



**MICAELA SILVA
SANTOS**

**MODIFICAÇÃO DE PASTA KRAFT DE EUCALIPTO
PARA NOVAS APLICAÇÕES**



**MICAELA SILVA
SANTOS**

**MODIFICAÇÃO DA PASTA KRAFT DE EUCALIPTO
PARA NOVAS APLICAÇÕES**

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 Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtugin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Engenheira Sofia Reis Jorge, Gestora do Departamento de Controlo Técnico e Sistemas de Gestão da empresa CELBI- Celulose Beira Industrial.

Dedico este trabalho à minha família.

o júri

presidente

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

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

Engenheiro José Luís Amaral
Diretor de I&D tecnológico do Instituto de Investigação da Floresta e do Papel (RAIZ)

agradecimentos

Chegou ao fim esta minha caminhada. Foi longa e por vezes complicada mas fi-la com a ajuda dos que me são mais próximos. Assim começo por agradecer ao Professor Dmitry por toda a disponibilidade, ajuda e acompanhamento prestado e por ter sempre acreditado nas potencialidades deste trabalho. Agradeço ao Rui Queirós pelo tempo que dispensou para a realização de todos os tratamentos a alta pressão efetuados ao longo da parte experimental deste trabalho, ao Leonardo e à Margarida por toda ajuda prestada e à Sandra pela rapidez com que acedeu aos meus pedidos.

Agradeço à Celbi, à Engenheira Sofia Reis Jorge e à Engenheira Leonor por me terem acolhido tão bem na sua equipa e me terem disponibilizado as condições, materiais e o tempo necessário para a execução experimental deste trabalho. Agradeço aos colegas dos laboratórios da Celbi, sobretudo ao Sr. Vilaça, pois sem ele não teria conseguido alcançar todos os objetivos a que me propus, à Sofia Rebola por toda a sua paciência e disponibilidade em todas as ocasiões, sem esquecer os restantes elementos: a Paula, a Teresa, a Mónica, a Raquel, a Filipa, a Cátia, o Sr. Paulo, o Urbano e o Nuno.

Agradeço ao Eng. Mendes Sousa e ao João Antunes do Instituto RAIZ pelo apoio prestado e por terem fornecido o procedimento e os reagentes necessários para a modificação das fibras com ASA.

Agradeço aos meus colegas da Universidade de Aveiro por todos momentos que vivemos durante estes curtos 5 anos, por todo o apoio e motivação que me deram ao longo deste trabalho, principalmente à Sofia, Diana, Susana e Raquel. Agradeço ao Xavier por me ajudar em tudo o que preciso e por acreditar sempre em mim.

Por fim agradeço a toda a minha família, especialmente aos meus pais, por todo o esforço que fizeram por mim ao longo desta etapa da minha vida, agradeço ao meu irmão Fábio por todas as viagens que fez até Aveiro e á minha avó Rosinda por todos os ensinamentos.

palavras-chave

Pasta kraft, refinação, propriedades mecânicas, biometria de fibras, grau de cristalinidades, biocompósito, ASA.

resumo

Este trabalho constou num estudo da modificação da pasta *kraft* de eucalipto, utilizando uma técnica de processamento por alta pressão hidrostática com o intuito de melhorar a sua performance para novas aplicações tal como o papel *tissue* ou o papel para embalagens. Para tal pretendia-se melhorar algumas propriedades da pasta com a utilização da técnica de alta pressão hidrostática. Realizou-se um estudo preliminar onde se submeteu uma pasta branqueada A, não refinada, a um tratamento hiperbárico (TH) numa gama de pressões de 5000-8000 bar. Para uma pressão de 6000 bar constatou-se uma melhoria de cerca de 16 % no alongamento percentual na rotura, 17 % na resistência à tração, 27 % no índice de rebentamento e cerca de 19 % no índice de rasgamento.

Posteriormente, e tendo em conta os resultados positivos verificados na pasta A, estudou-se o efeito do TH numa pasta branqueada B variando a consistência de tratamento (1,5% ou 3%) e o tempo de processamento (5 ou 10 minutos). Foi estudado também o efeito do TH quando aplicado antes e após a refinação da pasta. A pasta branca foi submetida à refinação num moinho PFI entre 1000 e 3000 rotações.

Os resultados obtidos mostram que o TH realizado a menores consistências apresenta um efeito mais significativo nas propriedades físico-mecânicas de pastas e que o efeito é distinto quando o processamento é aplicado antes e depois da refinação, tendo-se registado melhoramentos das propriedades mecânicas apenas quando o TH ocorre após a refinação.

