



**MARTA ISABEL
PEREIRA SANTOS**

**ESTUDO DE MODIFICAÇÃO DE PASTAS
CELULÓSICAS PARA APLICAÇÕES NÃO
PAPELEIRAS**



**MARTA ISABEL
PEREIRA SANTOS**

**ESTUDO DE MODIFICAÇÃO DE PASTAS
CELULÓSICAS PARA APLICAÇÕES NÃO
PAPELEIRAS**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Dmitry Victorovitch Evtugin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e co-orientação da Mestre Sofia Margarida Costa Rebola, Técnica Superior de Desenvolvimento do Produto da Celulose Beira Industrial (CELBI) S.A.

o júri

presidente

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

Doutor Rogério Manuel dos Santos Simões
Professor Associado da Universidade de Beira Interior

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

agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço ao professor Dmitry, por toda a ajuda, acompanhamento e conhecimento partilhado.

Agradeço também à Sofia, por nunca me ter negado ajuda, pela integração na equipa e pela confiança depositada. Aproveito para agradecer a toda a equipa da CELBI por me terem feito sentir em casa, em especial à Paula, à Raquel, ao Sr. Paulo, Micaela, Daniela e Inês, muito obrigada pela vossa amizade, ocupam um lugar especial no meu coração.

Um grande obrigada à Sara, por ter sido a minha companheira durante os cinco anos em que vivi em Aveiro. Obrigada pelos momentos e conhecimento partilhado. Fizeste toda a experiência universitária valer a pena.

Agradeço ao Rúben, pelo amor, amizade e por me fazer companhia em todos os momentos. Foste sempre a minha palavra de apoio em vários momentos difíceis.

Por último, um grande obrigada aos meus pais e irmã. Foram vocês que permitiram tudo isto ser possível. Obrigada pelo esforço, por todos os conselhos e por terem sempre acreditado que eu era capaz.

palavras-chave

Pastas kraft de eucalipto, pasta *fluff*, desfibração a seco, capacidade de absorção, velocidade de absorção, deformação da fibra, agentes desligantes

resumo

Seguindo a tendência atual da substituição dos plásticos, surge a possibilidade de utilização da pasta celulósica para produtos absorventes de higiene, como fraldas descartáveis e produtos de incontinência. Foram estudadas modificações físicas e químicas e o seu impacto nas pastas kraft de eucalipto de tipo *fluff*, com o objetivo de produzir protótipos de pastas adequados para os fins mencionadas.

Para as modificações químicas, foram utilizados dois aditivos surfactantes comerciais (SC1 e SC2) e um agente antimicrobiano poli(hexametileno biguanida) (PHMB) com a função desligante, que foram aplicados na suspensão de pasta. As alterações induzidas pelos aditivos causaram melhorias na capacidade das pastas de absorver água: a capacidade de absorção aumentou de 9,6 g/g (pasta controle) até a um valor máximo de 9,8 g/g. Tanto os surfactantes comerciais como o aditivo PHMB reduziram significativamente, até três vezes, o teor em fibras agregadas (*knots*) nas pastas desfibradas a seco, o que comprova que os aditivos facilitam o desfibramento, sendo agentes desligantes. Os aditivos promoveram um aumento na resistência da rede de fibras nas formulações formadas pelo ar, confirmado pelo aumento significativo da robustez da rede (*Network Strength*). Os agentes desligantes não afetam a morfologia das fibras celulósicas.

As modificações físicas estudadas em pastas celulósicas para fins absorventes foram o recurso a altas pressões hidráulicas (4000-6000 bar) e o processo de hornificação acelerado. A pressão hiperbárica melhorou não só a velocidade e capacidade de absorção das pastas, como também o volume específico das formulações de pastas, cujos valores máximos são de 10,0 g/g e 31,1 cm³/g, ambas para a pasta submetida à pressão de 4000 bar. Já os processos de hornificação estudados não apresentaram resultados tão lineares. A pasta hornificada laboratorialmente apresenta um grau de hornificação superior (25 %) e uma redução na capacidade de absorção (8,8 g/g), mas a pasta hornificada industrialmente (pasta acabada) apresentou melhorias relativamente à pasta controle na capacidade de absorção de água, uma vez que a pasta controle tem capacidade de absorver 8,9 g/g e a pasta acabada consegue absorver 9,5 g/g. As modificações físicas a que as pastas celulósicas foram submetidas facilitaram o desfibramento das pastas a seco, reduzindo o seu teor em *knots*, mais acentuada nas pastas hornificadas que nas pastas tratadas com pressão hiperbárica, uma vez que a remoção de água fortemente ligada faz com que as fibras colapsem e tenham menor tendência ligação entre si.

A alteração na morfologia das fibras foi uma das razões para o aumento da capacidade de absorção e volume específico das pastas kraft formadas a seco, após o tratamento hiperbárico ou o processo de hornificação acelerado, uma vez que quanto maior o *coarseness*, *curl* e os *kinks* da fibra, maior é a capacidade que as pastas apresentam de absorver água.

keywords

Eucalyptus kraft pulp, fluff pulp, dry defibration, absorption capacity, absorption rate, fiber deformation, debonders.

abstract

Following the current tendency of substituting the plastics, the opportunity of using the cellulosic pulp for disposable diapers and incontinence products arises. It was studied chemical and physical modifications and their impact on eucalyptus kraft fluff pulps, aiming to produce suitable prototypes.

For chemical modifications it was used two commercial surfactants (SC1 and SC2) and an antimicrobial agent poly(hexamethylenebiguanide) (PHMB) with debonder functions. They were applied in pulp suspension. The modifications induced by chemical additives increased the absorption capacity from 9,6 g/g (control pulp) to a maximum of 9,8 g/g. The knot content was reduced significantly up to three times by both commercial surfactants and PHMB agent. The dry defibrated pulp's network strength increased, and the fiber morphology wasn't affected by debonder agents.

The studied physical modifications on cellulosic fluff pulps were the use of ultra-high-pressure treatments (4000 and 6000 bar) and the hornification process. The hyperbaric pressure increased not only the water absorption velocity and capacity, but also the specific volume, whose maximum values are 10,0 g/g and 31,1 cm³/g, respectively, for the 4000 bar submitted pulp. The laboratorial hornified pulp shows higher hornification degree (25 %) and reduces absorption capacity (8,8 g/g), but the industrial hornified pulp (finished pulp) exhibits improvements on the absorption capacity when compared with the control pulp: the absorption capacity increased from 8,9 g/g (control pulp) to 9,5 g/g. The physical modifications facilitate dry defibration, reducing knot content. The reduction was more accentuated in hornified pulps than the hyperbaric pulps because the strongly bonded water removal makes fibers collapse and with less tendency to bond to each other.

One of the reasons why the water absorption capacity and the specific volume of UHP and hornified pulps increased is the fiber morphology alteration. The higher the coarseness, curl and kinks, more water the dried defibrated pulps can absorb.

Índice

Índice.....	i
Índice de Tabelas	iii
Índice de Figuras	vi
Lista de abreviaturas e simbologia.....	ix
1. Introdução	1
2. Capítulo I – Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 Madeira	3
2.1.1 Celulose	4
2.1.2 Lenhina	6
2.1.3 Hemiceluloses	8
2.2 Morfologia das fibras	9
2.3 Processos de produção de pasta celulósica	11
2.3.1 Processo <i>kraft</i>	11
2.4 Pasta celulósica para aplicações não papeleiras.....	13
2.4.1 Aditivos de pastas <i>fluff</i>	14
2.4.2 Hornificação	16
2.4.3 Tratamento a Pressão Hiperbárica	17
3. Capítulo II – Materiais e Métodos.....	18
3.1 Matérias Primas.....	19
3.1.1 Preparação da pasta	19
3.2 Métodos.....	21
3.2.1 Ensaio ao filtrado	21
3.2.2 Ensaio à pasta antes da desfibração a seco.....	21
3.2.3 Ensaio à pasta após a desfibração a seco.....	24
4. Capítulo III – Resultados e Discussão	29
4.1 Estudo do impacto das modificações químicas nas pastas absorventes	29

4.2 Estudo do impacto das modificações físicas nas pastas absorventes.....	41
5. Capítulo IV – Conclusão.....	52
6. Bibliografia	54
Anexo I – Dados experimentais	59

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Tipo e abundância das diferentes ligações da lenhina em árvores folhosas e resinosas [16].	7
Tabela 4.1 - Condições de aplicação dos aditivos comerciais (1 e 2)	29
Tabela 4.2 – Tempo de absorção por capilaridade (t_{abs}), capacidade de absorção (C_{abs}) e volume específico (V.E.) das pastas fluff modificadas com surfactantes comerciais SC1 e SC2	34
Tabela 4.3 - Condições de aplicação do aditivo poli(hexametileno biguadina) PHMB	36
Tabela 4.4 – Tempo de absorção por capilaridade (t_{abs}), capacidade de absorção (C_{abs}) e volume específico (V.E.) das pastas com aditivo PHMB	39
Tabela 4.5 - Condições de aplicação da pressão hiperbárica às pastas provenientes da descarga da 5ª prensa do Branqueamento	41
Tabela 4.6 – Resultados da análise do índice de retenção de água (WRV) da pasta controlo e das pastas A e B submetidas a altas pressão (4000 bar e 6000 bar, respetivamente) e respetivo grau de hornificação (G.H.)	42
Tabela 4.7 – Tempo de absorção por capilaridade (t_{abs}), capacidade de absorção (C_{abs}) e volume específico (V.E.) da pasta de controlo (descarga 5ª prensa) e das pastas sujeitas ao tratamento hiperbárico	44
Tabela 4.8 – Resultados da análise do índice de retenção de água (WRV) da pasta controlo e das pastas hornificadas (hornificação laboratorial e pasta acabada) e respetivo grau de hornificação (G.H.)	46
Tabela 4.9 – Tempo de absorção por capilaridade (t_{abs}), capacidade de absorção (C_{abs}) e volume específico (V.E.) das pastas hornificadas e da pasta controlo (descarga da 5ª prensa).	49
Tabela I.1 – Caracterização dos filtrados dos ensaios com os aditivos comerciais (1 e 2) e antimicrobiano.	59
Tabela I.2 - Caracterização das pastas com aditivos comerciais e PHMB antes do hammermill.	59
Tabela I.3 - Caracterização das pastas com aditivos comerciais e PHMB depois do hammermill.	60
Tabela I.4 - Caracterização das pastas com tratamento hiperbárico e controlo antes do hammermill.	61
Tabela I.5 - Caracterização das pastas com tratamento hiperbárico e controlo depois do hammermill.	61

Tabela I.6 - Caracterização das pastas hornificadas e da pasta controlo antes do hammermill.	61
Tabela I.7 - Caracterização das pastas hornificadas e controlo depois do hammermill.	62
Tabela I.8 - Teor em açúcares presentes nas pastas.	62
Tabela I.9 – Resultados da análise morfológica das fibras antes da desfibrção.	63
Tabela I.10 – Resultado da análise morfológica das fibras depois da desfibrção.	63
Tabela I.11 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta controlo dos ensaios com aditivos.	64
Tabela I.12 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta aditivada com 1 kg/tpsa do SC1.	65
Tabela I.13 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta aditivada com 2,5 kg/tpsa do SC1.	65
Tabela I.14 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta aditivada com 4 kg/tpsa do SC1.	65
Tabela I.15 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta aditivada com 1 kg/tpsa do SC2.	66
Tabela I.16 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta aditivada com 2,5 kg/tpsa do SC2.	66
Tabela I.17 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta aditivada com 4 kg/tpsa do SC2.	66
Tabela I.18 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta aditivada com 1 kg/tpsa de PHMB.	67
Tabela I.19 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta aditivada com 3 kg/tpsa de PHMB.	67
Tabela I.20 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta aditivada com 5 kg/tpsa de PHMB.	67
Tabela I.21 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta controlo, descarga da 5ª prensa.	67
Tabela I.22 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta submetida à pressão de 4000 bar.	68
Tabela I.23 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta submetida à pressão de 6000 bar.	68
Tabela I.24 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta hornificada laboratorialmente.	68

Tabela I.25 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta
acabada.....68

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Evolução das vendas do grupo ALTRI por utilização, relativamente a 2009, 2014 e 2019 (adaptado de [3–5]).	1
Figura 2.1 – Estrutura macroscópica da madeira [7].	3
Figura 2.2 – Esquema da divisão da parede celular [6].	4
Figura 2.3 – Distribuição típica dos constituintes da madeira na parede celular [6].	4
Figura 2.4 – Fórmula estrutural da celulose [9].	5
Figura 2.5 – Representação esquemática das ligações de hidrogénio inter e intramoleculares apresentadas pela celulose I α [12].	5
Figura 2.6 – Distorção das fibrilas elementares (c) responsáveis pelas regiões amorfas das fibras celulósicas [11].	6
Figura 2.7 – Precursores da lenhina: álcool p-cumarílico (I), álcool coniferílico (II) e álcool sinapílico (III) [15].	7
Figura 2.8 – Principais monossacarídeos das hemiceluloses da madeira [7].	8
Figura 2.9 – Tipos de deformações apresentadas pelas fibras (adaptado de [20]).	10
Figura 2.10 – Representação esquemática das deformações nas fibras: curl e kink [21].	10
Figura 2.11 – Diagrama geral do cozimento kraft [24].	12
Figura 2.12 – Fibras celulósicas numa amostra em suspensão: à esquerda, fibras depois de desfibradas sem knots; à direita, fibras depois de desfibradas com um feixe de fibra, designado por knot.	14
Figura 2.13 – Estrutura do PHMB [43].	15
Figura 2.14 – Interações entre a celulose e o PHMB: a seta a vermelho representa as interações através de pontes de hidrogénio e as setas a azul representam as interações eletrostáticas [27].	16
Figura 2.15 - Representação esquemática do impacto do tratamento hiperbárico às fibras da celulose (adaptado de [42]).	18
Figura 3.1 – Equipamento de alta pressão usado (Hiperbaric model 55)	20
Figura 3.2 - Equipamento utilizado para a determinação da morfologia das fibras – L&W FiberTester Plus	23
Figura 3.3 – Formador de folhas laboratoriais.	24
Figura 3.4 - Representação esquemática de um moinho hammermill usado para desfibrar a pasta [55].	25
Figura 3.5 – Representação esquemática do formador de pads (adaptado [56])	26
Figura 3.6 – Representação esquemática da determinação do tempo de absorção [57].	26

Figura 3.7 – À esquerda, equipamento usado para medir a Network Strength e à direita, e representação esquemática da atuação do pistão na medição.....	27
Figura 3.8 - Equipamento utilizado para quantificar o teor em knots: (a) Agitador mecânico Retsch e (b) Crivo de 12 mesh	28
Figura 4.1 – Pastas desfibradas a seco num moinho de martelos a uma velocidade de rotação de 3500 rpm: (a) Pasta controlo; (b) Pasta modificada com uma dosagem 1,0 kg/tpsa do surfactante comercial SC1; (c) Pasta modificada com uma dosagem 2,5 kg/tpsa do surfactante comercial SC1 e (d) Pasta modificada com uma dosagem 4,0 kg/tpsa do surfactante comercial SC1.....	30
Figura 4.2 - Pastas desfibradas a seco num moinho de martelos a uma velocidade de rotação de 3500 rpm: (a) Pasta controlo, (b) Pasta modificada com uma dosagem de 1,0 kg/tpsa do SC2, (c) Pasta modificada com uma dosagem de 2,5 kg/tpsa do SC2 e (d) Pasta modificada com uma dosagem de 4,0 kg/tpsa do SC2	31
Figura 4.3 - Resultados da análise da carência química de oxigénio do filtrado da pasta controlo e das pastas com os aditivos comerciais a diferentes dosagens.....	32
Figura 4.4 - Teor em knots presente em pastas modificadas com os surfactantes comerciais SC1 e SC2 desfibradas num moinho de martelos a uma velocidade de rotação de 3500 rpm	33
Figura 4.5 – Relação entre a capacidade de absorção (C_{abs}) das pastas modificadas com os surfactantes comerciais SC1 e SC2 e o coarseness apresentado pelas pastas.....	35
Figura 4.6 – Relação do volume específico (V.E.) das pastas modificadas com os surfactantes comerciais SC1 e SC2 com o número de kinks por fibra e com o coarseness	35
Figura 4.7 – Relação do tempo de absorção por capilaridade (t_{abs}) com a proporção de finos totais na amostra e com o teor em knots	36
Figura 4.8 - Pastas desfibradas a seco num moinho de martelos a uma velocidade de rotação de 3500 rpm: (a) Pasta controlo, (b) Pasta modificada com uma dosagem de 1,0 kg/tpsa de PHMB, (c) Pasta modificada com uma dosagem de 3,0 kg/tpsa de PHMB e (d) Pasta modificada com uma dosagem de 5,0 kg/tpsa de PHMB	38
Figura 4.9 - Teor em knots presente na pasta controlo e nas pastas modificadas pelo PHMB, a diferentes dosagens e desfibradas a seco num moinho de martelos a uma velocidade de rotação de 3500 rpm	39
Figura 4.10 – Relação entre o teor em knots com o tempo de absorção (t_{abs}) e com o volume específico (V.E.).	40

Figura 4.11 – Relação entre o número de kinks com a capacidade de absorção (C_{abs}) e com o volume específico (V.E.)	40
Figura 4.12 – Efeito das modificações químicas na robustez da rede (network strength)	41
Figura 4.13 – Efeito do tratamento hiperbárico no teor em grupos carboxílicos	42
Figura 4.14 – Pastas desfibradas a seco num moinho de martelos a uma velocidade de rotação de 3500 rpm: (a) Pasta controlo (descarga da 5ª prensa), (b) Pasta A com tratamento hiperbárico a 4000 bar durante 15 minutos e (c) Pasta B com tratamento hiperbárico a 6000 bar durante 10 minutos.	43
Figura 4.15 – Relação entre o tempo de absorção por capilaridade e o coarseness e o teor em knots da pasta controlo (descarga da 5ª prensa) e das pastas modificadas com pressão hiperbárica.	45
Figura 4.16 – Relação entre as deformações nas fibras (kink e curl) com a capacidade de absorção (C_{abs}).	45
Figura 4.17 – Relação entre o volume específico (V.E.) das pastas sujeitas a altas pressões hidráulicas com a deformação das fibras (kink e encaracolamento)	46
Figura 4.18 – Resultado na viscosidade intrínseca, índice de brancura e teor em grupos carboxílicos determinados na pasta controlo (descarga da 5ª prensa) e nas pastas hornificadas laboratorialmente e à saída da MSP.	47
Figura 4.19 - Pastas desfibradas a seco num moinho de martelos a uma velocidade de rotação de 3500 rpm: (a) Pasta controlo (descarga da 5ª prensa), (b) Pasta com hornificação laboratorial e (c) Pasta acabada.	48
Figura 4.20 – À esquerda, relação entre o tempo de absorção por capilaridade (t_{abs}) e o coarseness e, à direita, relação entre a capacidade de absorção e o encaracolamento das fibras.	50
Figura 4.21 – Relação entre o volume específico (V.E.) e as deformações das fibras: número de kinks por fibra e encaracolamento (curl).....	50
Figura 4.22 – Efeito das modificações físicas na robustez da rede.	51
Figura 4.23 – Teor em knots das pastas presente nas pastas de controlo, pastas após tratamento hiperbárico (4000 e 6000 bar) e pastas hornificadas, após desfibração num moinho de martelos a uma velocidade de rotação de 3500 rpm.	52

Lista de abreviaturas e simbologia

Abreviatura / Símbolo	Descrição
<i>a.b.</i>	Absolutamente seco
<i>A</i>	Absorvância
<i>C_{abs}</i>	Capacidade de absorção (g/g)
<i>CQO</i>	Carência química de oxigênio (mg O ₂ /L)
σ	Desvio padrão
<i>EB</i>	Ensaio em Branco
<i>f</i>	Fator correção do consumo
<i>G.C.</i>	Grupos Carboxílicos
<i>G.H.</i>	Grau de hornificação (%)
<i>m</i>	Massa (g)
<i>N.K.</i>	Número kappa
<i>p.a.s</i>	Pasta absolutamente seca
<i>s.a.</i>	Seco ao ar
<i>S.C.</i>	Surfactante Comercial
<i>t_{abs}</i>	Tempo de absorção por capilaridade (s)
<i>T</i>	Temperatura (°C)
<i>tpsa</i>	Toneladas de pasta seca ao ar
<i>UP</i>	Ultrapura
<i>V</i>	Volume (m ³)
<i>V.E.</i>	Volume específico (cm ³ /g)
<i>WRV</i>	Índice de retenção de água (%)

ESTUDO DE MODIFICAÇÃO DE PASTAS CELULÓSICAS PARA APLICAÇÕES NÃO
PAPELEIRAS

1. Introdução

A Celulose Beira Industrial (CELBI) S.A. foi instalada em Portugal em 1965, por iniciativa da empresa sueca Billerud AB. Em 1967, a empresa iniciou a produção de pasta solúvel, destinada à fabricação de fibras têxteis, com uma capacidade máxima de 80 000 toneladas. A empresa alterou a sua produção para pasta papelreira com uma capacidade máxima de 120 000 toneladas anuais, quando o mercado de pasta solúvel atravessou sérios problemas [1, 2].

Desde 2006, a CELBI pertence ao Grupo ALTRI, depois das suas ações terem sido transferidas entre vários grupos industriais ao longo dos anos [1].

Atualmente, a CELBI produz pasta de fibra curta, a partir da madeira do eucalipto, para produção de vários tipos de papel e cartão e também produção de energia. É uma referência mundial na produção de pasta de eucalipto do tipo *Bleached Eucalyptus Kraft Pulp* (BEKP). A sua capacidade atual é de cerca de 700 000 toneladas anuais de pasta papelreira [1, 2].

Na Figura 1.1 está representada a evolução das vendas de pasta produzida pelas empresas pertencentes ao grupo ALTRI por utilização, na última década.

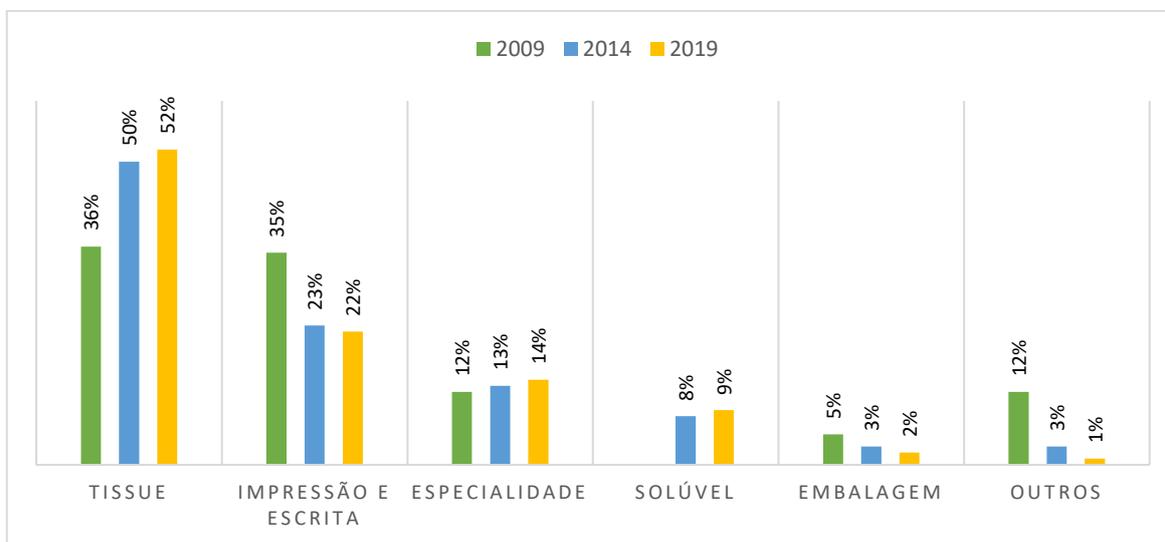


Figura 1.1 – Evolução das vendas do grupo ALTRI por utilização, relativamente a 2009, 2014 e 2019
(adaptado de [3–5]).

As vendas de pasta celulósica para fins de impressão e escrita e embalagem têm vindo a decrescer ao longo do tempo, ao contrário da pasta para papéis do tipo *tissue* e de especialidade. A queda significativa na venda de pasta para utilização em papel de impressão e escrita é uma questão mundial e está ligada à utilização do suporte digital. É importante encontrar novas funcionalidades da pasta celulósica caso as utilizações atuais

continuem a ter o mesmo comportamento, ou seja, decréscimo. Daí surge a ideia da pasta do tipo *fluff*.

A pasta celulósica do tipo *fluff* surgiu em 1921 e era usada para produtos de higiene feminina. Rapidamente foi adotada por fabricantes de fraldas descartáveis devido ao seu baixo custo e alta absorção. A partir dos anos 80, começou a utilizar-se superabsorventes em produtos absorventes, o que reduziu o consumo desta pasta. Atualmente, o mercado da pasta *fluff* está em crescimento devido à atual tendência da substituição de produtos derivados de petróleo. Nesta dissertação, são avaliados os impactos nas propriedades de absorção das pastas celulósicas promovidos por processos de hornificação e por adição de agentes químicos, devido à modificação superficial das fibras.

Esta dissertação encontra-se dividida em 4 capítulos: no primeiro capítulo é feita uma revisão bibliográfica acerca dos principais componentes da madeira e descrita a produção de pasta de papel, desde a matéria-prima até ao produto final. Também são descritas as principais aplicações das pastas celulósicas com aplicações não papeleiras. No segundo capítulo são descritos os métodos usados na preparação e modificação das pastas em estudo. No terceiro capítulo, são discutidos os resultados obtidos e no último capítulo são apresentadas as principais conclusões da dissertação.

2. Capítulo I – Revisão Bibliográfica

2.1 Madeira

As plantas dividem-se em gimnospermas, onde se inserem as árvores resinosas ou *softwoods*, e angiospermas, como as árvores folhosas ou *hardwoods*. A espécie *Eucalyptus globulus* é uma árvore folhosa. A nível macroscópico, o tronco de uma árvore pode ser dividido em casca (periderme e floema), câmbio, xilema e medula, como está representado na Figura 2.1 [6].

