raw materials, because the technological advances that have been taking place in the cleaning systems and the fractionation of fibres have enabled increasingly manufacturing high quality papers, mainly by the use of synthetic Polyelectrolyte, lower cost, and do not represent a risk of damage to human health. As a result, the survey pointed out that, in the manufacture of paper, various control parameters such as particle size distribution, compaction, morphology, porosity, particle density, wall effect and effect of removal, should be followed and respected, in order to achieve a desirable particles packaging. The study pointed out, also, that there is a need to validate the method, in order to ensure that the product is always manufactured in the same way, with the same quality and within the limits of tolerance, accurately pre-set. This validation must demonstrate the following: selectivity; linearity and range of application; precision; accuracy; limit of detection; limit of quantification; and the robustness of the method. Thus, the products are consistently produced and controlled to the quality standards appropriate for the intended use and required. For the

use of Polyelectrolyte, there are several mechanisms of action, e.g., models type patch and mosaic type; flocculation model type bridges; flocculation complex models; flocculation with two opposite charges polymers (dual flocculation); flocculation with nano or micro-particles; flocculation model for network with nonionic polymer; and Polyelectrolyte grafted. It is concluded that the methodology to predict the quality of the final product, with the use of Polyelectrolyte in raw material for papermaking, must follow some actions and steps for the evaluation of chemicals, including: sample dilution of pulp until the desired consistency; addition of sample of the agitator; with the homogenized sample, add Polyelectrolyte; stirring up new sample homogenization; collection of the volume required for formation of a leaf; addition of the sample volume on the trainer of leaves; After the formation of the sheet, the sheet should be placed in the dryer; After drought, perform physical tests.

Keywords: Polyelectrolytes. Methodology. Feedstock. Paper.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fibras entrelaçadas	34
Figura 2. Estrutura do caule da madeira, de onde são extraídas as fibras de celulose.....	34
Figura 3. Árvores de <i>Eucalyptus</i>	36
Figura 4. Árvores de Pinho do Paraná.....	36
Figura 5. Fibras refinadas e desfibriladas - Novos tipos de finos são assim criados.....	38
Figura 6. Fluxograma simplificado das emissões e correntes de resíduos do processo produtivo de papel e celulose.....	47
Figura 7. Ciclo do carbono na natureza.....	60
Figura 8. Fases constituintes de um compósito.....	64
Figura 9. Equação proposta por Furnas	69
Figura 10. Equação proposta por Andreasen.....	70
Figura 11. Equação proposta por Alfred	70
Figura 12. Efeito da qualidade e do tamanho das partículas na eficiência de empacotamento: (a) sistema monodisperso; (b) máxima densidade de empacotamento; (c) deficiência de partículas pequenas; (d) deficiência de partículas grandes; (e) distribuição inadequada do tamanho de partículas.	71
Figura 13. Forças intermoleculares nos estados gasoso, líquido e sólido.	73
Figura 14. Forças dipolo-dipolo.....	77
Figura 15. Representação das forças de dispersão de London formadas por dipolo induzido – dipolo induzido e por dipolo instantâneo.....	79
Figura 16. Ligação de hidrogênio.....	80
Figura 17. Forças íon-dipolo	81
Figura 18. Mecanismo de interação eletrostática tipo patch	83
Figura 19. Mecanismo de floculação por pontes poliméricas.....	84
Figura 20. Formação de caudas, laços e na interface partícula/solução	85
Figura 21. Mecanismo de formação do Symplex e floculação ...	86
Figura 22. Esquema das etapas do mecanismo de <i>dual flocculation</i>	87
Figura 23. Fórmula estrutural (a) Polivilamina (b) Poliacrilamida	104
Figura 24. Estrutura polimérica da cadeia de celulose.....	105
Figura 25. Mesa formadora/Rolo condicionador.....	107
Figura 26. Secador/Prensa	107

Figura 27. Distribuidor (Agitador).....	108
Figura 28. Prensa Hidráulica.....	108
Figura 29. Equipamento para agitação da solução: (a) colocação da amostra no agitador; (b) equipamento em funcionamento...109	
Figura 30. Amostra sendo adicionada na mesa formadora de folha.....	110
Figura 31. Folha formada sobre a tela metálica na mesa formadora.....	110
Figura 32. Remoção da folha formada da tela formadora.....	111
Figura 33. Prensa Hidráulica.....	112
Figura 34. Amostra no secador/prensa.....	114
Figura 35. Gráfico correspondente aos resultados do primeiro teste laboratorial.....	120
Figura 36. Gráfico correspondente à diferença em relação ao branco do primeiro teste laboratorial.....	120
Figura 37. Gráfico correspondente aos resultados do segundo teste laboratorial.....	123
Figura 38. Gráfico correspondente à diferença em relação ao branco do segundo teste laboratorial.....	123
Figura 39. Gráfico correspondente aos resultados do teste industrial.....	125
Figura 40. Gráfico correspondente à diferença em relação ao branco do teste industrial.....	126
Figura 41. Fluxograma das ações e passos para avaliação dos produtos químicos.....	131

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Pedagogia dos 3 R's	44
Quadro 2 – Propriedades características de cada estado da matéria.....	74
Quadro 3 – Parâmetros para a validação de metodologia analítica	90
Quadro 4 – Parâmetros empregados na caracterização do papel	96
Quadro 5 – Primeiro teste em laboratório.....	115
Quadro 6 – Segundo teste em laboratório.....	116
Quadro 7 – Teste industrial.....	116
Quadro 8 – Resultados Médios do Primeiro Teste Laboratorial	118
Quadro 9 – Diferença em Relação ao Branco do Primeiro Teste Laboratorial.....	119
Quadro 10 – Resultados Médios do Segundo Teste Laboratorial	121
Quadro 11 – Resultados da Diferença em Relação ao Branco do Segundo Teste Laboratorial.....	122
Quadro 12 – Resultados Médios do Teste Industrial.....	124
Quadro 13 – Resultados da Diferença em Relação ao Branco do Teste Industrial.....	125

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRAF	Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas
ABTCP	Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BRACELPA	Associação Brasileira de Celulose e Papel
BNDES	Banco Nacional do Desenvolvimento
Cb	Custo de beneficiamento
Cc	Custo da coleta
CEMPRE	Compromisso Empresarial para Reciclagem
CIESP	Centro das Indústrias do Estado de São Paulo
CMMAD	Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento
CNI	Confederação Nacional da Indústria
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cp	Custo de posse
Cr	Custo próprio do reciclador
Cs	Custo próprio do sucateiro
CTMP	<i>Chemithermomechanical Pulp</i> - pasta de alto rendimento produzida por refinador
d.C.	depois de Cristo
Ds	Tamanho mínimo de partículas
ECH	Epicloridrina, do inglês <i>epichlorohydrin</i>
EPIs	Equipamentos de Proteção Individual
FIESP	Federação das Indústrias do Estado de São Paulo
GEE	Gás de Efeito Estufa
GPAm	Poliacrilamida Glioxilatada
IBÁ	Indústria Brasileira de Árvores
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
Lc	Lucro do coletor
LR	Logística Reversa
Ls	Lucro do sucateiro
mm	milímetro
MMA	Ministério do Meio Ambiente
Nc	Número de pontos de contato de cada esfera com

	as esferas vizinhas
NSSC	<i>Neutral Sulphite Semi Chemical</i>
ONGs	Organizações Não Governamentais
ONU	Organização das Nações Unidas
PAR	Pasta de Alto Rendimento
PCDD	<i>Polychlorinated-p-dibenzodioxins</i> - dioxinas
PCDF	<i>Polychlorinated-p-dibenzofurans</i> - furanos
PCRA	Programa de Conservação e Reuso de Água
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
POP's	Poluentes Orgânicos Persistentes
PVAm	Polivinilamina
RMP	<i>Refiner Mechanical Pulp</i> – pasta de alto rendimento produzida por refinador
RU	Resistência a Úmido
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
TMP	<i>Thermomechanical Pulp</i> - pasta de alto rendimento produzida por refinador
um	micrômetro
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
ZTI	Zona de Transição de Interface

LISTA DE SÍMBOLOS QUÍMICOS

C	Carbono
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
CH ₄	Gás combustível metano
CO	Cobalto
CO ₂	Fórmula química para Dióxido de Carbono
SO ₂	Dióxido de enxofre
NaOH	Hidróxido de sódio
NH ₄ OH	Hidróxido de amônio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA E ESTABELECIMENTO DO PROBLEMA DE PESQUISA	27
1.2 MOTIVAÇÃO DA PESQUISA	30
1.3 OBJETIVOS	30
1.3.1 Objetivo Geral	30
1.3.2 Objetivos Específicos	31
1.4 JUSTIFICATIVA	31
1.5 ESTRUTURA DO TRABALHO	32
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	33
2.1 FABRICAÇÃO DE PAPEL A PARTIR DE FIBRAS VIRGENS.....	33
2.1.1 Processos de Preparação da Massa Celulósica	37
2.1.1.1 Processo Termomecânico	38
2.1.1.2 Processo Semiquímico	39
2.1.1.3 Processo Químico - Kraft	39
2.1.1.4 Processo Químico - Sulfito.....	40
2.1.1.5 Processo Químico - Sulfato	40
2.1.2 Etapas do Processo da Celulose.....	41
2.2 FABRICAÇÃO DE PAPEL A PARTIR DE MATÉRIAS-PRIMAS RECICLADAS.....	43
2.2.1 Impacto Ambiental.....	45
2.2.2 Política Nacional de Resíduos Sólidos	48
2.2.3 O Problema da Logística Reversa	51
2.2.3.1 As Atividades na Logística Reversa do Papel	53
2.2.3.2 Aspectos Econômicos.....	55
2.2.3.3 Aspectos Ambientais.....	56
2.2.3.4 Aspectos Sociais	58
2.2.4 Sequestro de CO ₂ (Derrubada de Árvores).....	59
2.3 DISPERSÃO E EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS	62
2.3.1 Materiais Compósitos e Dispersão	63
2.3.2 Empacotamento de Partículas	67
2.4 MECANISMOS DA UTILIZAÇÃO DE POLIELETRÓLITOS. 72	
2.4.1 Definição e Classificação dos Polieletrólitos	72
2.4.2 Forças Intermoleculares.....	73
2.4.2.1 Interação dipolo-dipolo.....	76
2.4.2.2 Interação dipolo induzido	78
2.4.2.3 Ligação de hidrogênio.....	80

2.4.2.4 Interação íon-dipolo	81
2.4.3 Mecanismos de Atuação dos Polieletrólitos	82
2.4.3.1 Modelos Tipo Patch e Tipo Mosaico.....	82
2.4.3.2 Modelos Tipo Pontes	84
2.4.3.3 Modelos de Flocculação Complexos.....	86
2.4.3.4 Flocculação com Dois Polímeros de Cargas Opostas (<i>Dual Flocculation</i>).....	87
2.4.3.5 Modelo de Flocculação por Rede com Polímero Não Iônico.....	88
2.4.3.6 Polieletrólitos Enxertados	88
2.5 PARÂMETROS DE CONTROLE.....	89
2.6 METODOLOGIA DE CONTROLE	89
2.7 TESTES DE CONFORMIDADE – PARA PREDIZER A QUALIDADE DO PAPEL	92
2.7.1 <i>Ring Cruch Test</i> - RCT.....	92
2.7.2 Teste de Mullen.....	93
2.7.3 Teste de Cobb.....	93
2.7.4 Delaminação	94
2.7.5 Gramatura	94
2.7.6 Umidade	95
2.7.7 Arrebentamento	95
2.7.8 Permeabilidade ao ar	95
2.8 CONCLUSÃO PRELIMINAR	99
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	103
3.1 DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS.....	103
3.2 MÉTODOS UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS.....	105
4 RESULTADOS E RESPECTIVAS DISCUSSÕES.....	117
4.1 TESTES INDUSTRIAIS	117
4.2 DISCUSSÃO SOBRE OS IMPACTOS CAUSADOS COM O USO DOS POLIELETRÓLITOS NOS EXPERIMENTOS.....	126
4.2.1 Polivinilamina (PVAm) e Poliacrilamida Glioxilata (GPAm).....	127
4.2.2 Resistência a Úmido (RU)	128
4.3 RESPOSTAS DOS QUESTIONAMENTOS	128
4.4 PROPOSTA DE METODOLOGIA PARA PREDIZER A QUALIDADE DO PRODUTO FINAL.....	130
5 CONCLUSÕES.....	135
5.1 QUANTO AO OBJETIVO ESPECÍFICO 1: AVALIAR OS PARÂMETROS E A METODOLOGIA DE CONTROLE.....	135

5.2 QUANTO AO OBJETIVO ESPECÍFICO 2: ANALISAR A UTILIZAÇÃO DOS POLIELETRÓLITOS	134
5.3 CONCLUSÃO QUANTO AOS RESULTADOS DA PESQUISA.....	136
5.4 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	137
6 REFERÊNCIAS.....	139

1 INTRODUÇÃO

Esta parte introdutória situa a pesquisa em relação à utilização de polieletrólitos na fabricação de papel, com indicação do tema e do problema, bem como dos objetivos, tanto o geral quanto os específicos. A justificativa do estudo também é exposta nesta parte. Apresenta, ainda, em seu final, a estrutura sobre a qual o trabalho está embasado.

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA E ESTABELECIMENTO DO PROBLEMA DE PESQUISA

Este estudo está inserido na Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos, sendo abordado o tema: fabricação de papel, e Linha de Pesquisa: utilização de polieletrólitos, do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Busca analisar o problema da influência dos parâmetros operacionais na fabricação de papel, para verificar a possibilidade de proposição de uma metodologia com a finalidade de prever a qualidade do produto final, quando utilizados polieletrólitos na matéria-prima.

O papel é considerado uma das maiores invenções do homem, cuja utilização remonta aos tempos rudimentares e que vem sendo pesquisado e aperfeiçoado ao longo de décadas. Segundo Alvite, Infante e Vásquez (2002), a origem do papel remonta ao ano 105 depois de Cristo (d.C.), na China, atribuindo-se sua autoria a Tsai-Lun, conselheiro de agricultura do imperador chinês Ho Jé. Este primeiro papel era obtido mediante a mistura de seda, cânhamo e fibra de cortiça, que era fervida durante vários dias para libertar as fibras. Em seguida, diluía-se em água a pasta obtida e secava-se entre dois painéis submetidos a pressão até formar uma folha de papel. Antes desta descoberta, usavam-se outros meios de escrita, como o papiro, constituído de fibras de plantas entrelaçadas e coladas, e o pergaminho, constituído de peles de animais polidas, tratadas e secas.

Conforme Hayasaka e Nishida (2015), o papiro, do latim *papyrus*, predecessor mais antigo do papel como o conhecemos

hoje, era feito de pequenos e finos pedaços do talo do papiro (planta que cresce nas margens do Rio Nilo, no Egito), molhado por três dias até clarear. Os pedaços eram colocados sobre uma toalha de linho, primeiro horizontalmente e, então, verticalmente. Somente depois desse processo eram empilhados e batidos com pesadas marretas de madeira para que pudesse se chegar a uma espessura uniforme e, após isso, eram colocados para secar ao sol.

Já de acordo com a Associação Brasileira de Celulose e Papel – BRACELPA (2015a), os chineses mantiveram sigilo sobre o primeiro sistema de fabricação de papel por mais de 600 anos, tendo o seu segredo desvendado no ano 751 d. C., quando o exército árabe atacou a cidade de Samarcanda, dominada pelo império chinês naquela época. Técnicos de uma fábrica de papel foram presos e levados para Bagdá, onde se começou a fabricar papel, também sem se revelar a técnica. Até que, no século XI, a novidade foi introduzida pelos árabes na Espanha e espalhou-se pelo Ocidente.

Ainda segundo a BRACELPA (2015a), no Brasil, a fabricação do papel inicia-se em 1808, com o estímulo de Dom João VI e a vinda do Príncipe Regente, com a instalação em território nacional, da primeira fábrica de papel: a Imprensa Régia que utilizava um arbusto (imbira) como matéria prima. Somente em 1841 foi instalada uma nova fábrica que, desta feita, utilizava troncos de bananeira para fazer papel jornal. Mas, em razão da concorrência gerada pelo papel importado, as fábricas foram fechando e somente por volta do ano de 1850 surgiram novas fábricas, contudo, as dificuldades e obstáculos eram os mesmos.

Somente após a Segunda Guerra Mundial surgiria, com a instalação de fábricas da família Klabin, o papel de imprensa produzido no Brasil, utilizando recursos naturais totalmente nacionais. De outra parte, a utilização do eucalipto como matéria-prima para a fabricação de papel ocorreu apenas em meados do ano de 1927, com a fabricação de vários tipos de papel com celulose e eucalipto, desencadeando um sucesso que despertou o interesse de outras indústrias nacionais na utilização do eucalipto. Assim, o papel produzido no Brasil tem sua origem nas fibras de celulose (composto natural existente nos vegetais) de florestas plantadas, sendo sua fonte, então, um recurso renovável.

É reconhecido, também, que o Brasil é um grande produtor de papel que alia sua capacidade de abastecimento do mercado interno, à produção para exportação, principalmente para países da América Latina, América do Norte e União Europeia. Considerando-se, pois, pacífico ser a concorrência do mercado brasileiro de papel bastante grande, é indene de dúvida que as indústrias se obriguem a investir em equipamentos e insumos para garantir a qualidade de seus produtos, objetivando, desta forma, manter sua competitividade no mercado.

O processo de produção do papel possui características semelhantes nas indústrias desse ramo, independente dos equipamentos utilizados por essas empresas, diferenciando-se apenas na estrutura física e produtiva. No processo de produção de papel, a folha pode ser formada por meio do processamento de resíduos recicláveis ou matéria-prima virgem. Contudo, podem ocorrer anomalias durante o processo, que comprometem o sistema produtivo, influenciando, desse modo, todo o processo operacional da produção.

O papel é um produto reciclável e grande parte de sua produção retorna ao ciclo produtivo pré e pós-consumo. Segundo a BRACELPA (2015b), apesar de ser de origem renovável, o papel está entre os produtos que apresentam maior taxa de reciclagem no Brasil. No total de todos os papéis que circularam no País, em 2011, 45,5% foram encaminhados à reciclagem. Ademais, grande quantidade de aparas de papel reciclável pode ser utilizada na fabricação de outros produtos, como telhas, sem ser computada nas estatísticas de recuperação. Se esse quesito passasse a ser avaliado, a taxa de recuperação subiria expressivamente. Como todo papel produzido no Brasil tem origem na celulose de florestas plantadas de pinus e eucalipto, o processo de reciclagem tem origem em uma fonte de recursos renováveis. Ou seja, depois de utilizadas, as fibras dessas árvores se transformam novamente em matéria-prima para a fabricação de novo produto.

Em suma, ao ganhar escala industrial, a fabricação do papel viu-se na obrigação de acompanhar os avanços tecnológicos e investir não apenas na automação das máquinas como também na parte química de sua própria composição.

No que concerne ao aspecto químico, uma das formas de utilizar a matéria-prima reciclada para a fabricação de papel é por meio dos polieletrólitos, que são polímeros originários de

proteínas e polissacarídeos e podem ser divididos em catiônico, aniônico, não iônico, de acordo com a carga da cadeia polimérica.

De acordo com Marinho (2005), os polímeros são compostos químicos resultantes de reações químicas de polimerização. São formados por macromoléculas, ou seja, compostos orgânicos ou inorgânicos de massa molar elevada e constituídos, em sua maioria, por átomos não pesados, como o carbono, o nitrogênio e o silício. Possuem várias unidades repetitivas ao longo da cadeia, denominadas meros. É daí que vem o seu significado: poli = muitas; mero = partes.

Os polímeros são de grande importância em vários setores industriais, por apresentarem compatibilidade com outros materiais, baixa densidade e flexibilidade. Devido a essas propriedades, muitas vezes substitui matérias-primas tradicionais.

Embora os polieletrólitos sejam usados nas matérias-primas para a fabricação de papel, por serem polímeros hidrossolúveis que, por conterem grupamentos fortemente polares ou espécies ionizáveis, solubilizam-se em meios aquosos, ainda há ausência de uma metodologia para prever a qualidade do produto final.

Diante desse contexto, a pesquisa tem como reflexão o seguinte questionamento, que norteia o estudo.

1.2 MOTIVAÇÃO DA PESQUISA

Qual a metodologia mais adequada para a utilização de polieletrólitos nas matérias-primas para o processo de fabricação de papel, a partir de fibras virgens?

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

Propor o desenvolvimento de metodologia para prever a qualidade do produto final, de acordo com a utilização de polieletrólitos na celulose para a fabricação de papel, a partir de fibras virgens.

1.3.2 Objetivos Específicos

- a) Avaliar os parâmetros e a metodologia de controle;
- b) Analisar a utilização dos polieletrólitos.

1.4 JUSTIFICATIVA

A presente Dissertação justifica-se pela sua relevância e importância do problema estudado em termos acadêmicos e sua contribuição na ambiental.

No aspecto acadêmico, esta pesquisa é importante, primeiramente, porque, organizada como trabalho científico, permite a divulgação do conhecimento e propicia debates acerca do assunto. Além disso, contribui para suprimir a ausência de estudos sobre uma metodologia adequada para a utilização de polieletrólitos nas matérias-primas no processo de fabricação de papel. Por fim, neste contexto, a pesquisa torna-se relevante também pelo fato de ser ponto de partida para novos estudos, possibilitando outras análises mais evoluídas sobre o tema.

Esta pesquisa fornece dados, que são expostos de forma a permitir uma avaliação das implicações decorrentes da utilização de polieletrólitos nas matérias-primas no processo de fabricação de papel.

Por sua vez, no aspecto ambiental, a reciclagem – aliada a outros fatores, como o uso de resíduos para aproveitamento energético e plantio de florestas que absorvem carbono da atmosfera – contribui para um balanço ambiental positivo como resultado da produção de papel.

Além disso, a reciclagem da matéria-prima após o consumo ajuda a diminuir o volume de detritos a ser descartado em lixões e aterros sanitários já saturados. Pelo alto poder calorífico, o papel pode ser utilizado na reciclagem energética, característica que deverá ganhar importância no futuro próximo.

A seguir, apresenta-se a estrutura do trabalho sobre a qual está sendo desenvolvida esta Pesquisa.

1.5 ESTRUTURA DO TRABALHO

A pesquisa está estruturada em quatro partes: a primeira foi dedicada à Introdução, em que foi feita a contextualização, discutida a problemática e apresentados os objetivos e a justificativa da pesquisa.

A segunda parte do trabalho é destinada ao capítulo caracterizado pela Fundamentação Teórica, em que se busca abordar assuntos, tais como: a fabricação de papel a partir de fibras virgens e a partir de matérias-primas recicladas, verificando-se o impacto ambiental desses tipos de fabricação.

Este capítulo apresenta, também, aspectos da Política Nacional de Resíduos Sólidos, bem como discute o problema da logística reversa e o sequestro de Dióxido de Carbono (CO₂), com a derrubada de árvores. Além disso, aborda questões de dispersão e empacotamento de partículas, e verifica os parâmetros e a metodologia de controle.

A terceira parte traz o capítulo dos Materiais e Métodos, com os procedimentos metodológicos, com os instrumentos utilizados para a coleta, descrição, análise e interpretação dos dados. O referido capítulo apresenta, ainda, as etapas da pesquisa, quanto ao seu planejamento.

A quarta parte destina-se à exposição e análise dos resultados da pesquisa realizada, momento em que se apresenta a metodologia mais adequada para prever a qualidade do produto final, de acordo com a utilização de polieletrólitos nas matérias-primas para a fabricação de papel.

Encerra-se o trabalho com as conclusões e recomendações, bem como com as referências correspondentes aos autores citados no decorrer do estudo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, são discutidos os pressupostos teóricos acerca do tema, razão pela qual a sua organização reflete uma análise em cinco etapas: a primeira discorre sobre a fabricação de papel a partir de fibras virgens; a segunda apresenta a fabricação de papel a partir de matérias-primas recicladas; a terceira analisa a dispersão e empacotamento de partículas; a quarta procura compreender os parâmetros de controle; e, por fim, a quinta etapa trata da metodologia de controle, complementando, assim, a abordagem principal deste trabalho.

Para finalizar o capítulo, é apresentada uma conclusão preliminar dos tópicos abordados.

2.1 FABRICAÇÃO DE PAPEL A PARTIR DE FIBRAS VIRGENS

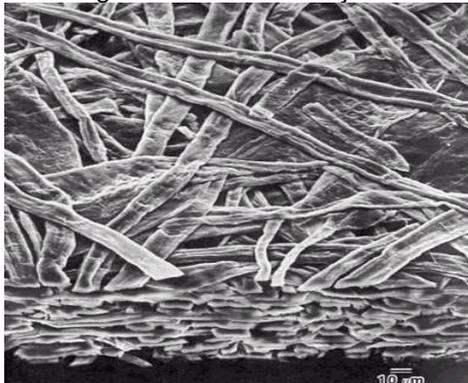
O termo papel é dado a uma folha formada de uma suspensão de fibras vegetais, seca e acabada, as quais foram desintegradas, refinadas e depuradas e que tiveram ou não a adição de outros ingredientes, atribuindo, ao produto final, características específicas de utilização. A matéria-prima interfere diretamente na qualidade do produto final. A celulose¹ e o papel são constituídos, principalmente, de fibras, que são os elementos celulares dos vegetais, traqueóides de coníferas, e fibras libriformes e fibrotraqueóides de folhosas. Nas palavras de Klock, Sulato de Andrade e Hernandez (2013, p. 20):

As fibras encontradas na natureza são quase que totalmente provenientes de vegetais, embora existam também fibras animais, minerais e artificiais. Nos vegetais os elementos celulares fibrosos têm as funções de condução e sustentação, assim como conferir estrutura ao vegetal.

¹ Composto natural existente nos vegetais, de onde é extraída, podendo ser encontrada nas raízes, tronco, folhas, frutos e sementes. É um dos principais componentes das células vegetais que, por terem forma alongada e pequeno diâmetro (finas), são frequentemente chamadas “fibras” (KLOCK; SULATO DE ANDRADE; HERNANDEZ, 2013).

Os elementos encontrados nos vegetais se entrelaçam, formando uma rede na folha de papel, para conferir à mesma a maioria de suas propriedades, como sugere a Figura 1.

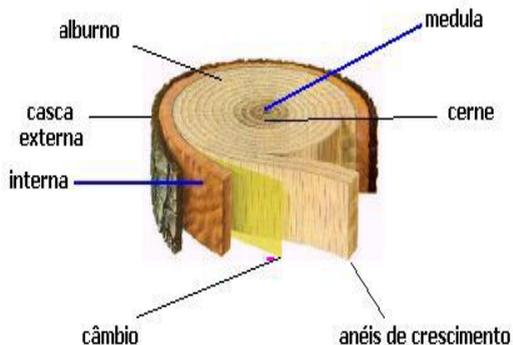
Figura 1. Fibras entrelaçadas



Fonte: Google Imagens (2015)

Geralmente, o papel é feito com matéria-prima virgem (tecnicamente chamada de celulose de fibras longas e curtas), como ilustrado na Figura 2, e pasta mecânica (polpa de madeira).

Figura 2. Estrutura do caule da madeira, de onde são extraídas as fibras de celulose



Fonte: Klock, Sulato de Andrade e Hernandez (2013)

Nos dizeres de Foelkel (2009, p. 4):

Polpas celulósicas são misturas complexas e com certo nível de irregularidade nas suas partículas constituintes, tanto em termos de formato, como de composição química e dimensões. Isso em parte porque a madeira, sua principal matéria-prima, é constituída por elementos anatômicos que possuem diferentes morfologias e funções nas árvores. Quando a polpa é produzida, os seus componentes anatômicos são individualizados através de processos de polpação químicos ou mecânicos, ou algo intermediário entre esses extremos. Esses elementos anatômicos se mesclam de forma irregular e natural, criando-se assim o produto polpa celulósica ou simplesmente celulose.