A pasta *kraft* foi também modificada com anidrido alquenil succínico (ASA).

A modificação da pasta de celulose com ASA resultou numa diminuição das propriedades mecânicas e para além disso não gerou qualquer alteração na termoplasticidade do material, no entanto registou-se um aumento na resistência à molhabilidade.

Concluiu-se que o TH conduz a alterações ao nível de propriedades mecânicas e estruturais da pasta de interesse para a aplicação em papéis *tissue* no caso da pasta B. Para além disso a modificação da pasta com ASA resultou em alterações de interesse particular para papéis de embalagem.

keywords

Kraft pulp, pulp refining, mechanical properties, fibre structure, cristalinity index , biocomposites, ASA.

abstract

This work consisted on the study of the modification of a eucalyptus kraft pulp by using a high hydrostatic pressure processing technique in order to improve its performance for new applications such as tissue paper or packing paper.

It was done a preliminary study where a bleached unrefined pulp (A), was submitted to a hyperbaric treatment (HT) in a pressure range of 5000 to 8000 bar. For a pressure of 6000 bar it was found an improvement of approximately 16% percentage on the elongation at break, 17% in the tensile strength, 27% in the burst index and approximately 19% in the tear index.

Subsequently, in view of the positive results observed in the paste, it was studied the effect of TH in a bleached pulp (B) by changing the processing consistence (1.5% or 3%) and the processing time (5 or 10 minutes) .

It was also studied the effect of the HT when applied before and after the pulp refining. The white pulp was subjected to refining in a PFI mill between 1000 and 3000 revolutions.

The results obtained have shown that the HT performed at lower consistencies result in the most significant effect on the physical and mechanical properties of the pulp and that the effect is distinct when the processing is applied before and after the refining, having recorded improvements of mechanical properties only when HT occurs after refining.

The kraft pulp was also modified with alkenyl succinic anhydride (ASA).

The modification of the cellulose pulp with ASA resulted in a decrease of mechanical properties and moreover did not cause any change in the material thermoplasticity, however there was an increase in resistance to wettability.

The conclusion was that th HT leads to changes in the mechanical and structural properties of the pulp, which are of interest for use in tissue paper in the case of pulp B. In addition to the modification of the pasta ASA resulted in changes to particular interest for packing papers.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABELAS	VI
LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOGIA	VII
INTRODUÇÃO	IX
GUIA DE LEITURA.....	X
CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
1.1. CELBI.....	1
1.2. DESAFIOS E OPORTUNIDADES DO MERCADO	1
1.2.1. <i>O mercado da embalagem</i>	2
1.2.2. <i>O mercado de papel tissue</i>	4
1.3. PRODUÇÃO DA PASTA DE PAPEL: FUNDAMENTOS PRINCIPAIS	5
1.3.1. <i>Composição da madeira</i>	5
1.3.2. <i>Processo de produção de pasta</i>	8
1.3.3. <i>Refinação</i>	10
1.4. APLICAÇÕES DA PASTA CELULÓSICA	13
1.4.1. <i>Embalagens para alimentos</i>	13
1.4.2. <i>Papel tissue</i>	17
1.4.3. <i>Bio compósitos de base celulósica</i>	18
1.5. TECNOLOGIA DE ALTA PRESSÃO.....	20
1.5.1. <i>Efeito no grau de cristalinidade</i>	21
1.5.2. <i>Efeito nas propriedades mecânicas</i>	22
CAPÍTULO II - MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
2.1. MATÉRIAS-PRIMAS	25
2.1.1. <i>Preparação da pasta</i>	25
2.2. TRATAMENTO HIPERBÁRICO.....	26
2.3. REFINAÇÃO	28
2.3.1. <i>Drenabilidade</i>	29
2.3.2. <i>Determinação da consistência de uma suspensão de pasta</i>	29
2.4. PREPARAÇÃO DA SUSPENSÃO DE PASTA COM ANIDRIDO ALQUENIL SUCCÍNICO (ASA).....	30
2.5. ANÁLISE BIOMÉTRICA DE FIBRAS	30
2.6. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, ÓTICAS E ESTRUTURAIS	32
2.7. DIFRAÇÃO DE RAIOS - X.....	32
2.8. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	33
2.9. ANÁLISE MECÂNICA DINÂMICA (DMA)	34
2.10. ÂNGULO DE CONTACTO	34

CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
3.1. ESTUDO PRELIMINAR DO EFEITO DA ALTA PRESSÃO.....	35
3.1.1. <i>Variação do índice de cristalinidade</i>	38
3.2. ESTUDO DO EFEITO DO TH EM PASTA REFINADA	39
3.2.1. <i>Caracterização da pasta B</i>	39
3.2.2. <i>Características morfológicas de fibras</i>	41
3.3.3. <i>Propriedades mecânicas e estruturais de pastas refinadas com TH</i>	45
3.3.4. <i>Resultados da análise termogravimétrica</i>	48
3.4. MODIFICAÇÃO DA PASTA KRAFT DE CELULOSE COM ASA	49
CAPÍTULO IV - CONCLUSÃO	54
BIBLIOGRAFIA	57
ANEXO I - MÉTODOS DE CÁLCULO	61
ANEXO II - RESULTADOS PRELIMINARES	64

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. 1 - A- PERCENTAGEM DE VENDA DE PASTA DO GRUPO ALTRI POR REGIÃO; B- PERCENTAGEM DE VENDAS DE PASTA DO GRUPO ALTRI POR APLICAÇÃO. [4]	2
FIGURA 1. 2 - MATERIAIS UTILIZADOS EM EMBALAGENS [7] (ADAPTADO)	3
FIGURA 1. 3 - PERSPETIVA DE CRESCIMENTO DO MERCADO DA EMBALAGEM NA EUROPA ATÉ 2018 [7] (ADAPTADO)	4
FIGURA 1. 4 - VOLUME DE CRESCIMENTO DO CONSUMO DE PAPEL TISSUE ESPERADO, NA EUROPA ENTRE 2012 E 2015 .	5
FIGURA 1. 5 - ESTRUTURA MOLECULAR DA CELULOSE, COM A UNIDADE DE REPETIÇÃO CELOBIOSE [17]	6
FIGURA 1. 6 - (A) PROJEÇÃO DA CÉLULA UNITÁRIA MONOCLÍNICA DA CELULOSE [21]; (B) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS DIFERENTES PLANOS QUE CONSTITUEM A CÉLULA UNITÁRIA DA CELULOSE [13].	7
FIGURA 1. 7 - DIAGRAMA DE BLOCOS DE EXEMPLIFICAÇÃO DO FUNCIONAMENTO UMA FÁBRICA DE PASTA DE PAPEL. PROCESSO KRAFT. (ADAPTADO)	9
FIGURA 1. 8 - ESTRUTURA DE UM ROTOR DE UM MOINHO PFI	10
FIGURA 1. 9 - ESQUEMA DO MECANISMO DE FUNCIONAMENTO DA REFINAÇÃO [26]	11
FIGURA 1. 10 - APARÊNCIA DAS FIBRAS DE UMA FOLHA DE PASTA COM E SEM REFINAÇÃO [27].	12
FIGURA 1. 11 - RECIPIENTES OBTIDOS PELA UTILIZAÇÃO DE UM PROCESSO DE ESTAMPAGEM. [37]	15
FIGURA 1. 12 - EXEMPLO DE UMA ESTAMPAGEM SEM OCORRÊNCIA DE DEFEITOS E COM OCORRÊNCIA DE DEFEITOS [38]..	16
FIGURA 1. 13 - ILUSTRAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTACTO DE UMA GOTTA COM UMA SUPERFÍCIE.	17
FIGURA 1. 14 - ESQUEMA DA ESTRUTURA CRISTALINA E AMORFA DO POLÍMERO DE CELULOSE [53]	22
FIGURA 1. 15 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SECÇÃO TRANSVERSAL DE 3 MICROFIBRILAS DE CELULOSE [21].	22
FIGURA 1. 16 - RESULTADOS DOS TESTES ÀS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE UMA PASTA DE PAPEL ANTES E APÓS O TRATAMENTO DE ALTA PRESSÃO [21]	23
FIGURA 2. 1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS VÁRIOS PROCEDIMENTOS PARA A PREPARAÇÃO DA PASTA.	26
FIGURA 2. 2 - EQUIPAMENTO DE ALTA PRESSÃO - HIPERBARIC 55	27
FIGURA 2. 3 - PERFIL DE PRESSURIZAÇÃO DO APARELHO DURANTE UM TRATAMENTO A ALTA PRESSÃO.	28
FIGURA 2. 4 - REFINADOR LABORATORIAL DO TIPO MOINHO PFI, PRESENTE NOS LABORATÓRIOS DA EMPRESA.	29
FIGURA 2. 5 - EQUIPAMENTO DE MEDIÇÃO DO SHOPPER - RIEGLER	29
FIGURA 2. 6 - DIFERENTES PASSOS NA PREPARAÇÃO DA SUSPENSÃO DE AMIDO E MISTURA COM ASA.	30
FIGURA 2. 7 - CONSTITUIÇÃO DO EQUIPAMENTO DE ANÁLISE MORFOLÓGICA DE FIBRAS (KAJAANI KAPPA Q) [56]	31
FIGURA 3. 1 - ÍNDICE DE RIGIDEZ À TRAÇÃO DA PASTA A QUANDO SOFRE TH DE 500 A 800 MPa, (5 MIN, 1,5% CONS.)	36
FIGURA 3. 2 - A LONGAMENTO PERCENTUAL NA ROTURA DA PASTA A QUANDO SOFRE TH DE 500 A 800 MPa, (5 MIN, 1,5% CONS.)	36
FIGURA 3. 3 - RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DA PASTA A QUANDO SOFRE TH DE 500 A 800 MPa, (5 MIN, 1,5% CONS.) .	36
FIGURA 3. 4 - ÍNDICE DE REBENTAMENTO DA PASTA A QUANDO SOFRE TH DE 500 A 800 MPa, (5 MIN, 1,5% CONS.)	36
FIGURA 3. 5 - ÍNDICE DE RASGAMENTO DA PASTA A QUANDO SOFRE TH DE 500 A 800 MPa, (5 MIN, 1,5% CONS.) .	36
FIGURA 3. 6 - MÉDIA PONDERADA EM MASSA DO COMPRIMENTO DAS FIBRAS DAS PASTAS A E B, QUANDO ESTAS: NÃO SOFREM TH (0) E QUANDO SOFRE TH A 400 (10 MIN), 500 (5 MIN) E 600 (5 MIN) MPa OU TRATAMENTOS ÀS MESMAS PRESSÕES POR 10 MINUTOS.	42