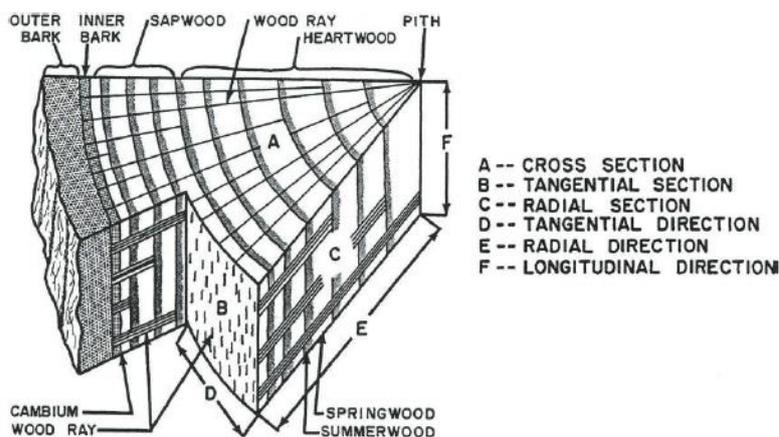


Figura 2.1 – Estrutura macroscópica da madeira [7].

O câmbio é uma camada muito fina constituída por células vivas, onde ocorre o crescimento radial da árvore, pela divisão celular. O xilema divide-se em cerne, que é a parte interna e mais escura, e borne, que consiste na parte mais clara que conduz a água da raiz às folhas. A medula é a parte interna da madeira que corresponde aos tecidos do primeiro ano de crescimento [6].

As células dividem-se consoante a sua função: transporte, suporte e armazenamento. Nas árvores folhosas, as células de suporte são fibras e as células de transporte são vasos; ambas são células mortas com cavidades preenchidas com água e ar. Já as células de armazenamento são raios e células de parênquima de parede fina [6].

A parede celular destas células é dividida em várias camadas: lamela média (ML), parede primária (P) e parede secundária, que por sua vez é dividida em 3 camadas (S1, S2 e S3). Esta divisão está esquematizada na Figura 2.2.

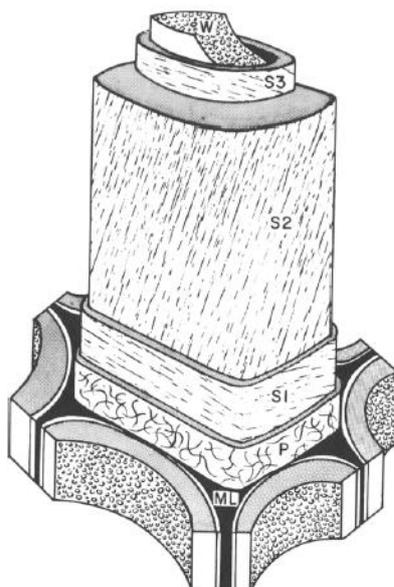


Figura 2.2 – Esquema da divisão da parede celular [6].

Relativamente à composição química, a madeira é constituída por carbono (49-50%), oxigénio (44-45%), hidrogénio (cerca de 6%) e nitrogénio (0,1-1%) [8].

O carbono, oxigénio e hidrogénio combinam-se e formam a lenhina (17-25%), celulose (40-45%) e hemiceluloses (15-35%), que se distribuem pela parede celular como representado na Figura 2.3.

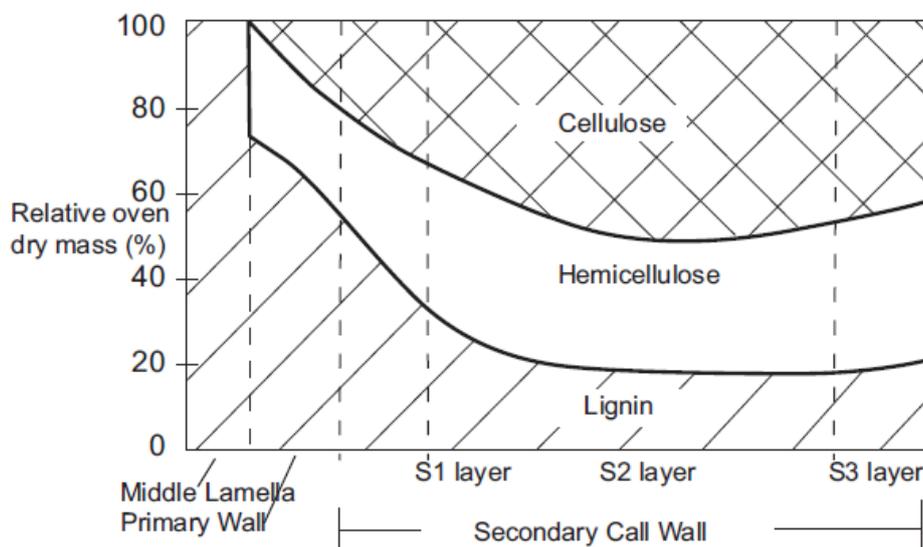


Figura 2.3 – Distribuição típica dos constituintes da madeira na parede celular [6].

2.1.1 Celulose

Na madeira, a celulose, representada na Figura 2.4, é o constituinte mais importante e 60-70 % está na sua forma cristalina [7, 9]. A celulose é um homopolímero, cujas ligações glicosídicas β -1,4 ocorrem entre unidades de β -D-glucopiranosose (AGU). O seu grau de

polimerização é até 20 000, mas existem cadeias mais curtas localizadas principalmente na parede celular primária [10, 11].

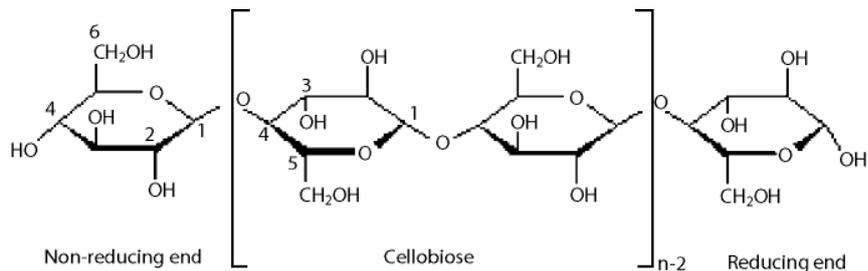


Figura 2.4 – Fórmula estrutural da celulose [9].

A partir da Figura 2.4 é possível verificar que existem vários grupos hidroxilo ao longo da cadeia da celulose. A unidade de repetição é a celobiose e as duas terminações são diferentes: uma delas é redutora e outra é não redutora. A terminação não redutora contém um grupo OH no carbono 4, enquanto a terminação redutora contém, no carbono 4, um grupo hidroxilo, mas de natureza hemiacetal, o que permite que ocorra, em soluções aquosas, um equilíbrio com a forma carbonilo [9, 11].

A celulose não aparece na natureza como molécula individual, mas como aglomerados de celulose: 36 moléculas individuais reúnem-se em unidades maiores, designadas por fibrilas elementares, que por sua vez se agrupam em microfibrilas. As microfibrilas também se unem para formar as fibras de celulose [11].

Apesar da quantidade de grupos OH presentes na cadeia da celulose, esta molécula é insolúvel em água e em muitos solventes orgânicos, uma vez que as microfibrilas são formadas por ligações de hidrogénio inter e intramoleculares, como se pode verificar pela Figura 2.5 [9].

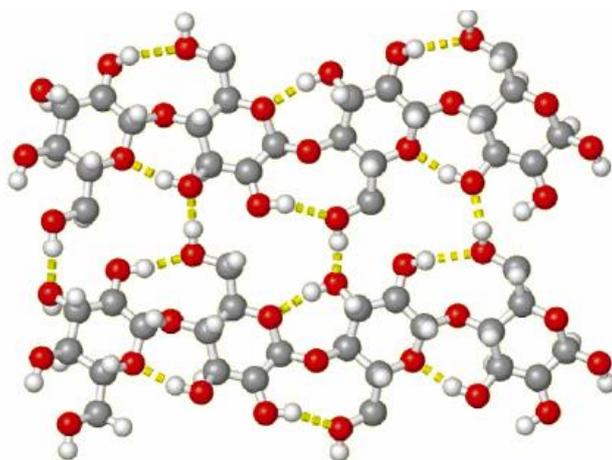


Figura 2.5 – Representação esquemática das ligações de hidrogénio inter e intramoleculares apresentadas pela celulose I_{α} [12].

As ligações de hidrogénio intermoleculares promovem a elevada tendência a organizar-se em arranjos cristalinos, ou seja, estão altamente organizados, o que dificulta a ligação das moléculas de água. As regiões amorfas são devidas a deslocações das fibrilas elementares que, por sua vez causam distorções nas microfibrilas, provocando, assim, uma região menos organizada, como está representado na Figura 2.6 [9–13].

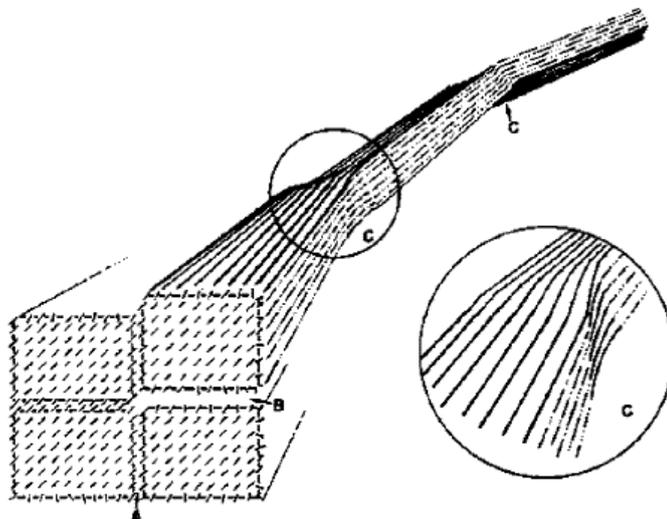


Figura 2.6 – Distorção das fibrilas elementares (c) responsáveis pelas regiões amorfas das fibras celulósicas [11].

A orientação molecular e a rede de pontes de hidrogénio da celulose podem variar e originar polimorfos e alomorfos, designados por celulose I, II, III e IV. A celulose nativa (celulose I) consiste em quatro unidades de AGU e todas as cadeias nas microfibrilas da celulose I estão orientadas na mesma direção, ou seja, são paralelas. As cadeias de celulose estão organizadas em camadas, que estão ligadas entre si por ligações fracas de Van der Waals [6]. Dentro da celulose nativa coexistem dois subalomorfos, chamados I_α e I_β , que diferem no padrão de ligações por pontes de hidrogénio. A celulose I_β é a predominante na madeira e existe numa célula unitária $P2_1$ monoclinica com duas cadeias de celulose. Já a celulose I_α possui uma célula unitária triclinica $P1$ e contém apenas uma cadeia de celulose por célula unitária. A celulose II tem origem na celulose I por uma reação em meio alcalino. Tendo em conta as suas ligações por pontes de hidrogénio, a celulose II é mais estável que a celulose I. As restantes não existem naturalmente, mas podem ser obtidas a partir da celulose I por diferentes tratamentos químicos [6, 11, 12, 14].

2.1.2 Lenhina

A seguir à celulose, a lenhina é a substância polimérica orgânica mais abundante nas plantas. A sua quantidade nas diferentes partes da árvore e a sua distribuição na

parede celular não são uniformes, mas está altamente concentrada na lamela média [6, 10].

A lenhina é um polímero complexo que tem uma estrutura tridimensional amorfa e é feita a partir de unidades de fenilpropano. Os seus precursores são o álcool *p*-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, Figura 2.7 [6, 15].

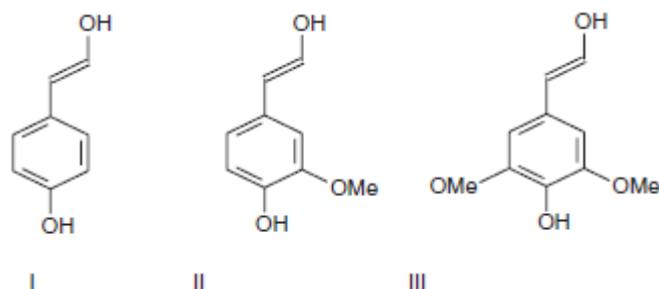


Figura 2.7 – Precursores da lenhina: álcool *p*-cumarílico (I), álcool coniferílico (II) e álcool sinapílico (III) [15].

As árvores folhosas (*softwood*) têm um teor de aproximadamente 90 % em lenhina G, ou seja, lenhina que deriva do álcool coniferílico. As árvores resinosas (*hardwood*) possuem maioritariamente unidades do tipo G-S, que têm origem no álcool coniferílico e no álcool sinapílico [15, 16]. Estes álcoois precursores da lenhinha ligam-se entre si por ligações carbono-carbono e éter. Os diferentes tipos de ligação estão apresentados na Tabela 2.1 e é possível verificar que a ligação típica mais abundante entre os precursores é a ligação β -O-4, tanto para *softwoods* como para *hardwoods* [16].

Tabela 2.1 – Tipo e abundância das diferentes ligações da lenhina em árvores folhosas e resinosas [16].

Ligação	Abundância em Folhosas (%)	Abundância em Resinosas (%)
β -O-4	65	49-51
α -O-4	-	6-8
β -5	6	9-15
β -1	26	2
5-5	2,3	9,5
4-O-5	1,5	3,5
β - β	5,5	2

Durante o cozimento da madeira, ocorre a deslenhificação, o que permite que as fibras se separem facilmente, uma vez que a lenhina funciona como um cimento que mantém as fibras unidas. A lenhina também é a responsável pela tonalidade mais escura

da pasta de papel e, por isso, recorre-se a processos de branqueamento que alteram a sua estrutura [6, 12].

2.1.3 Hemiceluloses

As hemiceluloses são polissacarídeos não celulósicos, na maioria das vezes ramificados, têm massas moleculares relativamente baixas e baixo grau de polimerização (entre 50 e 200). Fisicamente, são substâncias amorfas, raramente fibrosas de natureza e formam parte do preenchimento entre as fibrilas na parede celular das fibras [7, 10].

Os monossacarídeos que constituem as hemiceluloses são geralmente glucose, galactose, ácido glucurónico, ácido galacturónico, xilose e arabinose. Juntamente com a celulose e a lenhina, as hemiceluloses constituem as paredes celulares da madeira e são divididas em duas categorias, de acordo com os seus açúcares dominantes:

- Hexosanas, que se hidrolisam maioritariamente em hexoses;
- Pentosanas, que se hidrolisam maioritariamente em pentoses [9].

Os monossacarídeos mais importantes que estão presentes nas hemiceluloses da madeira encontram-se ilustrados na Figura 2.8.

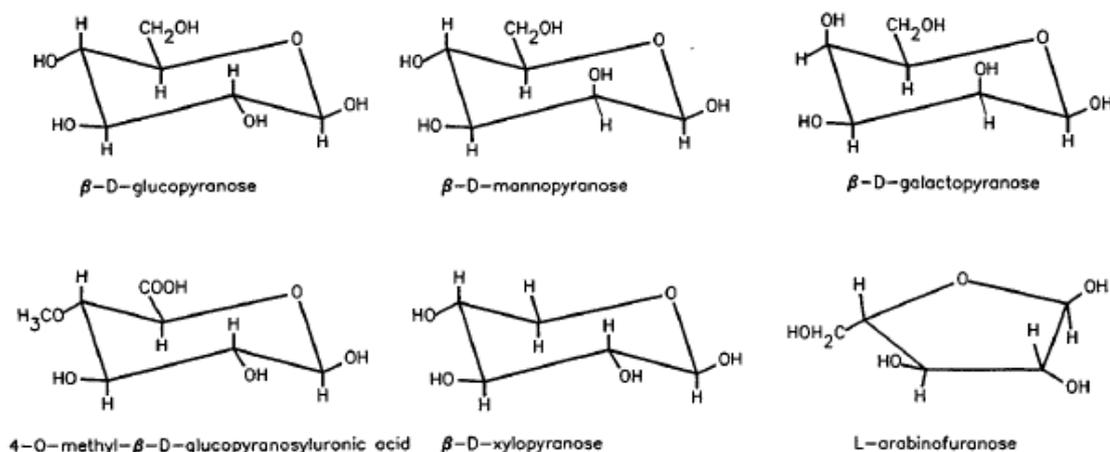


Figura 2.8 – Principais monossacarídeos das hemiceluloses da madeira [7].

Os grupos funcionais predominantes das hemiceluloses são os grupos hidroxilo (OH) e os grupos carboxilo (COOH). Os grupos COOH são facilmente ionizáveis e são, por isso, os principais responsáveis pela carga superficial negativa e pela captação de iões pelas pastas [10, 17].

Ao contrário da celulose, os grupos polares das hemiceluloses estão mais predispostos a formar ligações com a água, uma vez que a estrutura das hemiceluloses é praticamente amorfa. Apresentam, por isso, elevada capacidade de intumescimento [17].

As ligações que caracterizam as hemiceluloses são as ligações glicosídicas e a maioria contém vários monossacarídeos, ou seja, são heteropolissacarídeos. Existem diferenças significativas em relação ao tipo e ao teor de várias hemiceluloses nas árvores resinosas e folhosas: os polissacarídeos mais importantes que constituem as hemiceluloses são as glucuronoxilanas, mais abundantes nas árvores folhosas, e as glucomanas, mais abundantes nas árvores resinosas [9, 10].

As glucuronoxilanas possuem uma cadeia principal, constituída por unidades de xilose ligadas entre si através de ligações β -(1,4). As glucuronoxilas possuem ramificações do tipo α -D-metilglucurônico ligadas à cadeia principal por ligações α -(1,4). Cerca de 70-80 % das unidades de xilose são acetiladas nas posições C2 ou C3 [7, 9].

Apesar das hemiceluloses serem componentes que aumentam o rendimento da pasta e também a resistência do papel ao rasgamento e rebentamento, elas não são desejáveis em pastas solúveis [7].

2.2 Morfologia das fibras

As pastas *kraft* de eucalipto são constituídas principalmente por fibras, mas também por células de parênquima e vasos. As propriedades químicas e anatômicas desta mistura fazem variar o comportamento da pasta. Estas pastas possuem fibras curtas que conferem pouca resistência à celulose [18, 19].

As dimensões fundamentais nas fibras são o comprimento, a largura e a espessura da parede. O comprimento da fibra faz aumentar a força da rede, no entanto pode influenciar negativamente a formação da folha. Por outro lado, quanto menor a largura das fibras, mais facilmente se formam as folhas. A flexibilidade das fibras está relacionada com a espessura da parede: quanto mais fina a parede, mais flexíveis são as fibras, colapsando mais facilmente [19, 20].

Para além das dimensões fundamentais, as propriedades das pastas dependem também de outros fatores. Por exemplo, o *coarseness* é definido como a massa média de fibras por unidade de comprimento de fibra, expressa em mg/m. Um elevado *coarseness* corresponde a valores à volta de 0,09 a 0,11 mg/m e está associado a pastas com paredes mais grossas, difíceis de colapsar, que fornecem um produto final mais poroso, volumoso e absorvente e com uma rede mais solta, sem grande ligação entre fibras [18, 19].

As fibras apresentam deformações que também influenciam as propriedades das pastas. A maioria das deformações não são naturais, ocorrem durante os processos de cozimento e branqueamento. As deformações das fibras reduzem a resistência das fibras individuais e, por consequência, a resistência da pasta, mas também são importantes para aumentarem a volume específico aparente, a porosidade e a capacidade de absorção do

papel [18]. Os diferentes tipos de deformações apresentados pelas fibras encontram-se ilustrados na Figura 2.9.

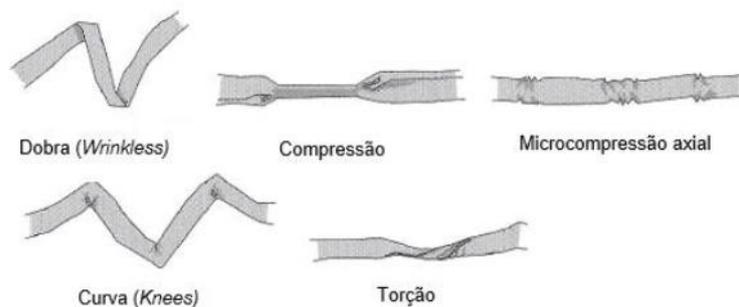


Figura 2.9 – Tipos de deformações apresentadas pelas fibras (adaptado de [20]).

As deformações são classificadas pelos *kinks* e pelo encaracolamento (*curl*) que estão ilustradas na Figura 2.10. O encaracolamento (*curl*) é definido como uma curvatura geral e contínua da fibra e é muito usado em alternativa ao fator forma, que está relacionado com o enrolar da fibra: quanto maior for o fator forma, mais direita é a fibra [20]. Os *kinks* são mudanças abruptas da linearidade das fibras e são contabilizados através do número de dobras apresentadas pela fibra. Geralmente, em pastas kraft branqueadas de eucalipto, o índice de encaracolamento encontra-se entre 5 a 15 % e o número de *kinks* com um ângulo superior a 30 °/mm de fibra varia entre 0,4 a 1,5 [18, 19].

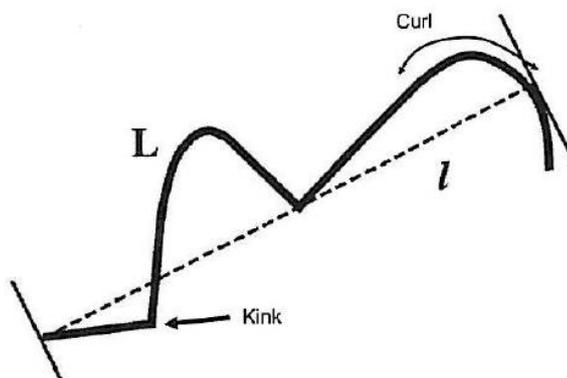


Figura 2.10 – Representação esquemática das deformações nas fibras: *curl* e *kink* [21],

É de notar ainda a diferença entre as fibras de madeira de folhosas e de resinosas. As fibras das árvores resinosas são fibras longas, que provêm de madeira normal e madeira de compressão. As fibras provenientes da madeira de compressão, apresentam menor qualidade que as da madeira normal. Estas possuem ainda células de parênquima finas. Já as fibras provenientes de árvores folhas são curtas e a madeira de reação não é de compressão, mas sim de tensão, o que causa menos problemas às fibras do que a madeira de compressão [19].

2.3 Processos de produção de pasta celulósica

A produção de pasta celulósica inicia-se por um processo denominado cozimento. O objetivo principal do cozimento da madeira é a deslenhificação e este processo pode ser químico, mecânico ou uma combinação dos dois. No entanto, as pastas são produzidas maioritariamente por processos químicos. Das técnicas de cozimento químico destacam-se o cozimento ao sulfato ou *kraft* e o cozimento ao sulfito ácido. O cozimento ao sulfito utiliza como reagentes o ácido sulfuroso e bases catiónicas (Na^+ , NH_3^+ , Mg^{2+} , K^+ ou Ca^{2+}) e o cozimento kraft utiliza o licor branco que é uma mistura de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfureto de sódio (Na_2S) [7, 10, 22].

Como o cozimento utilizado pela CELBI é o processo kraft este será abordado em mais detalhe.

2.3.1 Processo *kraft*

O processo *kraft* é um método de cozimento químico que pode ser aplicado a todas as espécies de madeira. Este processo possui ainda um ciclo eficiente de recuperação de reagentes e energia. As pastas obtidas têm uma elevada resistência, no entanto, são mais difíceis de branquear que as pastas obtidas pelo cozimento ao sulfito ácido, têm baixos rendimentos e há libertação de mau cheiro devido à forma reduzida do enxofre [7].

Este método está representado esquematicamente na Figura 2.11. Inicia-se este processo pela preparação da madeira, em que se remove a casca e se destroçam e cortam os toros em aparas. As aparas com o comprimento e espessura adequados são encaminhadas para o digestor, onde são cozidas com o licor branco (mistura de NaOH e Na_2S). As espécies ativas no cozimento são os aniões OH^- e HS^- , que provêm da dissociação do hidróxido de sódio e do sulfureto de sódio. A concentração dos reagentes no licor branco pode ser expressa: como alcali efetivo, que expressa a alcalinidade e equivale à concentração de iões hidroxilo (OH^-), alcali ativo, que inclui os reagentes NaOH e Na_2S , ou sulfidez, que expressa a razão entre o sulfureto de sódio e o alcali ativo [7, 10].

O cozimento *kraft* divide-se em três fases: fase inicial, fase principal e fase residual. Na fase inicial, ocorre a clivagem das ligações β -O-4 e α -O-4 das unidades fenólicas da lenhina e a dissolução das hemiceluloses, por reações de *peeling* (reações de despolimerização terminal) e desacetilação. Nesta fase, a temperatura aumenta de 30 °C até 160 °C. É na fase principal que a maior parte da lenhina é removida (cerca de 60 %), pela quebra das ligações β -O-4 das unidades não fenólicas. Ocorrem as reações de *peeling* e *stopping* da celulose e das hemiceluloses e há formação de ácido hexenurónico, pela clivagem do ácido 4-O-metilglucorónico. Na fase residual, há um crescimento

acentuado da degradação da celulose e das hemiceluloses, mas apenas 10-15 % da lenhina é removida. Portanto, a deslenhificação é limitada para ser possível manter a alta qualidade da pasta e um bom rendimento [7, 10, 22, 23].

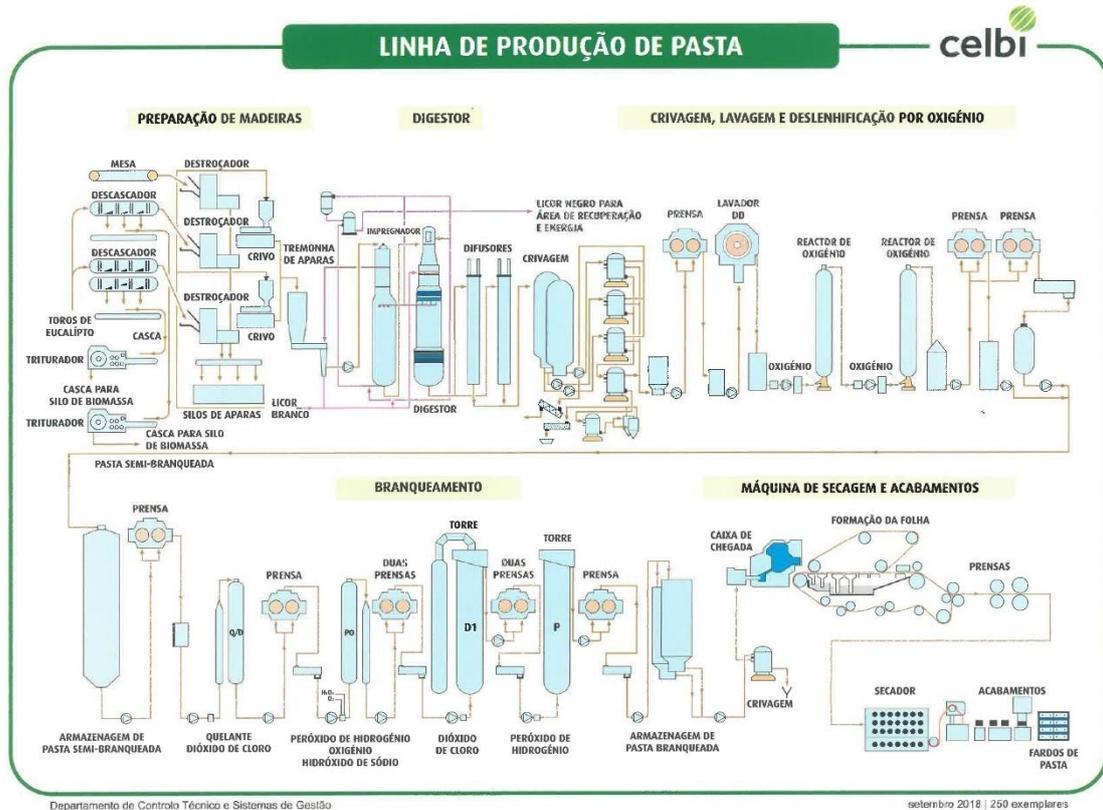


Figura 2.11 – Diagrama geral do cozimento kraft [24].