Segundo Silva (2011), a produção de polpa celulósica brasileira está baseada na utilização de madeira proveniente de florestas plantadas, principalmente do gênero *Eucalyptus*² (pertencente à família *Myrtaceae*), que representa 81,6% da produção total. Esse gênero possui celulose de fibra curta (folhosas).

Já conforme Bassa, Silva Júnior e Sacon (2007), o *Eucalyptus* é o gênero mais utilizado devido à sua adaptabilidade a diferentes condições climáticas e regionais, resistência ao déficit hídrico, boa resistência a doenças, além do tempo de crescimento menor quando comparado com outras espécies, sendo este entre seis e sete anos. A Figura 3 ilustra as árvores do gênero *Eucalyptus*:

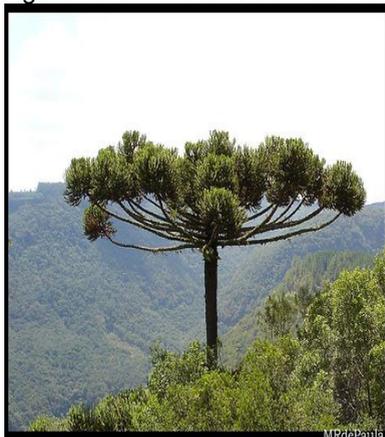
² O gênero *Eucalyptus* foi descoberto pelos ingleses, na Austrália, em 1978. O Chile foi o primeiro País a introduzi-lo em seu território, em 1823. Em seguida, vieram a Argentina e o Uruguai. Quando o eucalipto foi introduzido no Brasil era utilizado apenas para arborização de ruas ou como quebra ventos, passando a ter mais utilidades conhecidas somente no início do século XX, por meio de estudos desenvolvidos por Edmundo Navarro de Andrade, os quais tiveram início em 1904, na Companhia Paulista de Estradas de Ferro. Em 1967, a Aracruz Celulose S.A. iniciou o plantio de eucalipto no Estado do Espírito Santo (BARBOSA, 2010).

Figura 3. Árvores de *Eucalyptus*

Fonte: Google Imagens (2015)

Além do gênero *Eucalyptus*, a indústria de papel faz uso, também, da madeira de *Pinus* (coníferas, celulose de fibra longa). De acordo com Klock, Sulato de Andrade e Hernandez (2013), no Brasil, a única espécie nativa de coníferas utilizada é o Pinho do Paraná, *Araucaria angustifolia*, como se pode apreciar na Figura 4, que é empregada em pequena escala na fabricação de pasta celulósica, principalmente pasta mecânica.

Figura 4. Árvores de Pinho do Paraná



Fonte: Google Imagens (2015)

2.1.1 Processos de Preparação da Massa Celulósica

Existem muitos métodos diferentes para a preparação da massa celulósica, desde os puramente mecânicos até aos químicos, nos quais a madeira é tratada com produtos químicos, sob pressão e ação de calor (temperaturas maiores de 150° C), para dissolver a lignina.

No entendimento de Foelkel (2009, p. 6), o tratamento mecânico na preparação da massa celulósica:

[...] causa danos muito grandes às fibras, colapsando-as, quebrando-as, rompendo camadas, desfibrilando-as, etc. Esses danos e modificações são vitais para aumentar as ligações entre as fibras. Com isso, elas se unem melhor na matriz da folha de papel, que após secagem, desenvolve suas resistências ainda mais.

Essas ações mecânicas, contudo, ainda na visão de Foelkel (2009), são necessárias para quase todos os tipos de papéis, uma vez que aumentam ainda mais a diversidade dessas partículas que constituem a massa ou pasta celulósica. Apesar das fibras serem os elementos anatômicos mais abundantes em peso e em volume, há outros elementos nessa massa de polpa. Os de pequenas dimensões são conhecidos por “finos” e os muito largos e curtos (em forma de barriletes) são denominados “elementos de vaso”, como se pode apreciar na Figura 5. As fibras são elementos alongados e estreitos, ociosos em seu interior pela presença de um lúmen. São os elementos mais desejados e abundantes em qualquer polpa de celulose destinada à fabricação de papel.

Figura 5. Fibras refinadas e desfibriladas - Novos tipos de finos são assim criados



Fonte: Foelkel (2009)

Na pasta proveniente do processo mecânico, um percentual em torno de 85% a 96% dos componentes da madeira são retidos nos produtos finais, por esta razão são referidas como Pasta de Alto Rendimento (PAR).

2.1.1.1 Processo Termomecânico

O Processo Termomecânico consiste das pastas de alto rendimento produzidas por refinador e entre elas tem-se: a *Refiner Mechanical Pulp* (RMP), a *Thermomechanical Pulp* (TMP) e a *Chemithermomechanical Pulp* (CTMP).

De acordo com Navarro (2004), no processo de RMP, os cavacos crus de madeira são tratados nas facas de um refinador de disco, podendo ser utilizados outros tipos de matérias-primas, como por exemplo, o pó de serra. Já no processo de TMP, a madeira é tratada em dois estágios, primeiramente num refinador pressurizado a alta temperatura (130° C) e, posteriormente, num refinador trabalhando na pressão atmosférica. Em 1968, para melhorar a resistência das fibras, acrescentou-se um estágio de preaquecimento com vapor, antes dos refinadores. A energia proveniente destes aquecimentos pode ser recuperada. Infelizmente, as pastas de alto rendimento trazem danos às fibras e amarelecimento do papel devido à reação da lignina remanescente no papel com o calor e luz ultravioleta.

Por sua vez, no processo CTMP, conforme Francisco (2009), os cavacos são cozidos em meio a um tratamento químico alcalino com teor de sulfito de sódio que varia de 1 a 5% sobre a madeira seca. A pasta CTMP utiliza um pré-tratamento químico, o qual, embora seja em pequenas proporções, confere

ao processo um licor que é de difícil recuperação, devido ao seu baixo teor de componentes inorgânicos, não podendo ser queimado em caldeira. Esta pasta acaba aumentando a carga dos efluentes.

2.1.1.2 Processo Semiquímico

No processo Semiquímico, de acordo com Navarro (2004), são acrescentados produtos químicos em baixas porcentagens, para facilitar ainda mais o desfibramento, sem, contudo, reduzir demasiadamente o rendimento (60 a 90%). Na Europa, esse processo é conhecido como *Neutral Sulphite Semi Chemical* (NSSC). Ademais, há um tipo de pasta derivado do processo termomecânico, no qual é feito um pré-tratamento com sulfito de sódio ou álcali antes da desfibrilagem, no refinador a disco. Esta pasta é denominada pasta quimiotermomecânica (CTMP).

2.1.1.3 Processo Químico - Kraft

No processo químico, a polpação tem como objetivo facilitar a separação das fibras e melhorar suas propriedades para a fabricação do papel. Trata-se da retirada da maior parte da lignina existente na madeira, além de outros constituintes menos abundantes. Por essa razão, segundo Alvares (2015), com a utilização do processo químico, somente 40% a 50% da massa total inicial da madeira são aproveitadas. O processo químico de polpação mais utilizado no Brasil é o Kraft, que, em alemão, significa “Forte”. Nas palavras de Alvares (2015, p. 35):

Neste processo, os cavacos são misturados com substâncias químicas e cozidos a alta pressão em imensos vasos de pressão chamados digestores. A ação combinada das substâncias químicas e o calor dissolve a lignina e as separa das fibras.

Conforme Navarro (2004), essa pasta é muito empregada para a produção de papéis cuja resistência seja o principal fator, como para as sacolas de supermercados, sacos para cimento, etc.

2.1.1.4 Processo Químico - Sulfito

Nos ensinamentos de Navarro (2004), verifica-se que o processo químico que utiliza Sulfito é aquele em que os cavacos são cozidos em digestores com um licor ácido, preparado a partir de um composto de enxofre (SO_2)³ e uma base $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ⁴, NaOH ⁵, NH_4OH ⁶, etc. A pasta obtida dessa maneira tem um rendimento entre 40 e 60% e é de branqueamento muito fácil, apresentando uma coloração clara que permite o seu uso mesmo sem ser branqueada. Esse processo, que era muito utilizado para a confecção de papéis para imprimir e escrever, tem sido substituído pelo processo sulfato, devido à dificuldade de regeneração dos produtos químicos e os consequentes problemas com a poluição das águas.

2.1.1.5 Processo Químico - Sulfato

Para Navarro (2004), no processo químico à base de Sulfato são utilizados os mesmos produtos químicos do processo Kraft. Contudo, as condições são mais rígidas, isto é, emprega-se sulfeto de soda em maior quantidade, além de o cozimento ser feito por mais tempo e com temperaturas mais elevadas. É o processo mais usado no Brasil e é empregado para a obtenção de pastas químicas com eucalipto, isso porque é preservada a resistência das fibras, além de dissolver bem a lignina, formando uma pasta branqueável e forte. As celuloses (ou pastas de celulose) obtidas por esse processo não apresentam nenhuma restrição ao uso.

³ Dióxido de enxofre ou anidrido sulfuroso é um gás incolor, denso, de forte odor, solúvel em água, tóxico, não inflamável, produzido por atividade vulcânica, por combustão de enxofre ou pirita, pela oxidação de compostos voláteis de enxofre resultantes da decomposição de matéria orgânica, ou por processos industriais (CIMM – DICIONÁRIO MEIO AMBIENTE, 2015).

⁴ Hidróxido de cálcio, também conhecido como cal hidratada, cal apagada ou ainda cal extinta (CIMM – DICIONÁRIO MEIO AMBIENTE, 2015).

⁵ Hidróxido de sódio, também conhecido como soda cáustica, é um hidróxido cáustico usado na indústria, principalmente como base química, na fabricação de papel, tecidos, detergentes, alimentos e biodiesel. Trata-se de uma base forte (CIMM – DICIONÁRIO MEIO AMBIENTE, 2015).

⁶ Hidróxido de amônio é uma base solúvel e fraca, só existe em solução aquosa quando se faz o borbulhamento de amônia (NH_3) em água (CIMM – DICIONÁRIO MEIO AMBIENTE, 2015).

2.1.2 Etapas do Processo da Celulose

Segundo a Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas – ABRAF (2013), o processo de fabricação do papel a partir de fibras virgens se resume em:

- Exploração da matéria-prima:

Conforme Andrioni (2006), a preparação da massa inicia-se na classificação e na remoção das impurezas da matéria-prima virgem (madeira) e retirada de materiais nocivos ao processo (resíduos de ceras, óleos, etc.). As impurezas encontradas na matéria-prima podem vir a reagir com alguns aditivos químicos usados no processo de produção, prejudicando algumas reações químicas do processo, tais como a quebra de moléculas que geram a lignina.

- Descascamento da madeira:

Para Klock, Sulato de Andrade e Hernandez (2013), a madeira sofre descascamento porque a casca não tem valor como material fibroso, consome reagentes no cozimento e no branqueamento, além de trazer impurezas de difícil eliminação para o produto final.

- Cavaqueamento:

Segundo Klock, Sulato de Andrade e Hernandez (2013), o cavaqueamento é uma técnica que consiste em uniformizar o material e facilitar o seu manuseio e transporte final. Constitui uma maneira de acelerar a secagem da biomassa florestal, tornando-a mais apropriada ao consumo industrial.

- Classificação dos cavacos:

Conforme Klock, Sulato de Andrade e Hernandez (2013), a madeira é reduzida a cavacos para se conseguir boa acomodação no interior do refinador e de digestores e, também, para obter uma saturação rápida e completa com os licores de cozimento. A qualidade dos cavacos determina a qualidade da polpa.

- Cozimento ou polpação:

Segundo Klock, Sulato de Andrade e Hernandez (2013), a técnica de cozimento procura dissolver a maior quantidade da lignina presente na matéria prima. Uma pequena quantidade da fração de holocelulose é dissolvida durante este sistema. A holocelulose corresponde ao somatório das quantidades de hemicelulose e celulose presentes no cavaco.

Por sua vez, a polpação química, de acordo com Costa (2006), é a operação que permite a obtenção de pasta celulósica para a fabricação de papel. Esta etapa consiste em separar as fibras dos outros componentes presentes na madeira. O principal componente a ser separado da fibra celulósica é a lignina, que tem a função de ligante na madeira e confere rigidez a esta.

- Refino/Depuração:

Segundo Andrioni (2006), o refino dará as qualidades exigidas ao papel, por meio da moagem das fibras. O refinador é composto por discos rotativos que trabalham um contra o outro, a massa passa por seu interior ocorrendo a quebra da fibra. Este equipamento é importante para o preparo da fibra e formação da lâmina de papel, proporcionando a melhoria das características de resistência da folha de papel.

Quanto à depuração, ainda de acordo com Andrioni (2006), tem a finalidade de manter a composição fibrosa ideal da pasta, mantendo, assim, livre de impurezas, que possam comprometer o processo de produção da lâmina de papel.

- Remoção de lignina:

Para Andrioni (2006), a lignina liberada na reação é um polímero com estrutura amorfa que irá funcionar como uma cola, mantendo, desta forma, as fibras de celulose unidas.

- Lavagem da polpa:

Segundo Molino (2014), a finalidade da lavagem da polpa é remover o licor gerado durante o cozimento, que contém sólidos dissolvidos da madeira e substâncias químicas.

- Branqueamento:

Branquear significa retirar, eliminar os compostos cromóforos não celulósicos, ou transformá-los em outros que refletem a luz. De acordo com Klock, Sulato de Andrade e Hernandez (2013), trata-se de um processo de purificação da celulose. O propósito do branqueamento é remover a lignina residual do processo de cozimento, junto com outras impurezas da polpa para obter certos parâmetros de qualidade como alvura, limpeza e resistência.

- Lavagem da polpa branqueada:

Conforme Grabauskas (2013), esta etapa é uma sequência de tratamentos físico-químicos da polpa celulósica, direcionados à otimização de propriedades ópticas como alvura, estabilidade de alvura, opacidade, entre outros.

- Homogeneização:

Trata-se do ato, ou efeito, de tornar homogêneo, tornar único, misturar, igualar-se (FERREIRA, 2001).

- Prensagem:

Para Andrioni (2006), a prensagem consiste na remoção de uma determinada quantidade de água antes de submetê-la a secagem por calor. A área de prensagem é composta por um conjunto de rolos lisos, enrugados ou perfurados dependendo do grau de retirada de umidade pretendido. A estrutura da prensa é completada pelos rolos guia e pelo feltro de prensagem que possui porosidade diferente do feltro pegador.

- Secagem da folha de papel:

A secagem, de acordo com Andrioni (2006), é obtida inicialmente prensando-se a folha, para retirar toda a água possível, e, depois, passando a folha por cilindros de ferro aquecidos, que provocam a evaporação da água.

Nesta seção, apresentou-se um panorama geral da fabricação de papel a partir de matérias-primas virgens. Contudo, a fabricação de papel também pode ser feita a partir de matérias-primas recicladas, pois o papel, segundo Benítez *et al.* (2008), apresenta, entre outros, a grande vantagem de poder ser reciclado diversas vezes, reduzindo perdas. Desse modo, na seção a seguir, far-se-á uma abordagem da fabricação do papel a partir de matérias-primas recicladas.

2.2 FABRICAÇÃO DE PAPEL A PARTIR DE MATÉRIAS-PRIMAS RECICLADAS

Cada vez mais as pessoas vêm demonstrando interesse pelo cuidado e preservação ambiental, fruto dos apelos e alertas da mídia e dos trabalhadores em defesa da natureza. Constata-se, assim, que o modelo atual de desenvolvimento e crescimento converte a geração em excesso dos resíduos⁷ sólidos⁸, e uma

⁷ "São os restos das atividades humanas, considerados pelos geradores como inúteis, indesejáveis ou descartáveis. Normalmente, apresentam-se sob o estado sólido, semissólido ou semilíquido (com conteúdo líquido insuficiente para que este possa fluir livremente)" (ABNT, 2004a).

⁸ "Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e

das soluções para minimizar a redução desses resíduos está na aplicação da pedagogia dos chamados 3 R's: reduzir; reutilizar; e reciclar. Trata-se de uma pedagogia bastante conhecida e aplicada no gerenciamento de resíduos sólidos em muitos países, inclusive no Brasil.

De forma resumida, a pedagogia dos 3 R's pode ser vista no Quadro 1.

Quadro 1 – Pedagogia dos 3 R's

<p>➤ Reduzir significa consumir menos produtos e preferir aqueles que ofereçam menor potencial de geração de resíduos e tenham maior durabilidade.</p>
<p>➤ Reutilizar é, por exemplo, usar novamente as embalagens. Exemplo: os potes plásticos de sorvetes servem para guardar alimentos ou outros materiais.</p>
<p>➤ Reciclar envolve a transformação dos materiais para a produção de matéria-prima para outros produtos por meio de processos industriais ou artesanais. É fabricar um produto a partir de um material usado. Podemos produzir papel reciclando papéis usados. Papelão, latas, vidros e plásticos também podem ser reciclados. Para facilitar o trabalho de encaminhar material pós-consumo para reciclagem, é importante fazer a separação no lugar de origem - a casa, o escritório, a fábrica, o hospital, a escola etc. A separação também é necessária para o descarte adequado de resíduos perigosos.</p>

Fonte: Ministério do Meio Ambiente (BRASIL, 2015a)

A aplicação dessa pedagogia leva não apenas a uma gestão mais eficiente dos resíduos, como cria novas oportunidades de negócios que envolvem a otimização do processo de tratamento de resíduos, fomentando, assim, um movimento geral na cadeia produtiva de matérias-primas.

Segundo Araújo (2012), a pedagogia dos 3R's está contida na Agenda 21, documento da ECO 92⁹ e modelo para a criação

instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível". (ABNT, 2004a).

⁹ Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento, foi realizada no ano de 1992, na cidade do Rio de Janeiro. O evento, que ficou conhecido como ECO-92 ou Rio-92, fez um

de soluções ambientais. Contudo, já foram adicionados mais dois conceitos: o Repensar (pensar como atos cotidianos afetam o ambiente) e o Recusar (não consumir resultados da exploração irracional da natureza), chegando, assim, aos 5 R's. Com o passar do tempo, a partir da Rio+20, somaram-se mais dois conceitos: Reeducar (conscientização da população sobre a origem e o destino daquilo que se consome) e o Recuperar (revitalização de áreas degradadas), totalizando, dessa forma, 7 R's. Para o autor, essas medidas impactam a forma com a qual as pessoas se relacionam com os bens de consumo e seus resíduos, um dos principais problemas ambientais na atualidade.

Em suma, sempre que se fala em produtos reciclados, tem-se a percepção positiva de que, ao consumi-los, contribui-se para a preservação de recursos e conservação do meio ambiente. Porém, a reciclagem deve levar em consideração toda a cadeia produtiva e ponderar os impactos ambientais, sociais e econômicos. Dada a importância do assunto para este trabalho, a seguir, discorrer-se-á sobre os impactos ambientais.

2.2.1 Impacto Ambiental

Como até aqui foi exposto, durante milênios, o papel tem sido um bem de vital importância para a economia e a cultura de toda a humanidade, e sua importância só tem aumentado. Atualmente, vive-se em um mundo onde há demanda crescente por papel. Por isso, o tratamento da questão ambiental é hoje uma questão de sobrevivência, principalmente para as indústrias de Papel e Celulose. Ano após ano, esta premissa vem sendo tratada como uma variável gerencial relevante ao negócio.

A Resolução CONAMA n. 001, de 23 de janeiro de 1986, do CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, em seu artigo 1º, define impacto ambiental como:

[...] qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades

balanço tanto dos problemas existentes quanto dos progressos realizados, e elaborou documentos importantes que continuam sendo referência para as discussões ambientais.

humanas que, direta ou indiretamente, afetam:

I - a saúde, a segurança e o bem-estar da população;

II - as atividades sociais e econômicas;

III - a biota;

IV - as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente;

V - a qualidade dos recursos ambientais.

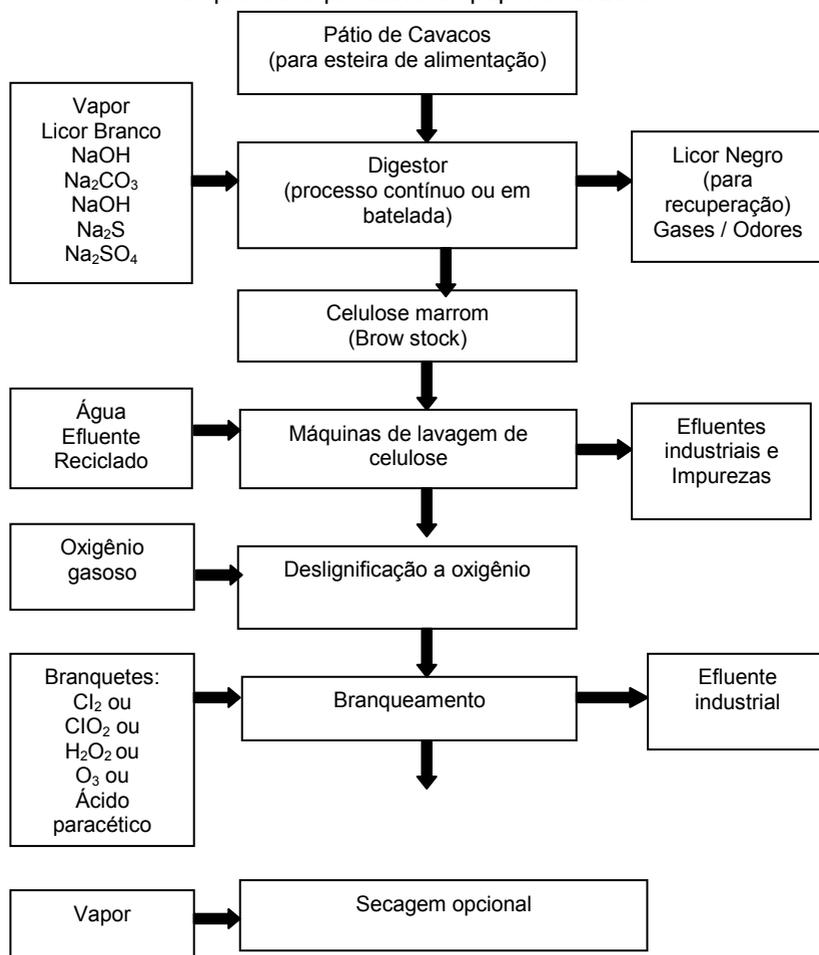
Segundo a Indústria Brasileira de Árvores - IBÁ (2015), atualmente, a indústria abrange 61 empresas e 9 entidades estaduais, as quais representam os segmentos de painéis de madeira, pisos laminados, celulose, papel, florestas energéticas e produtores independentes de árvores plantadas e investidores financeiros, e geram cerca de 4,2 milhões de empregos, tanto diretos como indiretos. Ocupa 7,74 milhões de hectares de área plantada (eucaliptos, pinus e demais espécies) para fins industriais, sendo que o segmento de papel e celulose representa 34% desse total; 5,4 milhões de hectares de florestas preservadas; e 63% de hectares de área florestal total certificada.

Durante o processo de produção do papel, em algumas etapas, há a liberação de muitos poluentes. Segundo o Guia Técnico Ambiental da Indústria de Papel e Celulose (2008, p.29), esses poluentes incluem substâncias, tais como:

[...] monóxido de carbono, sulfeto de carbonila, cloro/dióxido de cloro, clorofórmio, dioxinas e furanos, ácido clorídrico, óxidos de nitrogênio (NOx), material particulado, fenóis, óxidos de enxofre, compostos de enxofre reduzido (ETR), resinas acídicas, álcoois terpenos, acetaldeído, nitratos, fungos (*aspergillus fumigatus* e *aspergillus versicolor*), bioaerossóis (endotoxinas), compostos aromáticos clorados e outros compostos orgânicos voláteis (inclusive ácido dicloroacético, metil éster, 2,5 Diclorotiofano, estireno, benzeno, tolueno e xileno), sendo que seus impactos na natureza não são totalmente conhecidos até o presente.

De acordo com as diferentes etapas do processo produtivo, os fluxos de insumos e as principais emissões e correntes de resíduos podem ser observadas na Figura 6:

Figura 6. Fluxograma simplificado das emissões e correntes de resíduos do processo produtivo de papel e celulose



Fonte: Guia Técnico Ambiental da Indústria de Papel e Celulose (2008)

A grande preocupação do setor de papel e celulose com a questão ambiental é que, além de ser altamente dependente de recursos naturais, como fibras vegetais, energia e água, cujo

consumo é intenso principalmente nos processos de descascamento (quando este é feito a úmido), lavagem, depuração e limpeza da pasta celulósica, e branqueamento, é também um grande gerador de resíduos, considerados uma importante fonte de poluentes do ar, água e solo.

Foi nesse contexto, aqui brevemente apresentado, que nasceu a Lei Federal que dispõe sobre os resíduos sólidos, estabelecendo uma Política Nacional de Resíduos Sólidos, a qual adota diversos mecanismos tendentes a minimizar os impactos negativos provocados pelos consumidores e fabricantes, em virtude do exaurimento da utilização dos produtos adquiridos. A Política Nacional de Resíduos Sólidos é o assunto a ser tratado na subseção a seguir.

2.2.2 Política Nacional de Resíduos Sólidos

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), recentemente instituída pela Lei n. 12.305, de 02 de agosto de 2010 (BRASIL, 2010), e regulamentada pelo Decreto n. 7.404, de 23 de dezembro de 2010, é um marco regulatório de expansão de consciência para a problemática dos resíduos sólidos, traz novas alternativas para a destinação adequada dos insumos, considerando o bem-estar social e, ao mesmo tempo, a sustentabilidade sob os pontos de vista ambiental, social e econômico. Possui 57 artigos que tratam exclusivamente do tema dos resíduos sólidos, além de trazer princípios, instrumentos, objetivos e diretrizes relativas à gestão integrada¹⁰ e no gerenciamento dos resíduos sólidos, deixando clara a responsabilidade de todos, quer seja do setor público, iniciativa privada, pessoa física ou jurídica.

No que se refere à destinação adequada dos insumos, é de se ressaltar que a Lei n. 12.305/2010 estabelece diferença entre o conceito de destinação e disposição ambientalmente adequada, conforme o inciso VII do artigo 3º, a saber:

¹⁰ Conforme o artigo 3º, inciso XI, a gestão integrada de resíduos sólidos é um “conjunto de ações voltadas para a busca de soluções para os resíduos sólidos, de forma a considerar as dimensões política, econômica, ambiental, cultural e social, com controle social e sob a premissa do desenvolvimento sustentável”. (BRASIL, 2010).

VII - destinação final ambientalmente adequada: destinação de resíduos que inclui a reutilização, a reciclagem, a compostagem, a recuperação e o aproveitamento energético ou outras destinações admitidas pelos órgãos competentes do Sisnama, do SNVS e do Suasa, entre elas a disposição final, observando normas operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos. (BRASIL, 2010).

A disposição, ao contrário da destinação que prima pela sustentabilidade, impõe medidas que visam à proteção da saúde e do meio ambiente quando esgotadas as possibilidades de tratamento e recuperação dos resíduos sólidos, assim como dispõe o inciso VIII do artigo 3º:

Art. 3º [...]

VIII - disposição final ambientalmente adequada: distribuição ordenada de rejeitos em aterros, observando normas operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos. (BRASIL, 2010).

É de se observar que o princípio da sustentabilidade está presente nas diretrizes aplicáveis aos resíduos sólidos, segundo o qual, de acordo com o *caput* do artigo 9º da referida Lei:

Art. 9º- Na gestão e gerenciamento de resíduos sólidos, deve ser observada a seguinte ordem de prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos. (BRASIL, 2010).