FIGURA 3. 7 - LARGURA DAS FIBRAS DAS PASTAS A E B, QUANDO ESTAS: NÃO SOFREM TRATAMENTO HIPERBÁRICO (0) E QUANDO SOFRE TH A 400 (10 MIN), 500 (5 MIN) E 600 (5 MIN) MPA OU TRATAMENTOS ÀS MESMAS PRESSÕES POR 10 MINUTOS.....	43
FIGURA 3. 8 - A-CURVATURA DAS FIBRAS E B- TORÇÕES DAS FIBRAS DAS PASTAS A E B, QUANDO ESTAS: NÃO SOFREM TRATAMENTO HIPERBÁRICO (0) E QUANDO SOFRE TH A 400 (10 MIN), 500 (5 MIN) E 600 (5 MIN) MPA OU TRATAMENTOS ÀS MESMAS PRESSÕES POR 10 MINUTOS.....	43
FIGURA 3. 9 - COARSENESS DAS FIBRAS DAS PASTAS A E B, QUANDO ESTAS: NÃO SOFREM TRATAMENTO HIPERBÁRICO (0) E QUANDO SOFRE TRATAMENTO HIPERBÁRICO A 400 (10 MIN), 500 (5 MIN) E 600 (5 MIN) MPA OU TRATAMENTOS ÀS MESMAS PRESSÕES POR 10 MINUTOS.....	44
FIGURA 3. 10 - RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DA PASTA B, COM TRATAMENTO HIPERBÁRICO, SEGUIDO DE REFINAÇÃO A 1000, 2000 E 3000 REVOLUÇÕES PFI (TH A 1,5% CONS., 10 MIN E 3% CONS. 10 MIN(400 MPA) 5 MIN (500 E 600 MPA)).	46
FIGURA 3. 11 - ÍNDICE DE RIGIDEZ À TRAÇÃO DA PASTA B COM TRATAMENTO HIPERBÁRICO, SEGUIDO DE REFINAÇÃO A 1000, 2000 E 3000 REVOLUÇÕES PFI (TH A 1,5% CONS., 10 MIN E 3% CONS. 10 MIN(400 MPA) 5 MIN (500 E 600 MPA)).	46
FIGURA 3. 12 - ÍNDICE DE REBENTAMENTO DA PASTAS B, COM TRATAMENTO HIPERBÁRICO, SEGUIDO DE REFINAÇÃO A 1000, 2000 E 3000 REVOLUÇÕES PFI (TH A 1,5% CONS., 10 MIN E 3% CONS. 10 MIN(400 MPA) 5 MIN (500 E 600 MPA)).	46
FIGURA 3. 13 - ALONGAMENTO PERCENTUAL NA ROTURA DA PASTAS B, COM TH, SEGUIDO DE REFINAÇÃO A 1000, 2000 E 3000 REVOLUÇÕES PFI (TH A 1,5% CONS., 10 MIN E 3% CONS. 10 MIN(400 MPA) 5 MIN (500 E 600 MPA)).	46
FIGURA 3. 14 - ÍNDICE DE RASGAMENTO DA PASTAS B, COM TH, SEGUIDO DE REFINAÇÃO A 1000, 2000 E 3000 REVOLUÇÕES PFI (TH A 1,5% CONS., 10 MIN E 3% CONS. 10 MIN (400 MPA) 5 MIN (500 E 600 MPA)).	47