Depois do cozimento, obtém-se uma pasta deslenhificada, que segue para lavagem e crivagem, onde é recolhido o licor negro. Depois da lavagem, a pasta é deslenhificada por oxigénio, e posteriormente, branqueada com agentes químicos fortemente oxidantes. Na CELBI, o branqueamento da pasta ocorre com recurso a dióxido de cloro (D), peróxido de hidrogénio (P) e oxigénio (O) segundo a sequência: O-O-D_{hot}-P_o-D-P. Durante o branqueamento, há formação de grupos carboxílicos na celulose através da oxidação das unidades internas e terminadas da glucose, o que confere à pasta cargas aniónicas. Seguidamente, a pasta é lavada para remoção de impurezas e é armazenada nas torres de alta densidade. É então encaminhada para a máquina de secagem, onde é seca e prensada, de modo a formar folhas com uma densidade de cerca de 1,3 g/cm³ e uma secura de 92,0 % [25–27].

O licor negro recolhido na primeira lavagem da pasta é concentrado em evaporadores, formando o licor negro forte, que é queimado na caldeira de recuperação, de forma a produzir vapor e recuperar os químicos inorgânicos na forma de *smelt*. O *smelt*

(Na_2S e Na_2CO_3) é dissolvido em água para formar licor verde. O licor verde é transformado em licor branco, pela conversão de Na_2CO_3 em NaOH , com recurso a $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Nesta fase, há formação de energia e recuperação de reagentes [7].

2.4 Pasta celulósica para aplicações não papelarias

A pasta de papel com aplicações não papelarias, conhecida como pasta *fluff*, geralmente é usada para fraldas descartáveis, produtos de higiene feminina, produtos de incontinência e pensos para curativos. Os consumidores fazem algumas exigências neste tipo de produtos: por exemplo, as fraldas devem ser capazes de absorver os líquidos durante algum tempo, mesmo quando são sujeitas a pressão. Para isso, a pasta tem de cumprir alguns requisitos, como alta velocidade de absorção de líquidos e capacidade para os reter, elevado volume específico, boa elasticidade e certa robustez da rede formada pelo ar [28, 29].

A absorção pode ser descrita como a habilidade de um material poroso sólido embeber e reter líquidos, e depende não só da composição química das três interfaces envolvidas no processo de absorção (líquido-gás, sólido-gás e sólido-líquido), como também das propriedades do *bulk* do sólido (por exemplo, resistência à compressão e expansão) e líquido (por exemplo, viscosidade). As fibras apresentam características hidrofílicas e, por isso, conseguem absorver uma certa quantidade de líquido, mas a capacidade e a velocidade a que essa absorção ocorre depende de algumas características apresentadas pela pasta desfibrada (rede de fibras). Durante o desfibramento a seco, as fibras separam-se umas das outras; é necessário garantir que essa separação ocorra sem que as fibras sejam danificadas e percam o seu comprimento. O consumo excessivo de energia durante a desfibrção promove o encurtamento das fibras, por isso este deve ser o mínimo possível, de forma a garantir também que não ocorram gastos económicos desnecessários [29–34].

A estabilidade e robustez da rede (comumente designada por *Network Strength*) é uma propriedade muito importante nas pastas absorventes, pois tem de existir resistência das fibras de celulose nos núcleos de absorção. Esta característica depende da desfibrção, que tem de ser efetiva, e deve existir desintegração das fibras. Se tudo isto ocorrer, observa-se também um baixo teor em feixes de fibras, conhecidos por *knots*, que são empacotamentos de fibras devido a mau desfibramento. O problema dos *knots* na pasta desfibrada pode ainda ser melhorado se existir um baixo teor em hemiceluloses, uma vez que elas promovem as ligações das fibras, ou seja, se estiverem presentes em grande quantidade, dificultam a desfibrção e existe maior quantidade de *knots*. Geralmente, um

baixo teor em *knots* é considerado favorável para a *Network Strength* da pasta absorvente [28, 34, 35].

Na Figura 2.12 estão ilustradas duas figuras captadas durante a análise morfológica das fibras, representando uma pasta sem *knots* e outra com *knots*.

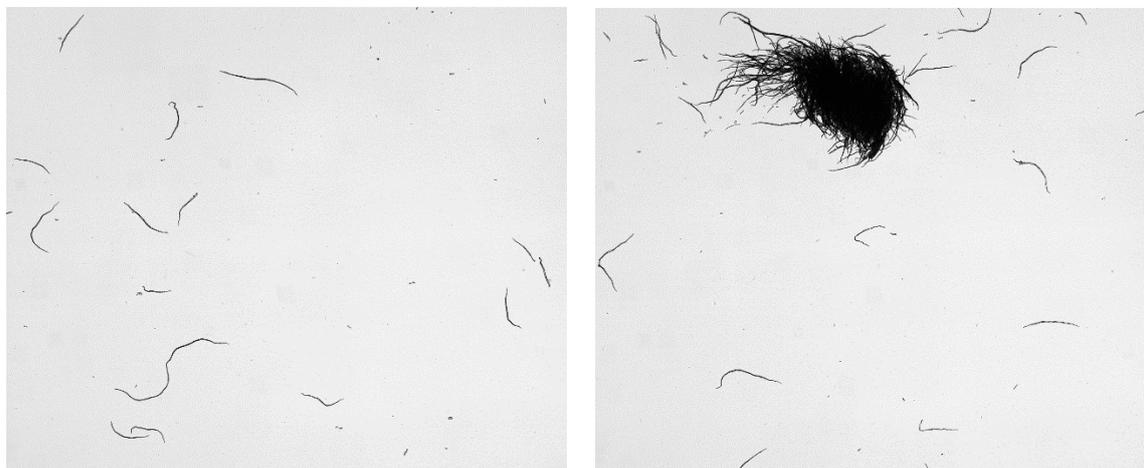


Figura 2.12 – Fibras celulósicas numa amostra em suspensão: à esquerda, fibras depois de desfibradas sem *knots*; à direita, fibras depois de desfibradas com um feixe de fibra, designado por *knot*.

Tendo em conta as utilizações desta pasta, é importante utilizar agentes antimicrobianos, de forma a evitar a propagação de microrganismos prejudiciais à saúde humana. Para melhorar estas propriedades da pasta absorvente são adicionados aditivos e podem ser feitas alterações físicas na estrutura das fibras.

2.4.1 Aditivos de pastas *fluff*

Os surfactantes são adicionados às pastas celulósicas *fluff* para melhorar as suas características de desfibramento a seco e as suas capacidades de absorção, uma vez que estas moléculas adsorvem fortemente a uma ou mais interfaces do sistema. No fenómeno de absorção, as interfaces envolvidas são a interface líquido-sólido, interface sólido-gás e interface sólido-líquido, uma vez que o ar presente no material poroso sólido é substituído por um líquido. Os surfactantes promoverão o humedecimento dos materiais a que adsorvem, pois produzem um valor mínimo para a tensão interfacial sólido-líquido, enquanto reduz a tensão interfacial gás-sólido. Para que a sua atuação seja duradoura, os surfactantes devem adsorver à superfície hidrofóbica uniformemente e essa adsorção deve ser forte o suficiente para que resista ao período de armazenamento do produto tratado e ao seu período de hidratação [34].

Os aditivos são geralmente agentes desligantes e são adicionados à pasta celulósica absorvente para lhe dar algumas características específicas. Geralmente são do tipo catiónico e do tipo não iónico. Os do tipo catiónico possuem duas partes: uma parte

hidrofóbica e os grupos catiónicos. A parte positiva do surfactante é atraída para as fibras de celulose carregadas negativamente, reduzindo a formação de ligações de hidrogénio entre as fibras, o que facilita no processo de desfibrção. As cadeias de hidrocarbonetos são expostas, aumentando a suavidade das fibras e assim reduzir o atrito entre elas. Os agentes catiónicos tornam a pasta menos densa, aumentando o seu volume. No entanto, esse filme é hidrofóbico, o que prejudica a capacidade de absorção de água pelas fibras de celulose. De modo a minimizar esse fenómeno, os surfactantes catiónicos são combinados com surfactantes não iónicos para compensar os efeitos negativos nas propriedades de absorção de líquidos [28, 36, 37].

Neste trabalho são usados dois surfactantes comerciais. Ambos são misturas catiónicas/não iónicas à base de derivados de imidazólio, $C_3H_5N_2^+$. O surfactante comercial **1** é usado em pastas celulósicas absorventes e atua como desligante e amaciante, sem comprometer a absorção de água. Já o surfactante comercial **2** é simultaneamente um agente desligante, mas promove a capacidade de absorção das pastas, pois tem um conteúdo catiónico mais reduzido [38, 39].

Os materiais feitos a partir de pasta celulósica são mais suscetíveis ao desenvolvimento de microrganismos, uma vez que são compostos por fibras naturais. A função dos agentes antimicrobianos é destruir esses microrganismos ou inibir o seu crescimento. Os microrganismos, por exemplo bactérias e fungos, possuem uma parede celular externa, composta por polissacarídeos, que protege a célula do ambiente exterior. Por baixo dessa parede celular encontra-se uma membrana semipermeável, onde estão as enzimas e ácidos nucleicos, que são responsáveis pelas reações celulares e pelo armazenamento da informação genética, respetivamente. Os agentes antimicrobianos danificam essa parede celular ou alteram a permeabilidade da membrana, inibindo a atividade enzimática e desnaturando proteínas, que são essenciais à sua sobrevivência. Simultaneamente, os agentes antimicrobianos devem ter capacidade de permanecer ativos durante um longo período de tempo e possuir baixa toxicidade para os humanos, ou seja, não podem causar irritações ou alergias aos utilizadores [40–42].

O agente antimicrobiano usado neste trabalho é poli(hexametileno biguadina) (PHMB), como ilustrado na Figura 2.13.

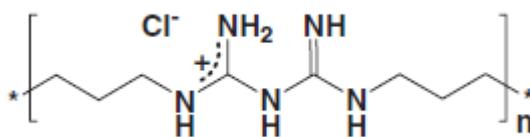


Figura 2.13 – Estrutura do PHMB [43].

O PHMB é um polímero que possui na sua estrutura uma média de 12 biguanidas por molécula, no entanto, quanto mais comprida for a molécula de PHMB, maior é a atividade antimicrobiana. Este agente é um biocida, ou seja, este agente suprime os microrganismos, tem baixo impacto ambiental, é pouco tóxico, é solúvel em água e é quimicamente estável. As moléculas de PHMB possuem carga positiva que interage com a carga negativa dos fosfolípidos da membrana dos microrganismos. Esta interação faz com que os segmentos não polares das moléculas vão para o interior da membrana, o que a torna mais permeável, levando à sua ruptura e, conseqüentemente, à morte dos microrganismos [41–44].

A natureza catiónica do PHMB permite que ele interaja também com as fibras celulósicas, através de ligações de hidrogénio e de interações iónicas, devido aos grupos carboxílicos presentes na fibra que lhe conferem carga negativa. Quando as concentrações de PHMB são baixas, predominam as interações eletrostáticas entre a fibra e o PHMB. Por outro lado, com o aumento da concentração dominam as ligações de hidrogénio. Essas interações estão representadas na Figura 2.14 [27].

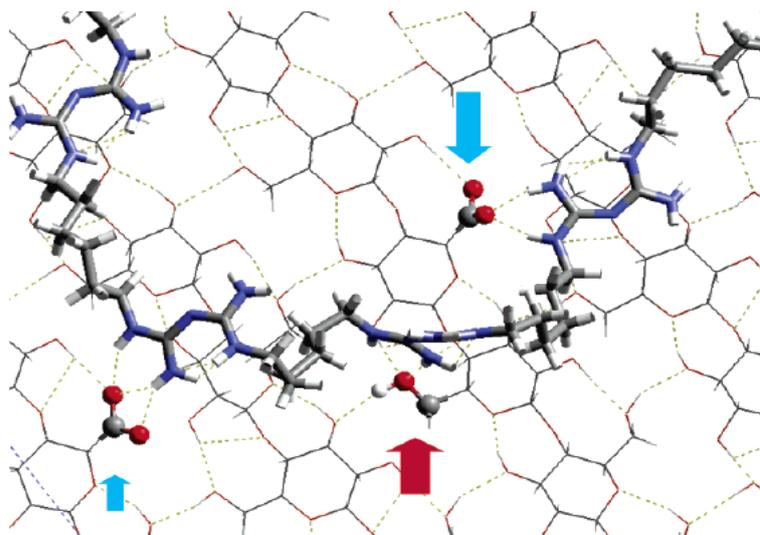


Figura 2.14 – Interações entre a celulose e o PHMB: a seta a vermelho representa as interações através de pontes de hidrogénio e as setas a azul representam a interações eletrostáticas [27].

2.4.2 Hornificação

Hornificação é um processo que ocorre em pastas químicas, no qual se remove toda a água das fibras da celulose. A hornificação causa alterações estruturais às fibras, uma vez que a sua secagem total faz com que elas enrijeçam, reduzindo a sua capacidade de formar ligações entre si. Com isto, há redução relativa da capacidade de as fibras reterem água e, por isso, o grau de hornificação é calculado através da Equação (1), que

relaciona os valores de índice de retenção de água (WRV), antes e depois da hornificação [45–48].

$$\text{Grau de hornificação (G.H.) (\%)} = \frac{WRV_0 - WRV_1}{WRV_0} * 100 \text{ (1)}$$

A redução da capacidade de as fibras reterem água é irreversível, ou seja, se as fibras forem mergulhadas em água, a sua forma original não é reposta. A causa da irreversibilidade da hornificação deve-se ao facto dos grupos OH das fibrilas da celulose se ligarem por pontes de hidrogénio às fibrilas adjacentes, uma vez que a remoção de água promove rearranjos estruturais diferentes, favorecendo o contacto entre as fibrilas. O fenómeno de hornificação leva sempre à diminuição dos grupos hidroxilo livres, pois estes deixam de estar acessíveis [42, 48].

As alterações estruturais nas fibras da celulose devem-se ao facto de estas serem submetidas a condições extremas, causando agregação das fibrilas, colapso das fibras e perdas de porosidade. Tudo isto causará uma diminuição das propriedades mecânicas e de hidratação da pasta. Certas operações de produção de pasta de papel, como na prensagem e secagem, favorecem o fenómeno de hornificação [42].

No presente trabalho estudou-se o impacto que a hornificação tem nas pastas para fins absorventes.

2.4.3 Tratamento a Pressão Hiperbárica

Os tratamentos a altas pressões foram usados inicialmente na produção de materiais compósitos, cerâmicas e plásticos. Atualmente, é amplamente usado em indústria alimentar, como método de preservação dos alimentos, uma vez que inativa os microrganismos e enzimas ao mesmo tempo que preserva fatores de qualidade, como vitaminas, pigmentos e componentes de sabor [49, 50].

Existem dois tipos de aplicação do processamento a alta pressão: o método hidrostático e o método de homogeneização a alta pressão [51]. Neste trabalho foi utilizado o método hidrostático.

No método hidrostático, a amostra a pressurizar é acondicionada numa embalagem flexível e inserido no interior do equipamento, que consiste basicamente num vaso de compressão. Esse vaso é cheio com água e fechado e é então que é criada pressão com o auxílio de uma bomba. A água atua como meio de transferência de pressão [51, 52].

O método hidrostático baseia-se em dois princípios fundamentais: o Princípio de Le Chatelier, que afirma que o aumento de pressão favorece a redução de volume, e o Princípio Isostático, que indica que a distribuição de pressão é uniforme em toda a amostra, independentemente do volume e da forma da amostra [52, 53]. As condições a que as

amostras são expostas neste tipo de tratamento causam a rutura da membrana celular de microrganismos [52]. Isso permite esterilizar os meios a baixas temperaturas.

Em pastas celulósicas, o tratamento a alta pressão altera o arranjo das fibrilas elementares nas fibras da celulose, fazendo que estas se tornem menos agregadas, e com maior quantidade de água fortemente ligada, ou seja, as moléculas de água conseguirão penetrar em locais antes inacessíveis da celulose, como está ilustrado na Figura 2.15. Isto acontece porque depois de submetidas a alta pressão, as fibrilas desagregam-se e passa a existir um maior número de grupo hidroxilo disponíveis e a sua estrutura macroporosa é melhorada, facilitando a ascensão das moléculas de água através das fibras [13, 42, 49]. As fibras tornam-se mais intumescidas, plásticas e elásticas.

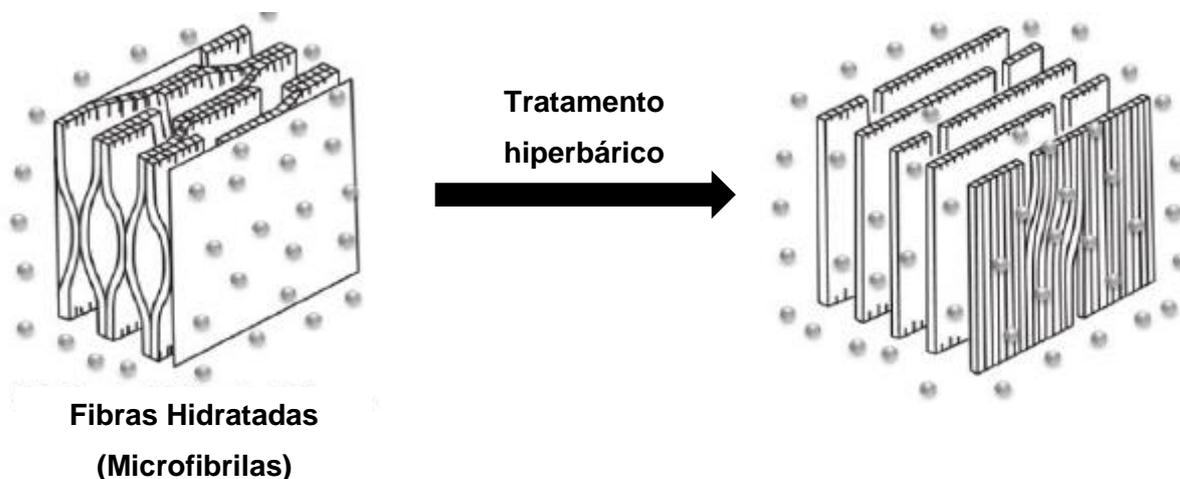


Figura 2.15 - Representação esquemática do impacto do tratamento hiperbárico às fibras da celulose
(adaptado de [42]).

As alterações estruturais na celulose provocadas pelo tratamento hiperbárico melhoram as propriedades mecânicas, pois as fibras possuem melhor capacidade de ligação. O tratamento hiperbárico favorece ainda a cristalinidade da celulose, devido à co-cristalização das regiões já cristalinas das fibrilas elementares [13, 49]. Neste trabalho, verificou-se o seu impacto em pastas absorventes.

3. Capítulo II – Materiais e Métodos

Neste capítulo, são descritos os materiais e métodos utilizados na modificação das pastas celulósicas para aplicações não papeleiras.

A maioria dos ensaios foram feitos no Laboratório da empresa CELBI, à exceção do tratamento hiperbárico e da *Network Strength*, que foram efetuados com recurso aos equipamentos dos laboratórios do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

O ensaio de índice de retenção de água (WRV), que foram realizados no Laboratório do Raiz - Instituto de Investigação da Floresta e Papel.

3.1 Matérias Primas

Para os ensaios laboratoriais deste trabalho, foi usada pasta branqueada correspondente à saída da 5ª Prensa do Branqueamento. Esta pasta foi branqueada segundo a sequência O-O-D_{hot}-P_O-D₁-P, lavada com água desmineralizada, centrifugada e armazenada numa câmara frigorífica a uma temperatura de 4 °C.

3.1.1 Preparação da pasta

A pasta foi preparada tendo em conta o seu fim: estudos com aditivos, pressão hiperbárica e hornificação.

Preparação da pasta com aditivos

Para avaliar o efeito dos aditivos em estudo, foram usadas diferentes dosagens dos aditivos e reagentes. Para os aditivos comerciais, foram utilizadas as dosagens de 1 kg/tpsa, 2,5 kg/tpsa e 4 kg/tpsa, que são dosagens que variam entre os valores mínimo e máximo recomendados pelo fornecedor do aditivo. Foram preparadas soluções aquosas com os aditivos comerciais a uma concentração de 5 %, de acordo com a recomendação do fornecedor para obter os melhores resultados [38]. Para o agente antimicrobiano, foram testadas as dosagens 1 kg/tpsa, 3 kg/tpsa e 5 kg/tpsa e foi usada a solução de PHMB a 2 % w/w.

De modo a conseguir uma quantidade de amostra de pasta representativa para análise, estipulou-se utilizar cerca de 100 g a.s. de pasta ($M_{pasta\ s.a.}$). Para a preparação da amostra de pasta, calculou-se a massa de pasta seca que era necessário para os ensaios ($m_{pasta\ s.a.}$), a uma consistência de 10 %. Sabendo previamente a consistência da pasta à saída da 5ª prensa do branqueamento, calculou-se a massa de pasta a pesar ($M_{húmida}$) pela Equação (2).

$$m_{húmida} (g) = \frac{m_{pasta\ s.a.} \times 0,90}{Consistência} \quad (2)$$

A massa a adicionar de aditivo ($m_{aditivo}$) depende da massa de pasta seca ao ar requerida ($m_{pasta\ s.a.}$), concentração da solução ($C_{aditivo}$) e da dosagem ($Dosagem\ aditivo$), de acordo com a Equação (3).

$$m_{aditivo} (g) = \frac{m_{pasta\ s.a.} \times Dosagem\ aditivo}{C_{aditivo}} \quad (3)$$

Seguidamente calculou-se, pela Equação (4), a massa total do preparado e adicionou-se água desmineralizada até perfazer essa massa.

$$m_{total} (g) = \frac{m_{pasta\ s.a.} \times 0,90}{0,10} \quad (4)$$

A amostra de pasta é introduzida num saco e é então colocada num banho termostático a uma temperatura de 75 °C ± 2 °C, durante cerca de 60 min. Após esse período, a amostra de pasta é retirada do banho e filtrada, guardando o filtrado para posteriores análises laboratoriais. Seguidamente, lavou-se a pasta com cerca de 5 L de água desmineralizada quente. A pasta obtida foi acondicionada num saco de plástico transparente, devidamente selado, e guardada numa câmara frigorífica a uma temperatura de cerca de 4 °C.

Preparação da pasta para tratamento hiperbárico

A pasta usada no tratamento hiperbárico foi colocada em frascos de polietileno de 1 L com uma consistência de 1,5 %. Foi previamente pesada 30 g de pasta à saída da 5ª prensa do branqueamento (peso em seco), adicionou-se 2 L de água desmineralizada e foi desintegrada até 3000 rotações. Encheu-se completamente dois frascos de polietileno com o preparado, cuidadosamente de modo a evitar a formação de bolhas de ar.

Para este ensaio, foi usado o equipamento *Hiperbaric model 55*, um equipamento semi-industrial, que está representado na Figura 3.1.



Figura 3.1 – Equipamento de alta pressão usado (*Hiperbaric model 55*).

As amostras de pasta são colocadas automaticamente dentro de um vaso, que é então cheio de água até atingir a pressão desejada. A pressão é mantida durante o tempo pré-definido.

Para este estudo, as pastas foram submetidas a dois tratamentos diferentes: um ensaio foi realizado a 4000 bar, durante 15 minutos, e outro foi a 6000 bar durante 10 minutos.

Preparação da pasta para hornificação laboratorial

Para o ensaio laboratorial de hornificação, a pasta à saída da 5ª prensa de branqueamento foi colocada entre duas placas metálicas e colocadas numa estufa a 140 °C ± 2 °C durante 2 horas. As placas foram pressionadas por um peso de aproximadamente 4 kg, com o objetivo de promover o contacto entre as placas e a pasta.

3.2 Métodos

Os ensaios efetuados podem ser divididos em três categorias: ensaios ao filtrado da pasta em estudo, ensaio à pasta antes da desfibrção e ensaios à pasta depois da desfibrção em moinho *hammermill*.

3.2.1 Ensaio ao filtrado

Medição de pH e condutividade elétrica

A medição de pH e da condutividade elétrica foi feita com base em *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*.

Para a medição de pH, o filtrado foi transferido para um copo bem limpo, onde se introduziu o eletrodo previamente lavado com água ultrapura. Depois de medido o valor de pH da amostra, volta a lavar-se o eletrodo com água ultrapura.

Para a medição de condutividade elétrica, o método é semelhante: mergulha-se o eletrodo na amostra a medir e aguarda-se a medição da condutividade pelo aparelho. Assim que a medição termina, lava-se o eletrodo com água UP.