É com base nessas diretrizes que a PNRS foi estruturada. Quanto aos objetivos, estes foram dispostos no Art. 7º, conforme a seguir:

Art. 7º São objetivos da Política Nacional de Resíduos Sólidos:

I - proteção da saúde pública e da qualidade ambiental;

II - não geração, redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, bem como disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos;

III - estímulo à adoção de padrões sustentáveis de produção e consumo de bens e serviços;

IV - adoção, desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias limpas como forma de minimizar impactos ambientais;

V - redução do volume e da periculosidade dos resíduos perigosos;

VI - incentivo à indústria da reciclagem, tendo em vista fomentar o uso de matérias-primas e insumos derivados de materiais recicláveis e reciclados;

VII - gestão integrada de resíduos sólidos;

VIII - articulação entre as diferentes esferas do poder público, e destas com o setor empresarial, com vistas à cooperação técnica e financeira para a gestão integrada de resíduos sólidos;

IX - capacitação técnica continuada na área de resíduos sólidos;

X - regularidade, continuidade, funcionalidade e universalização da prestação dos serviços públicos de limpeza urbana e de manejo de resíduos sólidos, com adoção de mecanismos gerenciais e econômicos que assegurem a recuperação dos custos dos serviços prestados, como forma de garantir sua sustentabilidade operacional e financeira, observada a Lei nº 11.445, de 2007;

XI - prioridade, nas aquisições e contratações governamentais, para:

a) produtos reciclados e recicláveis;

b) bens, serviços e obras que considerem critérios compatíveis com padrões de

consumo social e ambientalmente sustentáveis;

XII - integração dos catadores de materiais reutilizáveis e recicláveis nas ações que envolvam a responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos;

XIII - estímulo à implementação da avaliação do ciclo de vida do produto;

XIV - incentivo ao desenvolvimento de sistemas de gestão ambiental e empresarial voltados para a melhoria dos processos produtivos e ao reaproveitamento dos resíduos sólidos, incluídos a recuperação e o aproveitamento energético;

XV - estímulo à rotulagem ambiental e ao consumo sustentável. (BRASIL, 2010).

Observa-se que esses objetivos evidenciam a visão sistêmica que permeia as diretrizes aplicáveis aos resíduos sólidos. Desse modo, com o intuito de alcançar seus objetivos, a estrutura da PNRS estabelece planos de resíduos sólidos, e institui os instrumentos da coleta seletiva e da logística reversa, os quais são metas para uma destinação final adequada aos resíduos, contribuindo para um desenvolvimento econômico e social.

2.2.3 O Problema da Logística Reversa

Pressões sociais, econômicas, legais e ambientais fizeram com que a reciclagem de materiais, ao longo dos últimos anos, se tornasse uma necessidade. Assim, a configuração das cadeias de suprimentos e cadeias reversas vem se alterando, visando viabilizar a Logística Reversa (LR) dos produtos após o consumo. A diferença entre a logística tradicional e a reversa é que a logística reversa trata dos fluxos em sentido inverso, ou seja, do consumo à reintegração, seja ao processo de produção, seja à disposição final.

Há cada vez menos áreas disponíveis para aterros e o custo da disposição final do produto tem se elevado significativamente. Ao mesmo tempo, os avanços tecnológicos nos processos de reciclagem e nos projetos de produtos, assim como a melhoria dos processos de LR, têm contribuído para tornar viável a reciclagem de diversos produtos. No caso do papel não é diferente. Como afirma Cardoso *et al.* (2014), as

pressões levam à expectativa de aumento das taxas de recuperação de papel pós-consumo, o que demanda, além de avanços tecnológicos nos processos de reciclagem, melhorias nos processos de LR. A indústria do papel já utiliza papel recuperado como alternativa à celulose virgem, mas a otimização dos processos logísticos ao longo dos canais reversos ainda é necessária.

A definição de Logística Reversa é apresentada pela PNRS, em seu art. 30, inciso XII, como sendo um:

XII – [...] instrumento de desenvolvimento econômico e social caracterizado por um conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada. (BRASIL, 2010).

Depreende-se, assim, que a LR é uma versão contrária da logística tradicional, tendo uma dinâmica integrada e sistemática da cadeia de suprimentos¹¹, visando ao manejo eficiente dos produtos em fim de vida. Trata diretamente do fluxo físico de produtos, embalagens ou outros materiais, desde o ponto de consumo até ao local de origem, do retorno das mercadorias consumidas e das não consumidas, e visa à reutilização dos materiais e, conseqüentemente, à redução de agentes poluidores. Conforme Lacerda (2002), a logística reversa pode ser entendida como um processo complementar à logística tradicional, pois enquanto a última tem o papel de levar produtos dos fornecedores até os clientes intermediários ou finais, a logística reversa deve completar o ciclo, trazendo de volta os produtos já utilizados dos diferentes pontos de consumo à sua origem.

De acordo com Leite (2009), há três subsistemas reversos: reuso, remanufatura e reciclagem, além da parcela de produtos pós-consumo que é encaminhada a sistemas de destinação final.

¹¹ Ballou (2004) define a cadeia de suprimentos como um sistema que abrange todas as atividades relacionadas com o fluxo e transformação de mercadorias desde os estágios da matéria-prima até o usuário final.

Na reciclagem, os produtos podem ser utilizados no processo de produção de produtos originais ou podem servir de matéria-prima para outras indústrias. Por isso, a cadeia logística reversa deve estar preparada para oferecer o serviço adequado às necessidades dos clientes – neste caso, aqueles que usarão o material recuperado.

A fim de identificar como os produtos retornam ao ciclo produtivo após o consumo, é preciso entender como a cadeia de distribuição deste produto está configurada e identificar quais organizações estão envolvidas com o fluxo físico dos produtos, como se verá a seguir.

2.2.3.1 As Atividades na Logística Reversa do Papel

O processo da LR é efetivado por diversas etapas envolvendo aspectos de transporte, armazenagem, fluxos financeiro e de informação. Há dois tipos de fluxos reversos, como descritos por Leite (2009):

- Fluxos de Pós-consumo: quando os produtos após um tempo de utilização perdem suas características básicas de funcionamento e têm de ser descartados (de maneira segura para a população e o meio ambiente), ou mesmo destinados a reciclagem e/ou reuso no processo produtivo;
- Fluxos de Pós-venda: incluem o retorno de embalagens e a devolução de bens de consumo final ao varejista ou ao fabricante.

Na logística reversa de pós-consumo os produtos podem seguir tanto o caminho do descarte final quanto aos de reciclagem e de reuso. Assim, eles recapturam valor ao longo da cadeia de suprimento, do cliente ao ponto de origem, numa extensão de vida útil desses produtos ou materiais. Nela, trata-se de equacionar a multiplicidade de aspectos logísticos do retorno ao ciclo produtivo de diferentes tipos de bens industriais, dos materiais constituintes dos mesmos e dos resíduos industriais. Ainda segundo Leite (2009), isso se faz por meio da reutilização controlada de bens e de seus componentes ou de reciclagem de materiais constituintes, dando origem a matérias-primas que se reintegrarão ao processo produtivo.

Desse modo, com a nova concepção dos processos produtivos, a (LR) dos produtos passa a fazer parte da cultura organizacional das empresas, e possibilita a aplicação dos

objetivos da PNRS, tendo seu foco na responsabilidade de recolhimento, por parte do fabricante, dos produtos com vida útil finalizada, com o objetivo de reintegrá-los ao processo produtivo. Para Leite (2009), todas as atividades da logística reversa de coletar, desmontar e processar produtos e/ou materiais e peças usadas têm a finalidade de assegurar uma recuperação sustentável¹².

A propósito de seu conceito, o termo “sustentabilidade” surgiu em 1987, sendo apresentado oficialmente na Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (CMMAD), da Organização das Nações Unidas (ONU), presidida pela ex-primeira-ministra da Noruega, Gro Harlem Brundtland, e foi definido como: “[...] a capacidade de satisfazer as necessidades do presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras de satisfazerem suas próprias necessidades” (COMISSÃO MUNDIAL SOBRE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO, 1988, p. 9).

Dessa definição, pode-se perceber que a concepção de sustentabilidade pressupõe uma relação equilibrada com o ambiente em sua totalidade, considerando que todos os elementos afetam e são afetados reciprocamente pela ação humana. A sustentabilidade, portanto, diz respeito às escolhas sobre as formas de produção, consumo, habitação, comunicação, alimentação, transporte e também nos relacionamentos entre as pessoas e delas com o ambiente, considerando os valores éticos, solidários e democráticos.

A propósito dos termos sustentabilidade e desenvolvimento sustentável, segundo Silva, Lima e Dantas (2006), essas ideias referendam que todos os homens são iguais (perante a lei), todos têm o direito universal de viver em um ambiente salutar e, sobretudo, todos têm obrigação de garantir um ambiente similar às futuras gerações.

Já para Silva e Dantas (2005), os conceitos de desenvolvimento sustentável e sustentabilidade são complementares, uma vez que o desenvolvimento sustentável é

¹² Na dimensão ambiental deste conceito, qualquer ação humana deve: respeitar os ciclos naturais, o tempo de recomposição dos recursos e os limites que os regem; conservar a integridade do ambiente; consumir sem ultrapassar a capacidade de renovação dos recursos e respeitar a diversidade humana que produz formas diferentes de existência.

o caminho que deve ser buscado para se alcançar à sustentabilidade.

Na indústria de papel e celulose, com a reciclagem de papéis, há diferentes perspectivas da LR, que enfatizam seus aspectos econômicos, ambientais e sociais, como se abordará na sequência.

2.2.3.2 Aspectos Econômicos

O objetivo econômico da implementação da LR na indústria de papel é obter resultados financeiros, por meio de economias obtidas nas operações industriais, principalmente pelo aproveitamento de matérias-primas secundárias, que, neste caso, seriam as fibras celulósicas não virgens, ou seja, que já foram utilizadas para fabricação de papel e serão reutilizadas. Segundo Leite (2009), o preço do papel reciclado será formado pelo encadeamento de suas diversas etapas de comercialização ao longo de sua cadeia reversa:

- **Etapa de coleta:**

Custo da coleta (C_c) = custo de posse (C_p) + Custo de beneficiamento inicial (C_b)

Preço de venda ao sucateiro = C_c + Lucro do coletor (L_c)

- **Etapa do sucateiro:**

Custo para o sucateiro = C_c + L_c + custo próprio (C_s)

Preço de venda do sucateiro = C_c + L_c + C_s + lucro do sucateiro (L_s)

- **Etapa da reciclagem:**

Custo do reciclador = C_c + L_c + C_s + L_s + Custo próprio (C_r)

Preço de venda do reciclador = C_c + L_c + C_s + L_s + C_r + Lucro do reciclador (L_r)

Entende-se que, na etapa de coleta, possam existir pessoas responsáveis pela coleta de papel (catadores), havendo, portanto, um custo por posse desse papel e outro pelo beneficiamento, que seria uma primeira seleção do papel por parte dos catadores.

Na etapa de sucateiro (que são os intermediadores que compram o papel usado e o vendem para as indústrias de reciclagem em forma de aparas), além dos custos da etapa de coleta, há os custos dos sucateiros (armazenagem, instalações, etc.) e os lucros de ambas as etapas.

E, na etapa de reciclagem, tem-se o preço final do material reciclado, pois há a soma dos custos citados com os custos de reciclagem e também são somados os lucros dos diversos agentes que intervêm nas etapas do canal reverso, inclusive o lucro de venda desse material.

Outro fator relevante é o custo de transporte das aparas dos sucateiros até a reciclagem, pois, dependendo da distância, pode não ser viável a compra do papel desses fornecedores, uma vez que aumentarão o custo final de produção do papel reciclado.

Além do diferencial de preço entre a matéria-prima para fabricação de papel virgem e da matéria-prima para papel reciclado, outros aspectos econômicos devem ser levados em conta, como por exemplo: pode ser observada a economia de variadas fontes de energia (elétrica, térmica, etc.), uma vez que essa energia já foi gasta na produção de papel a partir de fibras virgens. Outra economia seria a dos componentes necessários para a produção de papel virgem como, por exemplo, uso de químicos para a polpação e branqueamento da polpa celulósica, que não serão utilizados novamente para a produção de papel reciclado que utiliza a água como principal insumo para sua produção. Tem-se, também, a economia referente aos investimentos feitos em fábricas de papéis virgens e em fábricas de papéis reciclados, pois o processamento do papel reciclado se mostra menos complexo, necessitando, portanto, de menores investimentos.

Segundo a BRACELPA (2004), é importante salientar que não se consegue reciclar eternamente a fibra, ou seja, haverá sempre a necessidade da fibra virgem, assim o setor de celulose e papel apresentou o Programa de Investimento para o período de 2003 a 2012, no valor de US\$ 14,4 bilhões, a fim de ampliar sua capacidade produtiva e assim aumentar as exportações e criar novas oportunidades de trabalho.

2.2.3.3 Aspectos Ambientais

Como citado anteriormente, a população vem se preocupando cada dia mais com o meio ambiente, sensibilizando-se pela crescente visibilidade dos efeitos causados pelos desastres ecológicos, tanto por tornarem-se mais evidentes como por informações sobre suas consequências.

Essa maior visibilidade provém, na maioria das vezes, dos excessos de disposições indevidas de produtos descartáveis nos centros urbanos. A LR vem como uma solução de minimização dessa preocupação.

A revalorização ecológica de um bem em fim de vida é entendida como a eliminação ou a minimização de custos dos impactos ao meio ambiente provocado pelo excesso de produtos, especificamente, papéis lançados no meio ambiente sem tratamento.

As críticas ambientalistas ao consumo, sem a responsabilidade empresarial correspondente, geram novas teorias econômicas que promovem a introdução desses custos ecológicos de impacto ao meio ambiente na contabilidade empresarial e, quando generalizado com todas as parcelas de degradação ao meio ambiente, também na contabilidade nacional do País. Segundo Andrade, Tachizawa e Carvalho (2002), pesquisas realizadas no Brasil em 1998, pela Confederação Nacional da Indústria (CNI), pelo Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE) e pelo Banco Nacional do Desenvolvimento (BNDES) revelam que 90% das grandes empresas e 35% das pequenas e microempresas realizaram investimentos ambientais, independentemente de legislação, mas com o propósito de melhoria de competitividade em exportações, de serviços aos clientes, de atendimento às comunidades, de atendimento a Organizações Não Governamentais (ONGs) e de melhoria da imagem corporativa.

Quanto à disposição final do papel, a utilização da reciclagem gera uma grande redução de custos e de impactos ao meio ambiente. Se o destino final for a queima em incineradores, poderá haver uma grande emissão de gases na atmosfera, já se esse papel for reciclado não haverá a necessidade de incineração e, portanto, não serão gerados tais gases para a atmosfera. Quando a disposição final é feita em lixões (forma condenável) e aterros sanitários, há a necessidade de área livre para esse propósito, que não é premente quando esse papel é reciclado. Também há os benefícios à saúde humana que não terá que conviver com a presença desse desagradável lixo. De acordo com Lacerda (2002), a escala das atividades de reciclagem e o reaproveitamento de produtos e embalagens têm aumentado nos últimos anos, tanto devido ao aumento da consciência ambiental quanto pela legislação ambiental, que

caminham no sentido de tornar as empresas responsáveis por externalidades causadas a terceiros.

Além desses fatores, há também a redução de recursos necessários para a produção de papel reciclado. Para a produção de papéis a partir de fibras virgens, a quantidade de energia utilizada é muito maior que na produção por reciclagem, além da menor necessidade de adição de compostos químicos na reciclagem. Dentre esses recursos, destaca-se a água. O consumo de água e o consumo de energia já foram abordados nas subseções 2.2.1.2 e 2.2.1.3, respectivamente, não havendo, portanto, necessidade de aqui repeti-los.

2.2.3.4 Aspectos Sociais

A reciclagem garante ganhos, como a geração de empregos diretos, a possibilidade de união e organização da força trabalhista mais desprestigiada e marginalizada (em cooperativas de reciclagem). A reciclagem contribui para a diminuição da marginalidade, pois auxilia a retirada das pessoas dos lixões. Pessoas que buscam retirar dos lixões meios para subsistir, trabalhando em condições subumanas, poderão passar a integrar cooperativas voltadas para uma atuação organizada e regular em centrais de reciclagem de papel. Os materiais coletados são encaminhados para a indústria recicladora, gerando emprego e renda.

As cooperativas de catadores formalizam a atividade de catação, proporcionando condições adequadas de trabalho e apoio educacional aos trabalhadores. O objetivo das cooperativas de reciclagem é, por meio do aumento da quantidade de materiais e do beneficiamento, agregar mais valor aos recicláveis e conseqüentemente eliminar os atravessadores vendendo diretamente à indústria de reciclagem, possibilitando a comercialização por melhores preços. Conforme Singer (2002), a cooperativa possibilita compras em comum a preços menores e vendas em comum a preços maiores. Sendo entidade econômica e política, a cooperativa representa os catadores perante o poder público e dele reivindica espaço protegido para armazenar e separar o material recolhido e financiamento para processar parte do material separado, agregando-lhe valor. A cooperativa é uma oportunidade de resgate da dignidade humana do catador e

desenvolvimento da ajuda mútua que permite constituir a comunidade dos catadores.

Ainda de acordo com Singer (2002), além dos catadores, passa a existir também a figura do sucateiro, como já foi referenciado anteriormente, responsável por receber o material do catador e repassar para as indústrias de reciclagem. Nessa fase, são gerados novos empregos, pois o material deve ser separado e selecionado, sendo essas atividades desenvolvidas apenas por pessoas.

A reciclagem de papel, portanto, colabora para a criação de novas oportunidades de trabalho, fazendo com que os desempregados, até então sem perspectivas, se insiram novamente no mercado de trabalho.

Em suma, o problema detectado foi em relação à destinação final do papel, que utiliza, para a resolução deste problema, a Logística Reversa, especificamente a reciclagem. Para tanto, foram levantados os seguintes aspectos: econômicos (vantagens da reciclagem e agregação do valor a produtos ecologicamente corretos), ambientais (diminuição da necessidade de disposição final e redução de consumo de fibras virgens), e sociais (contribuição da reciclagem de papéis).

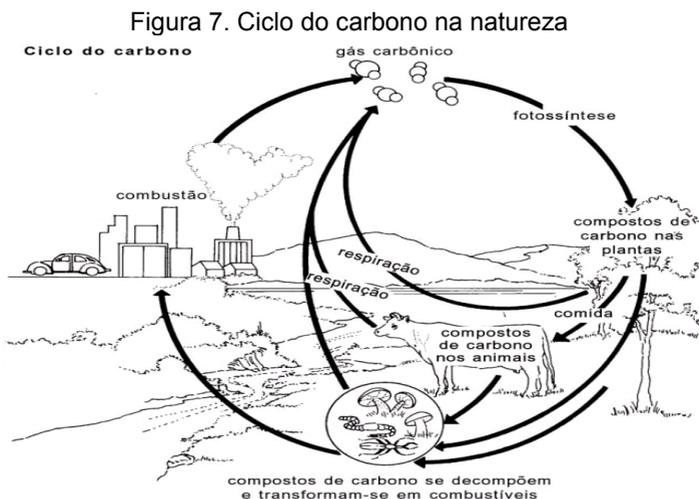
Com a reciclagem de papel, é possível a conservação de florestas, fazendo com que o elemento carbono (C) encerre seu ciclo na natureza e seja aproveitado na composição de corpos vegetais, o que impede que o carbono fique livre na atmosfera. Este fenômeno é designado de “Sequestro de Carbono”, assunto a ser tratado na seção a seguir.

2.2.4 Sequestro de CO₂ (Derrubada de Árvores)

Segundo Larcher (2000), os quatro principais compartimentos de carbono (C) na Terra são: oceanos, atmosfera, formações geológicas contendo carbono fóssil e mineral e ecossistemas terrestres (biota + solo). A importância do carbono e de seus compostos é indiscutível, este é onipresente na natureza e seus compostos constituem a matéria viva. Existe uma grande variedade de compostos de carbono

envolvidos no seu ciclo global, sendo os principais: CO_2 ¹³, CH_4 ¹⁴, Hidrocarbonetos¹⁵, e CO ¹⁶.

O ciclo do carbono na natureza pode ser observado na Figura 7, que mostra que diversos são os contribuintes na emissão de gás carbônico, e que somente por meio da fotossíntese ocorre absorção e o seu aproveitamento na formação de biomassa, identificando, portanto, as causas para o acúmulo de carbono na atmosfera.



Fonte: Larcher (2000)

¹³ Composto químico constituído por dois átomos de oxigênio e um de carbono (CO_2) elemento usado para realizar a fotossíntese. (DICIONÁRIO INFORMAL, 2015b).

¹⁴ É um metano, gás combustível cuja fórmula química é CH_4 , tratando-se de um hidrocarboneto saturado, sendo o principal componente do gás natural, do gás de aterros sanitários, dos gases de esgoto e demais processos de decomposição anaeróbica. (DICIONÁRIO INFORMAL, 2015c).

¹⁵ Composto químico constituído essencialmente por átomos de carbono e de hidrogênio. (DICIONÁRIO INFORMAL, 2015d).

¹⁶ Símbolo químico de Cobalto. É um metal usado na produção de ligas metálicas, que são utilizadas na fabricação de turbinas de aviões, aços e ferramentas especiais. É de coloração branco-azulada, bastante duro, resistente à corrosão e encontrado, normalmente, em associação com o níquel e o cobre. (DICIONÁRIO INFORMAL, 2015e).

De acordo com Renner (2004), o sequestro de carbono refere-se a processos de absorção e armazenamento de CO₂ atmosférico, com intenção de minimizar seus impactos no ambiente, uma vez que se trata de um Gás de Efeito Estufa¹⁷ (GEE). A finalidade desse processo é conter e reverter o acúmulo de CO₂ atmosférico, visando à diminuição do efeito estufa.

Por sua vez, ainda nos ensinamentos de Renner (2004), o sequestro florestal do carbono é um processo de mitigação biológica resultante do fato das plantas absorverem o CO₂ do ar e fixá-lo em forma de matéria lenhosa, refere-se aos processos de absorção e armazenamento de CO₂ atmosférico. Trata-se de um mecanismo de absorção e transformação do gás carbônico atmosférico, por meio da fotossíntese, em estoques de carbono na biomassa terrestre, como as plantas.

Segundo Chang (2002), já no início da década de 1990, o sequestro de CO₂ era aventado como um instrumento para compensar a emissão de carbono, no debate sobre mecanismos de mitigação do aquecimento global nas conferências anuais da Convenção do Clima. Para Chang (2004), embora este conceito tenha sido lançado desde o princípio da Convenção do Clima, este se consagrou somente a partir da Conferência de Kyoto¹⁸, em 1997, quando foram aprovados os mecanismos de flexibilização de redução do GEE, que incorporariam o sequestro florestal de carbono. Trata-se de uma modalidade dentro do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) do Protocolo de Kyoto. Assim, o termo sequestro passa a tomar relevância após o Protocolo de Kyoto, e propõe sua mitigação de quatro formas: a) reflorestamento e/ou aflorestamento (inclusive de sistemas agroflorestais) para o sequestro de carbono; b) manejo florestal

¹⁷ Dá-se o nome de Efeito Estufa à “concentração de gases na atmosfera terrestre capazes de absorverem os raios ultravioletas solares com maior poder e ao mesmo tempo, por não se dispersarem tão facilmente, criarem uma espécie de camada sobre a crosta terrestre capaz de impedir também a dissipação do calor causado pela absorção dos mesmos raios” (CARADORI, 2009, p. 219).

¹⁸ O Protocolo de Kyoto refere-se a um tratado internacional, com o principal objetivo de redução dos gases responsáveis pelo efeito estufa. Foi criado em 1997, quando da realização da III Conferência das Partes, na cidade de Kyoto, Japão. Pode ser referido como um acordo vinculante, do qual o Brasil se tornou signatário em 2002. (LASTA, 2011).

sustentável que tanto sequestra quanto reduz as emissões; c) conservação e proteção florestal que é uma forma de emissão evitada; e d) substituição do combustível fóssil por biomassa renovável para reduzir as emissões, sendo que apenas nesta forma, a redução da emissão é permanente.

Conforme Renner (2004, p. 1), o sequestro de carbono florestal é uma alternativa viável para amenizar o agravamento do processo de elevação da temperatura global, pelo aumento de GEE. “Os vegetais, utilizando-se de sua capacidade fotossintética, fixam o CO₂ atmosférico, biossintetizando na forma de carboidratos, sendo por fim depositado na parede celular”, razão pela qual a autora sugere reflorestamento em larga escala. Isso porque, de acordo com Baird (2002), o CO₂ pode ser removido da atmosfera por meio do crescimento de plantas selecionadas especialmente para essa finalidade. Quanto mais rápido o crescimento, mais rápida é a absorção de CO₂.

Dada a importância do assunto para este estudo, na próxima seção, apresenta-se uma revisão dos conceitos de dispersão e empacotamento de partículas.

2.3 DISPERSÃO E EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS

Como já abordado, uma das soluções mais promissoras na indústria de papel é a reciclagem. Essa tecnologia aproveita os materiais compósitos existentes no papel, os quais, a despeito de sua definição, segundo Padilha (2007), são substâncias com propriedades que se tornam úteis na construção de máquinas, estruturas, dispositivos e produtos. Para cada material específico, tem-se um tipo de aplicação. As propriedades específicas são resultantes de uma seleção e controle do processo de fabricação dos materiais, usados para converter a matéria-prima no produto final. A classificação de materiais é um processo que tem como objetivo agrupar todos os materiais com características comuns. Os materiais sólidos são frequentemente classificados em três grupos: materiais metálicos, materiais cerâmicos e materiais poliméricos ou plásticos. Esta classificação é baseada na estrutura atômica e nas ligações químicas predominantes em cada grupo. Um quarto grupo, os materiais compósitos, tem sido incorporado nesta classificação nas últimas décadas. Estes materiais vêm sendo empregados cada vez mais em substituição aos materiais tradicionais, atendendo às

crescentes exigências de melhor desempenho, segurança, economia, durabilidade e de mercado.

2.3.1 Materiais Compósitos e Dispersão

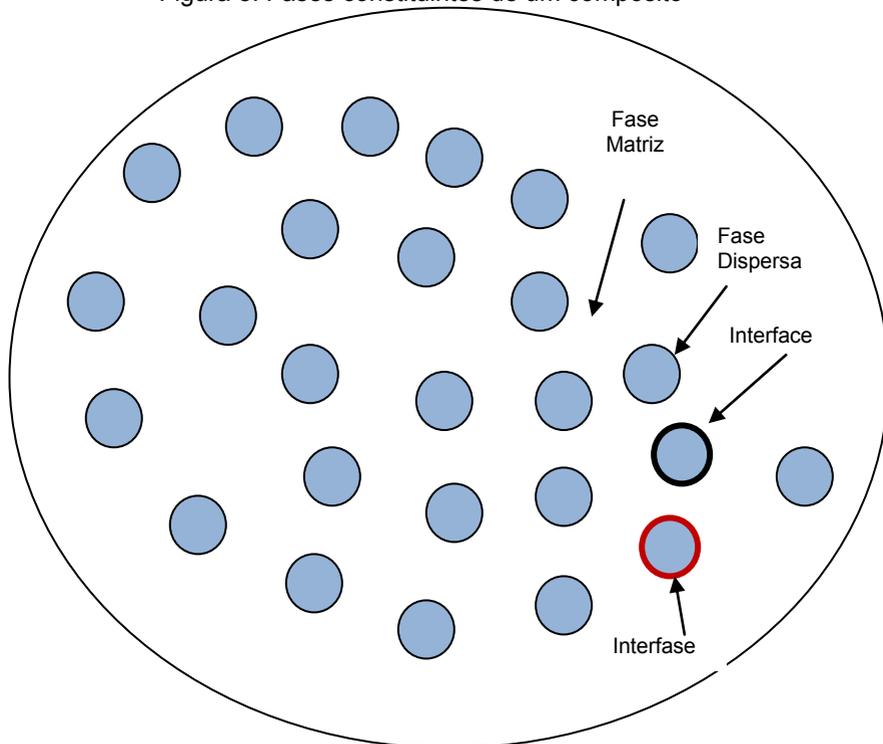
Na literatura, há inúmeras definições para materiais compósitos, como por exemplo, união de materiais, materiais conjugados, combinações de materiais individuais, conjunto de dois ou mais materiais diferentes, material multifásico feito artificialmente, substância constituída de dois ou mais materiais, selecionados para formar um material exibindo características desejáveis, e apresentando propriedades que não se encontram nos materiais isoladamente. Na definição de Casaril (2009, p.6):

Um material compósito é obtido pela mistura física de, pelo menos, dois constituintes de classes diferentes, a fim de formar um terceiro material – este denominado compósito – o qual apresenta propriedades e características de interesse mais adequadas para aplicação do que seus constituintes originais.