Carência química de oxigénio

A medição da carência química de oxigénio (CQO) foi realizada de acordo com a ISO 15705:2002. Este método mede a quantidade de oxigénio consumido numa oxidação total dos componentes orgânicos presentes na água. Para isso, pesa-se (5,1670±0,0005) g de uma solução de dicromato de potássio e ácido sulfúrico para cuvettes de vidro específicos para determinação de CQO. Seguidamente, pipeta-se (2,00±0,01) mL de amostra de filtrado e para o ensaio em branco usa-se água desmineralizada. Com cuidado, adiciona-se 0,2 mL de sulfato de mercúrio 1,35 M e agita-se o frasco. Colocam-se os frascos a aquecer durante 2 horas a 150 °C e faz-se a leitura. Calcula-se o teor em CQO pela Equação (5).

$$CQO (mg O_2/L) = \frac{Leitura amostra - Leitura branco}{0,0004} \quad (5)$$

3.2.2 Ensaio à pasta antes da desfibrção a seco

Número kappa

Para a medição do índice kappa seguiu-se a ISO 302:2004. O número kappa é uma indicação do teor de lenhina residual presente numa pasta; quanto maior é o número

kappa, mais lenhina contém essa amostra de pasta. Para a sua quantificação, pesa-se cerca de 3,5 g de amostra de pasta, adiciona-se 400 mL de água desmineralizada à pasta e desintegra-se até a mistura ficar homogênea. Coloca-se a mistura num agitador mecânico e inicia-se a reação com a adição de 25 mL da solução de permanganato de potássio 0,020 M e 50 mL da solução de ácido sulfúrico 2,0 M. Após 5 minutos da reação, lê-se a temperatura da mistura e considera-se essa a temperatura da reação. Ao fim de 10 minutos, adiciona-se 10 mL de iodeto de potássio 1 M para parar a reação. Titula-se a mistura com tiosulfato de sódio 0,2000 M com indicador cozimento de amido 0,2 %. O número kappa é calculado pela Equação (6).

$$N. K. = \frac{V_{Na_2S_2O_3} \times f}{m_{a.s.}} \times [1 + 0,013 \times (25 - Tr)] \quad (6)$$

Brancura

Para a medição da brancura das pastas seguiu-se a ISO 3688. Pesam-se 2 g de amostra de pasta absolutamente seca e adicionam-se 500 mL de água ultrapura. Depois de um período de embebição de 30 min, ajusta-se o pH entre o intervalo 4,7 – 5,5. Desfibra-se a amostra durante 30 s e filtra-se até ficar seco. A folha preparada é colocada entre 2 placas metálicas e 4 folhas de papel de filtro e é prensada a uma pressão de 102 kPa. Deixa-se secar ao ar numa sala climatizada (temperatura 23 °C e HR 50 %) durante o período mínimo de 4 horas. A leitura da brancura é feita com recurso ao aparelho Elrepho L&W Modelo SE 070.

Ácidos hexenurónicos

Para a quantificação dos ácidos hexenurónicos presentes na pasta é pesada cerca de 30 mg de amostra de pasta para um tubo de ensaio, previamente limpo e seco. Adicionam-se 10 mL da solução de cloreto de mercúrio (0,6 %) – acetato de sódio (0,7 %) e agita-se bem o tubo até dissolver toda a pasta. Para o ensaio em branco existe um tubo apenas com 10 mL da solução HgCl₂ – CH₃COONa. Os tubos são colocados numa estufa a 70 °C por 70 minutos. Após esse período, os tubos são deixados a arrefecer e a decantar e, depois de atingirem a temperatura ambiente, são medidas as absorvâncias nos comprimentos de onda de 260 nm e 290 nm. Esta medição é feita com recurso a um espectrofotómetro e utilizam-se células de quartzo com largura de 1 cm.

A quantidade de ácidos hexenurónicos presentes na pasta calcula-se pela Equação (7).

$$C_{HexA} \left(\frac{mmol}{kg} \right) = 0,287 \times \frac{[(A_{260} - AB_{260}) - 1,2 \times (A_{290} - AB_{290})] \times V}{m_{amostra}} \quad (7)$$

Morfologia de fibras

A análise da morfologia de fibras das amostras de pastas antes e depois da desfibrção foi realizada no FiberTester, ilustrado na Figura 3.2. O ensaio foi realizado de acordo com a ISO 16065-2:2014, em que se pesou 1,000 g de amostra pasta totalmente seca, que foi colocada em embebição com cerca de 500 mL de água desmineralizada, por um período mínimo de 4 horas. Após este período, adicionou-se mais 500 mL de água desmineralizada e desintegrou-se a pasta num desfibrador a 3000 rotações. Para a análise de morfologia de fibras no equipamento, colocou-se num copo de precipitação 100 mL da suspensão da amostra e adicionou-se 100 mL de água desmineralizada.



Figura 3.2 - Equipamento utilizado para a determinação da morfologia das fibras – L&W FiberTester Plus.

Teor em grupos carboxílicos

Os grupos carboxílicos são formados nas pastas celulósicas durante o branqueamento e são responsáveis pela carga aniónica superficial e pelo inchaço das fibras. Estes grupos são determinados por reação de permuta iónica e neste caso é usada uma solução de $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$. [10]

Inicialmente, fez-se reagir 2,5 g de pasta desfibrada com 250 mL de HCl 0,1 M durante 12 h, para assegurar que todos os grupos carboxílicos se encontram na sua forma protonada. Seguidamente, essa pasta foi lavada com cerca de 4 L de água desmineralizada, pesou-se a massa de água na pasta e adicionou-se 50 mL da solução de $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ à pasta e deixou-se reagir por mais 12 h. Filtrou-se a pasta obtida e recolheu-se o filtrado. Este foi titulado com uma solução 0,01 M de HCl e indicador vermelho de metilo 0,1 %. O ponto de viragem aconteceu quando a solução passou de amarelo para rosa. Foi também titulado um ensaio em branco, que corresponde a 20 mL da solução de $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$. A determinação do teor em grupos carboxílicos foi feita pela Equação (8).

$$G.C. (meq/g) = \left[V_{EB} - \left(V_{gasto} + V_{gasto} \times \frac{m_{\text{água pasta}}}{V_{NaHCO_3+NaCl}} \right) \right] \times \frac{C_{\text{titulante}} \times m_{\text{pesada}} \times 100}{m_{p.a.s}} \quad (8)$$

Índice de Retenção de água

Esta medição tem o objetivo de avaliar a capacidade de retenção da água nas fibras (devido ao seu intumescimento). Baseia-se numa centrifugação (aceleração centrífuga relativa de aproximadamente 3000 G) de cerca de 2g de pasta húmida durante 10 min ao fim do qual se colocam as amostras de pasta centrifugadas a secar na estufa (105 ± 2) °C.

Composição de açúcares

A análise da composição de monossacarídeos presentes nas amostras de pastas foi realizada de acordo com a SCAN-CM 71:09 [54]. Como tal, pesou-se 0,45 g de amostra de pasta para tubos de ensaio e adicionou-se 5 mL de ácido sulfúrico 72 %, para se realizar a hidrólise das amostras. Agitou-se até a mistura ficar homogénea e colocou-se num banho a (25±0,5) °C durante 120 minutos. Transferiu-se a mistura para um frasco com tampa e adicionou-se água ultrapura até à marca dos 200 mL. Esses frascos são colocados na autoclave, durante 120 minutos a (120±5) °C. Após esse período, a amostra foi filtrada para um balão de 250 mL e fez-se o volume com água ultra-pura. A determinação dos açúcares foi feita por cromatografia iónica.

3.2.3 Ensaio à pasta após a desfibração a seco

Todas as amostras de pasta preparadas foram desfibradas a seco num moinho de martelos, em escala piloto (designado por *hammermill*). Previamente, foram formadas folhas laboratoriais com uma consistência de cerca de 5%, num formador de folhas, como representado na Figura 3.3.



Figura 3.3 – Formador de folhas laboratoriais.

Para isso, pesou-se 10 g de pasta (peso em seco) e adicionou-se 200 mL de água desmineralizada. Depois de um tempo de embebição de 30 minutos, a amostra foi homogeneizada num agitador mecânico durante 5 minutos e foi preparada a folha laboratorial no formador.

Depois de formada a folha, esta fica a secar ao ar durante 48 h numa sala climatizada, a uma temperatura média de (23 ± 1) °C e humidade relativa a (50 ± 2) %.

Desfibrção a seco num moinho *hammermill*

Para desfibrar a pasta a seco num moinho *hammermill*, ilustrado na Figura 3.4, a folha laboratorial formada é cortada em tiras, que são introduzidas lentamente no aparelho *hammermill*, a uma velocidade de rotação constante de 3500 rpm. O desfibramento é feito consecutivamente por duas passagens da pasta, utilizando crivos de 5 e 2 mm, respetivamente. A pasta desfibrada foi guardada em caixas de alumínio, sem compressão prévia.

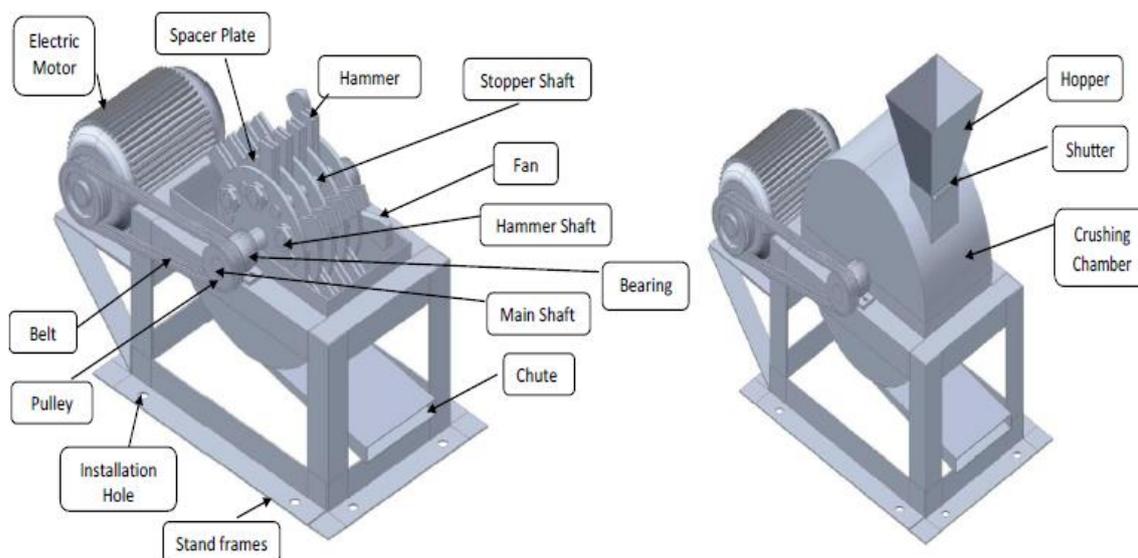


Figura 3.4 - Representação esquemática de um moinho *hammermill* usado para desfibrar a pasta [55].

Capacidade de absorção, tempo de absorção e volume específico

Para determinar a capacidade de absorção, tempo de absorção por capilaridade e volume específico de cada pasta foi seguida a SCAN-C 33:80. Iniciou-se o ensaio com a formação da peça teste, denominada por *pad*, a partir de um formador de *pads*, que está representado na Figura 3.5. Cada *pad* contém cerca de 3 g de pasta absorvente, m_i .

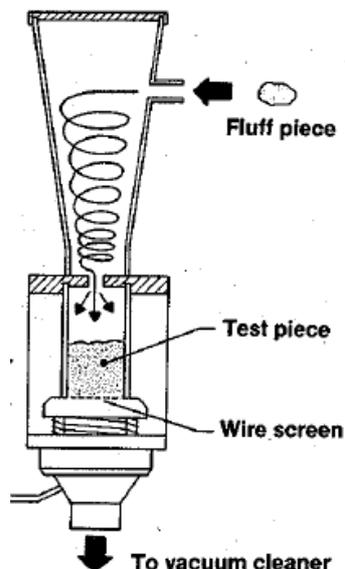


Figura 3.5 – Representação esquemática do formador de pads (adaptado [56]).

Mede-se a altura inicial do *pad* depois de ser formado pela corrente de ar. Seguidamente, o *pad* é submetido a um peso de 500 g (aproximadamente 5 N) durante 30 segundos e volta a medir-se a altura, h_f , o que permite calcular o volume específico, Equação (9), sabendo que a área da superfície é de 19,64 cm² [57].

$$V. E. (cm^3/g) = \frac{19,64 \times h_f}{m_i} \quad (9)$$

Em seguida, é medido o tempo de absorção, colocando o *pad* num recipiente com água, tal como mostra a Figura 3.6. Inicia-se a contagem do tempo assim que a peça teste (*pad*) entra em contacto com a água e para-se a contagem do tempo quando a água atinge o topo do *pad*.

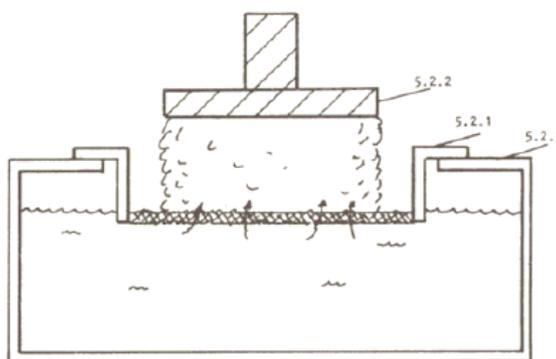


Figura 3.6 – Representação esquemática da determinação do tempo de absorção [57].

O *pad* é pesado, m_f , depois de absorver água durante 30 segundos e escorrer o excesso por mais 30 segundos para calcular a capacidade de absorção, pela Equação (10).

$$C_{abs} \text{ (g/g)} = \frac{m_f - m_i}{m_i} \text{ (10)}$$

Robustez de rede (Network Strength)

Neste ensaio, é medida a força necessária para causar a rutura do *pad* (resistência de rebentamento). Para isso, é usado o equipamento que está representado e ilustrado na Figura 3.7.

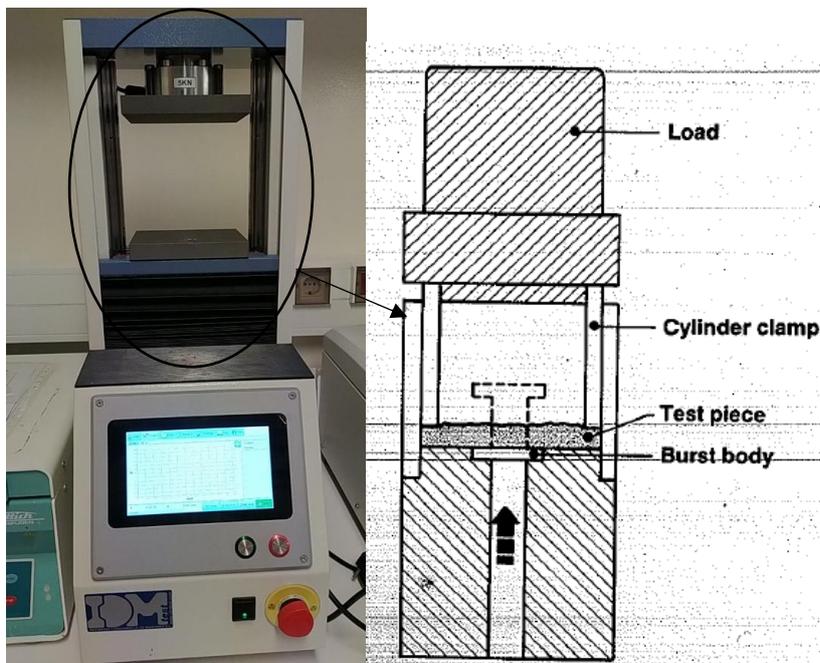


Figura 3.7 – À esquerda, equipamento usado para medir a Network Strength e à direita, e representação esquemática da atuação do pistão na medição.

O *pad* é pressionado durante 30 segundos, por uma massa de 500 g, e depois é inserido no equipamento. Então, o pistão é forçado a entrar no *pad* até este rebentar com certa deformação de rede (ϵ). A força máxima registada (F_{max}) normalmente é designada por robustez de rede (*network strength*).

Teor em knots

Para a quantificação do teor em *knots* é pesada $0,5 \text{ g} \pm 0,02 \text{ g}$ de pasta *fluff* para um crivo de 12 mesh, onde foi agitada por um agitador mecânico Retsch, ilustrado na Figura 3.8, durante aproximadamente 60 min. Após agitação, a massa retida no crivo de 12 mesh foi pesada, que corresponde à massa de *knots*, e calculado o teor de *knots* de acordo com a equação (11).

$$\text{Knots (\%)} = \frac{m_{knots}}{m_{inicial}} \times 100 \text{ (11)}$$

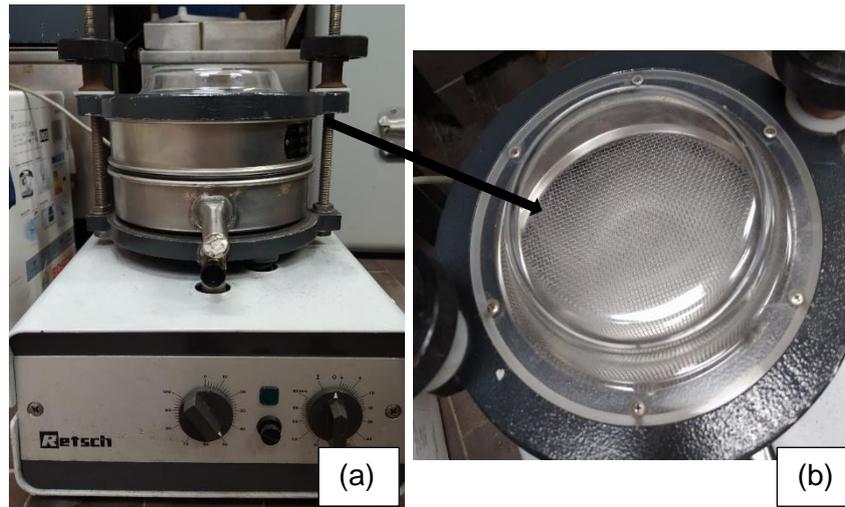


Figura 3.8 - Equipamento utilizado para quantificar o teor em knots: (a) Agitador mecânico Retsch e (b) Crivo de 12 mesh.

4. Capítulo III – Resultados e Discussão

As pastas do tipo *fluff* devem ter uma alta capacidade de absorção e retenção de água, alta velocidade de absorção por capilaridade, alto volume específico, estabilidade do aglomerado de rede (*pad*) e elevado índice de brancura.

De uma maneira geral, as modificações feitas às pastas, quer químicas quer físicas, melhoraram as suas capacidades absorventes e o desfibramento foi eficaz em todos os casos, não se verificando uma diminuição excessiva do comprimento das fibras.

4.1 Estudo do impacto das modificações químicas nas pastas absorventes

Os surfactantes comerciais **1** (SC1) e **2** (SC2) foram aplicados às pastas nas mesmas condições, que estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Condições de aplicação dos aditivos comerciais (1 e 2).

	Dosagem (kg/tpsa)	pH	Tempo de retenção (min)	Temperatura do banho (°C)
<i>Controlo</i>	-	8,2		
SC1	1,0	7,8	60 ± 5	75 ± 2
	2,5	7,9		
	4,0	7,9		
SC2	1,0	8,1		
	2,5	7,8		
	4,0	8,0		

As dosagens adicionadas às pastas dos dois surfactantes comerciais são as mesmas e os resultados obtidos são comparados com os resultados de uma pasta controlo (ensaio em branco) que não sofreu qualquer adição química, mas que foi submetida às mesmas condições de temperatura e tempo de retenção.

As imagens das pastas *fluff* com surfactante comercial SC1 encontram-se ilustradas na Figura 4.1.

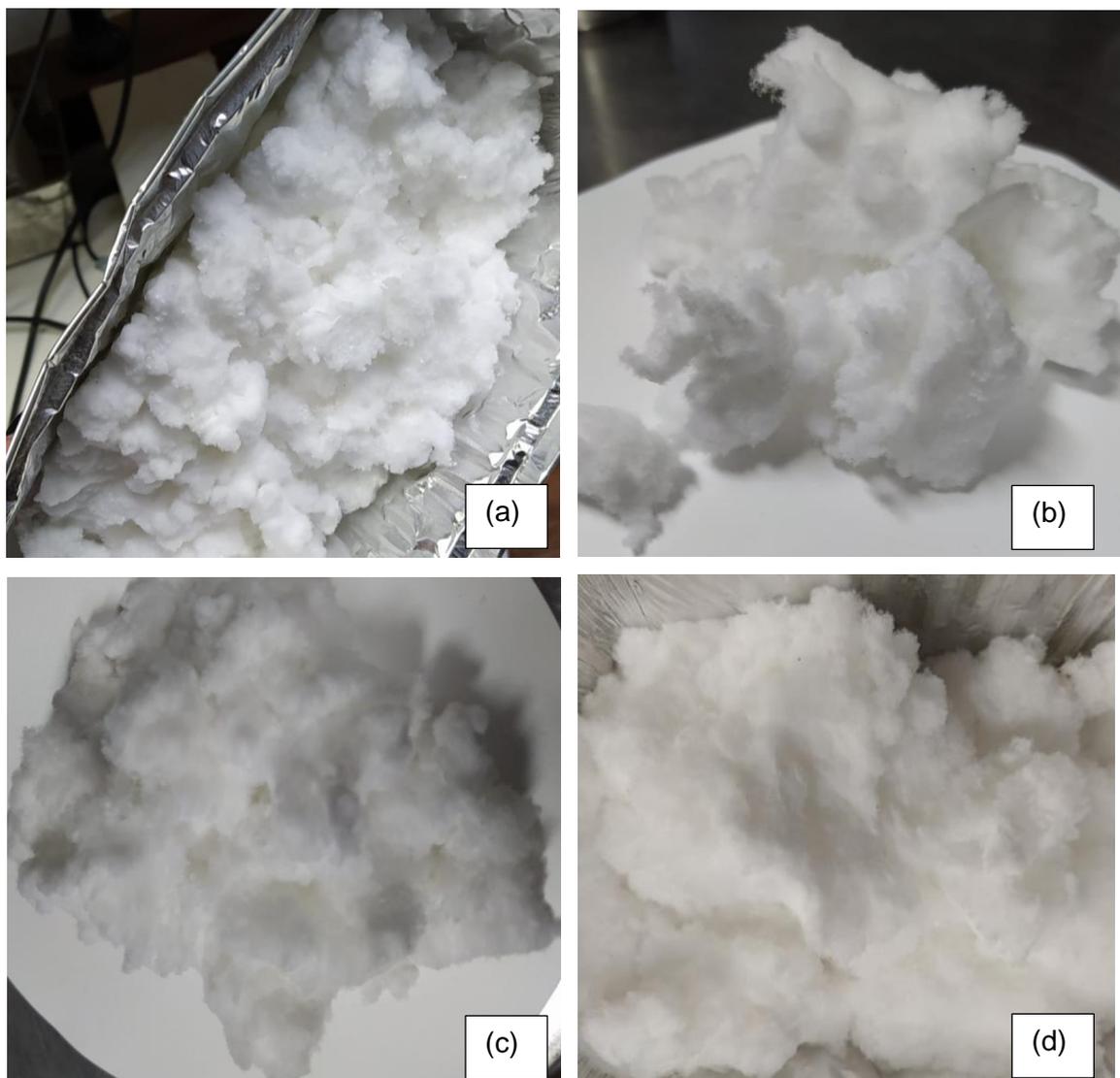


Figura 4.1 – Pastas desfibradas a seco num moinho de martelos a uma velocidade de rotação de 3500 rpm: (a) Pasta controlo; (b) Pasta modificada com uma dosagem de 1,0 kg/tpsa do SC1; (c) Pasta modificada com uma dosagem de 2,5 kg/tpsa do SC1 e (d) Pasta modificada com uma dosagem de 4,0 kg/tpsa do SC1.

Pela análise da Tabela I.2 (que se encontra em anexo), a adição do SC1 não afetou os índices de brancura, que se mantiveram em valores próximos de 91,1 % ISO e a viscosidade intrínseca também não sofreu alterações significativas. A condutividade elétrica medida nos filtrados das pastas aumentou, uma vez que aumentaram as cargas positivas em solução, com a adição dos dois surfactantes.

As imagens das pastas *fluff* com surfactante comercial 2 (SC2) encontram-se ilustradas na Figura 4.2.



Figura 4.2 - Pastas desfibradas a seco num moinho de martelos a uma velocidade de rotação de 3500 rpm: (a) Pasta controlo, (b) Pasta modificada com uma dosagem de 1,0 kg/tpsa do SC2, (c) Pasta modificada com uma dosagem de 2,5 kg/tpsa do SC2 e (d) Pasta modificada com uma dosagem de 4,0 kg/tpsa do SC2.

Como é possível verificar pela Tabela I.2 (que se encontra em anexo), as pastas aditivadas com o SC2 apresentaram índices de brancura ligeiramente superiores à pasta controlo, na ordem dos 91,2 % ISO e os resultados das viscosidades intrínsecas também foram semelhantes aos valores da pasta controlo.

A análise dos filtrados das pastas mostrou que a carência química de oxigénio aumentou significativamente com a introdução dos surfactantes comerciais SC1 e SC2, como mostra a Figura 4.3. Isso indica que a sorção do produto nas fibras foi superficial, permanecendo a maioria no solvente.

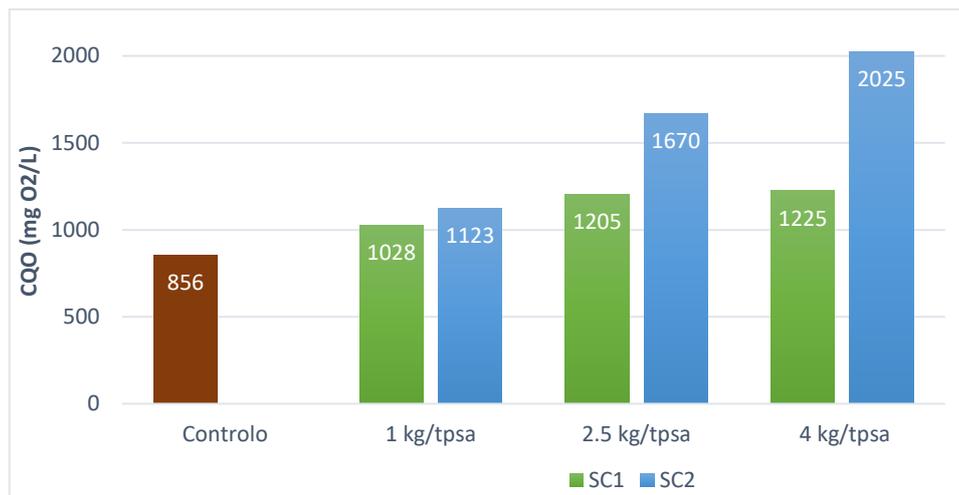


Figura 4.3 - Resultados da análise da carência química de oxigênio do filtrado da pasta controle e das pastas com os aditivos comerciais a diferentes dosagens.

Tendo em consideração os resultados de CQO dos filtrados das pastas (Figura 4.3) constatou-se que os surfactantes comerciais aumentam muito a carga orgânica de uma forma não proporcional à carga aplicada, ou seja, um aumento de duas vezes e meia da dosagem do surfactante SC1 (de 1,0 kg/tpsa para 2,5 kg/tpsa) refletiu-se num aumento de CQO de apenas 2 vezes. Quando o aumento da dosagem é de quatro vezes (de 1 kg/tpsa para 4,0 kg/tpsa), houve um aumento de CQO de aproximadamente 2,2 vezes. Consequentemente, existe sorção do surfactante comercial SC1 na superfície das fibras, que, no caso da carga de 4,0 kg/tpsa, atinge um valor de aproximadamente 50 %. Apesar disso, permanece ainda muita carga orgânica em solução, o que pode ser um problema para a sua aplicação industrial, uma vez que seria uma sobrecarga para o sistema de tratamento de efluentes. Seguindo a mesma lógica, o surfactante SC2 não mostrou grande capacidade de absorção à pasta celulósica durante a experiência, atingindo no máximo 5 % para 2,5 kg/tpsa de surfactante SC2. Daí, a aplicação de SC2 em massa torna-se praticamente impossível.

Pela Figura 4.4 é possível verificar que os aditivos comerciais diminuíram muito o teor em *knots* comparado com a pasta controle, ou seja, os surfactantes facilitaram muito o desfibramento a seco, tornando a pasta mais macia e resistente. O produto comercial SC1 foi muito mais eficaz que o produto SC2 em termos de diminuição de *knots*. Esse facto pode ser influenciado pela melhor fixação do surfactante SC1 na amostra de pasta em relação ao produto SC2. Pode ainda concluir-se que as pastas modificadas com surfactantes necessitam de menor energia de desfibrção a seco, o que é uma vantagem na aplicação da conversão para *fluff*.

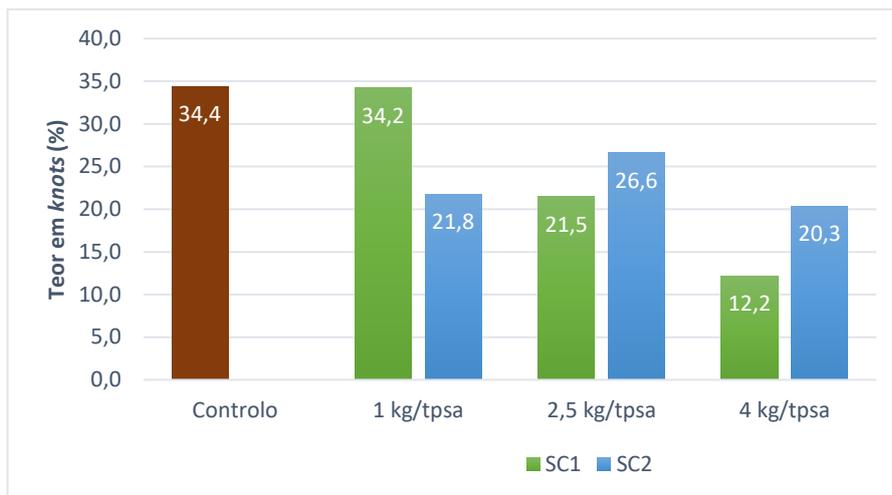


Figura 4.4 - Teor em knots presente em pastas modificadas com os surfactantes comerciais SC1 e SC2 desfibradas num moinho de martelos a uma velocidade de rotação de 3500 rpm.

Os resultados da capacidade de absorção (C_{abs}), tempo de absorção por capilaridade (t_{abs}) e os volumes específicos (V.E.) das pastas modificadas pelos surfactantes comerciais SC1 e SC2 encontram-se na Tabela 4.2. Estes valores foram obtidos pela média ponderada dos resultados apresentados desde a Tabela I.11 até à Tabela I.17, que se encontram em anexo. O aumento do volume específico das pastas com aditivos comprova aumento de maciez, uma vez que esta é mais porosa e possuiu um maior índice de mão (*bulk*). É de salientar que apesar do surfactante SC1 ter sido mais eficaz no melhoramento do desfibramento da pasta (Figura 4.4), o aditivo SC2 deu melhor resultado no volume específico (V.E.) (Tabela 4.2), no entanto, não teve grande melhoria na absorvidade da pasta.

ESTUDO DE MODIFICAÇÃO DE PASTAS CELULÓSICAS PARA APLICAÇÕES NÃO
PAPELEIRAS

Tabela 4.2 – Tempo de absorção por capilaridade (t_{abs}), capacidade de absorção (C_{abs}) e volume específico (V.E.) das pastas fluff modificadas com surfactantes comerciais SC1 e SC2.

	$t_{abs} \pm \sigma$ (s)	V.E $\pm \sigma$ (cm ³ /g)	$C_{abs} \pm \sigma$ (g/g)
Controlo	2,75 \pm 0,39	28,2 \pm 2,3	9,6 \pm 0,3
SC 1 - 1 kg/tpsa	2,40 \pm 0,26	27,1 \pm 1,9	9,6 \pm 0,1
SC 1 - 2.5 kg/tpsa	2,47 \pm 0,09	27,9 \pm 2,8	9,8 \pm 0,1
SC 1 - 4 kg/tpsa	2,62 \pm 0,41	28,5 \pm 3,2	9,2 \pm 0,2
SC 2 - 1 kg/tpsa	2,88 \pm 0,38	30,2 \pm 0,6	9,7 \pm 0,3
SC 2 - 2.5 kg/tpsa	2,54 \pm 0,13	30,0 \pm 2,5	9,8 \pm 0,2
SC 2 - 4 kg/tpsa	2,75 \pm 0,44	31,6 \pm 1,1	9,7 \pm 0,2

De acordo com os resultados obtidos constatou-se que os surfactantes comerciais melhoraram de certa forma as capacidades de absorção das pastas. Contudo, aumentar a dosagem de surfactantes não se traduz necessariamente num aumento proporcional de capacidade de absorção. Aliás, o maior valor de capacidade de absorção foi obtido com uma dosagem de 2,5 kg/tpsa de surfactante.

O efeito da adição dos surfactantes comerciais no *coarseness* das fibras e na capacidade de absorção é muito controverso, como mostra a Figura 4.5. O aumento da dosagem dos aditivos não aumenta claramente o *coarseness* das fibras, pelo contrário, diminui dentro do limite de erro de dispersão dos dados. A absorvidade varia quase dentro do limite de erro de determinação e apresentou o valor mínimo quando a carga de surfactante SC1 era máxima (4,0 kg/tpsa). É possível verificar que este valor mínimo de absorvidade corresponde ao máximo de absorção deste produto na pasta sugerido anteriormente através da análise de CQO do filtrado (Figura 4.3). Possivelmente, a absorção excessiva do surfactante comercial SC1 diminui a hidrofiliabilidade das fibras e, por isso, causou um decréscimo na capacidade de absorção devido à menor pressão capilar nos poros do *pad* formado. Este resultado não vai de acordo com o esperado, uma vez que o aumento da massa média por unidade de fibras faz aumentar a porosidade, o volume e a absorção das pastas [18].

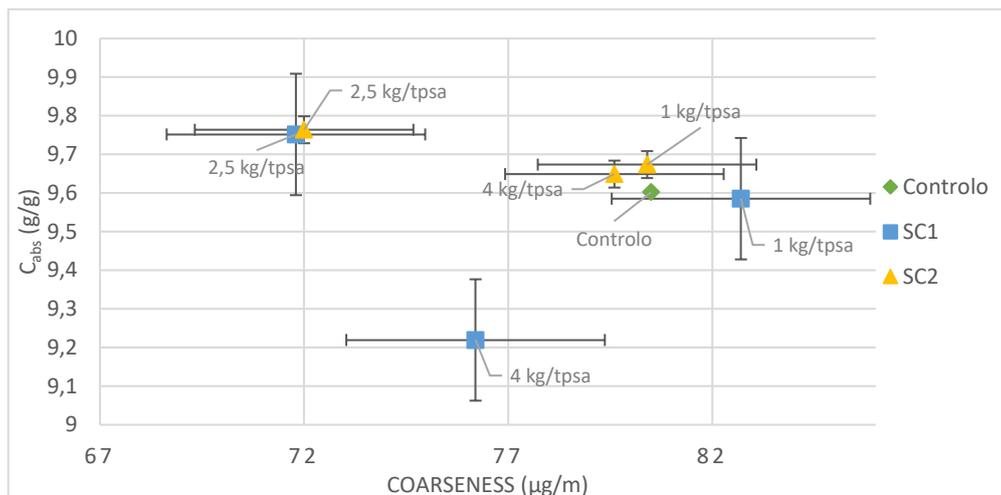


Figura 4.5 – Relação entre a capacidade de absorção (C_{abs}) das pastas modificadas com os surfactantes comerciais SC1 e SC2 e o coarseness apresentado pelas pastas.

As pastas com o surfactante SC2 apresentam ligeiramente maior V.E. (Tabela 4.2), mas também menor quantidade de *knots* que as pastas com o SC1 (Figura 4.4), com capacidades de absorção semelhantes. Tendo em conta que as interações entre as fibras se efetuam por ligações de hidrogénio entre os grupos OH, o surfactante comercial SC1 deve ligar-se aos grupos OH livres na superfície das fibras de forma mais efetiva que o surfactante comercial SC2, ou seja, o agente com maior conteúdo catiónico foi mais eficaz nesse sentido. O aumento do volume específico com SC2 comparando com SC1 não está aparentemente ligado com as mudanças significativas nas deformações das fibras (*kink* e *coarseness*), como se mostra nos gráfico da Figura 4.6. De facto, não poderia ser traçada nenhuma tendência entre as cargas de SC1 e SC2 e os valores obtidos de V.E.

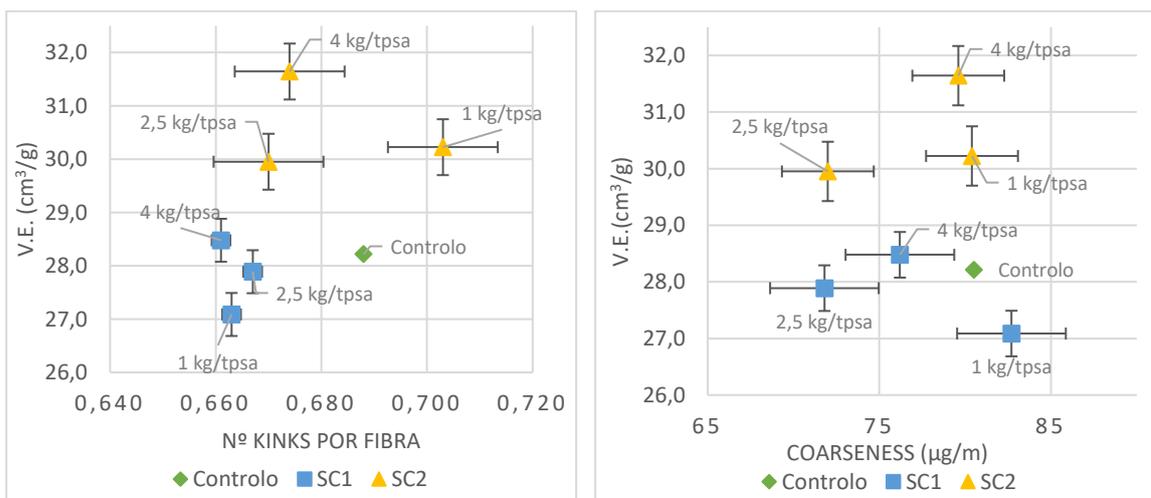


Figura 4.6 – Relação do volume específico (V.E.) das pastas modificadas com os surfactantes comerciais SC1 e SC2 com o número de kinks por fibra e com o coarseness.

A adição dos surfactantes comerciais melhorou, de uma maneira geral, o tempo de absorção por capilaridade relativamente à pasta controlo (Tabela 4.2). Essa diminuição de t_{abs} é pouco relacionada com o teor em finos: no caso dos dois surfactantes comerciais em estudo, os valores de teor em finos estavam dentro da margem de erro. Já o aumento da velocidade de absorção (diminuição do tempo de absorção por capilaridade, t_{abs}) das pastas modificadas pelos surfactantes comerciais relaciona-se melhor com a diminuição do teor em *knots* (Figura 4.7). Sendo assim, de forma geral, a adição de SC1 e SC2 causou uma diminuição do teor em *knots* e do tempo de absorção por capilaridade.

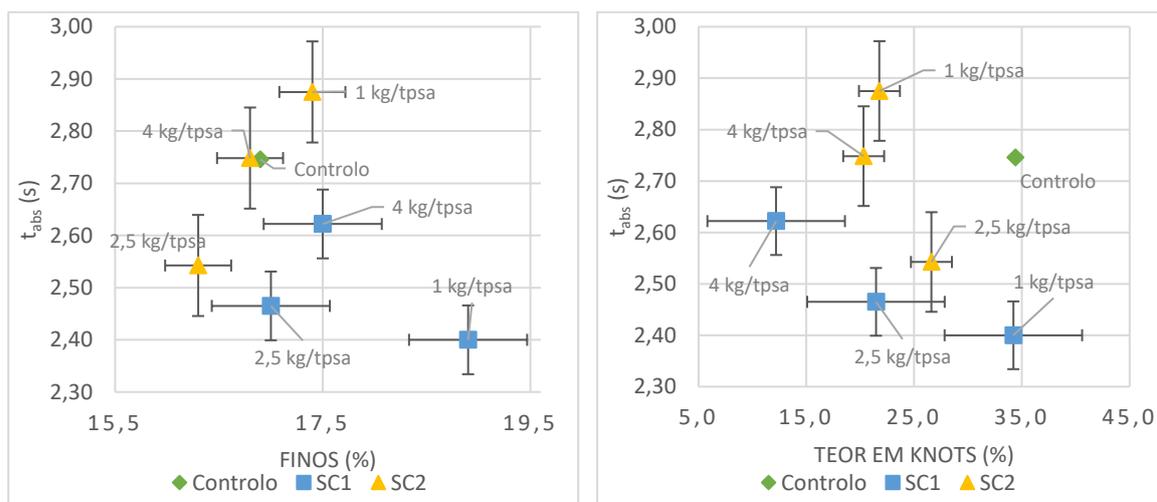


Figura 4.7 – Relação do tempo de absorção por capilaridade (t_{abs}) com a proporção de finos totais na amostra e com o teor em *knots*.

Para além dos surfactantes comerciais SC1 e SC2, foi aplicado o aditivo poli(hexametileno biguadina), PHMB, em que se estudaram três dosagens diferentes, cujas condições de aplicação se encontram na Tabela 4.3. As pastas aditivadas com PHMB foram comparadas com uma pasta controlo (ensaio em branco), sem qualquer modificação química, mas que foi sujeita às mesmas condições de temperatura e tempo de retenção.

Tabela 4.3 - Condições de aplicação do aditivo poli(hexametileno biguadina) PHMB.

	Dosagem (kg/tpsa)	pH	Tempo de retenção (min)	Temperatura do banho (°C)
Controlo	-	8,3		
PHMB	1,0	7,8	60 ± 5	75 ± 2
	3,0	7,8		
	5,0	7,0		

Pelas análises dos filtrados das pastas (Tabela I.1, Anexo), verificou-se um aumento de condutividade elétrica relativamente à pasta controlo devido às cargas positivas adicionadas pelo aditivo PHMB. Ao contrário dos filtrados das pastas modificadas

com os surfactantes comerciais, a carência química de oxigênio das pastas com PHMB diminui relativamente ao valor de CQO do filtrado da pasta controlo, o que constitui uma vantagem significativa para uma eventual aplicação em escala industrial. Tal pode dever-se ao facto do PHMB ter reagido com componentes da pasta, primeiramente com os grupos carboxílicos das xilanas e com a celulose oxidada, formando aductos fortes [40]. O PHMB é capaz de recarregar positivamente a superfície das fibras e adsorver a alguns componentes em *stock* com carga negativa.

Pela análise da Tabela I.2 (Anexo) e comparando com a pasta controlo, as pastas com PHMB apresentam um aumento de viscosidade intrínseca. Este facto pode dever-se à forte interação do PHMB com os polissacarídeos que possuem grupos eletronegativos, formando cadeias mais longas.

As pastas controlo e as pastas com as diferentes dosagens de PHMB, desfibradas a seco num moinho de martelos a uma velocidade de rotação de 3500 rpm, estão apresentadas na Figura 4.8.

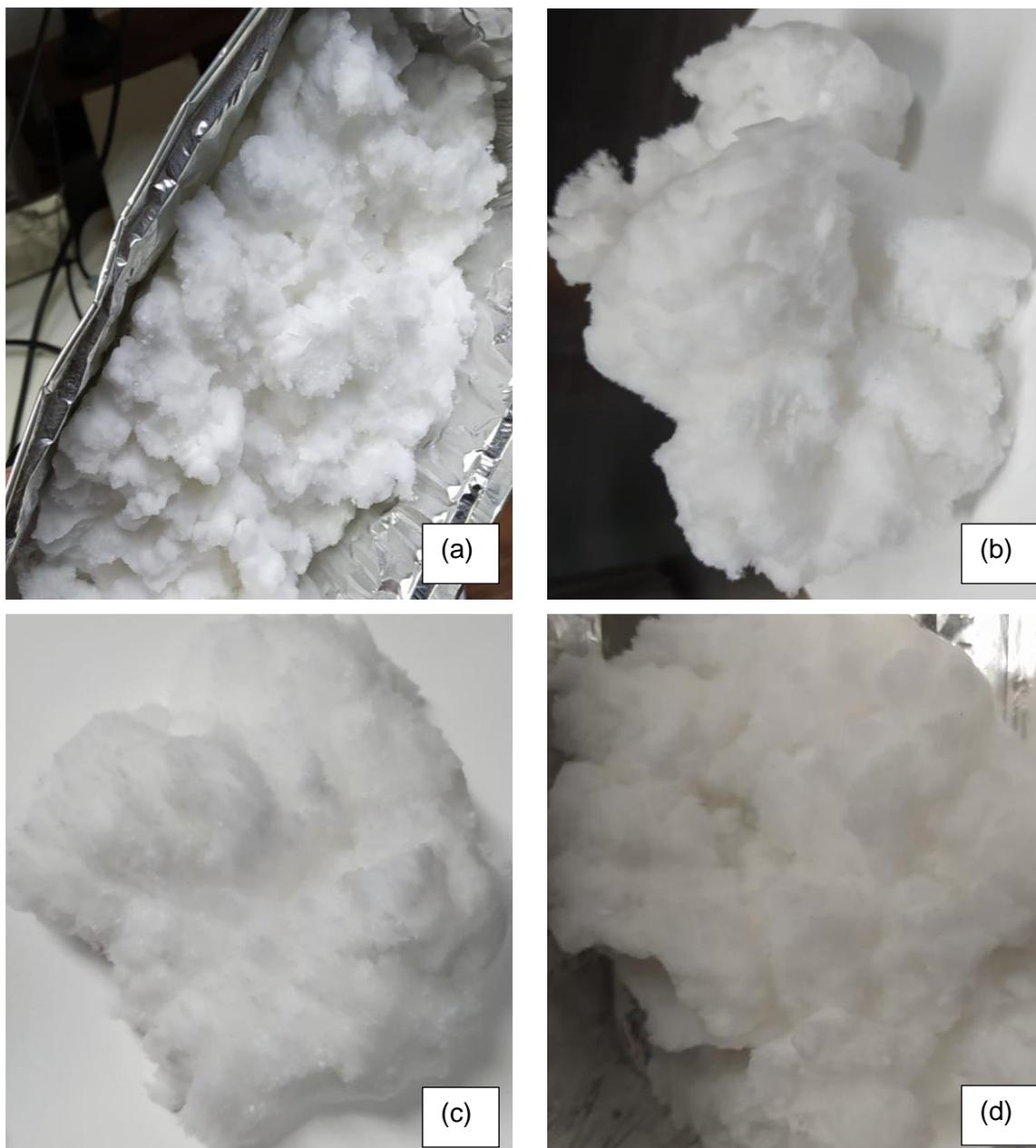


Figura 4.8 - Pastas desfibradas a seco num moinho de martelos a uma velocidade de rotação de 3500 rpm: (a) Pasta controlo, (b) Pasta modificada com uma dosagem de 1,0 kg/tpsa de PHMB, (c) Pasta modificada com uma dosagem de 3,0 kg/tpsa de PHMB e (d) Pasta modificada com uma dosagem de 5,0 kg/tpsa de PHMB.

As pastas *fluff* com o aditivo PHMB apresentam um maior volume específico, elevada porosidade e menor teor em *knots* em comparação com a pasta *fluff* controlo. Este aditivo antimicrobiano claramente diminui a energia específica de desfibrção a seco da pasta, sendo a sua dosagem ótima de 3,0 kg/tpsa, como é possível verificar pela Figura 4.9.

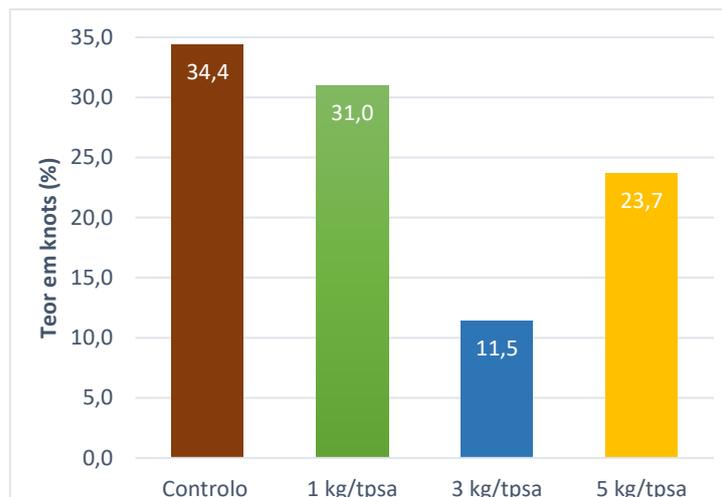


Figura 4.9 - Teor em knots presente na pasta controlo e nas pastas modificadas pelo PHMB, a diferentes dosagens e desfibradas a seco num moinho de martelos a uma velocidade de rotação de 3500 rpm.

A adição do agente antimicrobiano PHMB não comprometeu o índice de brancura das pastas. No entanto, estas apresentaram certas melhorias na capacidade de absorção, de acordo com os resultados da Tabela 4.4. Os valores apresentados resultam das médias ponderadas dos dados que se encontram nas Tabelas I.18 a I.20, em anexo.

Tabela 4.4 – Tempo de absorção por capilaridade (t_{abs}), capacidade de absorção (C_{abs}) e volume específico (V.E.) das pastas com aditivo PHMB.

	$t_{abs} \pm \sigma$ (s)	V.E. $\pm \sigma$ (cm ³ /g)	$C_{abs} \pm \sigma$ (g/g)
Controlo	2,75 \pm 0,39	28,2 \pm 2,3	9,6 \pm 0,3
PHMB - 1 kg/tpsa	2,58 \pm 0,40	27,3 \pm 3,1	9,8 \pm 0,3
PHMB - 3 kg/tpsa	2,42 \pm 0,27	30,4 \pm 1,0	9,8 \pm 0,2
PHMB - 5 kg/tpsa	2,70 \pm 0,00	28,8 \pm 0,7	9,2 \pm 0,1

Verificou-se que o PHMB, para além da sua ação antimicrobiana, melhora de uma maneira geral as propriedades de absorção das pastas e atua simultaneamente como agente desligante, promovendo um aumento no volume específico (Tabela 4.4)

O teor em knots fez variar o tempo de absorção por capilaridade e o volume específico das pastas modificadas com o agente PHMB, como ilustra a Figura 4.10. O tempo de absorção por capilaridade diminuiu com a diminuição dos knots na pasta, uma vez que quanto menor for o teor em feixes de fibras, mais facilmente os líquidos conseguem penetrar nas fibras. A estrutura do núcleo de absorção é comprometida com a presença de knots, ficando menos porosa e fazendo com que o volume específico diminua.

ESTUDO DE MODIFICAÇÃO DE PASTAS CELULÓSICAS PARA APLICAÇÕES NÃO PAPELEIRAS

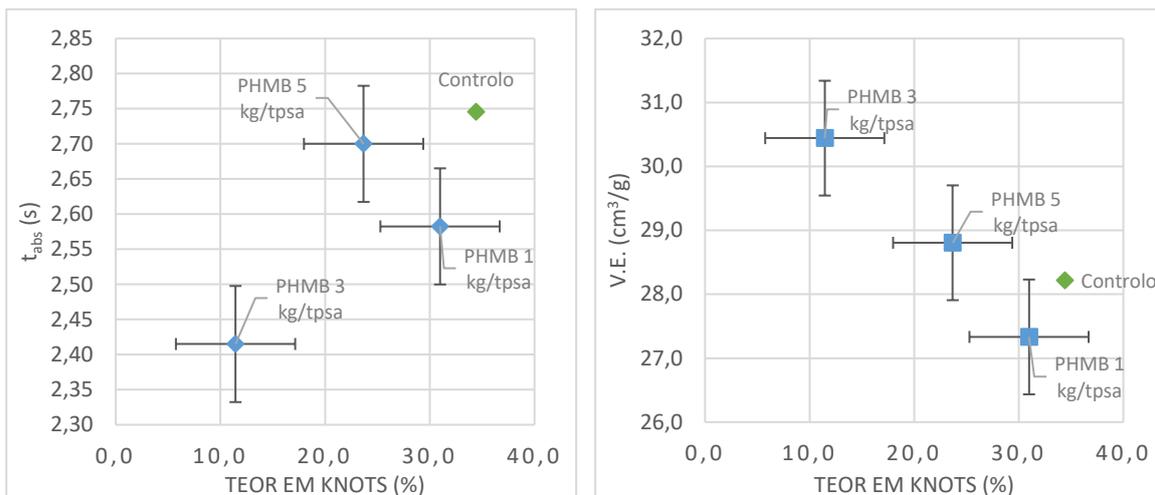


Figura 4.10 – Relação entre o teor em knots com o tempo de absorção (t_{abs}) e com o volume específico (V.E.).

A adição do agente antimicrobiano PHMB fez, à exceção da dosagem 5,0 kg/tpsa, aumentar a capacidade de absorção das pastas relativamente à pasta controlo. Pela análise da Figura 4.11 é possível verificar que o aumento do número de *kinks* nestas pastas fez diminuir ligeiramente a capacidade de absorção, o que não vai de acordo com o esperado. As deformações nas fibras deveriam aumentar a porosidade, o volume específico e a capacidade de absorção. No entanto, também não é possível verificar qualquer relação entre o volume específico das pastas modificadas com o PHMB e o número de *kinks* que estas pastas possuem. A adição do PHMB não causou modificações significativas no encaracolamento das fibras relativamente às fibras da pasta controlo, como é possível observar pela Tabela I.10 (Anexo), por isso não foi o responsável pelas modificações da capacidade de absorção e do volume específico.