À mistura de duas ou mais fases dá-se o nome de matriz (responsável pela adesão) e as outras são denominadas dispersas, onde não há formação de fases adicionais, a fim de otimizar um desempenho específico. A fase dispersa, de acordo com Levi Neto (2006), proporciona resistência e rigidez, sendo descontínua. Por sua vez, a fase matriz também fornece proteção contra ataques químicos, umidade e preenchimento dos espaços vazios. A região de contato entre a fase dispersa e matriz é denominada de interface, podendo esta ser forte ou fraca dependendo do tipo de interação, seja física e/ou química. A Zona de Transição de Interface (ZTI) pode desempenhar um papel importante no controle dos mecanismos de falha, tenacidade à fratura, e comportamento de tensão-deformação global do material. Por causa de interações químicas ou efeitos de processamento, uma fase adicional, chamada interfase, pode existir entre o reforço e a matriz, exibindo composição química distinta.

A Figura 8 ilustra as fases constituintes de um compósito.

Figura 8. Fases constituintes de um compósito



Fonte: Elaborada pela autora, com base em Levi Neto (2006)

A classificação dos compósitos pode ser quanto: a) à natureza da fase matriz, classificando os compósitos em três grupos: metálico, cerâmico e polimérico; b) à natureza da fase dispersa ou reforçadora, onde o compósito pode ser classificado em três categorias: compósitos particulados, compósitos reforçados por fibras, compósitos estruturais e compósitos híbridos.

A fase dispersa é diferente para cada tipo de compósito. Segundo Callister Júnior (2011), a fase dispersa para compósitos reforçados com partículas é equiaxial, ou seja, as dimensões das partículas são aproximadamente as mesmas em todas as direções; já para compósitos reforçados com fibras, a fase dispersa possui a geometria da fibra (uma grande razão entre o

comprimento e o diâmetro). Por sua vez, a fase dispersa para compósitos estruturais são combinações de materiais compósitos e homogêneos.

Os compósitos fibrosos são aqueles em que a sua fase dispersa é sob a forma de fibras contínuas ou descontínuas (*whiskers*). De acordo com Callister Júnior (2011), o arranjo e a orientação das fibras umas em relação às outras, a concentração de fibras e a distribuição também se tornam um fator de grande influência sobre a resistência e outras propriedades de compósitos reforçados por fibras. Por sua vez, os compósitos estruturais são projetados para suportar carregamentos estáticos e/ou dinâmicos. Suas propriedades dependem das propriedades dos materiais dos constituintes e também do projeto geométrico dos vários elementos estruturais. Por fim, os compósitos híbridos são aqueles formados a partir de combinações de vários tipos de reforços, combinando fibras e partículas no mesmo material ou ainda combinando mais de um tipo de fibra ou partícula no mesmo material.

No caso dos compósitos particulados, conforme Casaril (2009), estes são constituídos de partículas de vários tamanhos e formas dispersas aleatoriamente dentro da matriz. Estas partículas podem ser materiais metálicos, poliméricos ou cerâmicos, podendo ser sintéticos ou naturais. Geralmente as partículas no material compósito contribuem para o aumento da rigidez (aumenta o módulo de elasticidade) do mesmo, porém não contribuem consideravelmente para o aumento da sua resistência. Este tipo de compósito, geralmente, não apresenta a mesma resistência que os compósitos reforçados por fibras, entretanto, podem exibir outras características que permitirão um elevado desempenho específico, seja ele químico, térmico, elétrico, etc.

Segundo Callister (2011), os compósitos particulados podem ser divididos em compósitos com partículas grandes e compósitos reforçados por dispersão.

Nas explicações de Casaril (2009) para o que sejam partículas, tem-se que, por definição, partículas possuem pequenas dimensões. Logo, o termo “grande” é usado para destacar que as interações entre a fase dispersa e a fase matriz não podem ser tratadas em nível atômico ou molecular. Nestes compósitos, a fase particulada é mais rígida do que a fase matriz. De acordo com Newell (2010), o compósito particulado contém

grande número de partículas grossas, para reforçar a matriz, as quais, de acordo com Callister (2011), tendem a restringir o movimento da fase matriz na vizinhança de cada partícula, devido ao tamanho. Essencialmente, a matriz transfere parte da tensão aplicada às partículas, as quais suportam uma fração de carga. Por isso, o grau de reforço ou de melhoria do comportamento mecânico depende de uma ligação forte na interface matriz-partícula.

Ainda conforme os ensinamentos de Callister (2011), em relação aos compósitos reforçados por dispersão, há necessidade das partículas serem muito menores, na faixa de diâmetros 0,01 e 0,1 μm ¹⁹ (10 e 100 mm ²⁰). Assim, as interações entre partículas pequenas e matriz levarão a um aumento da resistência e dureza, dificultando o movimento de defeitos no material e a deformação plástica. Este aumento de resistência pode ser melhorado pela formação de partículas extremamente pequenas e uniformes dispersas em uma segunda fase dentro da matriz da fase original, causando o chamado endurecimento por precipitação (metais) ou teoria de empacotamento (partículas). Enquanto a matriz suporta a maior parte de uma carga aplicada, as pequenas partículas dispersas impedem ou dificultam o movimento das discordâncias (em metais). Dessa forma, a deformação plástica é restringida de modo tal que os limites de escoamento e de resistência à tração, assim como a dureza, são melhorados.

Ainda de acordo com Callister (2011), a fase dispersa tem a finalidade de reforço, enchimento ou carga na morfologia do compósito, dependendo para qual fim o compósito será utilizado. Quando a fase dispersa tem o papel de reforço, ela melhora consideravelmente o desempenho mecânico da matriz, enquanto que, quando se comporta como enchimento ou carga, ela tem a função de modificar as propriedades da matriz, caso específico de compósitos particulados. Os compósitos particulados não apresentam a mesma resistência que os outros compósitos, mas possuem grande facilidade na fabricação e são muito mais baratos. Estes compósitos possuem uma grande quantidade de partículas orientadas aleatoriamente, denominadas agregados, que ajudam o compósito a suportar cargas compressivas. Com

¹⁹ μm - micrômetro

²⁰ mm - milímetro

isso, tendem a ser isotrópicos, ou seja, possuem as mesmas propriedades em todas as direções. As propriedades dos compósitos são uma função das propriedades do componente das fases, de suas quantidades relativas e geometria da fase dispersa. Esta geometria refere-se à forma, tamanho, distribuição e orientação das partículas e/ou fibras.

Uma vez apresentada a fase dispersa dos compósitos, cumpre, ainda, discorrer sobre o empacotamento de partículas, pois muitas propriedades dos materiais estão associadas diretamente ao empacotamento de partículas que os constituem, como se poderá verificar na subseção a seguir.

2.3.2 Empacotamento de Partículas

O estudo de empacotamento de partículas é baseado na fenomenologia observada quando esferas de diâmetros diferentes preenchem os interstícios deixados pela disposição espacial das esferas de diâmetro maior, de modo a formar uma distribuição contínua. Os conhecimentos sobre empacotamento de partículas têm sido utilizados em diversos tipos de processamento industrial, uma vez que proporcionam importantes propriedades aos compactos. Esse interesse, segundo Stroeve (*apud* CASTRO; PANDOLFELLI, 2009) pode ser explicado pelo fato de que uma grande parte dos materiais naturais ou industriais contém partículas de diferentes formas e tamanhos. Nesse campo de ação, as partículas são consideradas como os grãos de agregados, minerais, metais ou pós-químicos, solos, moléculas, poros ou rochas. Assim, o comportamento de tais materiais depende parcialmente das propriedades das partes que o compõem e parcialmente das interações entre elas.

O empacotamento de partículas é definido por Oliveira *et al.* (*apud* CASTRO; PANDOLFELLI, 2009, p. 15) como:

[...] o problema da correta seleção da proporção e do tamanho adequado dos materiais particulados, de forma que os vazios maiores sejam preenchidos por partículas menores, cujos vazios serão novamente preenchidos com partículas ainda menores e assim sucessivamente.

Conforme Callister Júnior (2011), o estudo do empacotamento de partículas é normalmente dividido em dois sistemas principais, denominados de empacotamento regular (ou ordenado) e de empacotamento aleatório. Os empacotamentos regulares estão associados a um número de coordenação (N_c) fixo, sendo N_c definido como o número de pontos de contato de cada esfera com as esferas vizinhas. O fator máximo de empacotamento atômico para esferas de mesmo tamanho é de 0,74 para estrutura cúbica de face centrada e hexagonal. Quanto mais denso o empacotamento, menor será o tamanho dos interstícios entre as partículas. O efeito de aglomeração tende a inibir a coordenação espacial das partículas, resultando na diminuição da densidade de empacotamento.

Nas palavras de Dalla Riva (2010, p. 28):

O empacotamento aleatório é construído por uma sequência de eventos que não possuem correlação entre si, ou seja, não é possível a sua reprodução. Uma estrutura ordenada ocorre quando objetos são colocados de forma sistemática, em posições periódicas, que podem ser expressas por equações matemáticas. Estruturas aleatórias têm uma menor densidade de empacotamento quando comparadas com estruturas ordenadas.

A densidade da mistura influencia bastante a resistência à compressão. Por isso, de acordo com Henche e Mazer (2010), ela pode ser aumentada por meio de uma boa distribuição granulométrica, utilizando-se diferentes modelos teóricos de distribuição, dentre os quais, os mais consagrados são o de Furnas, de Andreasen e Alfred. Estes modelos são empregados para propiciar um melhor empacotamento das partículas, visando alcançar um produto final o mais denso possível, pela associação de materiais de diferentes formas, finuras e granulometrias.

O modelo de Furnas, conforme Henche e Mazer (2010), é um método de abordagem discreta, ou seja, avalia as partículas integrantes da mistura individualmente. Este modelo mostra que as proporções dos vários tamanhos de partículas envolvidas na constituição granulométrica, que apresenta como objetivo obter a máxima densidade possível para um modelo, formam uma

progressão geométrica. A equação proposta por Furnas (Equação1) é apresentada na Figura 9 abaixo, bem como seus parâmetros.

Figura 9. Equação proposta por Furnas

EQUAÇÃO 1

$$CPFT = \left(\frac{D_p^{\log r} - D_s^{\log r}}{D_L^{\log r} - D_S^{\log r}} \right) \times 100$$

Onde:
 CPFT = porcentagem acumulada de partículas menores que Dp;
 Dp = diâmetro da partícula em questão em mm;
 Ds = diâmetro da menor partícula em mm;
 DL = diâmetro da maior partícula em mm;
 r = quociente entre o volume retido em uma malha e na imediatamente inferior.

Fonte: Henche e Mazer (2010)

Já o modelo de Andreasen, segundo Henche e Mazer (2010), se difere do modelo de Furnas, pois considera uma distribuição real, onde todos os tamanhos de partículas podem ser considerados. A Equação 2 proposta pelo modelo se difere da Equação 1, dentre outros aspectos, pelo aparecimento do coeficiente de distribuição “q” utilizado para alcançar o melhor efeito possível de empacotamento. A maior contribuição do método de Andreasen foi realmente a incorporação do conceito de tamanho mínimo da partícula, tornando o modelo mais próximo da realidade.

De acordo com Silva, Segadães e Devezas (2004), Andreasen achava que a condição de semelhança deveria ser traduzida por uma lei de potências, conforme a Equação 2, ilustrada na Figura 10.

Figura 10. Equação proposta por Andreasen

EQUAÇÃO 2

$$CPFT = \left(\frac{D_p}{D_l} \right)^q \times 100$$

Onde:
 CPFT = porcentagem acumulada de partículas menores que D_p ;
 D_p = diâmetro da partícula em questão em mm;
 D_L = diâmetro da maior partícula em mm;
 q = coeficiente de empacotamento

Fonte: Henche e Mazer (2010)

Por fim, o modelo de Alfred, segundo Castro e Pandolfelli (2009), é um aperfeiçoamento dos modelos anteriores e mostra que, na realidade, os modelos de Furnas e de Andreasen podem ser visualizados como duas formas distintas de se expressar a mesma coisa. Além de introduzir o conceito do tamanho mínimo de partículas (D_s) na equação de Andreasen, envolve, também, uma revisão matemática do modelo de Furnas. A Equação do Modelo de Alfred consta na Figura 11.

Figura 11. Equação proposta por Alfred

EQUAÇÃO 3

$$P = 100 \frac{(D^n - D_s^n)}{D_L^n - D_s^n}$$

Onde:
 CPFT = porcentagem acumulada de partículas menores que D_p ;
 D_p = diâmetro da partícula em questão em mm;
 D_L = diâmetro da maior partícula em mm;
 q = coeficiente de empacotamento.

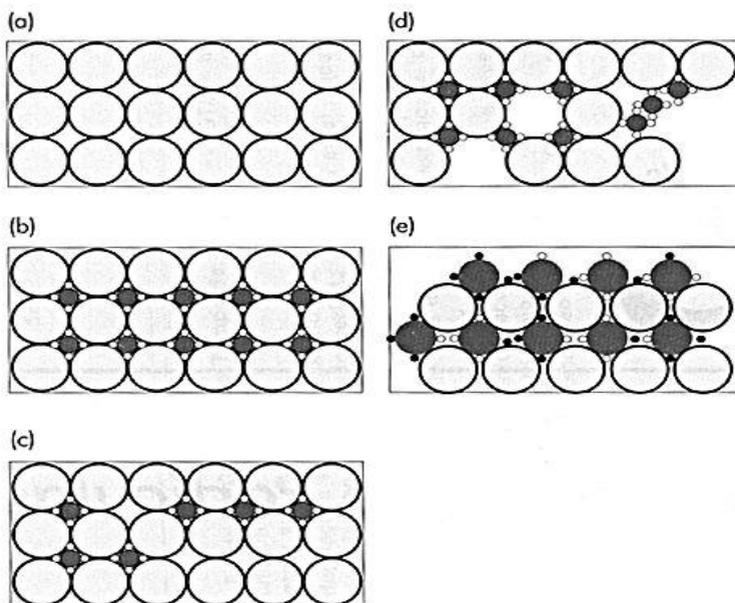
Fonte: Henche e Mazer (2010)

Segundo Oliveira *et al.* (2000), comparando-se as densidades obtidas experimentalmente a partir desses modelos, a eficiência de empacotamento resultante das diversas distribuições de máxima densidade é maior para Alfred, seguida pela equação de Andreasen.

Embora o modelo de Alfred seja conceitualmente mais realístico, não pode ser considerado como um modelo definitivo de empacotamento de partículas. A escolha do modelo de empacotamento mais adequado deve levar em consideração cada processo.

Conforme se apresentou até o momento, na maioria dos sistemas de empacotamento, a sua densidade varia segundo o tamanho e forma das partículas, conforme sugere a ilustração da Figura 12:

Figura 12. Efeito da qualidade e do tamanho das partículas na eficiência de empacotamento: (a) sistema monodisperso; (b) máxima densidade de empacotamento; (c) deficiência de partículas pequenas; (d) deficiência de partículas grandes; (e) distribuição inadequada do tamanho de partículas.



Fonte: Oliveira *et al.* (2000)

Uma vez abordadas questões referentes à dispersão e empacotamento de partículas, cumpre, ainda, discorrer a respeito dos mecanismos de atuação dos polieletrólitos, o que será feito na sequência.

2.4 MECANISMOS DA UTILIZAÇÃO DE POLIELETRÓLITOS

2.4.1 Definição e Classificação dos Polieletrólitos

Na definição de Vanacôr (2005), os polieletrólitos são polímeros originários de proteínas e polissacarídeos, de massa molar, geralmente muito elevada. Os de massa molar maior são adequados para a floculação, pois estabelecem ligações entre partículas pequenas dispersas na água, facilitando sua aglutinação. Dependendo do tipo de grupo ionizável na unidade monomérica, um polieletrólito pode ser considerado catiônico, aniônico ou anfólio.

Outra definição encontrada na literatura é a de Silva (2006), para quem os polieletrólitos, também chamados de eletrólitos poliméricos, são polímeros que apresentam alguns monômeros como sais de grupos iônicos. Esses grupos, em solução, são ionizados gerando cargas sobre a superfície do polímero conforme a percentagem de monômeros ionizados numa cadeia polimérica inteira de polieletrólito.

Já segundo Julião (2000, p. 5), os polieletrólitos “são os polímeros hidrossolúveis que, por conterem grupamentos fortemente polares ou espécies ionizáveis, solubilizam-se em meios aquosos”. Classificam-se em: Aniônico (-); Catiônico (+); Não iônico (0); e Anfótero (+, -).

Os polímeros aniônicos, ainda de acordo com Julião (2000), contêm grupamentos ácidos ligados à cadeia principal. Os grupamentos ácidos, normalmente, encontram-se neutralizados, formando, desse modo, os respectivos sais de metais alcalinos, que são fortemente ionizáveis em meio aquoso.

Por sua vez, os polímeros catiônicos contêm, via de regra, um grupamento do tipo que se dissocia em meio aquoso, formando o cátion amônio quaternário.

A solubilidade nos polímeros não iônicos, ainda na concepção de Julião (2000), está associada apenas à presença de grupamentos polares não iônicos.

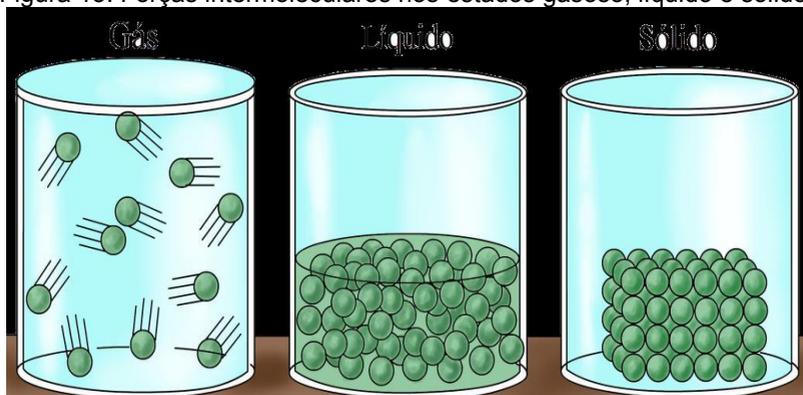
Por fim, os polímeros anfóteros, segundo Julião (2000), apresentam simultaneamente grupamentos catiônicos e aniônicos, os quais, em solução aquosa, poderão comportar-se como: catiônico ou aniônico.

Em suma, a dissociação destes grupos funcionais em meio aquoso é responsável pela formação de cargas que, por sua vez, interagem eletrostaticamente com as cargas parciais da superfície das partículas em suspensão do efluente. Outra forma de ação é a interação entre partes hidrofóbicas do polímero e da substância em suspensão.

2.4.2 Forças Intermoleculares

De modo geral, pode-se conceituar forças intermoleculares como aquelas que mantêm as moléculas unidas nos estados gasoso, líquido e sólido, formando um determinado tipo de substância, cujas características físicas e químicas dependem do tipo e da intensidade dessas forças. Nesse sentido, Rocha (2001) salienta que as interações intermoleculares estão intimamente relacionadas com as propriedades termodinâmicas de líquidos, sólidos e gases (Figura 13). Logo, o entendimento de tais forças intermoleculares é de extrema relevância, quando se pretende entender o comportamento de sistemas químicos em nível molecular.

Figura 13. Forças intermoleculares nos estados gasoso, líquido e sólido.



Fonte: Rocha (2001)

Em seu estudo sobre as forças intermoleculares da substância H_2O , nos estados líquido, sólido e gasoso, Luna (2010) salienta que todos possuem as mesmas propriedades químicas. Contudo, nas propriedades físicas, essas forças diferem, uma vez que dependem de seu estado físico.

No estado líquido, por exemplo, segundo as palavras da autora:

[...] virtualmente todas as substâncias líquidas à temperatura ambiente são moleculares. As forças *nas* moléculas que originam as ligações covalentes influenciam a forma espacial molecular, as energias de ligação e muitos aspectos do comportamento químico. Entretanto, as propriedades físicas de líquidos e sólidos moleculares são relativas em grande parte às **forças intermoleculares**, as forças que existem *entre* as moléculas. (LUNA, 2010, p. 375). (Grifos da autora).

As propriedades características de cada estado da matéria podem ser visualizadas no Quadro 2:

Quadro 2 – Propriedades características de cada estado da matéria

ESTADO	PROPRIEDADES
Gasoso	<ul style="list-style-type: none"> - Assume tanto o volume quanto a forma de seu recipiente. - É compressível. - Flui rapidamente. - A difusão em um gás ocorre rapidamente.
Líquido	<ul style="list-style-type: none"> - Assume a forma no recipiente. - Não se expande ao encher um recipiente. - É virtualmente não compressível. - Flui rapidamente. - A difusão em líquido ocorre lentamente.
Sólido	<ul style="list-style-type: none"> - Retém sua própria forma e volume. - É virtualmente incompressível. - Não flui. - A difusão em um sólido ocorre de maneira extremamente lenta.

Fonte: Adaptado de Luna (2010).

Segundo Luna (2010, p. 376), a matéria no estado gasoso consiste:

[...] em uma coleção de moléculas largamente separadas em movimento caótico constante. A energia cinética média das moléculas é muito maior que a energia média de atrações entre elas. A falta de forças atrativas fortes entre as moléculas permite que um gás se expanda para preencher o recipiente que o contém.

Por sua vez, no estado líquido, ainda de acordo com Luna (2010, p. 376):

[...] as forças atrativas intermoleculares são fortes o suficiente para manter as moléculas juntas. Portanto, os líquidos são muito mais densos e muito menos compressíveis que os gases. Diferindo dos gases, os líquidos têm volumes definidos, independentemente do tamanho e da forma do recipiente que os contém. Entretanto, as forças atrativas nos líquidos não são fortes o suficiente para impedir que as moléculas se movimentem próximas às outras. Assim, os líquidos podem ser derramados e eles assumem as formas dos recipientes que os contém.

Já no estado sólido, Luna (2010, p. 376) assim se manifesta:

Nos sólidos as forças atrativas intermoleculares são fortes o suficiente não apenas para manter as moléculas juntas, mas para virtualmente prendê-las no lugar. Os sólidos, como os líquidos, não são muito compressíveis porque as moléculas têm pouco espaço livre entre elas. Geralmente as moléculas assumem posições em um padrão altamente regular. Os sólidos possuem estruturas altamente ordenadas e são ditos serem *cristalinos*. (A transição de um líquido para um sólido cristalino é muito mais

semelhante à troca que ocorre em um campo de exercícios militar quando as tropas são chamadas para a formação.) Como as partículas de um sólido não são livres para sofrer grandes movimentos, os sólidos são rígidos. Entretanto, tenha em mente que as unidades que o formam, se íons ou moléculas, possuem energia térmica e vibram no lugar. Esse movimento vibracional aumenta em amplitude à medida que o sólido é aquecido. Na realidade, a energia pode aumentar até o ponto em que o sólido se funde ou se sublima.

Em síntese, as substâncias gasosas à temperatura ambiente têm atrações mais fracas que as líquidas e as substâncias líquidas têm atrações mais fracas que as sólidas.

Essas forças podem ser classificadas em: interação **dipolo-dipolo** (ocorre entre moléculas polares²¹ - HCl, CO, H₂O); interação **dipolo induzido** (ocorre entre moléculas apolares²² - O₂, CO₂, CH₄); **ligação de hidrogênio** (presente exclusivamente nas moléculas, contendo as ligações F-H, O-H e N-H); e a interação **ion-dipolo**. As forças intermoleculares são mais fracas do que as forças intramoleculares (ligações químicas), mas fortes o suficiente para governar certas propriedades das substâncias, tais como: mudança de estado físico (fusão, ebulição, sublimação, etc.), tensão superficial, viscosidade, capilaridade, etc.

2.4.2.1 Interação dipolo-dipolo

As ligações dipolo-dipolo ocorrem entre moléculas polares, e têm origem na atração entre polos opostos de moléculas adjacentes. Na acepção de Rocha (2001), a interação dipolo-dipolo ocorre em moléculas constituídas de átomos diferentes,

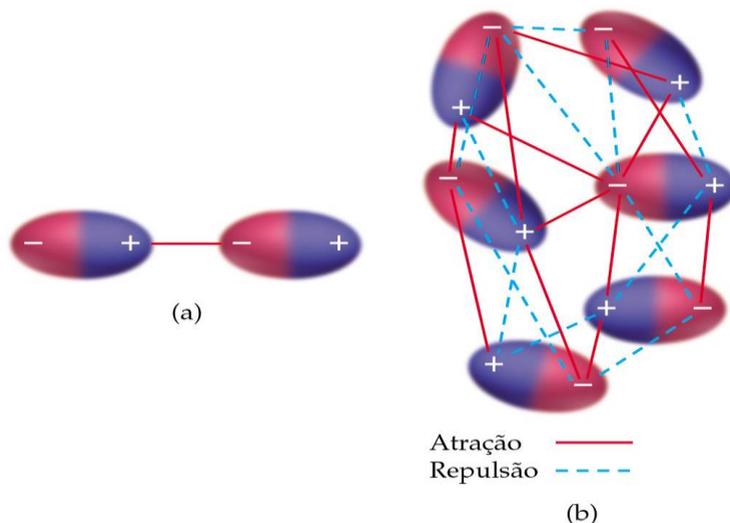
²¹ Segundo Luna (2010), as moléculas polares são dipolos, por terem um lado positivo e outro negativo. Os íons positivos são atraídos pelo lado negativo de um dipolo, enquanto os negativos são atraídos pelo lado positivo.

²² De acordo com Andrade (2016), quando uma ligação ocorre entre átomos iguais, o par eletrônico será compartilhado de modo igual pelos dois átomos. Essa ligação é denominada apolar.

cujos elétrons não são compartilhados de maneira equivalente. O comportamento de átomos em moléculas pode ser entendido por meio de uma série de conceitos. O autor cita como exemplo, a tendência de um átomo em atrair elétrons para si, em um ambiente molecular, é caracterizada por uma quantidade denominada eletronegatividade. Em uma molécula composta de átomos com diferentes eletronegatividades, os átomos com menor eletronegatividade ficam com cargas parciais positivas, e os átomos com maior eletronegatividade ficam com cargas parciais negativas. Do resultado disto é que ocorre, então, uma polarização das ligações que refletirá na maneira como a molécula irá interagir.

Já na concepção de White (2005), as forças dipolo-dipolo existem entre moléculas polares neutras. Tais moléculas polares necessitam ficar muito unidas. São forças mais fracas do que as forças íon-dipolo, como se discorrerá mais adiante. Há uma mistura de forças dipolo-dipolo atrativas e repulsivas quando as moléculas se viram (Figura 14). Assim, se duas moléculas têm, aproximadamente, a mesma massa e o mesmo tamanho, as forças dipolo-dipolo aumentam com o aumento da polaridade.