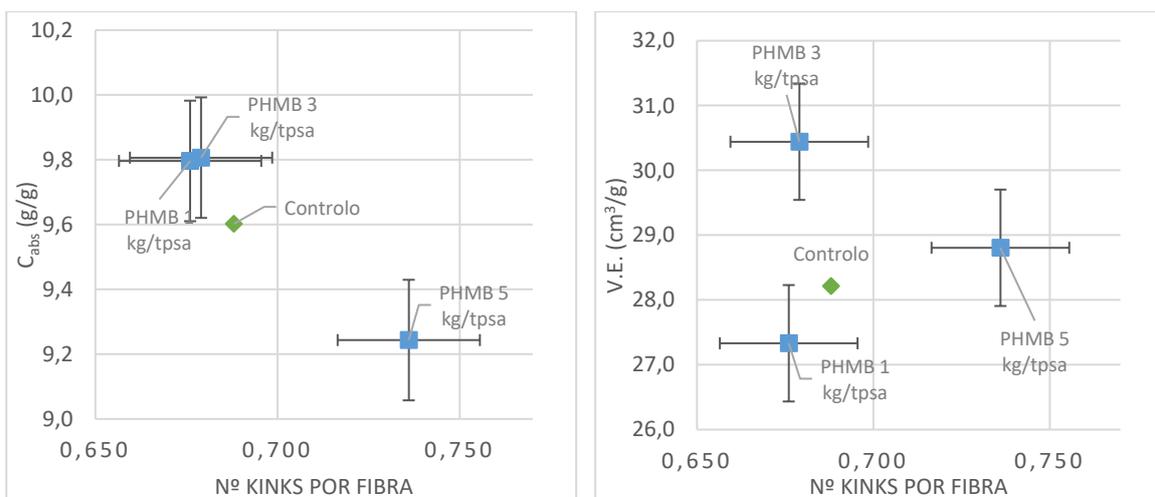


Figura 4.11 – Relação entre o número de kinks com a capacidade de absorção (C_{abs}) e com o volume específico (V.E.).

A robustez da rede aumentou com as modificações químicas testadas, comprovado pelo aumento da *Network Strength*, como mostra a Figura 4.12. No entanto, esse aumento é mais notório para as pastas aditivadas com os surfactantes comerciais em dosagens mais elevadas. A altas concentrações de PHMB em pastas celulósicas predominam as ligações de hidrogénio entre as fibras e o PHMB. Essas ligações podem fazer com que as fibras não se liguem tanto e, por isso, a sua rede seja mais fraca.

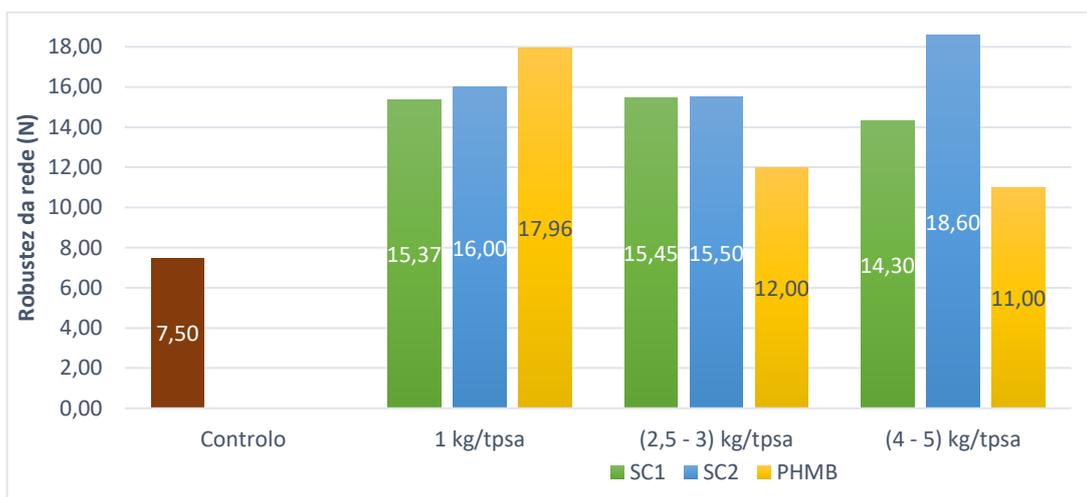


Figura 4.12 – Efeito das modificações químicas na robustez da rede (*network strength*).

As modificações químicas feitas às pastas não tiveram muita influência no teor em ácidos hexenurónicos nem no teor em hemiceluloses, como se pode observar na análise da Tabela I.2 e da Tabela I.8, que se encontram em anexo.

4.2 Estudo do impacto das modificações físicas nas pastas absorventes

As condições de aplicação dos tratamentos hiperbáricos às pastas da descarga da 5ª prensa do Branqueamento encontram-se na Tabela 4.5. As pastas A e B foram comparadas com a pasta da descarga da 5ª prensa, sendo esta a pasta de controlo.

Tabela 4.5 - Condições de aplicação da pressão hiperbárica às pastas provenientes da descarga da 5ª prensa do Branqueamento.

	Pressão aplicada (bar)	Tempo de retenção (min)
<i>Controlo</i>	-	-
<i>Pasta A – 4000 bar</i>	4000	15
<i>Pasta B – 6000 bar</i>	6000	10

Os valores do índice de retenção de água (WRV), apresentados na Tabela 4.6, das pastas submetidas ao tratamento hiperbárico aumentaram relativamente ao valor de WRV da pasta controlo, o que comprova que há um aumento de água fortemente ligada às fibras (hornificação negativa). Este fenómeno já foi observado no passado nas pasta químicas tratadas por alta pressão e explicado pela introdução da água fortemente ligada que não pode ser removida pela secagem das fibras a 105 °C [13].

Tabela 4.6 – Resultados da análise do índice de retenção de água (WRV) da pasta controlo e das pastas A e B submetidas a altas pressão (4000 bar e 6000 bar, respetivamente) e respetivo grau de hornificação (G.H.).

Amostra	WRV (%)	G.H. (%)
Controlo	117	0
Pasta A – 4000 bar	126	-8
Pasta B – 6000 bar	131	-12

Pela Tabela I.5 (Anexo) é possível verificar que a aplicação do tratamento hiperbárico não afetou a viscosidade, o índice kappa nem a brancura das pastas, no entanto, o teor em grupos carboxílicos diminuiu, como se pode verificar pela Figura 4.13. Essa diminuição pode ter que ver com o facto de algumas cadeias curtas de xilana migrarem para fora no momento de intumescimento das fibras com hidratação forçada sob alta pressão hidráulica. No entanto, seria expectável que a pasta B submetida a 6000 bar apresentasse menor teor em COOH, uma vez que possuiu maior quantidade de água fortemente ligada, mas é a pasta A que tem menor teor em grupos carboxílicos. Este facto deve ser explicado com a maior acessibilidade das fibrilas a pressão de 4000 bar o que a 6000 bar discutida previamente na literatura [49].

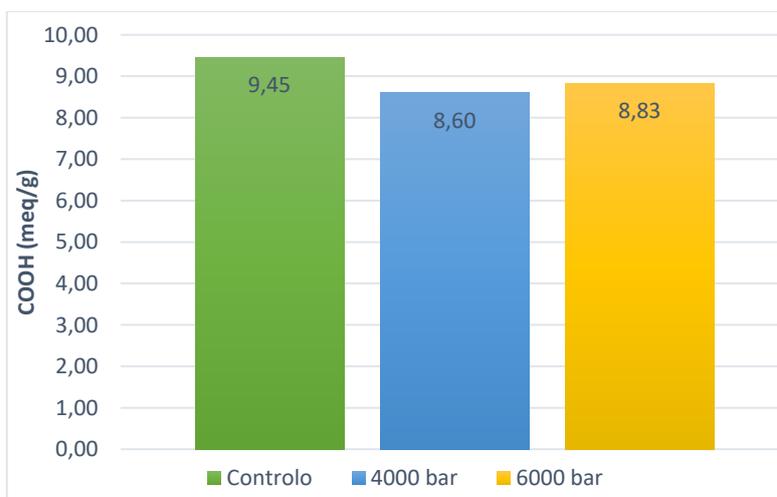


Figura 4.13 – Efeito do tratamento hiperbárico no teor em grupos carboxílicos.

As imagens das pastas desfibradas da descarga da 5ª prensa (pasta controlo) e as pastas tratadas com pressão hiperbárica encontram-se ilustradas na Figura 4.14.

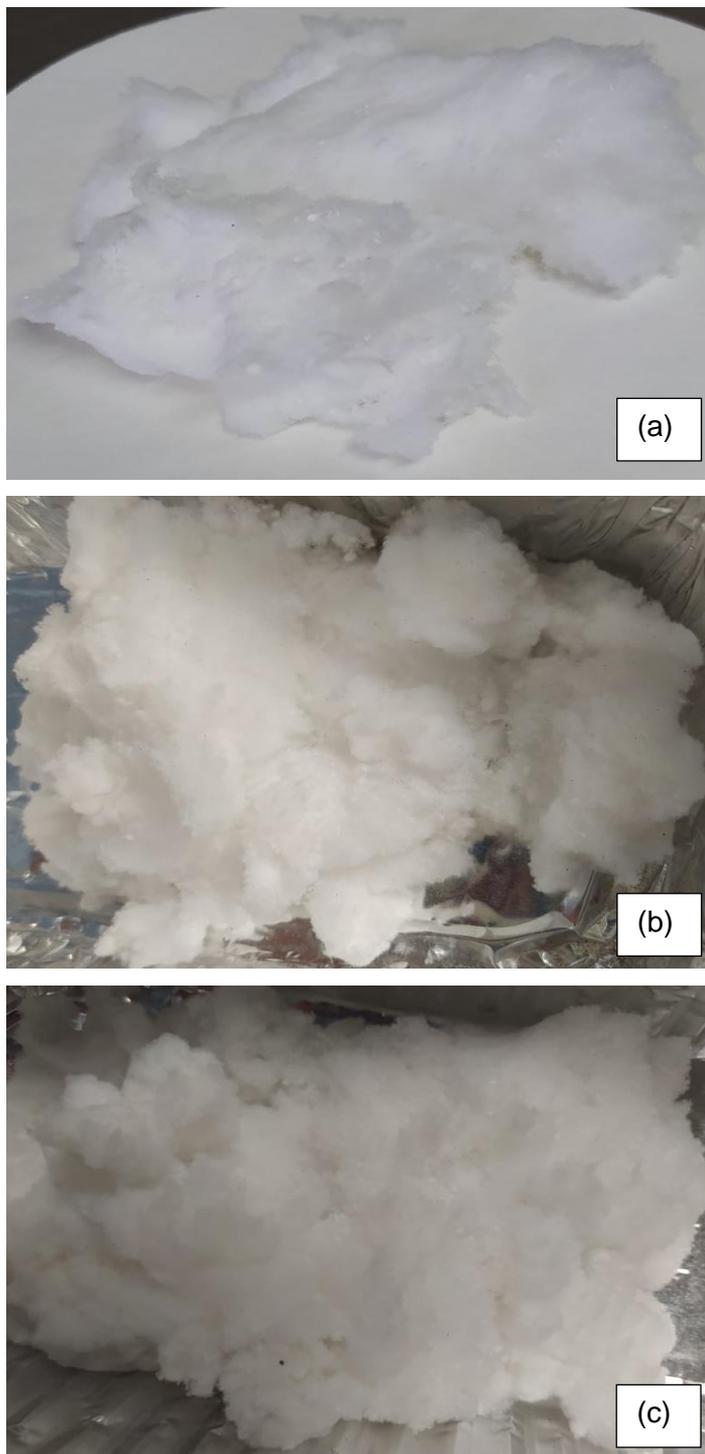


Figura 4.14 – Pastas desfibradas a seco num moinho de martelos a uma velocidade de rotação de 3500 rpm: (a) Pasta controlo (descarga da 5ª prensa), (b) Pasta A com tratamento hiperbárico a 4000 bar durante 15 minutos e (c) Pasta B com tratamento hiperbárico a 6000 bar durante 10 minutos.

As propriedades absorventes das pastas com tratamento hiperbárico estão apresentadas na Tabela 4.7, resultados dos dados das tabelas I.21 a I.23 (Anexo).

Tabela 4.7 – Tempo de absorção por capilaridade (t_{abs}), capacidade de absorção (C_{abs}) e volume específico (V.E.) da pasta de controlo (descarga 5ª prensa) e das pastas sujeitas ao tratamento hiperbárico.

	$t_{abs} \pm \sigma$ (s)	V.E. $\pm \sigma$ (cm ³ /g)	$C_{abs} \pm \sigma$ (g/g)
Controlo (descarga 5ª prensa)	2,93 \pm 0,35	23,6 \pm 0,7	8,9 \pm 0,1
Pasta A 4000 bar	2,67 \pm 0,08	31,1 \pm 0,3	10,0 \pm 0,1
Pasta B 6000 bar	2,46 \pm 0,10	25,9 \pm 0,7	9,3 \pm 0,2

O tratamento das pastas celulósicas com a pressão hiperbárica causou um aumento no volume específico, que, conseqüentemente, melhorou significativamente a porosidade das pastas absorventes. Esse aumento de porosidade origina melhorias na capacidade de absorção das pastas, na medida em que melhora a ascensão das moléculas de água através das fibras [42].

O tempo de absorção por capilaridade das pastas sujeitas ao tratamento de pressão hiperbárica diminui relativamente à pasta controlo devido ao aumento de porosidade do *pad* formado em corrente de ar, o que pode dever-se ao facto do *coarseness* ter aumentado e com a diminuição do teor em *knots*, como mostra a Figura 4.15. Assim, o tratamento de alta pressão altera a morfologia das fibras. Este facto foi explicado pela hidratação forçada, pois a água penetra no espaço intrafibrilar nas regiões previamente inacessíveis [13]. Daí as fibras aumentarem ligeiramente a sua espessura e diminuírem o seu comprimento, tornando as fibras mais inchadas e endireitadas. A super hidratação da superfície das fibras provoca menor formação de ligações entre elas e uma desagregação mais fácil, quando sujeitas a refinação [58]. Isso explica, pelo menos parcialmente, a diminuição do teor em *knots* após o desfibramento a seco.

ESTUDO DE MODIFICAÇÃO DE PASTAS CELULÓSICAS PARA APLICAÇÕES NÃO PAPELEIRAS

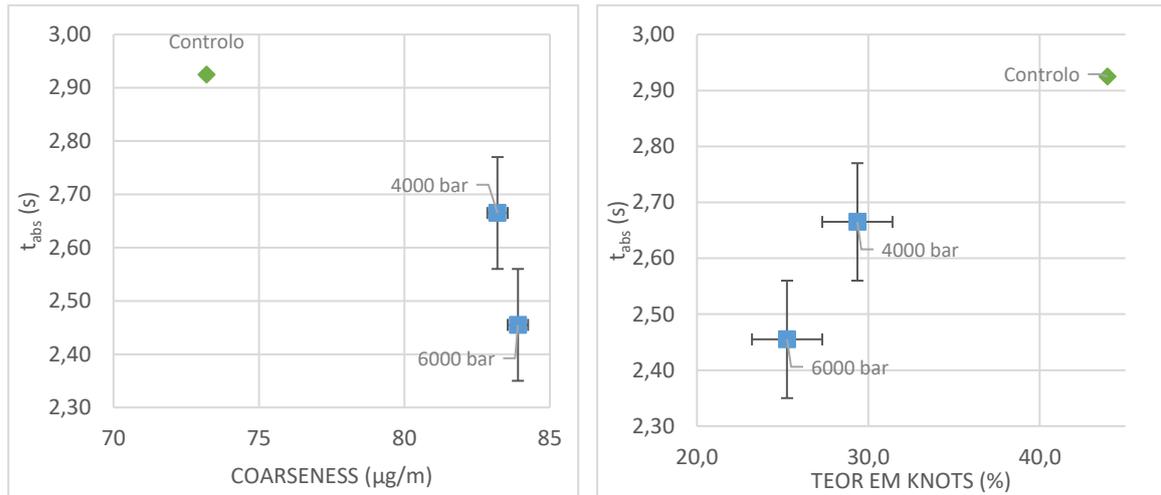


Figura 4.15 – Relação entre o tempo de absorção por capilaridade e o coarseness e o teor em knots da pasta controlo (descarga da 5ª prensa) e das pastas modificadas com pressão hiperbárica.

A pressão hiperbárica resultou em pastas mais absorventes comparativamente com a pasta da descarga da 5ª prensa. As deformações nas fibras causam melhorias na absorção das pastas, no entanto, neste caso, apenas o encaracolamento (*curl*) influenciou positivamente a capacidade de absorção. O número de *kinks* apresentado pelas pastas sujeitas ao tratamento hiperbárico foi inferior relativamente à pasta controlo, como está ilustrado na Figura 4.16. Isso pode ser explicado pelo facto de, após o tratamento a alta pressão, as fibras terem endireitado, o que provoca ligeira diminuição de *kink* e aumento de *curl*.

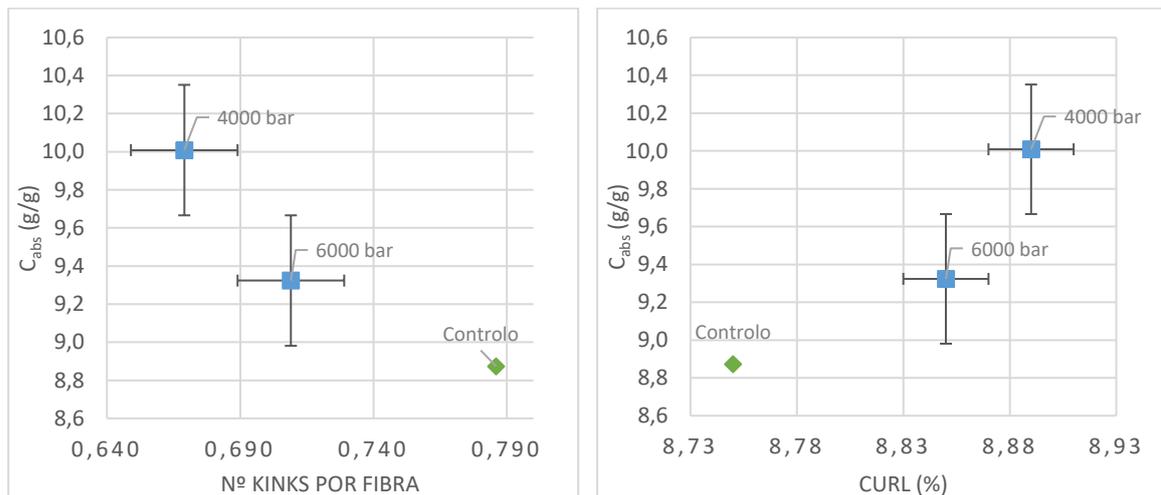


Figura 4.16 – Relação entre as deformações nas fibras (*kink* e *curl*) com a capacidade de absorção (C_{abs}).

As deformações nas pastas também influenciam o volume do produto final. No entanto, além do *coarseness*, apenas o encaracolamento (*curl*) influencia positivamente o

volume específico. O número de *kinks* favorece a diminuição do volume específico, como ilustra a Figura 4.17.

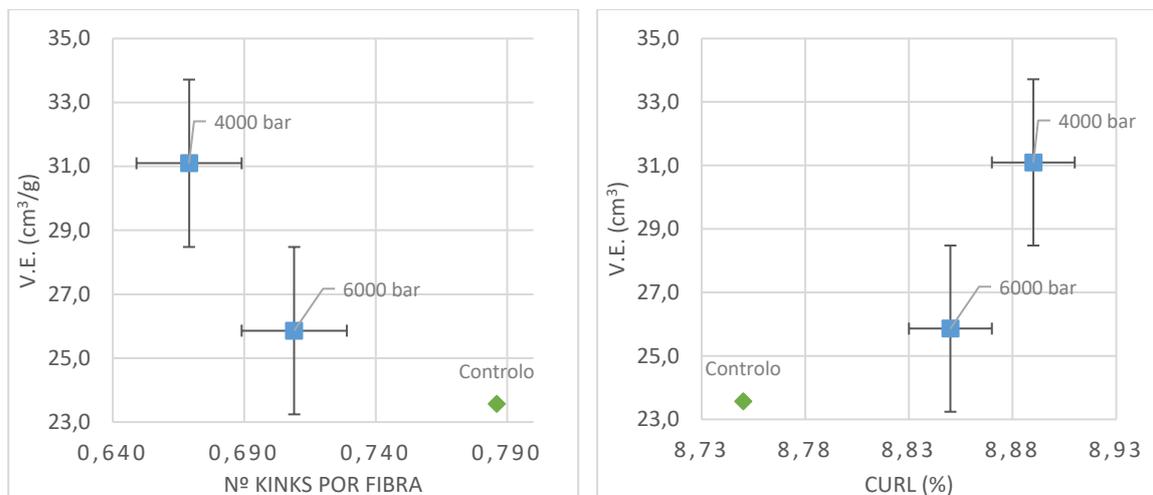


Figura 4.17 – Relação entre o volume específico (V.E.) das pastas sujeitas a altas pressões hidráulicas com a deformação das fibras (kink e encarcolamento).

Neste trabalho, foram analisados dois tipos de hornificação em pasta: uma amostra de pasta foi submetida a uma temperatura de 140 °C durante 2 horas, sendo esta uma hornificação laboratorial, e outra pasta corresponde à pasta acabada à saída da Máquina de Secagem da Pasta (MSP), que sofreu o processo de hornificação no estágio de secagem e prensagem na MSP.

Como mostra a Tabela 4.8, a pasta sujeita à hornificação laboratorial apresenta um maior grau de hornificação (2 %) que a pasta acabada (21 %), pois a remoção de água é mais eficaz, visto que é feita por contacto, ao contrário da pasta acabada, cuja remoção de água é realizada por secagem com ar quente.

Tabela 4.8 – Resultados da análise do índice de retenção de água (WRV) da pasta controlo e das pastas hornificadas (hornificação laboratorial e pasta acabada) e respetivo grau de hornificação (G.H.).

	WRV (%)	G.H. (%)
<i>Controlo</i>	117	0
<i>Hornificação laboratorial</i>	88	25
<i>Pasta Acabada</i>	92	21

Pela Figura 4.18, verifica-se o impacto das hornificações na viscosidade intrínseca, brancura e no teor em grupos carboxílicos nas pastas.

ESTUDO DE MODIFICAÇÃO DE PASTAS CELULÓSICAS PARA APLICAÇÕES NÃO PAPELEIRAS

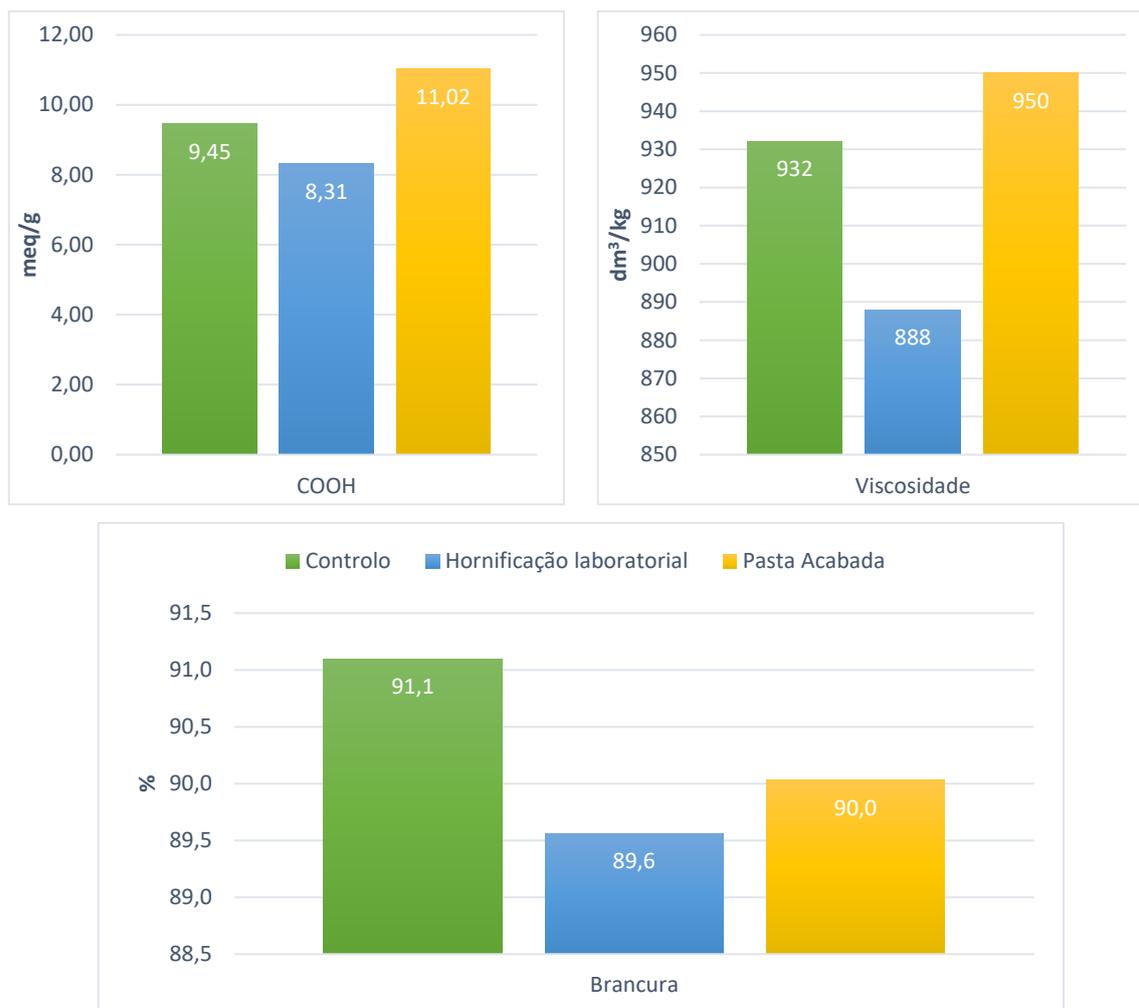
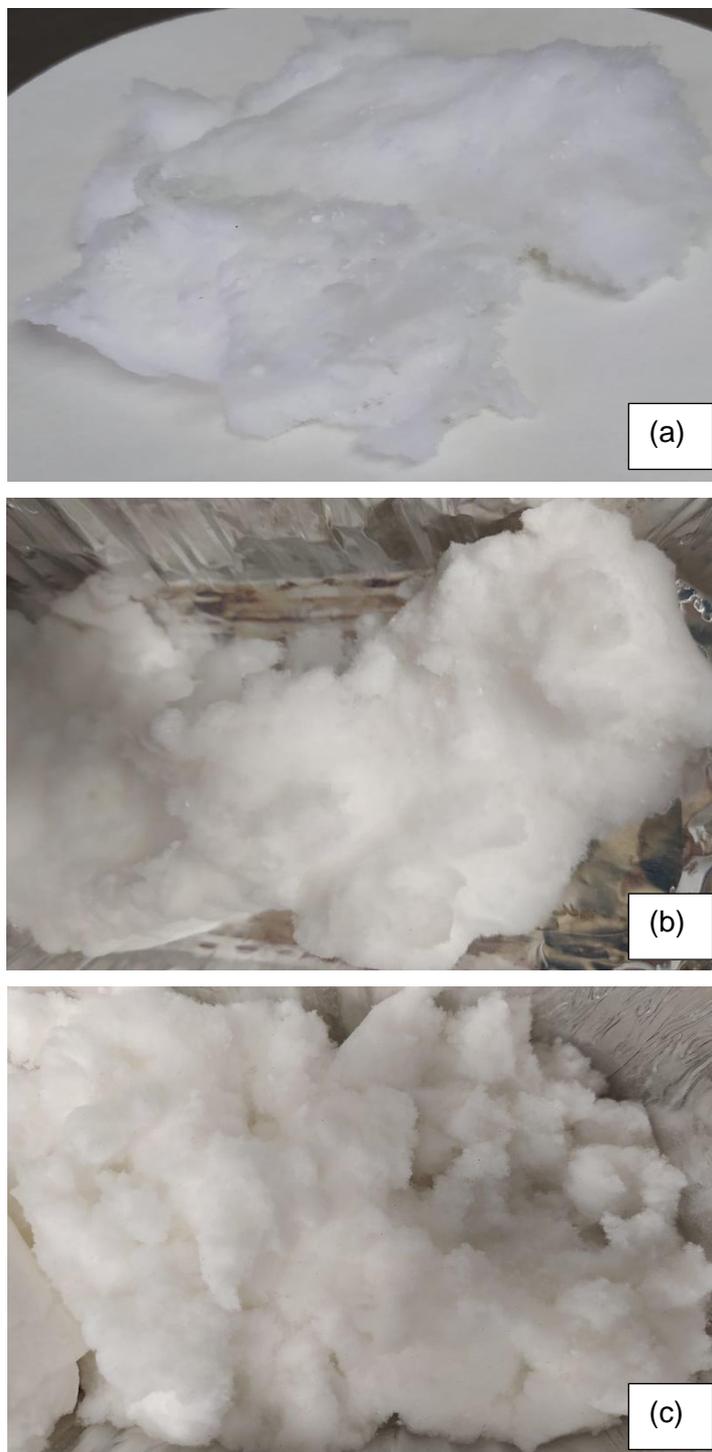


Figura 4.18 – Resultado na viscosidade intrínseca, índice de brancura e teor em grupos carboxílicos determinados na pasta controlo (descarga da 5ª prensa) e nas pastas hornificadas laboratorialmente e à saída da MSP.

A diminuição da brancura apresentada pela pasta hornificada laboratorialmente é justificada pelas altas temperaturas a que é sujeita num longo espaço de tempo, uma vez que esta, no final do ensaio, apresentava uma tonalidade mais acastanhada. Houve assim uma reversão de brancura provocada pelo envelhecimento térmico durante o processo de hornificação laboratorial de 1,5 %. A pasta hornificada laboratorialmente apresentou uma viscosidade intrínseca e um teor em grupos carboxílicos inferiores à pasta controlo, uma vez que durante o tratamento térmico poder ocorrer degradação dos componentes da pasta, como descarboxilação e despolimerização, fazendo diminuir o teor em grupos carboxílicos e a viscosidade intrínseca, respetivamente [59]. O aumento do teor em grupos carboxílicos da pasta acabada pode ser justificado com a oxidação dos grupos aldeído da celulose.

Na Figura 4.19 estão ilustradas as pastas hornificadas e da descarga da 5ª prensa (pasta controlo) desfibradas a seco num moinho de martelos, a uma velocidade de rotação de 3500 rpm.



*Figura 4.19 - Pastas desfibradas a seco num moinho de martelos a uma velocidade de rotação de 3500 rpm:
(a) Pasta controlo (descarga da 5ª prensa), (b) Pasta com hornificação laboratorial e (c) Pasta acabada.*

A partir da Tabela 4.9 é possível comparar os resultados obtidos pelos testes de absorção a que as duas pastas foram submetidas. As hornificações estudadas melhoraram o volume específico e algumas propriedades de absorção relativamente à pasta controlo. Os dados da Tabela 4.9 resultam da média ponderada dos resultados apresentados nas Tabelas I.21, I.24 e I.25 (Anexo).

Tabela 4.9 – Tempo de absorção por capilaridade (t_{abs}), capacidade de absorção (C_{abs}) e volume específico (V.E.) das pastas hornificadas e da pasta controlo (descarga da 5ª prensa).

	$t_{abs} \pm \sigma$ (s)	V.E. $\pm \sigma$ (cm ³ /g)	$C_{abs} \pm \sigma$ (g/g)
<i>Controlo (descarga 5ª prensa)</i>	2,93 \pm 0,35	23,6 \pm 0,7	8,9 \pm 0,1
<i>Hornificação laboratorial</i>	2,20 \pm 0,05	27,5 \pm 0,7	8,8 \pm 0,1
<i>Pasta Acabada</i>	2,40 \pm 0,14	28,3 \pm 1,2	9,5 \pm 0,3

A pasta acabada apresenta maior volume específico e maior capacidade de absorção, no entanto apresenta um tempo de absorção por capilaridade superior à pasta hornificada laboratorialmente. Isso deve-se ao facto de a pasta da hornificação laboratorial apresentar uma maior massa por unidade de comprimento da fibra, como é possível observar na Figura 4.20, uma vez que um elevado *coarseness* está associado a uma estrutura mais porosa, diminuindo assim a velocidade de absorção da pasta. O facto de a capacidade de absorção ter alterado nos processos de hornificação estudados tem que ver com o facto de as fibras terem encaracolado mais ou menos. Como ilustrado na Figura 4.20 à direita, a pasta acabada apresenta um maior encarolamento que a pasta hornificada laboratorialmente e que a pasta controlo, o que resulta numa maior capacidade de absorção de água. O facto de a pasta acabada apresentar um teor mais elevado de grupos carboxílicos, como mostra a Figura 4.18, também pode influenciar a capacidade de absorção.

ESTUDO DE MODIFICAÇÃO DE PASTAS CELULÓSICAS PARA APLICAÇÕES NÃO PAPELEIRAS

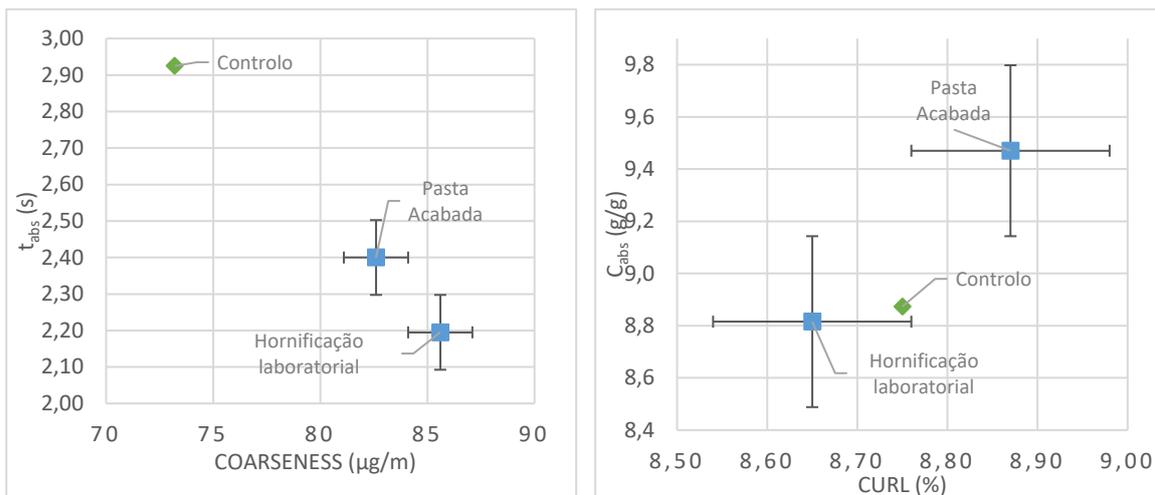


Figura 4.20 – À esquerda, relação entre o tempo de absorção por capilaridade (t_{abs}) e o coarseness e, à direita, relação entre a capacidade de absorção e o encarcolamento das fibras.

As deformações nas fibras (*curl* e *kinks*) fazem aumentar o volume específico das pastas, no entanto, como é possível constatar pela análise da Figura 4.21, tal resultado não foi obtido com os processos de hornificação em estudo. A pasta de controlo apresenta o volume específico mais baixo que as pastas hornificadas, no entanto, não apresenta menos deformações que as pastas em análise: apresenta mais *kinks* por fibra que a pasta acabada e é mais encarcolada (maior *curl*) que a pasta hornificada laboratorialmente. Aparentemente, o aumento do *coarseness* das fibras das pastas tratadas foi a principal razão no aumento de V.E. Durante a hornificação, as fibras celulósicas sofrem encolhimento significativo que faz alterar o índice de *coarseness* [59].

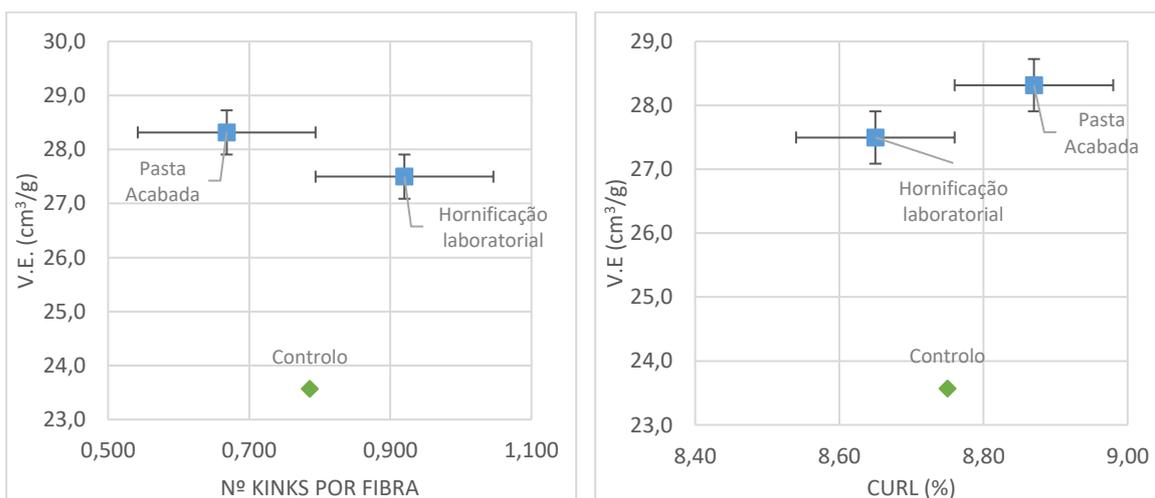


Figura 4.21 – Relação entre o volume específico (V.E.) e as deformações das fibras: número de kinks por fibra e encarcolamento (*curl*).

A pasta celulósica que sofreu o processo de hornificação laboratorial apresenta a capacidade de absorção mais baixa de todas as pastas em estudo, uma vez que o grau de

hornificação é muito elevado, o que faz com que haja menos grupos hidroxilo livres capazes de se ligar à água, o que deve diminuir a absorção capilar da rede de fibras [42].

Apesar do volume específico da pasta hornificada laboratorialmente ser inferior ao da pasta acaba, ela apresenta uma força de rede muito superior, atingindo uma força de 17,30 N com deformação antes de partir a 33 mm, enquanto que o *pad* a pasta acabada parte com uma força aplicada de 5,5 N e com deformação antes de partir a 6 mm. Isto leva a concluir que a rede da pasta hornificada é muito mais forte e mais elástica. Pela análise da Figura 4.22 verifica-se que as pastas submetidas à pressão hidráulica também apresentam elevada robustez da rede e elasticidade.

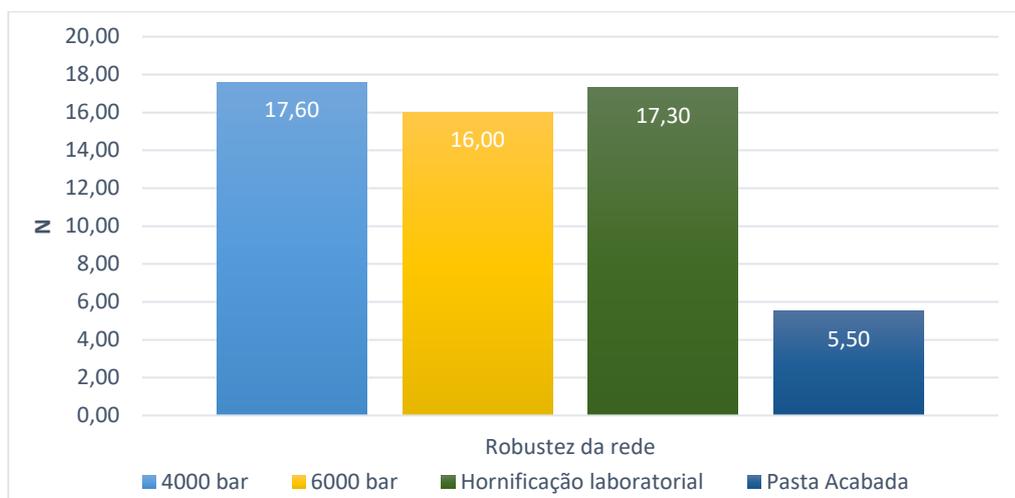


Figura 4.22 – Efeito das modificações físicas na robustez da rede.

Pela Figura 4.23 é possível verificar que as modificações físicas ocorridas nas pastas diminuíram o teor em *knots*, o que permite concluir que o desfibramento a seco foi melhorado. Também é possível observar que o impacto das hornificações no teor em *knots* é superior ao impacto causado pela pressão hiperbárica, uma vez que o processo de hornificação reduz a capacidade das fibras formarem ligações. Como estão menos ligadas, o processo de desfibramento é facilitado. A pasta hornificada laboratorialmente tem um grau de hornificação superior e, por isso, as fibras são menos capazes de formar ligações entre si, o que faz com que o teor em *knots* seja ainda mais reduzido. É importante salientar que em termos de diminuição do *knots*, o tratamento térmico de hornificação foi ainda mais eficaz que a adição de agentes desligantes (Figura 4.4 e Figura 4.9)

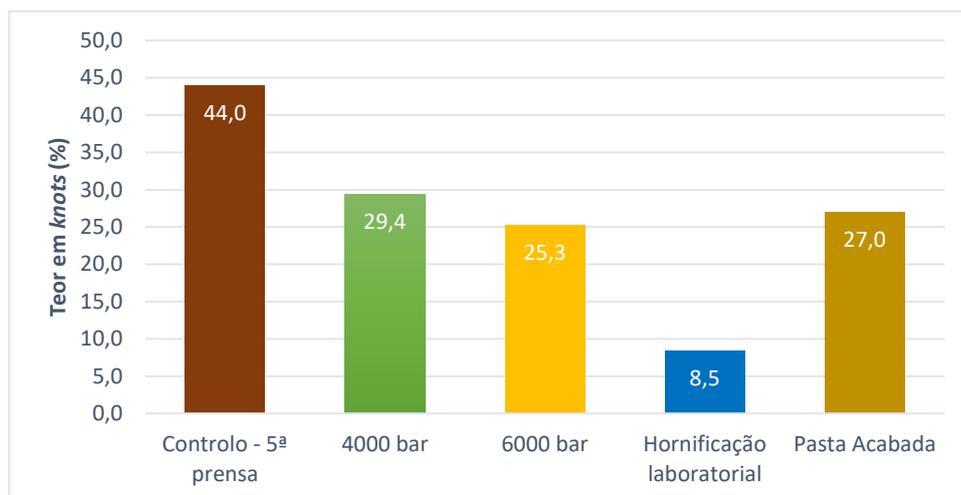


Figura 4.23 – Teor em knots das pastas presente nas pastas de controlo, pastas após tratamento hiperbárico (4000 e 6000 bar) e pastas hornificadas, após desfibração num moinho de martelos a uma velocidade de rotação de 3500 rpm.

5. Capítulo IV – Conclusão

Esta dissertação teve como objetivo a avaliação do impacto nas propriedades de absorção das pastas tipo *fluff*, causados por modificações químicas e físicas das fibras celulósicas dessas pastas.

Para as modificações químicas foram usados dois surfactantes comerciais diferentes SC1 e SC2 e um agente antimicrobiano poli(hexametileno biguadina) (PHMB), sob as mesmas condições (75 °C durante 60 min). Os surfactantes comerciais foram aplicados nas dosagens de 1,0; 2,5 e 4,0 kg/tpsa e o agente PHMB foi estudado às dosagens de 1,0; 3,0 e 5,0 kg/tpsa. A análise dos filtrados das pastas modificadas com os surfactantes comerciais mostraram uma interação de SC1 com as fibras celulósicas que permite o uso de certa forma em suspensão de pasta, enquanto o aditivo SC2 foi pouco adsorvente na pasta e a sua aplicação em massa será muito mais difícil. Já o agente antimicrobiano PHMB adsorve mais facilmente à fibra e pode ser aplicado em massa. A adição dos surfactantes comerciais e do PHMB facilitou significativamente a desfibração das pastas, comprovado pela redução do teor em *knots* relativamente à pasta controlo.

De uma maneira geral, a modificação química das pastas celulósicas melhorou as propriedades de absorção. A pasta controlo apresentava um tempo de absorção por capilaridade de 2,75 s, o volume específico correspondia a 28,2 cm³/g e a capacidade de absorção era de 9,6 g/g. A aplicação do surfactante comercial SC1 fez variar o tempo de absorção por capilaridade de 2,40 a 2,47 s, o volume específico de 27,1 a 28,5 cm³/g e a capacidade de absorção de 9,2 a 9,8 g/g. O surfactante comercial SC2 apresenta

melhorias, relativamente ao SC1, na capacidade de absorção e no volume específico, que variam de 9,7 a 9,8 g/g e de 30,0 a 31,6 cm³/g, respetivamente. No entanto, demoram um pouco mais a absorver que as pastas aditivadas com o surfactante SC1: o tempo de absorção por capilaridade variou de 2,54 a 2,88 s. As pastas modificadas com o aditivo PHMB também apresentaram melhorias relativamente à pasta controlo: o tempo de absorção por capilaridade diminuiu e variou de 2,42 a 2,70 s, o volume específico variou de 27,3 a 30,4 cm³/g e a capacidade de absorção apresentou valores entre 9,2 g/g a 9,8 g/g.

A robustez da rede aumentou mais do que duas vezes com as modificações químicas testadas, comprovado pelo aumento da *Network Strength*. No entanto, esse aumento é mais notório para as pastas aditivas com os surfactantes comerciais.

Relativamente às modificações físicas, as pastas celulósicas foram submetidas a dois tratamentos distintos: processo de hornificação e processo de ultra alta pressão. Para o tratamento hiperbárico, foram comparadas pastas submetidas a duas pressões diferentes: a pasta A foi submetida a uma pressão de 4000 bar durante 15 minutos e a pasta B a uma pressão de 6000 bar durante 10 minutos. Ambas apresentaram melhorias na capacidade de absorção e no volume específico relativamente à pasta controlo. A pasta controlo apresentou um volume específico de 23,6 cm³/g e a pasta A e a pasta B exibiram V.E. de 31,1 e 25,9 cm³/g respetivamente. Já a capacidade de absorção da pasta controlo era de 8,9 g/g, e a pressão hiperbárica melhorou para 10,0 e 9,3 g/g, para a pasta A e B, respetivamente. O tempo de absorção por capilaridade diminuiu, o que pode ser justificado pelo facto das altas pressões melhorarem a estrutura macroporosa das fibras, facilitando a ascensão da água. Foram também analisadas duas pastas que sofreram processo de hornificação, uma hornificação laboratorial, em que a pasta foi submetida a uma temperatura de 140 °C durante 2 h, e uma hornificação industrial, causada pela Máquina de Secagem da Pasta. O processo de hornificação laboratorial causou uma diminuição na capacidade de absorção da pasta (8,8 g/g), que pode ser justificado pelo facto de existir menos pontos de ligação com a água. O volume específico aumentou relativamente ao controlo (27,5 cm³/g da pasta hornificada e 23,6 cm³/g da pasta controlo), o que comprova um aumento da maciez da pasta desfibrada. Já a pasta acabada que sofreu hornificação na MSP, apresenta um aumento da capacidade de absorção (9,5 g/g), que pode ser justificado pelo maior teor em grupos carboxílicos apresentados por esta amostra de pasta. A rede da pasta hornificada é muito mais forte e flexível que a da pasta acabada, comprovado pelos testes de robustez da rede (*Network Strength*). As modificações físicas facilitaram a desfibração das pastas, uma vez que houve redução no teor em *knots*. No

entanto, as altas pressões promovem as ligações entre fibras, enquanto que o processo de hornificação faz o contrário, daí o teor em *knots* ser significativamente menor nas pastas hornificadas.

A alteração morfológica das fibras foi das razões que levaram ao aumento da capacidade de absorção e volume específico das formulações das pastas *kraft* formados a seco após o tratamento hiperbárico e a hornificação, uma vez que quanto maior o *coarseness*, *curl* e *kinks* da fibra, maior é a capacidade que as pastas apresentam de absorver água.

A pasta que apresenta melhor capacidade de absorção foi a pasta A, submetida a uma pressão hidráulica de 4000 bar. Apesar de apresentar um elevado teor em *knots* (29,4 %), a rede formada em *pad* foi forte e flexível e demonstrou a deformação aos 34 mm, quando a força máxima aplicada era de 17,60 N.

6. Bibliografia

- [1] ALTRI, “Relatório de sustentabilidade,” 2013.
- [2] Celbi, “Apresentação Empresa.” [Online]. Available: <http://www.celbi.pt/pt/apresentacaodaempresa/33/>. [Accessed: 13-May-2020].
- [3] ALTRI, “Relatório do Conselho de Administração - Contas Consolidadas,” 2009.
- [4] ALTRI, “Relatório e Contas,” 2014.
- [5] ALTRI, “Relatório e contas,” 2019.
- [6] E. SJÖSTRÖM, *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. London: Academic Press Inc, 1993.
- [7] C. J. Biermann, *Handbook of Pulping and Papermaking*, 2nd ed. San Diego, California: Academic Press, 1996.
- [8] G. Tsoumis, *Wood As Raw Material*, 1st ed. Oxford: Pergamon Press, 1968.
- [9] T. Stevanovic, “Chemical Composition and Properties of Wood,” in *Lignocellulosic Fibers and Wood Handbook*, Salem, Massachusetts: Scrivener Publishing LLC, 2016, pp. 49–106.
- [10] H. Sixta, *Handbook of Pulp*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2006.
- [11] Y. Habibi, L. A. Lucia, and O. J. Rojas, “Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications,” *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 6, pp. 3479–3500, 2010, doi: 10.1021/cr900339w.
- [12] R. Wathén, “Studies on fiber strength and its effect on paper properties,” Helsinki University of Technology, 2006.
- [13] A. R. F. C. Ferreira, A. B. Figueiredo, D. V. Evtuguin, and J. A. Saraiva, “High

- pressure pre-treatments promote higher rate and degree of enzymatic hydrolysis of cellulose,” *Green Chem.*, vol. 13, pp. 2764–2767, 2011, doi: 10.1039/c1gc15500h.
- [14] M. C. de Sousa, “Caracterização analítica de correntes processuais numa linha de pasta,” Universidade de Aveiro, 2015.
- [15] J. Huang, S. Fu, and L. Gan, “Structure and Characteristics of Lignin,” in *Lignin Chemistry and Applications*, 2019, pp. 25–50.
- [16] S. E. Lebo, J. D. Gargulak, and T. J. McNally, “LIGNIN,” in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 3, 2002, pp. 100–124.
- [17] V. D. do Nascimento, “Estudo da influência dos componentes da pasta kraft de E . globulus sobre o índice kappa e brancura,” Universidade de Aveiro, 2005.
- [18] C. Foelkel, “As fibras dos eucaliptos e as qualidades requeridas na celulose kraft para a fabricação de papel,” in *Eucalyptus Online Book & Newsletter*, 2007.
- [19] M. L. Menegazzo, “Características morfológicas de celulosas branqueadas de Pinus e Eucalyptus em analisador óptico automático de fibras,” Universidade Estadual Paulista, 2012.
- [20] H. Karlsson, “Measurements of fibre properties,” in *Fibre Guide: Fibre analysis and process applications in the pulp and paper industry*, 1st ed., Kista: AB Lorentzen & Wettre, 2006.
- [21] A. Johansson, “Correlations between fibre properties and paper properties,” KTH Royal Institute of Technology, 2011.
- [22] M. Hamaguchi, M. Cardoso, and E. Vakkilainen, “Alternative Technologies for Biofuels Production in Kraft Pulp Mills - Potential and Prospects,” *Energies*, vol. 5, 2012, doi: 10.3390/en5072288.
- [23] J. Gierer, “Chemical Aspects of Kraft Pulping,” *Wood Sci. Technol.*, vol. 14, pp. 241–266, 1980.
- [24] Departamento de Controlo Técnico e Sistemas de Gestão Celbi, *Linha de produção de pasta*. 2018.
- [25] J.-C. Bonhivers and P. R. Stuart, “Applications of Process Integration Methodologies in the Pulp and Paper Industry,” in *Handbook of Process Integration (PI): Minimisation of Energy and Water Use, Waste and Emissions*, Woodhead Publishing Limited, 2013, pp. 765–798.
- [26] M. Martins, “Deslenhificação electroquímica de pasta kraft, usando polioxometalato como intermediário,” Universidade de Aveiro, 2007.
- [27] R. S. Blackburn, A. Harvey, L. L. Kettle, J. D. Payne, and S. J. Russell, “Sorption of poly(hexamethylenebiguanide) on cellulose: Mechanism of binding and molecular