Figura 14. Forças dipolo-dipolo



Fonte: White (2005)

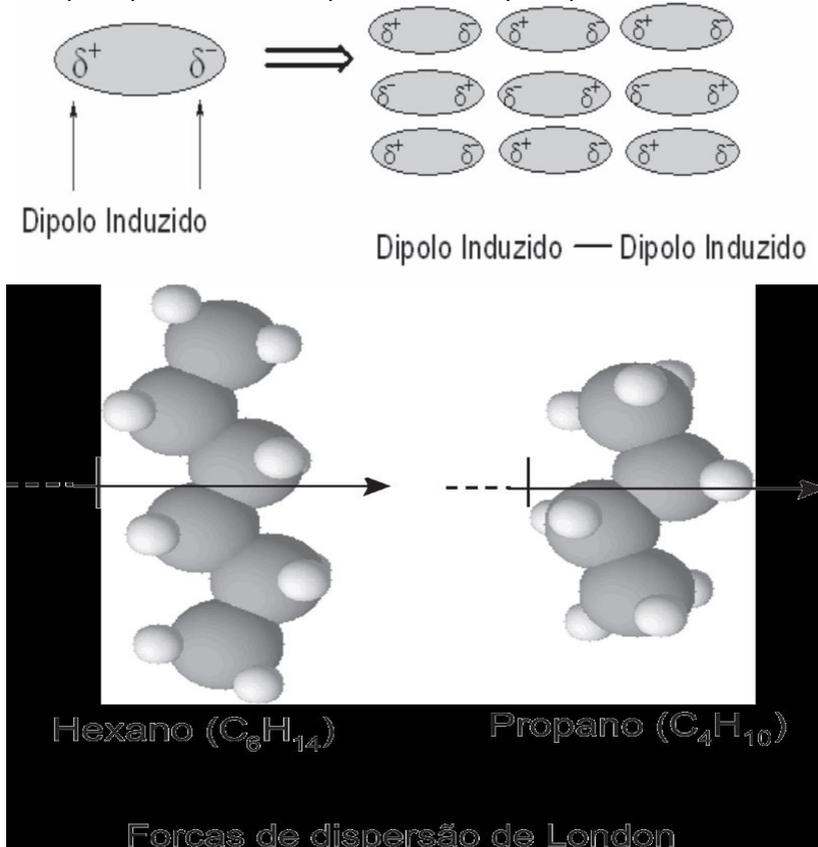
Para Rocha (2001), uma vez que dipolos são propriedades vetoriais, a estrutura tridimensional da molécula é crucial para a determinação da distribuição de cargas na molécula e, por conseguinte, do momento de dipolo resultante.

2.4.2.2 Interação dipolo induzido

As ligações dipolo-dipolo induzido são devidas à ação de uma molécula polar sobre uma molécula apolar. A distribuição eletrônica desta última vai ser distorcida por ação da força exercida pela molécula polar, induzindo-lhe um dipolo instantâneo. Conforme White (2005), a interação dipolo induzido é a mais fraca de todas as forças intermoleculares. Contudo, é possível que duas moléculas adjacentes neutras se afetem, e o núcleo de uma molécula (ou átomo) atrai os elétrons da molécula adjacente (ou átomo). Por um instante, as nuvens eletrônicas ficam distorcidas. Nesse instante, forma-se um dipolo, denominado dipolo instantâneo, também conhecido como força de dispersão de London. Um dipolo instantâneo pode induzir outro dipolo instantâneo em uma molécula (ou átomo) adjacente.

De acordo com Rocha (2001), uma molécula com um dipolo permanente pode induzir um dipolo em uma segunda molécula que esteja localizada próxima no espaço. A força desta interação irá depender do momento de dipolo da primeira molécula e da polarizabilidade da segunda molécula. Esse processo está representado na Figura 15.

Figura 15. Representação das forças de dispersão de London formadas por dipolo induzido – dipolo induzido e por dipolo instantâneo



Fonte: White (2005)

Ainda conforme White (2005), nas forças de dispersão de London, quanto maior for a molécula, maior o número de elétrons, e mais polarizável²³ ela é. Ademais, as forças de dispersão de London aumentam à medida que a massa molecular aumenta, existindo essas forças entre todas as

²³ Segundo Rocha (2001, p. 4), “a polarizabilidade de uma molécula é uma grandeza física que indica com que facilidade a densidade eletrônica da molécula pode ser polarizada, isto é, formando uma distribuição assimétrica de densidade eletrônica (cargas) e, por conseguinte, ocorrendo a formação de dipolos instantâneos na molécula”.

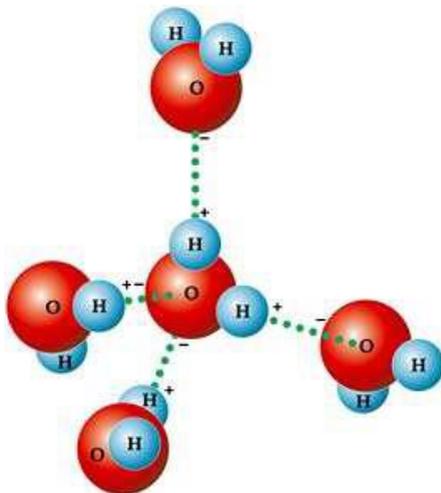
moléculas. As forças de dispersão de London dependem da forma da molécula. Quanto maior for a área de superfície disponível para contato, maiores são as forças de dispersão. As forças de dispersão de London entre moléculas esféricas são menores do que entre as moléculas com formato de linguiça.

2.4.2.3 Ligação de hidrogênio

Segundo White (2005), a ligação de hidrogênio é um caso especial de forças dipolo-dipolo.

Já na concepção de Dalmolin (s.d.), nessa interação, os átomos eletronegativos atraem os elétrons do hidrogênio. Como o átomo H é muito pequeno, consegue se aproximar dos pares isolados do átomo de outra molécula. Esse processo ocorre em moléculas com os grupos: O – H; N – H; e F – H, conforme ilustração da Figura 16.

Figura 16. Ligação de hidrogênio



Fonte: Dalmolin (s.d.)

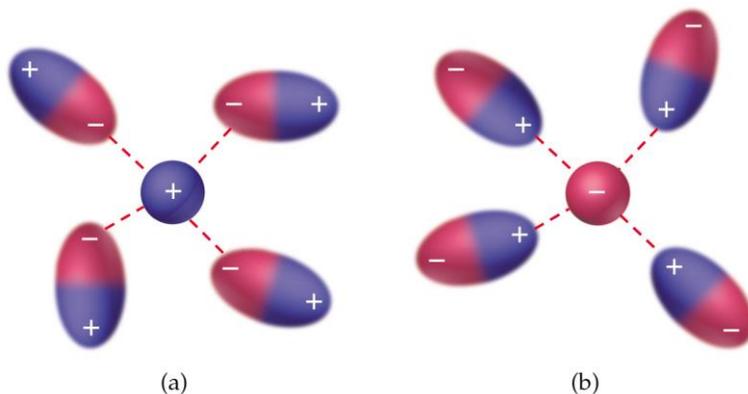
Nas explicações de Rocha (2001), tem-se que uma ligação de hidrogênio requer que A e D sejam átomos eletronegativos (como, por exemplo, N, O e F). Se o átomo de hidrogênio está ligado a um átomo muito eletronegativo, o hidrogênio fica com uma carga parcial bastante positiva (ou ácido), e o outro átomo

(D) fica com carga parcial negativa. Uma vez que o hidrogênio é o menor átomo da tabela periódica, é possível que as duas moléculas entrem em contato muito próximo uma da outra. A combinação de alta polaridade da ligação H-D e o contato muito próximo resultam em uma interação particularmente forte. Na verdade, a interação é tão forte que é diferente das interações convencionais de dipolo-dipolo, e recebe o nome especial de ligação de hidrogênio.

2.4.2.4 Interação íon-dipolo

Segundo Luna (2010), uma força íon-dipolo existe entre um íon e a carga parcial em certo lado de uma molécula polar. A magnitude da atração aumenta conforme a carga do íon ou a magnitude do dipolo aumenta. As forças íon-dipolo são especialmente importantes em soluções de substâncias iônicas em líquidos polares, como uma solução de NaCl em água, conforme representado na Figura 17.

Figura 17. Forças íon-dipolo



Fonte: White (2005)

Como se pode observar na Figura 17, o lado negativo da molécula polar está orientado em direção a um cátion (a), e o lado positivo em direção a um ânion (b). De acordo com White (2005), a interação entre um íon e um dipolo é considerada a mais forte de todas as forças intermoleculares.

Em suma, as forças intermoleculares são originárias das interações entre moléculas polares ou entre aquelas que possuem um dipolo induzido. As forças de dispersão de London têm a sua origem em dipolos instantâneos e estão presentes tanto em moléculas polares quanto em apolares. As ligações de hidrogênio ocorrem somente entre átomos de hidrogênio ligados ao oxigênio, flúor ou nitrogênio, com átomos de O, N ou F de outras moléculas.

Assim sendo, depreende-se que há, também, vários mecanismos de atuação dos polieletrólitos nessas substâncias, dependendo da associação entre as características, como o peso molecular e a densidade da carga dos polímeros, por exemplo.

2.4.3 Mecanismos de Atuação dos Polieletrólitos

Na agregação de partículas que utilizam polieletrólitos catiônicos, Silva (2010) cita os modelos tipo *patch* ou tipo mosaico; modelo de floculação tipo pontes; modelos de floculação complexos; floculação com dois polímeros de cargas opostas (*dual flocculation*); floculação com nano ou micropartículas; modelo de floculação por rede com polímero não iônico; e polieletrólitos enxertados.

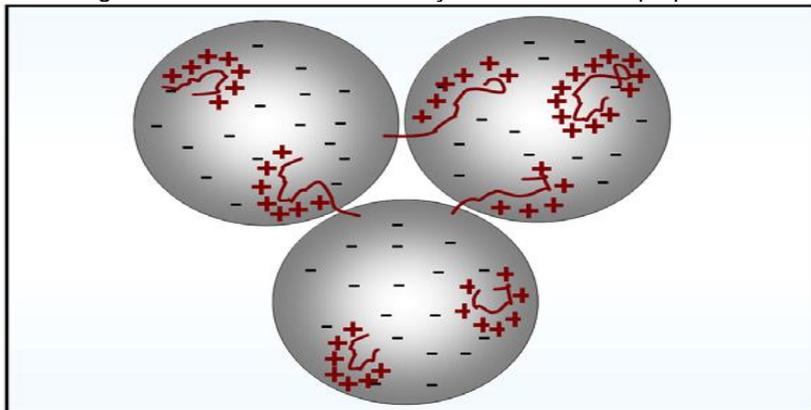
2.4.3.1 Modelos Tipo Patch e Tipo Mosaico

Conforme Hunter (2001), os modelos tipo *patch* ou tipo mosaico são regiões de carga oposta à da superfície da partícula, criadas por meio da adsorção²⁴ de polímeros, conforme Figura 18. Este tipo de interação ocorre quando são utilizados polieletrólitos com baixos ou médios pesos moleculares e altas densidades de carga. A densidade da carga do polímero é oposta à densidade de carga de suspensão em que se deseja utilizar o polímero. Nesses sistemas, a elevada energia de interação entre as cadeias poliméricas e as partículas de cargas

²⁴ Entre as diversas formas de interação que podem ocorrer entre as moléculas, existe a adsorção. Neste, um fluido, que é chamado de adsorvido, se adere a uma superfície de uma substância, que é chamada de adsorvente. O grau de adsorção depende da temperatura, da pressão e da área da superfície. E essa interação que acontece entre adsorvido e adsorvente pode acontecer através das forças de naturezas física ou química (MELO, 2014).

opostas ocasiona uma configuração fraca do polímero, que se adsorve de forma plana sobre a superfície das partículas reduzindo, significativamente, o mecanismo de conformação e a formação de laços e trens das cadeias poliméricas.

Figura 18. Mecanismo de interação eletrostática tipo patch



Fonte: Hunter (2001)

Assim, por motivos geométricos, cada sítio carregado na superfície da partícula não pode ser neutralizado individualmente por uma cadeia polimérica de carga oposta e, por isso, elas se adsorvem de forma plana em algumas áreas da superfície das partículas, sendo este mecanismo denominado adsorção em *patch*. Desta forma, as partículas com polímeros adsorvidos, são desestabilizadas, se aproximam e são floculadas por interações entre um segmento curto de polímero adsorvido em *patch* e um sítio de carga oposta sem polímero.

Em relação ao tipo mosaico, Blanco, Negro e Tijero (2001) consideram esse mecanismo como um caso particular do mecanismo tipo *patch*, diferenciando-os pelo tamanho da região da carga oposta que cobre a superfície da partícula, a qual é dependente do tamanho de cadeia do polímero. Polímeros com alta densidade de carga e cadeias curtas irão atuar no mecanismo tipo mosaico. Já os polímeros com alta densidade de carga e cadeias mais longas atuarão segundo o mecanismo tipo *patch*.

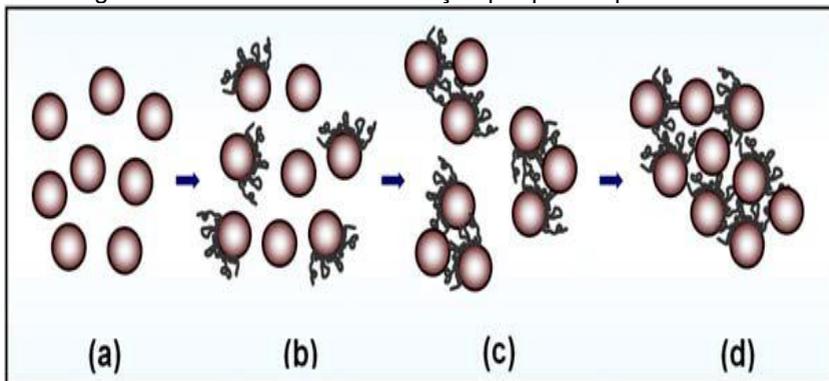
Segundo Silva (2010), no caso da celulose, de preferência, o polieletrólito deve ser adsorvido na sua superfície em regiões planas.

2.4.3.2 Modelos Tipo Pontes

De acordo com Owen *et al.* (2008 *apud* OLIVEIRA; RUBIO, 2011), neste mecanismo, os polímeros se adsorvem na interface partícula/solução, via pontes de hidrogênio, forças hidrofóbicas, interações químicas e/ou atração eletrostática (Figura 19), e formam flocos conforme a seguinte cinética:

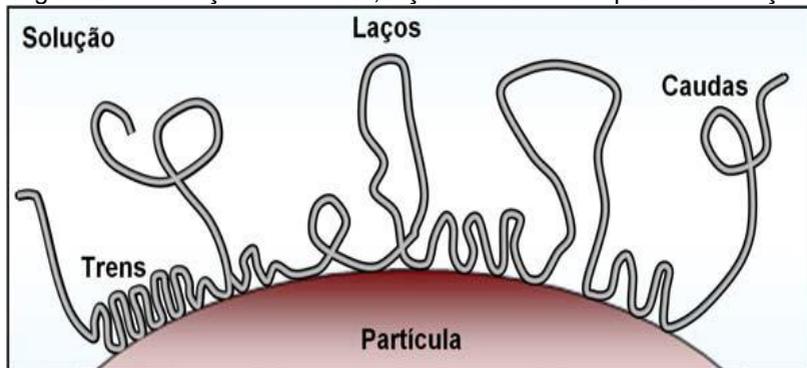
- difusão das moléculas poliméricas sob condições hidrodinâmicas semiturbulentas, seguida de adsorção na interface sólido/líquido;
- conformação (configuração) superficial das moléculas poliméricas formando laços, caudas e trens (Figura 20);
- formação de pontes poliméricas por adsorção dos laços e caudas;
- formação de flocos e crescimento sob agitação lenta.

Figura 19. Mecanismo de floculação por pontes poliméricas



Fonte: Oliveira e Rubio (2011)

Figura 20. Formação de caudas, laços e na interface partícula/solução



Fonte: Oliveira e Rubio (2011)

Hunter (2001), de forma adicional, salienta que todas essas interações nos mecanismos de formação de pontes poliméricas e *patches* são influenciadas pela força iônica do meio, que pode determinar a configuração (extensão) do polímero carregado e as interações entre ele e as cargas superficiais das partículas.

As forças de interação entre o polieletrólito e a superfície do sólido são determinadas pela natureza das partículas e das condições do meio de dispersão. Segundo Blanco, Negro e Tijiro (2001), as forças de interação entre o polímero e a superfície aumentam à medida que a densidade de carga da superfície da partícula aumenta. As interações também seriam crescentes com o aumento da densidade da carga do polímero. Esses dois casos levam em consideração as condições do meio de dispersão constantes.

Assim sendo, Silva (2010, p. 74) conclui que:

[...] o desenvolvimento de polieletrólitos, para serem usados na fabricação de papel, deve considerar a presença de condições de elevadas concentrações de força iônica e de lixo aniônico, devido ao aumento do grau de fechamento de circuito, e, também, deve considerar sistemas com elevada intensidade de forças de cisalhamento devido ao desenvolvimento de máquinas modernas de altas velocidades.

Há, ainda, o mecanismo que utiliza os modelos de floculação complexos, assunto este a ser tratado na sequência.

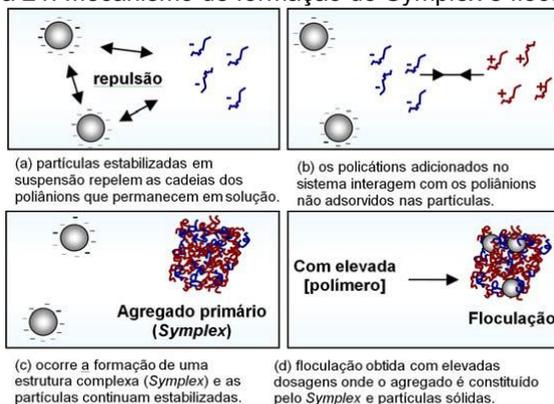
2.4.3.3 Modelos de Floculação Complexos

Trata-se de modelos que fazem uso da combinação de diferentes tipos de agentes floculantes para alcançar o efeito sinérgico. As interações, nesses modelos, segundo Silva (2010), podem ocorrer entre os aditivos adicionados sem envolvimento das partículas ou entre os aditivos e as superfícies das partículas, ambos no meio de dispersão.

Para Blanco, Negro e Tijiro (2001), a floculação complexa deve ser classificada de acordo com o tipo de interação entre floculantes, eletrostática ou não iônica, bem como com o local da interação, no meio de dispersão envolvendo floculantes ou na superfície da partícula, floculante e partícula.

De acordo com Sabah *et al.* (2004 *apud* OLIVEIRA; RUBIO, 2011), a estrutura complexa, do tipo Symplex por exemplo, consiste de um agregado primário de cadeias poliméricas aniônicas e catiônicas que somente são hábeis para realizar uma floculação quando as suas dosagens são muito elevadas, como demonstrado na Figura 21:

Figura 21. Mecanismo de formação do Symplex e floculação



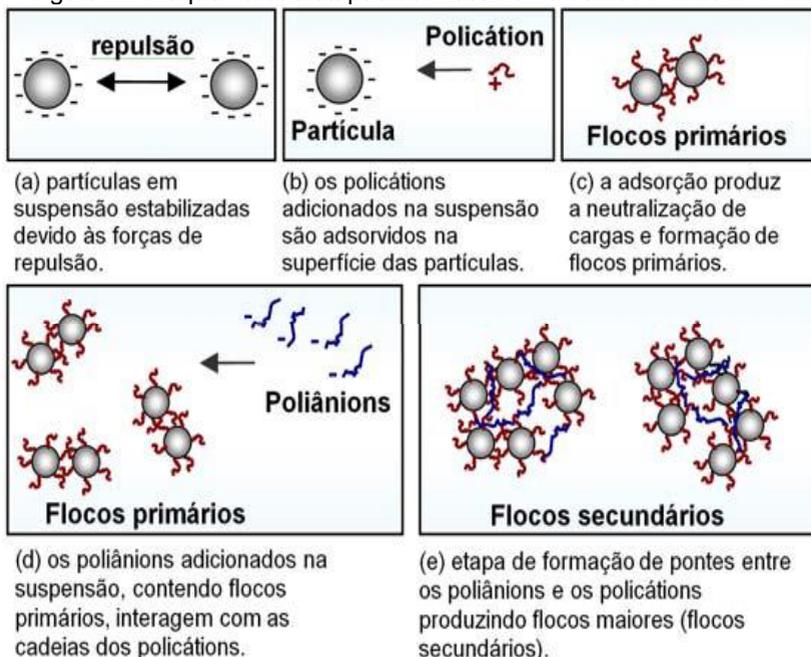
Fonte: Oliveira e Rubio (2011)

Outro mecanismo de agregação de partículas que utilizam polieletrólitos é o tipo floculação com dois polímeros de cargas opostas (*dual flocculation*), conforme se discorrerá a seguir.

2.4.3.4 Floculação com Dois Polímeros de Cargas Opostas (*Dual Flocculation*)

Em muitos casos, o uso de apenas um polímero floculante não é suficiente para promover uma agregação efetiva devido à necessidade de propriedades físico-químicas específicas. Assim, melhorias nos processos de floculação têm sido alcançadas com a utilização de dois ou mais polímeros de distintas propriedades adicionados em sequência. A Figura 22 ilustra as etapas sequenciais do mecanismo *dual flocculation*.

Figura 22. Esquema das etapas do mecanismo de *dual flocculation*



Fonte: Oliveira e Rubio (2011)

Na concepção de Petzold *et al.* (2003 *apud* OLIVEIRA; RUBIO, 2011), a ordem de adição dos polímeros influencia,

significativamente, o mecanismo de floculação de suspensões de argila, proporcionando elevadas remoções de turbidez e aumento da resistência ao cisalhamento dos flocos. Salientam, ainda, que um sistema polímero-polímero (altamente carregado primeiro com policátions, depois com poliânions de alto peso molecular) apresenta vantagens em diversas aplicações, principalmente, na indústria de papel e no tratamento de águas e efluentes líquidos.

2.4.3.5 Modelo de Floculação por Rede com Polímero Não Iônico

Este modelo está baseado em interações não iônicas. Conforme Blanco, Negro e Tijiro (2001), têm papel relevante nas interações entre substratos as ligações de hidrogênio. Tal modelo utiliza polímeros não iônicos solúveis em água, como por exemplo, o óxido de polietileno (PEO), de elevado peso molecular, atuando como agente de retenção. Contudo, para que esses polímeros sejam efetivos, é necessário o uso de um cofator, podendo ser uma resina fenólica. A resina juntamente com o polieletrólito interagem, formando complexos.

Para Silva (2010), uma das vantagens do uso desse polímero como agente de retenção deve-se ao fato de que ele se torna imune aos problemas relacionados aos altos níveis de substâncias coloidais presentes, justamente por não possuir carga, já que poderia prejudicar a efetividade de polímeros eletricamente carregados.

2.4.3.6 Polieletrólitos Enxertados

O modelo de polieletrólitos enxertados tem se mostrado mais eficiente no processo de formação de pontes entre substratos quando comparado com processos em que são utilizados polímeros catiônicos convencionais. Na concepção de Blanco, Negro e Tijiro (2001), o enxerto de polímeros de alta densidade de carga e baixo peso molecular em polímeros não iônicos tem sido realizado pela técnica de radiação gama via polimerização com radicais livres. O mecanismo predominante neste modelo de floculação é a formação de pontes.

Diferentes ordenamentos e densidade de empacotamento são possíveis de serem obtidos, levando-se em conta diversos parâmetros, assunto este a ser abordado na seção a seguir.

2.5 PARÂMETROS DE CONTROLE

No processamento da reciclagem de papel é importante realizar o controle das variáveis independentes que influenciam o processo, com o propósito de obter melhorias na produção, redução das variabilidades, tempos de desenvolvimentos e custos totais diminuídos. Diversos parâmetros de controle, tais como: distribuição granulométrica, compactação, morfologia, porosidade, densidade das partículas, efeito parede e efeito de afastamento, devem ser seguidos e respeitados, a fim de se obter um empacotamento de partículas desejável.

Em suma, a homogeneidade no empacotamento das partículas é um fator decisivo para as propriedades finais do material, razão pela qual os cuidados com os parâmetros de controle de matérias-primas são imprescindíveis, pois visam assegurar a qualidade do produto acabado, uma vez que seu comportamento pode afetar ou mesmo limitar o seu processamento.

Na sequência, discorrer-se-á a respeito da metodologia de controle, apresentando uma revisão de seus conceitos. A metodologia de controle serve para se validar o método analítico adotado.

2.6 METODOLOGIA DE CONTROLE

Segundo Ribani *et al.* (2004), a necessidade de se mostrar a qualidade das análises químicas está sendo cada vez mais reconhecida e exigida, pois dados analíticos não confiáveis podem conduzir a decisões desastrosas e a prejuízos financeiros irrecuperáveis.

Depreende-se, então, que há a necessidade, também, do desenvolvimento de um método analítico para essa finalidade. Entende-se por método, do grego *methodos* (caminho ou via), um processo que mede um atributo de uma substância ou produto acabado. Conforme Lima *et al.* (2006), para garantir que um método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra testada, ele deve sofrer uma avaliação denominada validação. Validar um método é confirmar que o método é adequado e confiável para o propósito pretendido.

Nesse sentido, Ribani *et al.* (2004) salientam que é fundamental que se disponha de meios e critérios objetivos para

demonstrar, por meio da validação, que as metodologias que estão sendo executadas conduzem a resultados confiáveis e adequados à qualidade pretendida.

Em outras palavras, validar significa garantir que o produto seja sempre fabricado da mesma forma, com a mesma qualidade, e dentro dos limites de tolerância, rigorosamente preestabelecidos.

Conforme Barros (2002), as normas internacionais, nacionais e sistemas da qualidade destacam a importância da validação de métodos analíticos e a documentação do trabalho de validação, para a obtenção de resultados confiáveis e adequados ao uso pretendido.

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) são as agências credenciadoras para verificar a competência de laboratórios de ensaios, disponibilizando guias para o procedimento de validação de métodos analíticos, respectivamente, a Resolução ANVISA RE n. 899, de 29/05/2003, e o documento INMETRO DOQ-CGCRE-008, de março/2003.

A validação é estabelecida por meio da evidência documentada, que deve demonstrar, segundo Ribani *et al.* (2004), os seguintes parâmetros: seletividade; linearidade e faixa de aplicação; precisão; exatidão; limite de detecção; limite de quantificação; e a robustez do método, conforme descritos no Quadro 3:

Quadro 3 – Parâmetros para a validação de metodologia analítica

PARÂMETRO	DESCRIÇÃO
Seletividade	É a capacidade de avaliar as substâncias em exame na presença de componentes que podem interferir com a sua determinação em uma amostra complexa. Avalia o grau de interferência de espécies como outro ingrediente ativo, excipientes, impurezas e produtos de degradação, bem como outros compostos de propriedades similares que possam estar, porventura, presentes.
Linearidade e Faixa de Aplicação	É a capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação. Assim, demonstra que o sistema analítico como um todo exibe uma resposta linear sobre uma faixa específica de concentração, a qual depende da finalidade do método

	proposto.
Precisão	<p>Representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas.</p> <p>A avaliação da precisão dá um indicativo do nível de erro aleatório associado às análises, mais precisamente de uma série de medições obtidas de múltiplas amostragens do mesmo material homogêneo.</p>
Exatidão	<p>Representa o grau de concordância entre os resultados individuais, encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro.</p> <p>O valor de referência pode ser obtido pela avaliação do resultado contra um segundo procedimento bem caracterizado. Os resultados devem estar em uma faixa de $\pm 2,0\%$ relativo em cada nível. Contudo, faixas mais largas podem ser usadas, levando em conta, principalmente, a própria especificação do método. Se a faixa for, por exemplo, 90 a 110%, ainda é aceitável que a exatidão trabalhe com uma faixa de $\pm 5,0\%$. A regra é que a especificação da exatidão nunca seja maior que o critério de aceitação.</p>
Limite de Detecção	<p>O limite de detecção (LD) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental.</p>
Limite de Quantificação	<p>O limite de quantificação (LQ) é a menor concentração na qual uma amostra pode ser medida com um nível aceitável de precisão e exatidão nas condições experimentais estabelecidas. É um parâmetro para teores quantitativos para compostos presentes em baixos níveis.</p>
Robustez do Método	<p>Robustez se relaciona com a confiabilidade de uma análise em relação às variações deliberadas que um método é passível. Dizer que um método é robusto é dizer que os resultados não sofrerão alterações significativas, caso essas variações involuntariamente ocorram. Cada parâmetro é avaliado individualmente, para determinar seu efeito no resultado final. Previamente a essa avaliação, um conjunto de parâmetros de adequação de sistema deve ser estabelecida, que são os critérios de aceitação da resposta de um método que ainda garantem a confiabilidade dos resultados, por exemplo, a resolução, eficiência e simetria picos. Contudo, uma não conformidade nesses estudos não invalida um método, mas sugere que determinado parâmetro deve ser criteriosamente controlado.</p>

Fonte: Elaborado pela autora, com base em Ribani *et al.* (2004)

Por quanto foi exposto nesta seção, depreende-se que a validação deve garantir, por meio de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados. Assim, os produtos serão consistentemente produzidos e controlados, com padrões de qualidade apropriados para o uso pretendido e requerido.