- recognition,” *Langmuir*, vol. 22, no. 13, pp. 5636–5644, 2006, doi: 10.1021/la053002b.
- [28] A. Strandber, S. Hogman, and H. Tufvesson, “Fluff pulp for absorption products,” US 6,918,992 B1, 2005.
- [29] L. Norlander, “Fluff pulp and method for the preparation of fluff pulp,” US 5,536,369, 1996.
- [30] L. C. G. Valentim, H. de A. N. Lucena, I. B. C. Amaral, L. C. Couto, and A. B. Reis, “Short fiber fluff cellulose industry: Economic viability and energy potential,” *Period. Tche Quim.*, vol. 16, no. 31, pp. 49–58, 2019.
- [31] M. C. S. Jordão and J. Magolini Neves, “Avaliação de Pastas Ligno-celulósicas para fins absorventes com ênfase em pasta fofa (fluff pulp),” no. 21, 1988.
- [32] L. Forssblad and P. Jerkeman, “Method of producing highly absorbent cellulose,” US 3,677,886, 1972.
- [33] O. Jokinen, J. Kettunen, J. Lepo, T. Niemi, and J. E. Laine, “Method of producing fluff pulp with improved defibration properties,” US 5,068,009, 1991.
- [34] P. K. Chatterjee and B. S. Gupta, *Absorbent Technology*, vol. 13. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2002.
- [35] J. H. Wiley, “Sized fluff pulp,” US 8,801,901 B1, 2014.
- [36] O. W. May and P. M. Hoekstra, “Dimethylamide and cationic surfactant debonding compositions and the use thereof in the production of fluff pulp,” US 4,425,186, 1984.
- [37] Y. X. Shaanxi, Y. N. Shaanxi, L. Zuo, and H. S. Shaanxi, “Effects of Silane Debonder on the Properties of Fluff Pulp and the Study of Relevant Mechanism,” *J. Eng. Fiber. Fabr.*, vol. 11, no. 2, 2016, doi: 10.1177/155892501601100205.
- [38] “AROSURF ® PA 777 V,” *Evonik Nutrition & Care*, 2019. [Online]. Available: https://www.tissueadditives.com/product/tissue-additives/en/products/product-search/brand/pages/product-details.aspx?xd_co_f=MmQwZDc2OTE0OGFIMzc2NzJkYzE1ODA5MTY2NDE1NTk=&productId=17538.
- [39] “Evonik introduces premium fluff pulp debonder,” *RISI Technology Channels*, 2010. [Online]. Available: <https://technology.risiinfo.com/chemicals/north-america/pulping/evonik-introduces-premium-fluff-pulp-debonder>.
- [40] A. M. Salgueiro *et al.*, “Ultra-high pressure modified cellulosic fibres with antimicrobial properties,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 175, pp. 303–310, 2017, doi: 10.1016/j.carbpol.2017.07.081.
- [41] Y. Gao and R. Cranston, “Recent Advances in Antimicrobial Treatments of Textiles,”

- Text. Res. J.*, pp. 60–71, 2008, doi: 10.1177/0040517507082332.
- [42] A. M. M. S. Carta, “Use of ultra-high pressure on the modification of physical and sensorial properties of tissue papers,” Universidade de Aveiro, 2016.
- [43] J. H. Chen-Yu, D. M. Eberhardt, and D. H. Kincade, “Antibacterial and Laundering Properties of AMS and PHMB as Finishing Agents on Fabric for Health Care Workers’ Uniforms,” *Cloth. Text.*, vol. 25, pp. 258–272, 2007.
- [44] E. Chadeau *et al.*, “Assessment of the mode of action of polyhexamethylene biguanide against *Listeria innocua* by Fourier transformed infrared spectroscopy and fluorescence anisotropy analysis,” *Can. J. Microbiol.*, vol. 1361, no. 3733, pp. 1353–1361, 2012, doi: 10.1139/w2012-113.
- [45] T. Köhnke, K. Lund, H. Brelid, and G. Westman, “Kraft pulp hornification : A closer look at the preventive effect gained by glucuronoxylan adsorption,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 81, pp. 226–233, 2010, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.02.023.
- [46] J. M. B. F. Diniz, M. H. Gil, and J. A. A. M. Castro, “Hornification - its origin and interpretation in wood pulps,” *Wood Sci. Technol.*, vol. 37, pp. 489–494, 2004, doi: 10.1007/s00226-003-0216-2.
- [47] F. R. dos Santos, “Efeito do teor e estrutura de xilana de pastas brancas de E . globulus na sua tendência para a hornificação,” Universidade de Aveiro, 2005.
- [48] G. V. Laivins and A. M. Scallan, “The mechanism of hornification of wood pulps,” *Prod. Papermak.*, pp. 1235–1260, 2018, doi: 10.15376/frc.1993.2.1235.THE.
- [49] A. Figueiredo, D. Evtuguin, and J. Saraiva, “Effect of high pressure treatment on structure and properties of cellulose in eucalypt pulps,” *Cellulose*, pp. 1193–1202, 2010, doi: 10.1007/s10570-010-9454-2.
- [50] L. Otero, A. M. Ramos, C. De Elvira, and P. D. Sanz, “A model to design high-pressure processes towards an uniform temperature distribution,” *J. Food Eng.*, vol. 78, pp. 1463–1470, 2006, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2006.01.020.
- [51] A. Rosenthal, R. Deliza, and R. Torrezan, “Ultra alta pressão,” *ageitec - Agência Embrapa de Informação Tecnológica*. [Online]. Available: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/tecnologia_de_alimentos/arvore/CONT000fl6kj9pt02wyiv80ispcrrs1jd6x3.html#. [Accessed: 25-May-2020].
- [52] F. P. Campos, G. L. Dosualdo, and M. Cristianini, “Utilização da Tecnologia de Alta Pressão no Processamento de Alimentos,” *Brazilian J. Food Technol.*, vol. 6, pp. 351–357, 2003.
- [53] J. F. Castanón-Rodríguez, B. Torrestiana-Sánchez, M. Montero-Lagunes, J. Portilla-Arias, J. A. Ramírez de León, and M. G. Aguilar-Uscanga, “Using high pressure

- processing (HPP) to pretreat sugarcane bagasse,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 98, pp. 1018–1024, 2013, doi: 10.1016/j.carbpol.2013.06.068.
- [54] SCAN-CM 71:09, “Carbohydrate composition,” in *Scandinavian Pulp, Paper and Board*, 2009.
- [55] N. C. Princewill, “Development and Performance Evaluation of Improved Hammer Mill,” *J. Sci. Eng. Res.*, vol. 4, no. 8, pp. 159–164, 2017.
- [56] J. W. Brill, “New Scandinavian Fluff Test Methods.,” *Tappi Journal*, vol. 66, no. 11, pp. 45–48, 1983.
- [57] SCAN-C 33:80, “Specific volume and absorption properties,” in *Scandinavian Pulp, Paper and Board*, 1980.
- [58] A. M. Salgueiro, D. V Evtuguin, J. A. Saraiva, and F. Almeida, “High pressure-promoted xylanase treatment to enhance papermaking properties of recycled pulp,” *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 100, pp. 9885–9893, 2016, doi: 10.1007/s00253-016-7703-5.
- [59] T. Uimonen, “Effect of Hornification on the Properties of Thermally Modified Scots Pine Under,” Aalto University School of Chemical Technology, 2017.

Anexo I – Dados experimentais

Tabela I.1 – Caracterização dos filtrados dos ensaios com os aditivos comerciais (1 e 2) e antimicrobiano.

	pH	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	CQO ($\text{mg O}_2/\text{L}$)
<i>Controlo</i>	8,34	85,2	834
<i>SC1 - 1 kg/tpsa</i>	8,04	87,6	1028
<i>SC1 - 2.5 kg/tpsa</i>	7,89	91,1	1205
<i>SC1 - 4 kg/tpsa</i>	8,05	93,3	1225
<i>SC2 - 1 kg/tpsa</i>	8,25	84,3	1123
<i>SC2 - 2.5 kg/tpsa</i>	7,83	93,8	1670
<i>SC2 - 4 kg/tpsa</i>	8,07	86,6	2025
<i>PHMB - 1 kg/tpsa</i>	7,77	92,6	890
<i>PHMB - 3 kg/tpsa</i>	7,80	93,7	780
<i>PHMB - 5 kg/tpsa</i>	6,96	n.d.	540

Tabela I.2 - Caracterização das pastas com aditivos comerciais e PHMB antes do hammermill.

	Kappa	HexA (mmol/kg pasta)	COOH (meq/g)	Viscosidade (dm^3/kg)	Brancura (%)
<i>Controlo</i>	2,29	13,10	9,56	921	91,13
<i>SC1 - 1 kg/tpsa</i>	2,33	14,41	11,12	915	91,16
<i>SC1 - 2.5 kg/tpsa</i>	2,72	15,03	0	905	91,08
<i>SC1 - 4 kg/tpsa</i>	2,66	14,79	9,63	918	91,17
<i>SC2 - 1 kg/tpsa</i>	2,28	15,34	10,66	939	91,26
<i>SC2 - 2.5 kg/tpsa</i>	2,33	15,42	10,30	933	91,27

ESTUDO DE MODIFICAÇÃO DE PASTAS CELULÓSICAS PARA APLICAÇÕES NÃO
PAPELEIRAS

<i>SC2 - 4 kg/tpsa</i>	2,26	15,71	9,13	905	91,24
<i>PHMB - 1 kg/tpsa</i>	2,34	12,13	10,17	994	91,13
<i>PHMB - 3 kg/tpsa</i>	2,33	12,76	9,35	957	91,16
<i>PHMB - 5 kg/tpsa</i>	2,29	13,24	8,79	913	90,39

Tabela I.3 - Caracterização das pastas com aditivos comerciais e PHMB depois do hammermill.

	Network Strength	Teor em Knots (%)	Tempo de absorção (s)	Volume Específico (cm³/g)	Capacidade de Absorção (g/g)
<i>Controlo</i>	7,50 N 25 mm	34,41	2,75	28,22	9,60
<i>SC1 - 1 kg/tpsa</i>	15,37 N 30 mm	34,21	2,40	27,09	9,59
<i>SC1 - 2.5 kg/tpsa</i>	15,45 N 34 mm	21,46	2,47	27,89	9,75
<i>SC1 - 4 kg/tpsa</i>	14,30 N 32 mm	12,20	2,62	28,48	9,22
<i>SC2 - 1 kg/tpsa</i>	16,00 N 32 mm	21,78	2,88	30,22	9,67
<i>SC2 - 2.5 kg/tpsa</i>	15,50 N 32 mm	26,61	2,54	29,95	9,76
<i>SC2 - 4 kg/tpsa</i>	18,60 N 31,4 mm	20,32	2,75	31,64	9,65
<i>PHMB 1 kg/tpsa</i>	17,96 N 31,5 mm	30,98	2,58	27,33	9,80
<i>PHMB 3 kg/tpsa</i>	12,00 N 30mm	11,45	2,41	30,44	9,81

ESTUDO DE MODIFICAÇÃO DE PASTAS CELULÓSICAS PARA APLICAÇÕES NÃO
PAPELEIRAS

PHMB 5 kg/tpsa	11,00 N	23,68	2,70	28,81	9,24
	26 mm				

Tabela I.4 - Caracterização das pastas com tratamento hiperbárico e controlo antes do hammermill.

	Kappa	COOH (meq/g)	Viscosidade (dm ³ /kg)	Brancura (%)	WRV (%)
Controlo (descarga 5 ^a prensa)	2,29	9,45	932	91,10	117
4000 bar	2,10	8,6	929	90,59	126
6000 bar	2,18	8,83	930	91,34	131

Tabela I.5 - Caracterização das pastas com tratamento hiperbárico e controlo depois do hammermill.

	Network Strength	Teor em Knots (%)	Tempo de absorção (s)	Volume Específico (cm ³ /g)	Capacidade de Absorção (g/g)
Controlo (descarga 5 ^a prensa)	n.d.	43,96	2,93	23,57	8,87
4000 bar	17,60 N 34 mm	29,36	2,67	31,10	10,01
6000 bar	16,00 N 30 mm	25,26	2,46	25,86	9,32

Tabela I.6 - Caracterização das pastas hornificadas e da pasta controlo antes do hammermill.

	Kappa	HexA (mmol / kg)	COOH (meq/g)	Viscosidade (dm ³ /kg)	Brancura (%)	Reversão de brancura (%)	WRV (%)
Controlo	2,29	16,10	9,45	932	91,10	n.d.	117
Hornificação laboratorial	2,1	n.d	8,31	888	89,56	1,54	88

ESTUDO DE MODIFICAÇÃO DE PASTAS CELULÓSICAS PARA APLICAÇÕES NÃO
PAPELEIRAS

<i>Pasta Acabada</i>	2,23	10,08	11,02	978	90,03	n.d	92
----------------------	------	-------	-------	-----	-------	-----	----

Tabela I.7 - Caracterização das pastas hornificadas e controlo depois do hammermill.

	Network Strength	Teor em Knots (%)	Tempo de absorção (s)	Volume Específico (cm³/g)	Capacidade de Absorção (g/g)
<i>Controlo (descarga 5^a prensa)</i>	n.d.	43,96	2,93	23,57	8,87
<i>Hornificação laboratorial</i>	17,30 N 33 mm	8,45	2,20	27,50	8,82
<i>Pasta Acabada</i>	5,50 N 6 mm	27,00	2,40	28,31	9,47

Tabela I.8 - Teor em açúcares presentes nas pastas.

	Glucose (%)	Xilose (%)	Galactose (%)	Arabinose (%)
<i>Controlo</i>	81,03	18,97	0,00	0,00
<i>SC1 - 1 kg/tpsa</i>	80,55	19,05	0,00	0,40
<i>SC1 - 2.5 kg/tpsa</i>	80,71	19,29	0,00	0,00
<i>SC1 - 4 kg/tpsa</i>	80,55	19,05	0,00	0,40
<i>SC2 - 1 kg/tpsa</i>	80,69	19,31	0,00	0,00
<i>SC2 - 2.5 kg/tpsa</i>	80,38	19,62	0,00	0,00
<i>SC2 - 4 kg/tpsa</i>	81,29	18,71	0,00	0,00
<i>PHMB - 1 kg/tpsa</i>	80,85	19,15	0,00	0,00
<i>PHMB - 3 kg/tpsa</i>	80,71	19,29	0,00	0,00
<i>PHMB - 5 kg/tpsa</i>	79,67	20,34	0,00	0,00
<i>Descarga 5^a prensa</i>	81,32	18,29	0,39	0,00

ESTUDO DE MODIFICAÇÃO DE PASTAS CELULÓSICAS PARA APLICAÇÕES NÃO
PAPELEIRAS

Tabela I.9 – Resultados da análise morfológica das fibras antes da desfibração.

	Comprimento (mm)	Largura (μm)	Curl (%)	Coarseness ($\mu\text{g}/\text{m}$)	Espessura parede (μm)	Nº kinks / fibra
<i>Controlo aditivos</i>	0,703	18,9	8,79	90,5	3,2	0,738
<i>SC1 1 kg/tpsa</i>	0,709	19,0	8,81	79,3	2,7	0,708
<i>SC1 2,5 kg/tpsa</i>	0,697	18,7	8,76	76,5	2,6	0,744
<i>SC1 4 kg/tpsa</i>	0,685	19,1	8,64	87	3	0,844
<i>SC2 1 kg/tpsa</i>	0,698	18,9	8,72	82,7	2,9	0,782
<i>SC2 2,5 kg/tpsa</i>	0,686	19,2	8,63	83,6	2,9	0,839
<i>SC2 4 kg/tpsa</i>	0,697	18,6	8,75	77,4	2,7	0,767
<i>PHMB 1 kg/tpsa</i>	0,701	19,0	8,82	76,7	2,6	0,690
<i>PHMB 3 kg/tpsa</i>	0,693	19,0	8,71	89,7	3,2	0,788
<i>PHMB 5 kg/tpsa</i>	0,687	27,2	8,70	76,8	2,6	0,809
<i>Controlo (descarga 5ª prensa)</i>	0,781	18,4	8,75	73,2	2,6	0,786
<i>4000 bar</i>	0,687	18,7	8,83	72,0	2,5	0,703
<i>6000 bar</i>	0,687	18,9	8,64	66,0	2,2	1,17
<i>Hornificação laboratorial</i>	0,679	18,6	8,58	83,1	3,0	0,760
<i>Pasta Acabada</i>	0,691	18,7	8,75	72	2,5	0,749

Tabela I.10 – Resultado da análise morfológica das fibras depois da desfibração.

Comprimento (mm)	Largura (μm)	Curl (%)	Coarseness ($\mu\text{g}/\text{m}$)	Espessura parede (μm)	Nº kinks / fibra
-----------------------------	---	-----------------	---	--	-----------------------------

ESTUDO DE MODIFICAÇÃO DE PASTAS CELULÓSICAS PARA APLICAÇÕES NÃO
PAPELEIRAS

<i>Controlo aditivos</i>	0,685	18,0	8,87	80,5	2,9	0,688
<i>SC1 1 kg/tpsa</i>	0,683	18,2	8,88	82,7	3,0	0,663
<i>SC1 2,5 kg/tpsa</i>	0,679	18,1	8,88	71,8	2,5	0,667
<i>SC1 4 kg/tpsa</i>	0,685	18,1	8,91	76,2	2,8	0,661
<i>SC2 1 kg/tpsa</i>	0,696	18,2	8,85	80,4	2,9	0,703
<i>SC2 2,5 kg/tpsa</i>	0,676	18,0	8,89	72,0	2,6	0,670
<i>SC2 4 kg/tpsa</i>	0,693	18,1	8,89	79,6	2,9	0,674
<i>PHMB 1 kg/tpsa</i>	0,696	18,4	8,87	81,4	2,9	0,676
<i>PHMB 3 kg/tpsa</i>	0,678	18,1	8,88	75,3	2,7	0,679
<i>PHMB 5 kg/tpsa</i>	0,692	18,3	8,81	81,6	3,0	0,736
<i>Controlo (descarga 5ª prensa)</i>	0,689	18,4	8,75	73,2	2,6	0,786
<i>4000 bar</i>	0,697	18,1	8,89	83,2	3,1	0,669
<i>6000 bar</i>	0,684	18,1	8,85	83,9	3,1	0,709
<i>Hornificação laboratorial</i>	0,687	18,1	8,62	85,6	3,2	0,920
<i>Pasta Acabada</i>	0,698	18,1	8,87	82,6	3,1	0,668

Tabela I.11 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta controlo dos ensaios com aditivos.

h1 (cm)	h2 (cm)	t_{abs} (s)	m_{abs} (g)	V.E. (cm³/g)	C_{abs} (g/g)
8,6	4,8	n.d.	30,559	31,4	9,2
8,7	4,6	2,33	31,275	30,1	9,4
6,7	3,6	3,39	30,716	23,6	9,2
6,2	3,6	2,77	30,080	23,6	9,0
8	4,5	2,31	31,6391	29,5	9,6

ESTUDO DE MODIFICAÇÃO DE PASTAS CELULÓSICAS PARA APLICAÇÕES NÃO
PAPELEIRAS

8,6	4	2,22	31,6653	26,2	9,6
7,7	4,3	3,02	31,791	28,2	9,6
7,9	4,7	3,56	31,813	30,8	9,6
10,3	4,5	2,37	34,833	29,5	10,6
10,4	4,5	2,74	33,693	29,5	10,2

Tabela I.12 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta aditivada com 1 kg/tpsa do SC1.

h1 (cm)	h2 (cm)	t_{abs} (s)	m_{abs} (g)	V.E. (cm³/g)	C_{abs} (g/g)
8,2	4,6	1,90	31,343	30,1	9,5
8,4	4,5	n.d.	31,355	29,5	9,5
7,9	3,6	n.d.	32,438	23,6	9,8
8,1	4,1	2,93	31,056	26,8	9,4
8,0	4,5	2,31	31,639	29,5	9,6
8,6	4	2,22	31,665	26,2	9,6
8	3,7	2,47	32,25	24,2	9,8
8,3	4,1	2,57	32,30	26,8	9,8

Tabela I.13 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta aditivada com 2,5 kg/tpsa do SC1.

h1 (cm)	h2 (cm)	t_{abs} (s)	m_{abs} (g)	V.E. (cm³/g)	C_{abs} (g/g)
9,1	4,7	2,48	31,799	30,8	9,6
8,0	3,7	2,47	32,251	24,2	9,8
8,3	4,1	2,57	32,302	26,8	9,8
8,9	4,9	2,62	32,36	32,1	9,8
9,1	3,9	2,36	32,57	25,5	9,9

Tabela I.14 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta aditivada com 4 kg/tpsa do SC1.

h1 (cm)	h2 (cm)	t_{abs} (s)	m_{abs} (g)	V.E. (cm³/g)	C_{abs} (g/g)
9,1	4,5	n.d.	29,905	29,5	9,0
9,1	4,7	2,77	31,576	30,8	9,5
8,5	4,7	3,23	30,795	30,8	9,3

**ESTUDO DE MODIFICAÇÃO DE PASTAS CELULÓSICAS PARA APLICAÇÕES NÃO
PAPELEIRAS**

7,3	4,5	2,9	29,865	29,5	9,0
8	4,8	2,22	30,92	31,4	9,3
8,3	2,9	1,99	30,89	19,0	9,3

Tabela I.15 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta aditivada com 1 kg/tpsa do SC2.

h1 (cm)	h2 (cm)	t_{abs} (s)	m_{abs} (g)	V.E. (cm³/g)	C_{abs} (g/g)
8,4	4,8	3,33	31,343	31,4	9,5
7,7	4,6	3,57	30,751	30,1	9,3
7,6	4,6	2,69	31,412	30,1	9,5
7,9	4,6	2,77	33,123	30,1	10,0
10	4,4	2,38	33,966	28,8	10,3
8,9	4,7	2,51	31,531	30,8	9,5

Tabela I.16 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta aditivada com 2,5 kg/tpsa do SC2.

h1 (cm)	h2 (cm)	t_{abs} (s)	m_{abs} (g)	V.E. (cm³/g)	C_{abs} (g/g)
9,0	5,1	2,63	31,608	33,4	9,5
8,7	4,8	2,71	33,508	31,4	10,2
8,0	4,3	2,54	31,573	28,2	9,5
8,9	4,1	2,29	32,477	26,8	9,8

Tabela I.17 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta aditivada com 4 kg/tpsa do SC2.

h1 (cm)	h2 (cm)	t_{abs} (s)	m_{abs} (g)	V.E. (cm³/g)	C_{abs} (g/g)
10,3	5,2	3,12	32,831	34,0	9,9
9,1	4,8	2,29	32,243	31,4	9,8
8,6	4,9	2,9	31,146	32,1	9,4
7,6	4,9	3,53	30,639	32,1	9,2
9,6	4,8	2,32	32,627	31,4	9,9
9,2	4,4	2,33	32,199	28,8	9,7

ESTUDO DE MODIFICAÇÃO DE PASTAS CELULÓSICAS PARA APLICAÇÕES NÃO
PAPELEIRAS

Tabela I.18 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta aditivada com 1 kg/tpsa de PHMB.

h1 (cm)	h2 (cm)	t_{abs} (s)	m_{abs} (g)	V.E. (cm³/g)	C_{abs} (g/g)
8,2	4,8	3,38	32,006	31,4	9,7
8,5	4,5	2,39	32,022	29,5	9,7
10,3	3,5	2,04	33,932	22,9	10,3
8,7	3,9	2,52	31,595	25,5	9,5

Tabela I.19 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta aditivada com 3 kg/tpsa de PHMB.

h1 (cm)	h2 (cm)	t_{abs} (s)	m_{abs} (g)	V.E. (cm³/g)	C_{abs} (g/g)
9	4,5	2,65	32,552	29,5	9,9
8,2	4,8	2,72	31,634	31,4	9,5
10,1	4,8	1,95	33,440	31,4	10,2
9,9	4,5	2,34	32,051	29,5	9,7

Tabela I.20 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta aditivada com 5 kg/tpsa de PHMB.

h1 (cm)	h2 (cm)	t_{abs} (s)	m_{abs} (g)	V.E. (cm³/g)	C_{abs} (g/g)
9,1	4,3	2,70	30,646	28,2	9,2
9,0	4,5	2,70	30,815	29,5	9,3

Tabela I.21 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta controlo, descarga da 5ª prensa.

h1 (cm)	h2 (cm)	t_{abs} (s)	m_{abs} (g)	V.E. (cm³/g)	C_{abs} (g/g)
6,7	3,5	3,27	29,8324	22,9	8,9
6,9	3,7	2,58	29,4083	24,2	8,8

ESTUDO DE MODIFICAÇÃO DE PASTAS CELULÓSICAS PARA APLICAÇÕES NÃO
PAPELEIRAS

Tabela I.22 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta submetida à pressão de 4000 bar.

h1 (cm)	h2 (cm)	t_{abs} (s)	m_{abs} (g)	V.E. (cm³/g)	C_{abs} (g/g)
8,2	4,7	2,59	33,123	30,8	10,0
8,5	4,8	2,74	32,929	31,4	10,0

Tabela I.23 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta submetida à pressão de 6000 bar.

h1 (cm)	h2 (cm)	t_{abs} (s)	m_{abs} (g)	V.E. (cm³/g)	C_{abs} (g/g)
7,7	3,8	2,55	30,518	24,9	9,2
8,3	4,1	2,36	31,423	26,8	9,5

Tabela I.24 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta hornificada laboratorialmente.

h1 (cm)	h2 (cm)	t_{abs} (s)	m_{abs} (g)	V.E. (cm³/g)	C_{abs} (g/g)
7,9	4,1	2,25	29,6692	26,8	8,9
8,2	4,3	2,14	29,2233	28,2	8,7

Tabela I.25 – Resultados obtidos dos ensaios de absorção por capilaridade da pasta acabada.

h1 (cm)	h2 (cm)	t_{abs} (s)	m_{abs} (g)	V.E. (cm³/g)	C_{abs} (g/g)
7,6	4,1	2,48	30,343	26,8	9,1
8,8	4,5	2,29	30,882	29,5	9,3
8,9	4,2	2,24	31,654	27,5	9,6
10	4,5	2,59	32,765	29,5	9,9

Anexo II – Métodos de cálculo

Grau de hornificação

Para o caso da hornificação laboratorial, cujo valor do índice de retenção de água (WRV_1) é de 88 % e sabendo que o índice de retenção de água (WRV_0) da pasta controlo é de 117 %, o grau de hornificação (G.H.) é calculado da seguinte forma:

$$G.H. = \frac{WRV_0 - WRV_1}{WRV_0} * 100 \Leftrightarrow$$
$$\Leftrightarrow G.H. = \frac{117 - 88}{117} * 100 = 25 \%$$

Reversão de Brancura

O processo de hornificação laboratorial fez diminuir a brancura da pasta. Foi, por isso, calculada a reversão de brancura, sabendo que a brancura inicial da pasta é de 91,10 % (que corresponde à brancura da pasta controlo) e a brancura final da pasta é de 89,56 % (que corresponde à brancura da pasta hornificada laboratorialmente).

$$\text{Reversão de brancura} = \text{Brancura inicial} - \text{Brancura final} \Leftrightarrow$$
$$\Leftrightarrow \text{Reversão de brancura} = 91,10 - 89,56 = 1,54 \%$$