2.7 TESTES DE CONFORMIDADE – PARA PREDIZER A QUALIDADE DO PAPEL

Os testes de conformidade estão diretamente relacionados com as etapas de produção do papel. Cada etapa pode apresentar falhas que são identificadas por meio de testes em amostras retiradas do produto acabado e do processo produtivo.

As análises realizadas na produção de papel são: o teste de umidade da matéria-prima e produto acabado, o *ring crush test* (RCT), o *mullen test*, *cobb test*, delaminação e gramatura. Todos geram informações essenciais para manutenção da qualidade final do produto.

2.7.1 *Ring Crush Test* - RCT

Trata-se de um teste de resistência realizado na folha de papel por meio de amostras extraídas no início e no final de cada bobina produzida. O resultado deste teste sofre uma alta interferência da forma de preparação e acondicionamento da amostra a ser utilizada. Logo após a obtenção da amostra, o teste deve ser realizado para minimizar qualquer interferência nos resultados obtidos.

O teste consiste no esmagamento transversal de um anel de papel em uma prensa de pratos planos, que irá determinar a resistência da lâmina à compressão, conforme padrões estabelecidos pela NBR-ISSO 2759, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

De acordo com Mourad *et al.* (2005), o teste fornece informação referente ao comportamento do papel ondulado depois de ter sido formada a chapa de papelão, mas também fornece a característica da folha de papel. A unidade de medida que o equipamento efetua o teste é em kgf.

2.7.2 Teste de Mullen

Esse teste é realizado para medir a força de arrebentamento de papel ou cartão. Em um ensaio também chamado de pop test, o papel tem uma amostra retirada no início e término da bobina. A amostra é constituída de uma fita de aproximadamente de 10 a 15 centímetros. A amostra é colocada entre dois anéis como se fossem grampos em um dispositivo pneumático chamado *test mullen* ou de pressão hidráulica. É utilizado para inflar um diafragma de borracha, que se expande contra a amostra, alongando-a, até que o papel arrebente. Este procedimento é feito em ambas as superfícies do papel (MOURAD *et al.*, 1999).

O teste de Mullen é regido pela ABNT NBR/NM ISO 1974.

O valor da medida da pressão hidráulica no momento em que a amostra apresentar a ruptura é a sua resistência ao arrebentamento (normalmente expressa em libras por polegada quadrada ou quilograma força por centímetro quadrado). Este teste é realizado normalmente em papel e placas concebidos para uso em embalagens, sacolas e envelopes. Ele raramente é feito em papéis destinados à indústria gráfica ou papéis mais simples ou que não necessitem este tipo de teste.

2.7.3 Teste de Cobb

O teste de cobb é a medida realizada que expressa a taxa de absorção de água do papel, realizada com os índices para cada tipo de gramatura e papel, conforme o método Tappi T441 e segundo a ABNT NBR/NM ISO 535. Consiste em determinar a quantidade de água absorvida por uma amostra de folha de papel ou outro material em um determinado tempo e sobre condições padronizadas. Outros líquidos, tais como: tintas, bebidas, petróleo, água e soluções, podem ser utilizados em vez da água, isto será determinado por meio da utilização do produto.

O teste é realizado com a divisão da área da amostra em cem centímetros quadrados por um anel metálico de contenção de líquido. A folha de papel é colocada sob o referido anel, o qual vai acondicionar 100 centímetros cúbicos de líquido derramado sobre a superfície do papel, que deverá ter altura aproximada de um centímetro no interior do anel (TECHNICAL ASSOCIATION FOR THE PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI 1441, 2009).

Outro artefato para o teste é um cilindro de aço e um temporizador ou cronômetro, para que o tempo em que o líquido fica em contato com a superfície do papel testado seja uniforme em todos os ensaios realizados (MOURAD *et al.*, 1999)

Este cilindro é para auxiliar na limpeza da amostra, ou seja, retirar o líquido que fica fora da superfície da folha que está sendo testada. Para a realização total do teste também é utilizado de uma balança de alta precisão com sensibilidade aproximada de 0,01 gramas ou menos.

2.7.4 Delaminação

A delaminação é a análise interna da folha de papel, realizando a separação das camadas que compõem a folha. Dessa forma, verifica-se a quantidade de fibras por cm^2 e analisam-se os aspectos de formação da folha (entrelaçamento de fibras longas e curtas). Os defeitos são ocasionados pela heterogeneidade demasiada entre os materiais que constituem as camadas, por diferença de espessura das folhas, e por secagem irregular.

O teste Scott Bond é utilizado para realizar a delaminação ou separação das multicamadas da formação da lâmina de papel. A formação adequada entre as camadas é uma característica importante na resistência. O método utilizado para a realização do teste é o teste TAPPI T 541, e controlado pela ABNT NBR 1458:2001, onde exerce uma força sobre a superfície da amostra devendo ser de forma perpendicular à amostra que está sendo estudada. Tendo o intuito de eliminar os efeitos das tenazes ou gabaritos no momento de se realizar a separação das camadas, a força imprimida no ato de separação não pode ter variações e a direção do esforço empregado sempre na vertical para o perfeito rompimento das camadas (TAPPI, 2009).

2.7.5 Gramatura

A gramatura ou gramagem, nada mais é do que o peso da folha de papel por unidade de área, sendo expresso em gramas por metro quadrado.

A gramatura é a especificação mais importante do papel, já que este é comumente comercializado com base no peso, o que influencia fortemente nos custos produtivos. Por isso, sempre

que se analisa o peso do papel, devem ser levadas em consideração as diferenças de gramaturas de um papel para o outro.

O teste de gramatura consiste na pesagem por meio de uma balança analítica (alta precisão) das amostras retiradas no início e no término de cada bobina (MOURAD *et al.*, 1999).

A gramatura do papel afeta a maioria das propriedades, principalmente as mecânicas e as ópticas. Para facilitar uma comparação, é comum relacionar algumas propriedades à gramatura, como por exemplo, o índice de tração que é o quociente entre a resistência à tração e a gramatura.

2.7.6 Umidade

A umidade é um fator que deve ser muito bem acompanhado durante todo o processo produtivo, pois tem uma grande influência no produto final e que pode ser diagnosticado por meio de um teste bem simples, bastando, para isso, uma estufa e uma balança analítica. Assim, a amostra é pesada e em seguida colocada na estufa que deverá ficar por um período de tempo e temperatura constante. Em seguida, deve ser pesada novamente e comparada com o padrão (MOURAD *et al.*, 1999; TAPPI, 2010).

2.7.7 Arrebetamento

A resistência ao arrebetamento é à pressão limite que suporta um papel. Esta pressão obtida pelo bombeamento de glicerina contra uma membrana elastomérica que então deformará o papel que está preso entre dois anéis de fixação, até que ocorra ruptura. O ensaio de resistência ao arrebetamento ou estouro é um dos mais antigos; por ser simples, ainda é usado nas fábricas, no controle de rotina e para caracterização do papel. (MOURAD *et al.*, 1999; TAPPI, 2010).

2.7.8 Permeabilidade ao ar

É a capacidade de um papel em permitir-se atravessar por um fluxo de ar quando submetido a pressões diferenciais entre suas faces. Tem ganhado importância no campo de papéis para

embalagem na medida em que se automatizam máquinas de corte a vinco e, no seu uso final, embaladoras automáticas. Estas geralmente têm um cabeçote com vácuo (ventosa) para transportar as caixas para a embaladora. Se o papel for excessivamente permeável pode ocorrer das ventosas não conseguirem segurar a embalagem. A permeabilidade também indica como um papel responderá à penetração por outros fluidos, como por exemplo, tintas e colas. (MOURAD *et al.*, 1999; TAPPI, 2010).

Na indústria de papel, os parâmetros apresentados no Quadro 4 são especialmente importantes para prever a qualidade do produto final.

Quadro 4 – Parâmetros empregados na caracterização do papel

Parâmetros (expressão do resultado)	Método	Princípio
Umidade (%)	ISO 638 Paper, board and pulps - Determination of dry matter content - Ovendrying method	Determinação da diferença de massa do corpo de prova antes e após a secagem em estufa a $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$.
Gramatura (g/m^2)	ISO 536 Paper and board- Determination of grammage	Massa por unidade de área do papel determinada em ambiente a $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$ e $(50 \pm 2)\%$ de umidade relativa do ar.
Espessura (μm)	ISO 534 Paper and board - Determination of thickness, density and specific volume	Medida da espessura de uma só folha ou da espessura média das folhas em um maço sob condições especificadas empregando um micrometro provido de duas superfícies de pressão circulares planas e paralelas entre as quais se coloca o corpo de prova a ser analisado.
Densidade (g/cm^3) e densidade específica (cm^3/g)	ISO 534 Paper and board - Determination of thickness, density and specific volume	Calculada a partir dos valores de gramatura (g/m^2) e de espessura (mm).

Capacidade de absorção de água - Cobb test (g/m ²)	ISO 535 Paper and board - Determination of water absorptiveness - Cobb method	Quantidade de água absorvida em certa área do papel em um período específico de tempo.
pH do extrato aquoso obtido a frio do extrato aquoso obtido a quente	ISO 6588-1 Paper, board and pulps - Determination of pH of aqueous extracts - Part 1: Cold extraction ISO 6588-2. Paper, board and pulps - Determination of pH of aqueous extracts - Part 2: Hot extraction	Determinação do pH do extrato aquoso do papel. Expressão do resultado: sem unidade.
Teor de cinzas (%)	ISO 1762 Paper, board and pulps - Determination of residue (ash) on ignition at 525 degrees C.	Massa de resíduo obtido após incineração de uma amostra de papel em mufla 525°C expressa em porcentagem em relação a massa seca inicial.
Alvura (%)	ISO 2470 Paper, board and pulps - Measurement of diffuse blue reflectance factor - Part 1: Indoor daylight conditions (ISO brightness)	Fator de refletância intrínseco determinado com um refletômetro de características definidas, equipado com um filtro ou com função correspondente, com um comprimento de onda efetivo de 457nm tendo como fonte incidente o iluminante C.
Opacidade (%)	ISO 2471 Paper and board - Determination of opacity (paper backing) - Diffuse reflectance method.	Razão expressa como porcentagem do fator de refletância luminosa de uma única folha de papel com a cavidade preta, como fundo, e o fator de refletância luminosa intrínseco da mesma amostra, ou seja, o fator de refletância luminosa de uma camada ou pilha de papel espesso o suficiente para ser opaco.

Aspereza – Bendtsen (ml/min)	ISO 8791-2 Paper and board - Determination of roughness/smoothness (air leak methods) - Part 2: Bendtsen method	Vazão de ar que escapa sob as bordas de um metal pressionado contra a superfície do papel.
Resistência à tração (kN/cm)	ISO 1924-2 Paper and board - Determination of tensile properties - Part 2: Constant rate of elongation method (20 mm/min). TAPPI T – 1009	Um corpo de prova de dimensões padronizadas é alongado até sua ruptura em um equipamento que opera a uma velocidade constante de alongamento. Alongamento: Deformação sofrida pelo papel até à resistência à tração máxima antes da ruptura, em %.
Resistência ao rasgo - método Elmendorf (mN)	ISO 1974 Paper - Determination of tearing resistance (Elmendorf method)	Um corpo de prova de várias folhas juntas (normalmente 4), com um corte especificado realizado previamente, é rasgado a uma distância fixa, usando um pêndulo para aplicar a força de rasgo pelo movimento em um plano perpendicular ao plano inicial do corpo de prova. o trabalho realizado para rasgar o corpo de prova é medido pela perda de energia potencial do pêndulo. a resistência ao rasgo do papel é determinada pela força média de rasgo e pelo número de folhas que compõe o corpo de prova.
Resistência ao arrancamento superficial – método IGT	ISO 3783 Paper and board - Determination of resistance to picking - Accelerated speed method using the IGTtype tester (electric model)	Impressão do papel usando uma tinta oleosa pegajosa a uma velocidade que aumenta com o tempo. o valor da velocidade de impressão na qual começa haver arrepelamento é anotado. Este valor multiplicado pela viscosidade da tinta oleosa é a medida da força da

		superfície do papel.
Resistência ao arrebentamento	ABNT NBR NM-ISO 2758:2007	A resistência ao arrebentamento é à pressão limite que suporta um papel. Esta pressão obtida pelo bombeamento de glicerina contra uma membrana elastomérica que então deformará o papel que está preso entre dois anéis de fixação, até que ocorra ruptura. O ensaio de resistência ao arrebentamento ou estouro é um dos mais antigos; por ser simples, ainda é usado nas fábricas, no controle de rotina e para caracterização do papel.
Permeabilidade ao ar	NBR NM ISO 5636-5	É a capacidade de um papel em permitir-se atravessar por um fluxo de ar quando submetido a pressões diferenciais entre suas faces.

Fonte: International Organization for Standardization (ISO 2011); Technical Association of Pulp and Paper Industry (TAPPI, 2011).

2.8 CONCLUSÃO PRELIMINAR

Neste Capítulo, destinado à Fundamentação Teórica, foram dispostos assuntos, com base em diversos autores, relativos à fabricação de papel e seus impactos ambientais, do que se conclui que a produção de papel a partir de fibras virgens é um grande gerador de resíduos, considerados uma importante fonte de poluentes do ar, água e solo, pelo fato de ser altamente dependente de recursos naturais. Pela derrubada de árvores, não há o sequestro de CO² da atmosfera, razão pela qual é necessário o emprego de práticas de manejo sustentável da floresta.

Ademais, o processo produtivo de celulose e papel faz uso de um amplo leque de produtos químicos e aditivos, que podem variar amplamente, e vários deles apresentam um alto potencial de danos à saúde e ao ambiente.

Assim, uma alternativa para a fabricação de papel é que este seja produzido a partir de matérias-primas recicladas, pois os avanços tecnológicos que vêm ocorrendo nos sistemas de limpeza e no fracionamento de fibras têm possibilitado, cada vez mais, a fabricação de papéis de alta qualidade, principalmente, pelo uso de polímeros. Contudo, uma problemática referente aos polímeros é quanto à sua biodegradação, associada ao descarte incorreto dos mesmos, pois a grande maioria leva séculos para se degradar, contribuindo para o acúmulo de resíduos sólidos e gerando desequilíbrios ambientais. Por essa razão, os polímeros vêm sendo substituídos por polieletrólitos sintéticos, que apresentam menor custo, e não representam risco de danos à saúde humana.

Ocorre que há ausência de metodologia adequada do uso de polieletrólitos naturais para predizer a qualidade final do produto. Assim, a busca por informações a respeito de dispersão e empacotamento de partículas se torna imprescindível. Isso porque a fase dispersa proporciona resistência e rigidez e a fase matriz fornece proteção contra ataques químicos, umidade e preenchimento dos espaços vazios.

Quanto ao conhecimento acerca do empacotamento de partículas, este é igualmente importante, uma vez que uma grande parte dos materiais naturais ou industriais contém partículas de diferentes formas e tamanhos e o comportamento de tais materiais depende parcialmente das propriedades das partes que o compõem e parcialmente das interações entre elas. Quanto mais denso o empacotamento, menor será o tamanho dos interstícios entre as partículas. O efeito de aglomeração tende a inibir a coordenação espacial das partículas, resultando na diminuição da densidade de empacotamento, o que influencia bastante a resistência à compressão. Contudo, ela pode ser aumentada por meio de uma boa distribuição granulométrica.

Desse modo, diferentes ordenamentos e densidade de empacotamento são possíveis de serem obtidos, desde que sejam considerados diversos parâmetros de controle, tais como: distribuição granulométrica, compactação, morfologia, porosidade, densidade das partículas, efeito parede e efeito de afastamento, que devem ser seguidos e respeitados, a fim de se obter um empacotamento de partículas desejável, pois a homogeneidade no empacotamento das partículas é um fator decisivo para as propriedades finais do material.

A necessidade de se mostrar a qualidade das análises químicas está sendo cada vez mais reconhecida e exigida, pois dados analíticos não confiáveis podem conduzir a decisões desastrosas e a prejuízos financeiros irrecuperáveis. Daí, a importância do desenvolvimento de um método analítico para essa finalidade, a fim de garantir a geração de informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra testada. Porém, o método escolhido precisa, obrigatoriamente, ser validado, e dentro dos limites de tolerância rigorosamente preestabelecidos.

A validação é estabelecida por meio da evidência documentada, que deve demonstrar os seguintes parâmetros: seletividade; linearidade e faixa de aplicação; precisão; exatidão; limite de detecção; limite de quantificação; e a robustez do método. Somente cumprindo os ditames desses parâmetros, é que serão concebíveis produtos consistentemente produzidos e controlados, com padrões de qualidade apropriados para o uso pretendido.

Para avaliação da ação na qualidade do papel dos diferentes polieletrólitos, foram realizados dois testes em laboratório, adicionando-se quantidades variadas dos produtos e formando-se folhas de papel para, posteriormente, serem testadas fisicamente.

Desse modo, após os testes laboratoriais, foram utilizados alguns métodos para testar fisicamente as folhas de papel formadas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, são apresentados os materiais e métodos utilizados para a determinação da metodologia capaz de prever a qualidade do papel com a utilização de polieletrólitos em matérias-primas.

3.1 DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS

A Polivinilamina (PVAm) é um produto químico que tem como objetivo auxiliar no desempenho na máquina de papel. Em sua forma seca (anidro), a polivinilamina é material resistente, ou seja, não é suficientemente iônico. Contudo, a polivinilamina adquire caráter polieletrólito quando hidratado, isto é, um material condutor, favorecendo, desse modo, o fluxo ou o transporte de íons de hidrogênio para o polímero trave.

Este produto aumenta a área superficial das pontes de hidrogênio entre as fibras, resultando em aumento de resistência. A resistência do papel é um requerimento para a sua conversão ou utilização final.

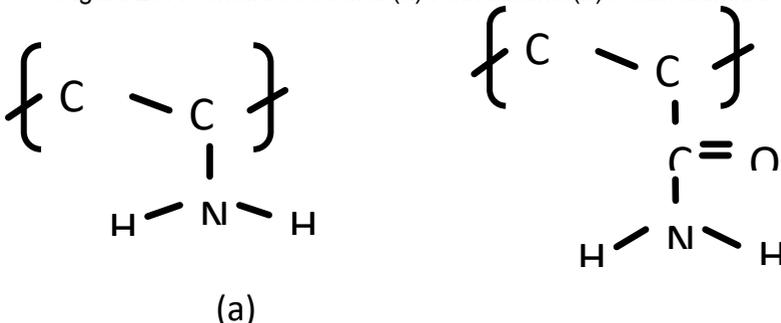
Além disso, a elevada densidade de carga catiônica aumenta a atração iônica e a qualidade da floculação, o que possibilita o aumento expressivo de drenagem e retenção, melhorando o equilíbrio da demanda catiônica.

Já a Poliacrilamida Glioxilada (GPAm) tem como principal componente polimérico a poliacrilamida glioxilada. A poliacrilamida é a poliamida do ácido acrílico, usado como adesivo e espessante, dentre outras finalidades. O polímero obtido absorve muita quantidade de água sendo, por isso, um hidrogel. Já os glioxissomos contêm enzimas que iniciam a quebra e conversão dos ácidos graxos, sendo responsáveis pela mobilização de compostos de armazenamento (gorduras). Contêm, ainda, inclusões cristalinas. Eles são geralmente encontrados nas proximidades das mitocôndrias. No interior dos

gloxissomos, ocorre o ciclo glioxilato²⁵, que está intimamente ligado à quebra de ácidos graxos.

A Figura 23 ilustra a fórmula estrutural da polivilamina e da poliacrilamida.

Figura 23. Fórmula estrutural (a) Polivilamina (b) Poliacrilamida



Fonte: Elaborada pela autora

A epiclorigrina, do inglês *epichlorohydrin* (ECH), é o principal componente químico do produto destinado a fornecer resistência a úmido ao papel. Trata-se de um composto organoclorado e um epóxido. É um líquido incolor com um odor pungente similar ao alho, moderadamente solúvel em água, mas miscível com a maioria dos solventes orgânicos polares. Epiclorigrina é um composto altamente reativo e é usado na produção de glicerol, plásticos, adesivos e resinas epóxi, e elastômeros. É usada como um solvente para celulose, como reforço de papel.

A resina utilizada para a RU constrói uma rede e ligações com as fibras, por meio de ligações covalentes, podendo ser reversíveis (resistência a úmido temporária) e não reversíveis (resistência a úmido permanente).

O mecanismo de desenvolvimento da RU confere: a) Proteção: a ligação covalente com fibras e auto crosslink forma

²⁵ Trata-se de uma via metabólica, variante do ciclo do ácido cítrico, que tem lugar fundamentalmente nas plantas, bactérias, protistas e fungos. Consiste, basicamente, na conversão de acetil-CoA em succinato. Em micro-organismos, o ciclo glioxilato permite às células utilizar compostos carbonados simples, como fonte de carbono quando as fontes mais complexas não estão disponíveis.

uma rede insolúvel em água que protege as pontes de hidrogênio da água; b) **Reforço**: a ligação direta covalente entre a celulose e a resina produz ligações entre as fibras resistentes à água.

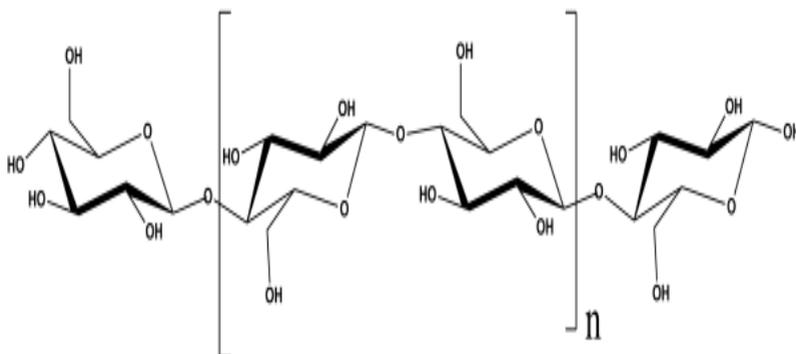
Dentre os atributos da resina de RU, pode-se citar: solúvel em água; catiônico; reativo/termosselado; polimérico.

Esses polieletrólitos possuem carga catiônica, com características de promover resistência ao papel, ao se ligarem quimicamente através de pontes de hidrogênio com a fibra de celulose.

As ligações de pontes de hidrogênio, tanto intramolecular quanto intermolecular, são responsáveis por conferir resistência à celulose.

A estrutura polimérica da cadeia de celulose é apresentada na Figura 24, a seguir.

Figura 24. Estrutura polimérica da cadeia de celulose



Fonte: Elaborada pela autora

3.2 MÉTODOS UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS

Para avaliação da ação na qualidade do papel dos diferentes polieletrólitos, foram realizados dois testes em laboratório, adicionando-se quantidades variadas dos produtos e formando-se folhas de papel para, posteriormente, serem testadas fisicamente.

Ainda, foi realizado um teste industrial com 2 das composições utilizadas em laboratório.

Desse modo, após os testes laboratoriais, foram utilizados alguns métodos para testar fisicamente as folhas de papel formadas, conforme a seguir apresentados.

Os materiais utilizados nos experimentos em laboratório foram os seguintes:

- Mesa formadora de folhas (Figura 25)
- Rolo condicionador (Figura 25)
- Secadores/Prensas (Figura 26)
- Tela de formação (inserida na mesa formadora de folhas)
- Balança analítica
- Ferro elétrico ou micro-ondas
- Copo graduado
- Distribuidor (agitador) (Figura 27)
- Prensa hidráulica (Figura 28)
- Beckers
- Seringas

Figura 25. Mesa formadora/Rolo condicionador



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 26. Secador/Prensa



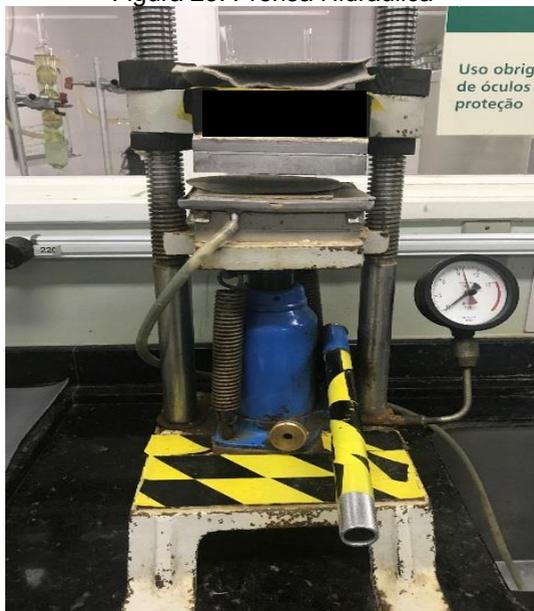
Fonte: Elaborada pela autora

Figura 27. Distribuidor (Agitador)



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 28. Prensa Hidráulica



Fonte: Elaborada pela autora

As amostras de celulose provêm da indústria de papel e celulose. A pasta de celulose foi coletada com aproximadamente 3,8% de consistência (relação fibra/solução). Essa pasta foi diluída até cerca de 0,3% de consistência, já que esta é a consistência aproximada da celulose na caixa de entrada da máquina de papel. Já os polieletrólitos foram coletados dos contêineres diariamente utilizados na produção de papel, na planta de uma empresa de papel.

Para determinação da consistência da amostra, cerca de 9 litros da amostra de celulose já diluída foram adicionados no distribuidor (agitador), mantido sob agitação constante (Figura 29). Desse volume, foram coletados 800 ml e colocados na mesa formadora, e o volume foi completado para 7 litros com água. Na mesa formadora de folhas, a solução é mantida sob borbulhamento, para direcionamento das fibras, conforme Figura 30. A folha, então, é formada a partir da prensagem da suspensão celulósica por uma tela metálica e do vácuo gerado pela descida da coluna d'água (Figura 31).

Figura 29. Equipamento para agitação da solução: (a) colocação da amostra no agitador; (b) equipamento em funcionamento.



(a)

(b)

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 30. Amostra sendo adicionada na mesa formadora de folha



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 31. Folha formada sobre a tela metálica na mesa formadora



Fonte: Elaborada pela autora

Então, é colocada uma folha branca a folha formada e com o auxílio do rolo condicionador a folha é retirada da tela formadora (Figura 32). O rolo condicionador também ajuda para primeira retirada de água da folha, simulando a etapa de prensagem na máquina de papel.

Figura 32. Remoção da folha formada da tela formadora



Fonte: Elaborada pela autora

Essa folha é agora prensada com uma prensa hidráulica (Figura 33) para remoção do excesso de água e colocada sob o ferro elétrico até que esteja completamente seca. Após isso, seu peso é determinado, para que seja realizado o cálculo da consistência, por meio da equação 1.

Figura 33. Prensa Hidráulica



Fonte: Elaborada pela autora

$$\text{consist\^encia} = \frac{\text{peso seco da folha formada} \times \text{volume coletado}}{\text{volume restante de amostra no distribuidor}} \quad \text{Equa\c{c}\~ao 1}$$

Onde:

Peso seco = peso da folha seca

Volume coletado = 800 ml

Volume restante de amostra no distribuidor = volume restante no distribuidor ap\u00f3s a coleta do Volume para determina\u00e7\u00e3o da consist\^encia – 8200 ml para este caso.

Sabendo-se agora a consist\^encia exata da amostra do distribuidor, pode-se calcular, por meio da Equa\c{c}\~ao 2, o volume necess\u00e1rio, em ml, para formar a folha, considerando-se a gramatura desejada. Para estes experimentos, a gramatura desejada foi de 80 g/m².

$$\text{volume necessário} = \frac{\text{peso seco ideal} \times \text{volume coletado}}{\text{peso seco da folha formada}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

Peso seco ideal = peso seco da folha para exatamente 80 g/m², em g

Volume coletado = 800 ml

Para determinar o peso seco ideal, utiliza-se a área da mesa formadora, que neste caso é 0,0317m², e também se considera uma umidade da folha de 7% (umidade ideal do papel produzido na máquina de papel). A Equação 3 mostra o cálculo de peso seco ideal.

$$\text{peso seco ideal (gramatura desejada} \times \text{área da mesa formadora)} \times (1 - \text{umidade}) \quad \text{Equação 3}$$

Para formar folhas de 80 g/m², ter-se-á, então, um peso seco ideal de 2,36 g.

Tendo-se o volume de amostra necessário para formação de folhas com 80 g/m², o procedimento de formação de folhas é novamente iniciado. Antes de se coletar o volume de amostra do distribuidor, os polieletrólitos são adicionados na amostra. Para se determinar a quantidade de polieletrólito, em ml, que deve ser adicionado na amostra, utiliza-se a Equação 4.

$$\text{volume polieletrólito} = \frac{\text{volume amostra} \times \text{consistência} \times \text{receita polieletrólito}}{100}$$

Equação 4

Onde:

Volume de polieletrólito = volume em ml que deverá ser adicionado na amostra no distribuidor.

Volume de amostra = volume contido no distribuidor, em ml.

Consistência = consistência da amostra, calculada pela Equação 1.

Receita de polieletrólito = quantidade específica do polieletrólito que se gostaria de adicionar, em kg/t (kg de polieletrólito por tonelada de papel).

Após adicionar os polieletrólitos no distribuidor, mantido sob agitação constante, coleta-se o volume necessário para formação da folha, calculado pela Equação 2, e adiciona-se essa amostra na mesa formadora, completando-se o volume com água até 7 litros, mantendo a amostra sob borbulhamento, conforme descrito anteriormente.

Depois da formação da folha, retira-se a mesma da tela metálica com a ajuda do rolo condicionador e, então, coloca-se a folha no secador/prensa (Figura 34), por 15 minutos. O equipamento é mantido numa temperatura de aproximadamente 80°C e prensa a folha em até 600 kN. Após 15 minutos, verifica-se se a folha está seca. Caso não esteja, mantém-se a mesma no secador/prensa por mais 5 minutos, repetindo-se este procedimento até que esteja completamente seca.

Figura 34. Amostra no secador/prensa



Fonte: Elaborada pela autora

Quando a folha estiver seca, ela é retirada do secador e separada da folha branca. Então, realiza-se os testes físicos do papel.

Os valores dos testes físicos são corrigidos para folhas de 80 g/m², por meio da Equação 5.

$\text{resultado corrigido} = \frac{\text{resultado real teste} \times 80}{\text{gramatura}}$	Equação 5
---	-----------

Os testes foram realizados em quintuplicata, ou seja, para cada composição de polieletrólitos, foram formadas 5 folhas para realização dos testes físicos.

Sempre que for necessário iniciar um novo ciclo (nova composição de polieletrólito), a amostra restante no distribuidor deve ser descartada e o processo reiniciado, desde a determinação da consistência da amostra.

Para o primeiro teste de laboratório, a amostra de celulose foi coletada no tanque de massa refinada em alta consistência. Os polieletrólitos foram adicionados puros, sem qualquer diluição.

Já no segundo teste de laboratório, a amostra de celulose foi coletada no tanque de massa não refinada em alta consistência e os polieletrólitos foram diluídos para 10% de concentração.

No teste industrial, os polieletrólitos são adicionados na tubulação de massa em alta consistência e são diluídos na linha de dosagem em cerca de 10%.

As composições utilizadas nos testes foram as seguintes (Quadros 5, 6 e 7):

Quadro 5 – Primeiro teste em laboratório

Composição 1: Branco (sem adição de nenhum polieletrólito)
Composição 2: Adição de 10 kg/t de GPam
Composição 3: Adição de 4,5 kg/t de PVam
Composição 4: Adição de 4,0 kg/t de PVam + 4,0 kg/t de RU
Composição 5: Adição de 10,0 kg/t de GPam + 4,0 kg/t de RU

Fonte: Elaborado pela autora

Quadro 6 – Segundo teste em laboratório

Composição 1: Branco (sem adição de nenhum polieletrólito)
Composição 2: Adição de 10 kg/t de GPam
Composição 3: Adição de 4,5 kg/t de PVam
Composição 4: Adição de 4,0 kg/t de PVam + 4,0 kg/t de RU
Composição 5: Adição de 10,0 kg/t de GPam + 4,0 kg/t de RU

Fonte: Elaborado pela autora

Quadro 7 – Teste industrial

Composição 1: Branco (sem adição de nenhum polieletrólito)
Composição 2: Adição de 4,0 kg/t de PVam
Composição 3: Adição de 4,0 kg/t de PVam + 4,0 kg/t de RU

Fonte: Elaborado pela autora

Ao final dos experimentos, pretende-se obter respostas para os seguintes questionamentos: “O percentual de sólidos ativos do produto irá influenciar na qualidade do papel?”; “Quanto mais produto químico for adicionado, independentemente de sua concentração, melhor será a qualidade do papel?”

As respostas a essas questões encontram-se dispostas no próximo capítulo, que trata dos resultados e discussões.

4 RESULTADOS E RESPECTIVAS DISCUSSÕES

Neste capítulo, de modo a atender aos objetivos, tanto o geral quanto os específicos, são apresentados os resultados da pesquisa realizada, assim como as respectivas discussões, tendo em vista a proposta de metodologia para prever a qualidade do produto final, com a utilização de polieletrólitos na matéria-prima para a fabricação de papel.

4.1 TESTES INDUSTRIAIS

Como já referido no capítulo anterior, foram realizados experimentos industriais, com a introdução de polieletrólitos na matéria-prima, para a fabricação de papel.

No teste 1, obteve-se o seguinte resultado, constante nos Quadros 8 e 9, bem como nos Gráficos correspondentes, ilustrados nas Figuras 35 e 36:

Quadro 8 – Resultados Médios do Primeiro Teste Laboratorial

	Resultados (Teste 1)				
	Branco	GPAM 10 kg/t	PVAM 4,5 kg/t	PVAM + RU 4,0 kg/t + 4,0 kg/t	GPAM + RU 10,0 kg/t + 4,0 kg/t
Gramatura (g/m²)	80,00	80,00	80,00	80,00	80,00
Resit. Tração (kN/m)	6,47	6,09	6,67	6,91	6,94
Alongamento (%)	2,91	2,69	3,29	2,66	3,05
T.E.A (J/m²)	129,07	115,57	147,65	122,40	140,90
Resist.ao Arreb. (kPa)	452,14	386,09	375,12	417,30	476,05
Resist. ao Rasgo (mN)	1.001,80	826,55	890,87	782,65	777,19
Resistência ao Ar (seg)	3,51	3,88	2,81	2,68	3,78
I.Tração (Nm/g)	80,88	76,08	83,32	86,40	86,77
I. T.E.A. (mJ/g)	1,61	1,44	1,85	1,53	1,76
I. Arreb. (kPa²/g)	5,65	4,83	4,69	5,22	5,95
I. Rasgo (Nm²/kg)	12,52	10,33	11,14	9,78	9,71

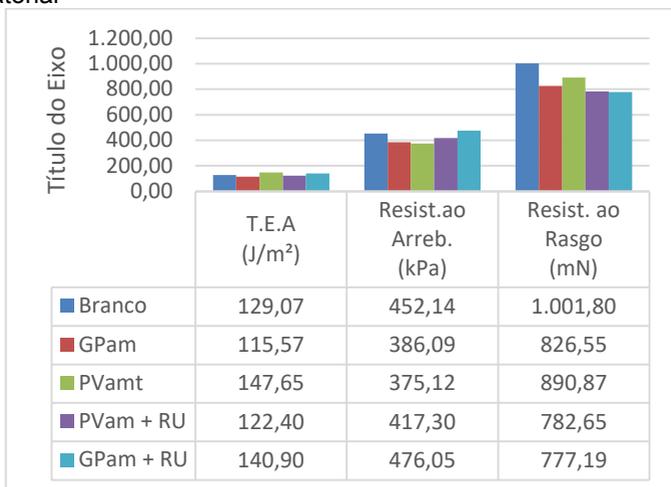
Fonte: Elaborada pela autora

Quadro 9 – Diferença em Relação ao Branco do Primeiro Teste Laboratorial

	Diferença em Relação ao Branco (Teste 1)			
	GPAM 10 kg/t	PVAM 4,5 kg/t	PVAM + RU 4,0 kg/t + 4,0 kg/t	GPAM + RU 10,0 kg/t + 4,0 kg/t
Gramatura (g/m²)	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Resit. Tração (kN/m)	-5,93%	3,01%	6,82%	7,28%
Alongamento (%)	-7,60%	13,21%	-8,53%	5,09%
T.E.A. (J/m²)	- 10,46%	14,39%	-5,17%	9,16%
Resist. ao Arreb. (kPa)	- 14,61%	-17,03%	-7,71%	5,29%
Resist. ao Rasgo (mN)	- 17,49%	-11,07%	-21,87%	-22,42%
Resistência ao Ar (seg)	10,49%	-19,96%	-23,68%	7,57%
I.Tração (Nm/g)	-5,93%	3,01%	6,82%	7,28%
I. T.E.A. (mJ/g)	- 10,46%	14,39%	-5,17%	9,16%
I. Arreb. (kPa²/g)	- 14,61%	-17,03%	-7,71%	5,29%
I. Rasgo (Nm²/kg)	- 17,49%	-11,07%	-21,87%	-22,42%

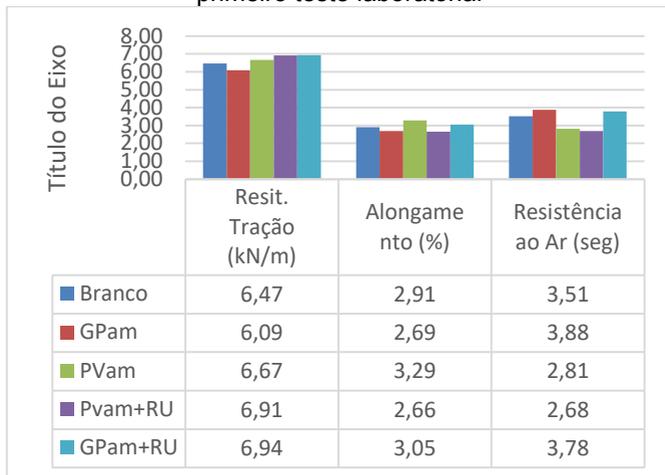
Fonte: Elaborada pela autora

Figura 35. Gráfico correspondente aos resultados do primeiro teste laboratorial



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 36. Gráfico correspondente à diferença em relação ao branco do primeiro teste laboratorial



Fonte: Elaborada pela autora

Já os Quadros 10 e 11 trazem o resumo do resultado do referido Teste 2, bem como a diferença em relação ao branco. Os Gráficos correspondentes constam nas Figuras 37 e 38.

Quadro 10 – Resultados Médios do Segundo Teste Laboratorial

	Resultados (Teste 2)				
	Branco	GPAM 10 kg/t	PVAM 4,5 kg/t	PVAM + RU 4,0 kg/t + 4,0 kg/t	GPAM + RU 10,0 kg/t + 4,0 kg/t
Gramatura (g/m ²)	80,00	80,00	80,00	80,00	80,00
Resit. Tração (kN/m)	3,37	3,54	3,69	4,13	4,04
Alongamento (%)	1,96	2,44	2,37	2,71	2,73
T.E.A (J/m ²)	46,03	60,90	60,88	77,59	76,13
Resist.ao Arreb. (kPa)	187,18	215,96	227,60	226,72	239,91
Resist. ao Rasgo (mN)	1.114,84	983,73	1.068,23	1.073,09	1.071,63
Resistência ao Ar	4,12	3,87	3,73	3,97	3,55
I.Tração (Nm/g)	42,11	44,25	46,16	51,63	50,44
I. T.E.A. (mJ/g)	0,58	0,76	0,76	0,97	0,95
I. Arreb.(kPa ² /g)	2,34	2,70	2,84	2,83	3,00
I. Rasgo (Nm ² /kg)	13,94	12,30	13,35	13,41	13,40

Obs.: Massa não refinada em alta consistência

Adição de químicos diluídos

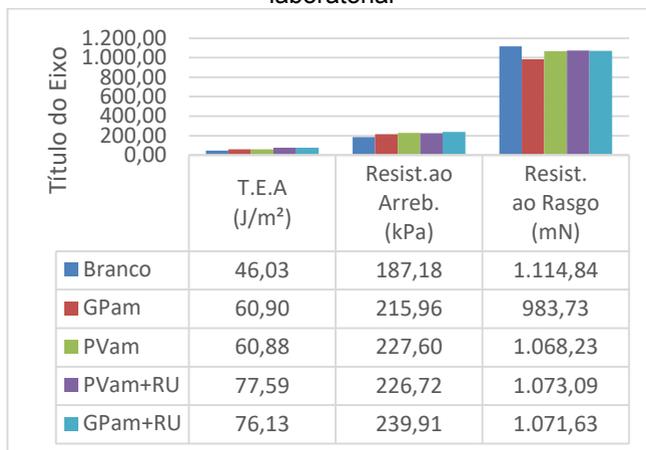
Fonte: Elaborada pela autora

Quadro 11 – Resultados da Diferença em Relação ao Branco do Segundo Teste Laboratorial

	Diferença em Relação ao Branco (Teste 2)			
	GPAM 10 kg/t	PVAM 4,5 kg/t	PVAM + RU 4,0 kg/t + 4,0 kg/t	GPAM + RU 10,0 kg/t + 4,0 kg/t
Gramatura (g/m ²)	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Resit. Tração (kN/m)	5,08%	9,62%	22,59%	19,78%
Alongamento (%)	24,33%	20,66%	38,14%	39,46%
T.E.A (J/m ²)	32,30%	32,25%	68,55%	65,38%
Resist.ao Arreb. (kPa)	15,37%	21,59%	21,13%	28,17%
Resist. ao Rasgo (mN)	-11,76%	-4,18%	-3,74%	-3,88%
Resistência ao Ar	-6,07%	-9,48%	-3,53%	-13,79%
I.Tração (Nm/g)	5,08%	9,62%	22,59%	19,78%
I. T.E.A. (mJ/g)	32,30%	32,25%	68,55%	65,38%
I. Arreb. (kPa ² /g)	15,37%	21,59%	21,13%	28,17%
I. Rasgo (Nm ² /kg)	-11,74%	-4,20%	-3,74%	-3,88%

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 37. Gráfico correspondente aos resultados do segundo teste laboratorial



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 38. Gráfico correspondente à diferença em relação ao branco do segundo teste laboratorial



Fonte: Elaborada pela autora

Por sua vez, o Quadro 12 apresenta os resultados médios do Teste Industrial, e o Quadro 13 mostra a diferença encontrada em relação ao branco. Os Gráficos correspondentes encontram-se dispostos nas Figuras 39 e 40:

Quadro 12 – Resultados Médios do Teste Industrial

	Resultados (Teste Máquina)		
	Branco	PVam 4,0 kg/t	PVAM + RU 4,0 kg/t + 4,0 kg/t
Gramatura (g/m²)	87,13	87,22	87,18
Tração L Média (kN/m)	5,68	5,82	5,67
Tração T Média (kN/m)	3,49	3,51	3,56
Tração Média (kN/m)	4,59	4,67	4,61
Along L Médio (%)	7,94	7,92	8,11
Along T Médio (%)	8,48	8,36	8,62
Alongamento Médio (%)	8,21	8,14	8,36
TEA L Médio (J/m²)	263,04	264,56	265,98
TEA T Médio (J/m²)	213,07	209,84	221,03
TEA Médi (J/m²)	238,06	237,20	243,50
Rasgo L Médio (mN)	1199,27	1217,57	1195,27
Rasgo T Médio(mN)	1431,07	1431,69	1345,80
Rasgo Médio (mN)	1315,17	1324,63	1270,53
Resist.ao Arreb. (kPa)	506,29	514,88	521,31
Resistência ao Ar (seg)	9,58	8,30	8,88
Vazão Vapor (t/h)	46,18	44,77	44,05

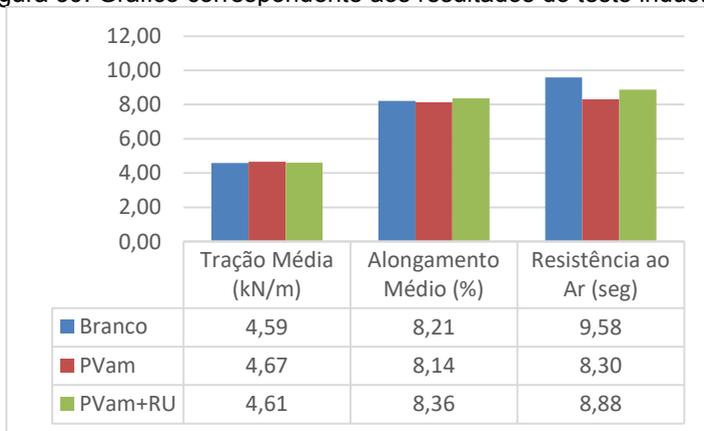
Fonte: Elaborada pela autora

Quadro 13 – Resultados da Diferença em Relação ao Branco do Teste Industrial

	Diferença em Relação ao Branco (Teste Máquina)	
	PVam 4,0 kg/t	PVAM + RU 4,0 kg/t + 4,0 kg/t
Gramatura (g/m²)	0,1%	0,1%
Tração L Média (kN/m)	2,4%	-0,3%
Tração T Média (kN/m)	0,8%	2,1%
Tração Média (kN/m)	1,8%	0,6%
Along L Médio (%)	-0,2%	2,1%
Along T Médio (%)	-1,4%	1,7%
Alongamento Médio (%)	-0,9%	1,9%
TEA L Médio (J/m²)	0,6%	1,1%
TEA T Médio (J/m²)	-1,5%	3,7%
TEA Médio (J/m²)	-0,4%	2,3%
Rasgo L Médio (mN)	1,5%	-0,3%
Rasgo T Médio (mN)	0,0%	-6,0%
Rasgo Médio (mN)	0,7%	-3,4%
Resist.ao Arreb. (kPa)	1,7%	3,0%
Resistência ao Ar (seg)	-13,4%	-7,3%
Vazão Vapor (t/h)	-3,1%	-4,6%

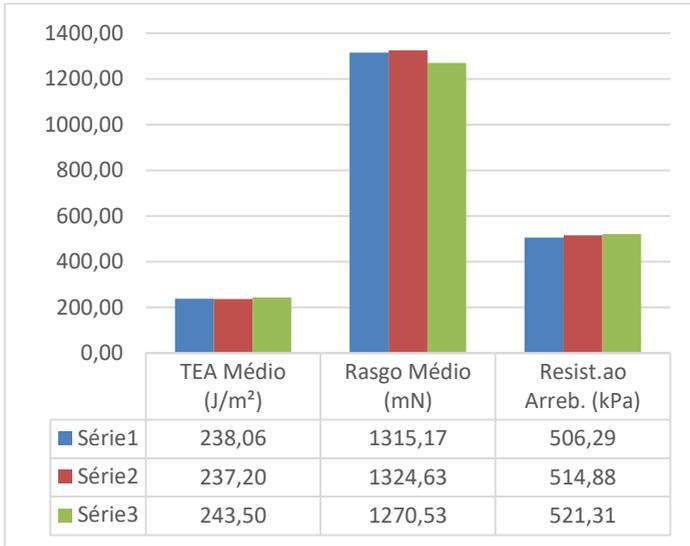
Fonte: Elaborada pela autora

Figura 39. Gráfico correspondente aos resultados do teste industrial



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 40. Gráfico correspondente à diferença em relação ao branco do teste industrial



Fonte: Elaborada pela autora

Os resultados em laboratório se mostraram muito eficientes. Os valores percentuais que se encontram nas tabelas correspondem a percentuais diretos ((final-inicial)/inicial).

Por sua vez, na máquina, os resultados não foram tão efetivos em relação aos testes físicos, com ganho muito pequeno. Isso ocorre devido às inúmeras variáveis do processo que não estão presentes no laboratório. Contudo, em máquina foi possível observar outros ganhos, como, por exemplo, redução de consumo de vapor e também de outros químicos utilizados no processo.

4.2 DISCUSSÃO SOBRE OS IMPACTOS CAUSADOS COM O USO DOS POLIELETRÓLITOS NOS EXPERIMENTOS

Como se descreveu anteriormente, alguns polieletrólitos foram utilizados no material dos dois experimentos para a fabricação do papel, de onde se observou alguns impactos.

4.2.1 Polivinilamina (PVAm) e Poliacrilamida Glioxilada (GPAm)

Embora os polieletrólitos PVAm e GPAm tenham composições químicas diferentes, os objetivos são semelhantes quando adicionados na máquina de papel (indústria). Na prática, o que se observa é que o PVAm tem melhor atuação em testes físicos, como a tração e o arrebentamento, e o GPAm apresenta resultado mais satisfatório em drenagem da máquina de papel.

Com o uso de PVAm e GPAm, observou-se os principais impactos causados no fabrico de papel:

- Aumento da Drenagem
 - Maior resistência da folha úmida (menos quebras)
- Aumento de Velocidade de Máquina
 - Aumento de produção
- Aumento da Tração Seca e Úmida (10 – 20 %)
 - Fibras mais baratas
- Redução da Energia de Refino
 - Menor custo de produção
- Aumento da Retenção de Fibras, Finos e Coloides
 - Extremo úmido mais limpo
- Redução da Turbidez
 - Feltros mais limpos (mais remoção de água)
- Otimização dos Químicos
 - Polímero e Amido (DBO5)
- Menor extração de lodo
 - Menor custo associado
- Melhor resistência

Em resumo, constatou-se que houve maximização da retenção em condições de elevada demanda catiônica, alto nível de sólidos dissolvidos e elevada quantidade de sólidos suspensos. Verificou-se, também, a maximização da clarificação em sistemas com alta quantidade de sólidos dissolvidos e elevado nível de sólidos suspensos que são extremadamente pequenos. Os desafios foram maximizar a efetividade de todos os aditivos; utilizar aditivos de máxima performance para minimizar seu consumo e minimizar os ingredientes não ativos.

Tendo em vista que as fibras são inerentemente aniônicas, o uso de aditivos catiônicos ajuda na retenção ionicamente dos

aditivos aniônicos nas fibras. Trata-se de atração de cargas opostas. Desse modo, com a retenção dos agentes de resistência na folha, a resistência aumenta, ou seja, há um aumento do número de ligações fibra-fibra e um aumento da resistência das ligações fibra-fibra. Assim, a carga das fibras tende a se tornar catiônica. Porém, se as fibras se mantiverem aniônicas, o uso de agentes de resistência aumenta, automaticamente, a resistência do papel. Contudo, quando a carga das fibras se tornar catiônica, a resistência começa a reduzir, uma vez que a retenção e a drenagem são afetadas negativamente. Ademais, perde-se atração iônica e ligação fibra-fibra.

É oportuno salientar que, durante os experimentos em máquina, foi observado um ganho no consumo de vapor, item este de maior custo na fabricação de papel.

Em suma, a resistência do papel é um requerimento para a sua conversão ou utilização final.

4.2.2 Resistência a Úmido (RU)

Dentre os requerimentos básicos da resina de RU, observou-se a dispersabilidade em água, a retenção pela polpa e habilidade de cura na reação com celulose e na reação consigo mesmo. No que diz respeito à reatividade com diferentes tipos de fibra, verificou-se que a refinação aumenta a tração a úmido e % úmido/seco.

4.3 RESPOSTAS DOS QUESTIONAMENTOS

Com os experimentos realizados, obteve-se respostas para os dois questionamentos feitos anteriormente, quais sejam:

“O percentual de sólidos ativos do produto irá influenciar na qualidade do papel?” e “Quanto mais produto químico for adicionado, independentemente de sua concentração, melhor será a qualidade do papel?”.

Para responder à primeira questão, ressalta-se que, nos experimentos realizados durante o processo de fabricação do papel, foi utilizada uma série de substâncias que proporcionaram certas características e ajudaram no controle do processo. Os produtos utilizados continham 18% de PVAm e 8% de GPAm de sólidos, percentuais esses que influenciam na qualidade do

papel. Contudo, o PVAm apresentou melhor resultado em laboratório.

As propriedades do papel podem ser influenciadas pela ação de diversos fatores, dentre os quais, o grau de refino da polpa celulósica utilizada, a gramatura das folhas formadas e sua umidade, a pressão exercida na formação das folhas, o tratamento mecânico aplicado nas fibras (processo de refinação), a adição de outras substâncias no papel, o tipo de fibra utilizada na formação das folhas e o conteúdo de umidade do papel. Esses fatores, conforme proposto na metodologia do trabalho, foram controlados e serviram de base para se estabelecer uma correta comparação e avaliação das propriedades do papel confeccionado em laboratório.

Já em relação à segunda questão, salienta-se que, ao se avaliar a qualidade do papel, deve-se levar em consideração a concentração do produto químico, obtendo-se um equilíbrio químico, cuja proporção entre os reagentes e produtos se mantenha constante ao longo do tempo. Embora as concentrações dos reagentes e dos produtos serem constantes no equilíbrio químico de uma reação, os fenômenos direto e inverso do processo, que é reversível, continuam ocorrendo, ambos na mesma velocidade. Dessa forma, as reações direta e inversa se anulam, o que justifica o fato das concentrações dos produtos e dos reagentes serem constantes no equilíbrio químico, apesar da reação nunca ser interrompida, ou seja, é atingido um estado *quase*-estacionário.

Ao se alterar a quantidade de uma substância, também se está mexendo na velocidade em que a reação se processa, pois se estará mudando as chances de as substâncias reagirem entre si. Dessa forma, a velocidade das reações direta e inversa deixa de ser igual, ou seja, se uma substância foi retirada de uma das reações, essa passará a ser mais lenta; e, analogamente, ela passará a ser mais rápida se uma substância for adicionada a ela. À medida que as reações se processam, as suas velocidades vão se aproximando até que se igualem e assim é atingido novamente o equilíbrio. A constante do equilíbrio será a mesma de antes de se adicionar ou remover substâncias.

4.4 PROPOSTA DE METODOLOGIA PARA PREDIZER A QUALIDADE DO PRODUTO FINAL

A metodologia para prever a qualidade do produto final, com a utilização de polieletrólitos na matéria-prima para a fabricação de papel, deve seguir as seguintes ações e passos para a avaliação dos produtos químicos, como demonstrado no Fluxograma da Figura 41. Tal metodologia foi desenvolvida e aplicada em escala laboratorial, mas não foi totalmente validada industrialmente devido às restrições de linhas de produção. Uma das restrições está ligada ao custo operacional para a realização de um teste em chão de fábrica, ou seja, seria necessário parar toda a linha de reprodução, reiniciar, fazer os experimentos, parar a linha de produção e reiniciar novamente. Num ambiente em que os insumos são empregados de forma bastante intensiva, os equipamentos possuem capacidade de produção elevada, a validação da metodologia precisaria ser realizada, inicialmente, em laboratório (como realizado) e, em seguida, em escala piloto. Entretanto, apesar dos custos e dificuldades encontradas, foram realizados alguns testes (como mostrado anteriormente) durante paradas programadas para manutenção corretiva ou preventiva. Conseqüentemente, tais resultados apresentam alguns desvios do esperado, em função de que não é possível se realizar e aplicar um planejamento experimental em um ambiente de uma fábrica de papel, devido aos custos elevados que isso incorre. No entanto, os resultados indicam que a metodologia desenvolvida é aplicável e necessita apenas de algum refinamento numa unidade em escala piloto.

Como se pode observar no Fluxograma da Figura 41, as ações e passos utilizados para a avaliação dos produtos químicos devem ser sistemáticos, a fim de que tragam benefícios na fabricação de papel.

No passo 1 “Diluição da amostra de celulose”, tem-se como finalidade verificar se a consistência da massa é a desejada. Caso não se atinja essa consistência, é preciso que esse primeiro passo seja reavaliado.

O passo 2 “Adição da amostra do agitador” tem por propósito a verificação da homogeneização da massa. Em caso negativo, essa ação também deverá ser reavaliada.

Se a consistência e a homogeneização da massa estiverem de acordo, o passo 3 consiste na adição do polieletrólito. Isso feito, deve-se verificar se é necessária nova agitação. Em caso positivo, deve-se agitar a amostra até nova homogeneização, consistindo, assim, o passo 4.

A ação do passo 5 é a “coleta do volume necessário para a formação de uma folha”, verificando-se se o volume colhido foi suficiente.

Depois dessa verificação, a próxima ação é a “adição do volume de amostra no formador de folhas” (passo 6). Se a amostra for suficiente para a formação da folha, passa-se, então, para a ação do passo 7 “Colocar a folha no secador”, avaliando-se o tempo estipulado para a secagem da folha.

Uma vez que todas as ações dos 7 passos foram cumpridos e avaliados, os testes físicos são iniciados.

Nos experimentos realizados, constatou-se que o maior benefício que o polieletrólito pode proporcionar é o aumento do tamanho e da densidade do floco formado, sendo este um dos pontos fortes de sua utilização. Verificou-se, também, que a eficiência dos polieletrólitos é quase independente do pH, alcalinidade, dureza e turbidez.

Desse modo, pode-se afirmar que os testes realizados com a utilização de polieletrólitos na matéria-prima na fabricação de papel validam a metodologia empregada neste trabalho, já que geraram informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra testada, adequadas à qualidade pretendida, e dentro dos limites de tolerância, rigorosamente preestabelecidos.

5 CONCLUSÕES

A presente Dissertação, ao realizar um estudo de caso para pesquisar a utilização de polieletrólitos na matéria-prima para a fabricação de papel, teve por objetivo geral: “Propor o desenvolvimento de metodologia para prever a qualidade do produto final, de acordo com a utilização de polieletrólitos na celulose para a fabricação de papel, a partir de fibras virgens”.

Para atender à formulação do problema, à pergunta de pesquisa e aos objetivos, tanto o geral como os específicos, o estudo realizou uma pesquisa aplicada, qualitativa, descritiva, pesquisa bibliográfica, com levantamento de campo, tendo sido eleita a análise de conteúdo como método em suas investigações. Desse modo, tendo sido realizadas a pesquisa de campo e avaliação de resultados, cumpre, ainda, apresentar as conclusões sobre a análise realizada, comparando os resultados com os objetivos planejados.

5.1 QUANTO AO OBJETIVO ESPECÍFICO 1: AVALIAR OS PARÂMETROS E A METODOLOGIA DE CONTROLE

Esse objetivo encontra-se distribuído na seção 2.5 Parâmetros de Controle e na seção 2.6 Metodologia de Controle.

Sobre os Parâmetros de Controle, conclui-se que, na fabricação de papel, é importante realizar o controle das variáveis independentes que influenciam o processo, com o propósito de obter melhorias na produção, redução das variabilidades, tempos de desenvolvimentos e custos totais diminuídos. Diversos parâmetros de controle, tais como: distribuição granulométrica, compactação, morfologia, porosidade, densidade das partículas, efeito parede e efeito de afastamento, devem ser seguidos e respeitados, a fim de se obter um empacotamento de partículas desejável.

Em relação à Metodologia de Controle, conclui-se que a necessidade de se mostrar a qualidade das análises químicas está sendo cada vez mais reconhecida e exigida, pois dados analíticos não confiáveis podem conduzir a decisões desastrosas e a prejuízos financeiros irrecuperáveis, razão pela qual há, também, a necessidade de se validar o método, a fim de se

garantir que o produto seja sempre fabricado da mesma forma, com a mesma qualidade, e dentro dos limites de tolerância, rigorosamente preestabelecidos. Essa validação deve demonstrar os seguintes parâmetros: seletividade; linearidade e faixa de aplicação; precisão; exatidão; limite de detecção; limite de quantificação; e a robustez do método.

Em resumo, a validação deve garantir, por meio de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados. Assim, os produtos serão consistentemente produzidos e controlados, com padrões de qualidade apropriados para o uso pretendido e requerido.

5.2 QUANTO AO OBJETIVO ESPECÍFICO 2: ANALISAR A UTILIZAÇÃO DOS POLIELETRÓLITOS

Para esse objetivo, conclui-se que existem diversos mecanismos de atuação, como por exemplo, os modelos tipo patch e tipo mosaico; modelo de floculação tipo pontes; modelos de floculação complexos; floculação com dois polímeros de cargas opostas (*dual flocculation*); floculação com nano ou micropartículas; modelo de floculação por rede com polímero não iônico; e polieletrólitos enxertados, cujas explicações encontram-se na seção 2.4 da Fundamentação Teórica.

Diante do exposto, verifica-se que tanto o objetivo geral quanto os objetivos específicos foram alcançados, acreditando-se que o trabalho venha a servir de importante instrumento para que a Engenharia Química continue implementando metodologias para prever a qualidade do produto final nas matérias-primas para a fabricação de papel.

5.3 CONCLUSÃO QUANTO AOS RESULTADOS DA PESQUISA

Do resultado da pesquisa realizada, conclui-se que a metodologia para prever a qualidade do produto final, com a utilização de polieletrólitos na celulose para a fabricação de papel, deve seguir algumas ações e passos para a avaliação dos produtos químicos, dentre eles: diluição da amostra de celulose até a consistência desejada; adição da amostra do agitador; com a amostra homogeneizada, adicionar o polieletrólito; agitação da

amostra até nova homogeneização; coleta do volume necessário para formação de uma folha; adição do volume de amostra no formador de folhas; após a formação da folha, a folha deve ser colocada no secador; após seca, realizar testes físicos.

5.4 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como recomendações para trabalhos futuros, sugere-se:

- Realizar o mesmo procedimento em fibras virgens, porém, com variação da quantidade de polieletrólitos utilizada neste trabalho, a fim de averiguar se, com essa variação, melhoraria o resultado final do produto.

- Realizar um novo experimento na fabricação de papel, utilizando polieletrólitos na matéria-prima, desta vez, reciclada, baseando-se na mesma metodologia desta Dissertação, para prever a qualidade do produto final.

Para finalizar, espera-se ter contribuído para um melhor e mais amplo entendimento do tema proposto e, mais especificamente, que o presente estudo auxilie a área da Engenharia Química, na busca da excelência associada à inovação durante a fabricação de papel.

Ao concluir essa etapa final do trabalho, enfatiza-se que a experiência adquirida por meio do referencial teórico, da realização da pesquisa e redação da Dissertação, proporcionou um grande aprendizado à Mestranda, que, agora, se sente mais capacitada para exercer seu papel de profissional, comprometida com os avanços tecnológicos e com novas metodologias para a fabricação de papel.

6 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. **Resolução RE nº 899**, de 29 de maio de 2003. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/4983b0004745975da005f43fbc4c6735/RE_899_2003_Determina+a+publica%C3%A7%C3%A3o+do+Guia+para+valida%C3%A7%C3%A3o+de+m%C3%A9todos+anal%C3%ADticos+e+bioanal%C3%ADticos.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 19 out. 2015.

ALVARES, Lilian. **Fabricação do papel**. 2015. Disponível em: <www.alvarestech.com/lillian/Conservacao/Aula5.pdf>. Acesso em: 20 set. 2015.

ALVITE, J. D. B.; INFANTE, F. S.; VÁZQUEZ, M. C. T. **Manual da madeira de eucalipto comum**. Madri: Fundación para o Fomento de Calidade Industrial e Desenvolvimento Tecnológico de Galicia, 2002.

AMBIENTEBRASIL. **Reciclagem de papel**. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br/agenda/imprimir.php?nome>>. Acesso em: 24 set. 2015.

ANDRADE, M. **Ligações químicas**. 2016. Disponível em: <<http://www.pucrs.br/quimica/mateus/ligacoes.pdf>>. Acesso em: 02 jun. 2016.

ANDRADE, R. O. Bernardes de; TACHIZAWA, Takeshy; CARVALHO, Ana Barreiros de. **Gestão ambiental**. São Paulo, Makron Books, 2002.

ANDRIONI, J. L. L. **Fabricação de papel**: formação da folha. Curitiba: SENAI, 2006, Volume I.

ARAÚJO, J. S. P. **Novos padrões de consumo**. Metro, ABC, Edição n. 644, ano 3, 21 de junho de 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL – BRACELPA. **História do papel**. 2015a. Disponível em: <<http://bracelpa.org.br/bra2/?q=node/170>>. Acesso em: 15 set. 2015.

_____. **Reciclagem de papel**. 2015b. Disponível em: <<http://bracelpa.org.br/bra2/?q=node/172>>. Acesso em: 15 set. 2015.

_____. **Estatísticas preliminares**. São Paulo, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS – ABRAF. **Anuário Estatístico ABRAF 2013, ano base 2012**. Brasília, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Aparas de papel e papelão ondulado: classificação**. NBR 15483:2009. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL - ABTCP. 2015. Disponível em: <<http://www.abtcp.org.br>>. Acesso em: 25 set. 2015.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BALLOU, H. **Gerenciamento da cadeia de suprimentos**. São Paulo: Prentice Hall, 2004.

BARROS C. B. Validação de métodos analíticos. **Biológico**, São Paulo, v. 64, n. 2, p.175-177, jul./dez., 2002.

BASSA, A. G. M. C.; SILVA JUNIOR, F. G. de; SACON, V. M. Misturas de madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Pinus taeda* para produção de celulose kraft através do Processo Lo-Solids®. **Scientia Forestalis**. Piracicaba. 2007.

BENÍTEZ, J. A. *et al.* **Office Paper Recyclability: first recycling**. Maestria en Ciencias de madera, celulosa y papel. Universidad Nacional de Misiones. Misiones, Argentina, 2008.

BLANCO, A.; NEGRO, C.; TIJIRO, J. **Develoments in flocculation**: a literature review. UK: Pira International, 2001.

BRASIL. **Lei n. 12.305, de 02 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 06 out. 2015.

_____. **MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - MMA. Princípio dos 3 R's**. 2015. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/component/k2/item/7589?Itemid=849>>. Acesso em: 23 set. 2015.

BROCCHI, Eduardo. **Introdução à Engenharia Metalúrgica: IEM. Apostila**. Rio de Janeiro: PUC, 2001. Disponível em: <<http://www.dcmu.pucio.br/download/Apostila%20-%20IEM%2001.doc>>. Acesso em: 15 out. 2015.

CAETANO, Mário. **Forma das partículas**. 2015. Disponível em: <http://ctborracha.com/?page_id=3595>. Acesso em: 15 out. 2015.

CALLISTER JÚNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

CARADORI, Rogério da Cruz. **O código florestal e a legislação extravagante**: a teoria e a prática da proteção florestal. São Paulo: Atlas, 2009, p. 219.

CARDOSO, M. B. *et al.* A influência da homogeneidade das aparas na reciclagem do papel. **O Papel**, v. 75, n. March, p. 60-64, 2014.

CASARIL, A. **Modelagem matemática e avaliação experimental do módulo de elasticidade de materiais compósitos particulados de matriz fenólica para uso como material de fricção**. Dissertação [Mestrado]. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2009. Disponível em:

<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/18324/000726668.pdf?sequence=1&locale=pt_BR>. Acesso em: 11 out. 2015.

CASTRO, A. L. de; PANDOLFELLI, V. C. **Revisão**: conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil. 2009.

Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S036669132009000100003> Acesso em: 12 set. 2015.

CHANG, Manyu. **Seqüestro florestal de carbono no Brasil**: dimensões políticas

socioeconômicas e ecológicas. 2004. Disponível em:

<www.iieb.org.br/index.php/download_file/956/1149/>. Acesso em: 08 out. 2015.

_____. Seqüestro de Carbono Florestal: oportunidades e riscos para o Brasil. **R. paran. Desenv.**, Curitiba, n. 102, p. 85-101, jan./jun. 2002. Disponível em:

<http://www.ipardes.gov.br/pdf/revista_PR/102/manyu.pdf>. Acesso em: 08 out. 2015.

CIMM – DICIONÁRIO MEIO AMBIENTE. 2015. Disponível em:

<http://www.cimm.com.br/portal/verbetes/listar_letra_ma?q=d>. Acesso em: 22 set. 2015.

COLÉGIO BRASILEIRO DE MÉDICOS HIGIENISTAS DE ALIMENTOS. **Nanopartículas causam doenças autoimunes**. 2016. Disponível em:

<<http://www.cbmvha.org.br/ultimas/noticias/noticias.php?pag=8>>. Acesso em: 08 jun. 2016.

COMISSÃO MUNDIAL SOBRE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO -CMMAD. **Nosso futuro comum**. Rio de Janeiro: Fundação Getúlio Vargas, 1988.

COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM – CEMPRES. **A reciclagem de papel no Brasil**. 2015. Disponível em: <<http://cempre.org.br/cempre-informa/id/30/a-reciclagem-de-papel-no-brasil>>. Acesso em: 25 set. 2015.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – IBAMA.
RESOLUÇÃO CONAMA Nº 001, de 23 de janeiro de 1986.

Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res0186.html>>.

Acesso em: 29 set. 2015.

COSTA, M. M. *et al.* Nova tecnologia de branqueamento de celulose adaptada ao fechamento do circuito de água. **Revista *Árvore***. Rio de Janeiro (RJ), 2006. Disponível em:

<<http://www.scielo.br/pdf/rarv/v30n1/28517.pdf>> Acesso em: 18 set. 2015.

DALMOLIN, Carla. **Ligações secundárias**. Química Geral e Inorgânica, s. d. Disponível em:

<http://www.joinville.udesc.br/portal/professores/carlad/materiais/07_LigacoesSecundarias.pdf>. Acesso em: 08 jun. 2016.

DIAS, Gilmar Pauli. **Determinação do efeito de escala na porosidade de arenitos artificiais não consolidados e projeto de um porosímetro a gás para amostras com diferentes diâmetros**. Dissertação [Geologia]. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências. Rio de Janeiro, 2008.

DIAS, J. Alveirinho. **A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos**. 2004. Disponível em:

<http://w3.ualg.pt/~jldias/JAD/ebooks/Sedim/SedimB_AG.pdf>.

Acesso em: 12 out. 2015.

DICIONÁRIO INFORMAL. **Biota**. 2015a. Disponível em:

<<http://www.dicionarioinformal.com.br/significado/biota/1244/>>.

Acesso em: 27 set. 2015.

_____. **Gás Carbônico**. 2015b. Disponível em:

<<http://www.dicionarioinformal.com.br/g%C3%A1s%20carb%C3%B4nico/>>. Acesso em: 08 out. 2015.

_____. **Metano**. 2015c. Disponível em:

<<http://www.dicionarioinformal.com.br/significado/metano/12345/>>. Acesso em: 08 out. 2015.

_____. **Hidrocarbonetos**. 2015d. Disponível em:
<<http://www.dicionarioinformal.com.br/hidrocarboneto/>>. Acesso em: 08 out. 2015.

_____. **Cobalto**. 2015e. Disponível em:
<<http://www.dicionarioinformal.com.br/significado/cobalto/3579/>>. Acesso em: 08 out. 2015.

FERREIRA, Aurélio Buarque de Holanda. **Novo Aurélio Século XXI – O dicionário da Língua Portuguesa**. 3. ed. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 2001.

FOELKEL, Celso. **Diferenciando polpas de mercado e papéis de eucalipto através da gestão dos finos celulósicos da polpa**. 2009. Disponível em:
<atividaderural.com.br/artigos/538771cb55bf2.pdf>. Acesso em: 18 set. 2015.

FORMAGINI, S. **Dosagem científica e caracterização mecânica de concretos de altíssimo desempenho**. Tese [Engenharia Civil]. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2005. Disponível em:
<http://www.coc.ufrj.br/index.php/component/docman/cat_view/28-doutorado/61-2005?start=30>. Acesso em: 15 out. 2015.

FRANSCISCO, R. P. **Avaliação do comportamento de polpa CTMP frente ao branqueamento com peróxido de hidrogênio: utilização de dióxido de carbono no estado sub/supercrítico**. 2009. 261 f. Tese [Doutorado em Ciências]. Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo.

GRABAUSKAS, Daniel. **Indústria de papel e celulose: branqueamento da polpa celulósica**. 2013. Disponível em:
<<http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840855/LOQ4023/Branqueamentocelulose.pdf>>. Acesso em: 18 set. 2015.

GUIA TÉCNICO AMBIENTAL DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE. **Papel e celulose**. Série P+L. 2008, pp. 25-28. Disponível em: <www.fiesp.com.br/arquivo-download/?id=4281>. Acesso em: 25 set. 2015.

HAYASAKA, Enio Yoshinori; NISHIDA, Silvia Mitiko. **A origem do papel**. Universidade Estadual Paulista (UNESP). 2015. Disponível em: <http://www2.ibb.unesp.br/Museu_Escola/Ensino_Fundamental/Origami/Documentos/indice_origami_papel.htm>. Acesso em: 15 set. 2015.

HENCHE, Diego; MAZER, W. Efeito da Distribuição Granulométrica Sobre o Empacotamento de Partículas e Sob a Trabalhabilidade do Concreto de Pós-Reativos. **Anais do 52º Congresso Brasileiro do Concreto**. Curitiba: Ibracon, 2010.

HEINRICHS, Reges. **Densidade do solo e de partículas**. Universidade Estadual Paulista. Curso de Zootecnia. Dracena (SP), 2010.

HUNTER, R. J. **Foundations of colloid science**. Oxford University Press, Second edition. New York, 2001.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ. **A Indústria Brasileira de Árvores (Ibá) em números**. Dados e estatísticas. Abril de 2015. Disponível em: <<http://www.iba.org/pt/dados-e-estatisticas>>. Acesso em: 29 set. 2015.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL – INMETRO. **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos**: DOQ-CGCRE-008, 2003. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_03.pdf>. Acesso em: 19 out. 2015.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS - IPT. **Manual de Gerenciamento Integrado**. Vol. 1. São Paulo: IPT, 2001.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO. 2011. Disponível em: <<http://www.iso.org>>. Acesso em: 28 out. 2016.

JULIÃO, Gerson J. de A. **Polímeros usados nas atividades de perfuração e completação**. 2000. Disponível em:

<files.quimicodohorario.webnode.com.br/200000032-6ee0f6fdb4/polimeros.doc>. Acesso em: 04 jun. 2016.

KLOCK, Umberto; SULATO DE ANDRADE, Alan; HERNANDEZ, José Anzaldo. **Polpa e papel**. 3. ed. Universidade Federal do Paraná. Setor de Ciências Agrárias. Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, 2013. Disponível em: <<http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/polpaepapel/manual/polpa2013.pdf>>. Acesso em: 17 set. 2015.

LACERDA, L. Logística reversa: uma visão sobre os conceitos básicos e as práticas operacionais. **Revista Tecnológica**. São Paulo: Ano VI, n. 74, janeiro de 2002.

LARCHER, W. **Ecofisiologia vegetal**. São Paulo: Ed. Pedagógica e Universitária Ltda, 2000.

LASTA, Thaciana. **Créditos de carbono como instrumento econômico-jurídico de conservação do ambiente**. Monografia [Ciências Jurídicas e Sociais]. Curso de Direito. Universidade de Passo Fundo. Passo Fundo (RS), 2011.

LEITE, P. R. **Logística Reversa: meio ambiente e competitividade**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2009.

LEVI NETO, FLAMÍNIO. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

LIMA, Cristina. **Polímeros e materiais poliméricos: Manual para o Professor**. Brasil, 2007. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/ficheiros/noticias/69/documentos/108/Manual%20Pol%20A1meros%20e%20Materiais%20polimericos%20NV.pdf>>. Acesso em: 02 out. 2015.

LIMA, L. R. *et al.* Desenvolvimento e validação de metodologia de quantificação gravimétrica de resina glicosídica em fitoterápico contendo Operculina macrocarpa (L.). **Revista Brasileira de Farmacognosia**, João Pessoa, v. 16, n. 4, p. 562-567, out./dez. 2006.

LUNA, Daniele. Forças intermoleculares, líquidos e sólidos. **Química: a ciência central**. 2010. Disponível em: <<https://danieleluna.files.wordpress.com/2010/09/cap11.pdf>>. Acesso em: 04 jun. 2016.

MARINHO, Jean R. D. **Macromoléculas e polímeros**. São Paulo: Manole, 2005.

MARIUCCI, Vinícius Vaulei Gonçalves. **Estudo da difusividade térmica de materiais em pó utilizando uma célula fotoacústica aberta (OPC) e seu comportamento na liga magnetocalórica $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$** . Mestrado [Física]. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Maringá, fevereiro de 2011.

MELO, Priscila. **Adsorção**. 2014. Disponível em: <<http://www.estudofacil.com.br/adsorcao-definicao-fisissorcao-quimissorcao-e-exemplos/>>. Acesso em: 04 jun. 2016.

MOLINO, Gercino Angelo. A eficiência da lavagem de polpa marrom. **Revista O Papel**. Vol. 75, n. 9, set. 2014. Disponível em: <<http://www.sinpacel.org.br/informativos/2014/654/A-eficiencia-da-lavagem-de-polpa-marrom.pdf>>. Acesso em: 18 set. 2015.

MOURAD, A. L.; GARCIA A. E. ; BORDIN. M. R.; ARDITO, E. F. G. Resistência e compressão de papéis, avaliadas pelas Metodologias RCT e SHORT SPAN, CETA/ITAL. **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens**. São Paulo, Vol. 17, n. 02, abril/Maio/Junho 2005.

_____. **Embalagens de papel, cartão e papelão ondulado**. Campinas CETEA/ITAL, 1999.

NAVARRO, R. M. S.; **Estudo dos diferentes tipos de processos de branqueamento de celulose objetivando a comparação entre seus métodos e a geração do potencial de poluentes em seus respectivos efluentes**. UNICAMP, Faculdade de Engenharia Química. Dissertação. [Mestrado em Engenharia Química]. Campinas (SP), 2004.

NEWELL, J. **Fundamentos da moderna engenharia e ciência dos materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2010.

OLIVEIRA, C.; RUBIO, J. **Mecanismos, técnicas e aplicações da agregação no**

tratamento mineral e ambiental. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2011. Série Tecnologia Ambiental. Disponível em: <www2.cetem.gov.br/.../serie...ambiental/.../208_d9f01f537e6c56a184d4e5c35e549d7...>. Acesso em: 06 jun. 2016.

OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas**: princípios e aplicações em processamento cerâmico. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia**: microestrutura e propriedades. São Paulo: Hemus, 2007.

PEREIRA, Félix Monteiro. **Sistemas sólido-fluido**. 2015. Disponível em:

<<http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5817066/318/SOLIDOFLUIDO.pdf>>. Acesso em: 16 out. 2016.

RENNER, Rosana Maria. **Seqüestro de Carbono e viabilização de novos reflorestamentos no Brasil**. Dissertação [Mestrado em Ciências Florestais]. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2004. Disponível em: <bibliotecaflorestal.ufv.br/.../dissertacao_%20Rosana%20Maria%20Renne...>. Acesso em: 08 out. 2015.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, V. 27, N. 5, p. 771-78-, 2004.

Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422004000500017> Acesso em: 19 out. 2015.

ROCHA, W. R. Interações intermoleculares. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n. 4, maio de 2001. Disponível em:

<qnesc.s bq.org.br/online/cadernos/04/interac.pdf>. Acesso em: 02 jun. 2016.

SILVA, A. P.; SEGADÃES, A. M.; DEVEZAS, T. C. **Aplicação de métodos estatísticos na otimização da densidade de empacotamento de distribuição de pós de alumina**. Cerâmica 50, p. 345 – 354, 2004.

SILVA, A. S. M. **Dosagem de concreto pelos métodos de empacotamento compressível e Aitcin – Faurty Modificado**. Dissertação [Engenharia Civil]. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2004. Disponível em: <http://wwwp.coc.ufrj.br/teses/mestrado/estruturas/2004/Teses/SILVA_ASM_04_t_M_est.pdf>. Acesso em: 15 out. 2015.

SILVA, C. L.; MENDES, J. T. G. (Orgs.) **Reflexões sobre o desenvolvimento sustentável**: agentes e interações sob a ótica multidisciplinar. Petrópolis, Vozes, 2005.

SILVA, D. J. **Química da parte úmida em processo de fabricação de papel**: interações entre interfaces sólido-líquido. 2010. 243 f. Tese [Engenharia Química]. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde.../Tese_DeusaniIde_de_Jesus_Silva.pdf>. Acesso em: 05 jun. 2016.

SILVA, J. B.; LIMA, L. C.; DANTAS, E. W. C. (Orgs.). **Panorama da geografia brasileira II**. 1. ed. São Paulo: Annablume, 2006. v. 1.

SILVA, M. C. **Propriedades ópticas do poliestireno sulfonado dopado com íons de neodímio**. 2006. 160 f. Dissertação [Mestrado em Física]. Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais. Disponível em: <<http://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/740/1/PropriedadesOpticasPoliestireno.pdf>>. Acesso em: 03 jun. 2016.

SILVA, M. G. **Produtividade, idade e qualidade da madeira de Eucalyptus destinada à produção de polpa celulósica branqueada**. 2011. Dissertação.

[Mestrado em Tecnologia de Produtos Florestais]. Universidade de São Paulo.

Piracicaba (SP). Disponível em:

<<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11150/tde-17032011-162129/pt-br.php>>. Acesso em: 03 jun. 2016.

SINGER, P. **Introdução à economia solidária**. São Paulo: Fundação Perseu Abramo, 2002.

SOUSA, L. M.; FERREIRA, M. C. **Avaliação de densidades bulk de pós em diferentes estados de compactação**. X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica. 2013. Disponível em:

<<http://pdf.blucher.com.br/chemicalengineeringproceedings/cobe-c-ic/02-ft-037.pdf>>. Acesso em: 15 out. 2015.

TECHNICAL ASSOCIATION FOR THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. 2011. Disponível em:

<<http://www.tappi.org>>. Acesso em: 28 out. 2016.

_____. TAPPI 1441, INC JURNAL EUA. 2010. Disponível em: <<http://www.tappi.org>>. Acesso em: 28 out. 2016.

_____. TAPPI, INC JURNAL EUA. 2009. Disponível em: <<http://www.tappi.org>>. Acesso em: 28 out. 2016.

VANACÔR, R. N. **Avaliação do coagulante orgânico *veta organic* utilizado em estação de tratamento de água para abastecimento público**. 2005, 188 f. Dissertação [Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento]. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. Disponível em:

<<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/6900/000492016.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 04 jun. 2016.

WHITE, D. P. **Forças intermoleculares, líquidos e sólidos**. 2005. Disponível em:

<https://chasqueweb.ufrgs.br/~priebe.gil/Aulas_014_arquivos/Intera%C3%A7%C3%B5es%20QUI01014.pdf>. Acesso em: 07 jun. 2016.