FIGURA 3. 15 - CURVA RESULTANTE DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA EFETUADA À PASTA B COM E SEM TRATAMENTO HIPERBÁRICO.....	49
FIGURA 3.16 - ESQUEMA REACIONAL DO ASA COM CELULOSE E HIDRÓLISE COM ÁGUA ^[65]	50
FIGURA 3. 17 - COMPARAÇÃO DE RESULTADOS DE ENSAIOS DE MOLHABILIDADE ENTRE A PASTA B DE REFERÊNCIA E A PASTA B MODIFICADA COM 5% OU 10% DE ASA.	51
FIGURA 3. 18 - RESULTADOS DOS TESTES DE MOLHABILIDADE EFETUADOS ÀS FOLHAS DE PASTA MODIFICADA OBTIDAS.	52
FIGURA I. 1 - ESPECTRO DE DIFRAÇÃO OBTIDO PARA UMA AMOSTRA DE PASTA A, SEM TRATAMENTO HIPERBÁRICO. ...	61
FIGURA II. 1 - COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS EM TERMOS DE (A)RESISTÊNCIA À TRAÇÃO, (B) ALONGAMENTO PERCENTUAL NA RUTURA, (C)ÍNDICE DE REBENTAMENTO E (D) ÍNDICE DE RASGAMENTO DA PASTA A, QUANDO PRESSURIZADA NO EQUIPAMENTO. LABORATORIAL VS EQUIPAMENTO INDUSTRIAL.	64
FIGURA II. 2 - RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DA PASTAS B REFINADA A 1000, 2000 E 3000 REVOLUÇÕES PFI SEGUIDA DE TRATAMENTO HIPERBÁRICO (TH A 1,5% CONS., 10 MIN E 3% CONS. 10 MIN (400 MPA) 5 MIN (500 E 600 MPA)).	65
FIGURA II. 3 - ALONGAMENTO PERCENTUAL NA ROTURA DA PASTAS B REFINADA A 1000, 2000 E 3000 REVOLUÇÕES PFI SEGUIDA DE TRATAMENTO HIPERBÁRICO (TH A 1,5% CONS., 10 MIN E 3% CONS. 10 MIN (400 MPA) 5 MIN (500 E 600 MPA)).	65

FIGURA II. 4 - ÍNDICE DE RIGIDEZ À TRAÇÃO DA PASTAS B REFINADA A 1000, 2000 E 3000 REVOLUÇÕES PFI SEGUIDA DE TRATAMENTO HIPERBÁRICO (TH A 1,5% CONS., 10 MIN E 3% CONS. 10 MIN (400 MPA) 5 MIN (500 E 600 MPA)).	65
FIGURA II. 5 - ÍNDICE DE REBENTAMENTO DA PASTAS B REFINADA A 1000, 2000 E 3000 REVOLUÇÕES PFI SEGUIDA DE TRATAMENTO HIPERBÁRICO (TH A 1,5% CONS., 10 MIN E 3% CONS. 10 MIN (400 MPA) 5 MIN (500 E 600 MPA)).	65
FIGURA II. 6 - ÍNDICE DE RASGAMENTO DA PASTAS B REFINADA A 1000, 2000 E 3000 REVOLUÇÕES PFI SEGUIDA DE TRATAMENTO HIPERBÁRICO (TH A 1,5% CONS., 10 MIN E 3% CONS. 10 MIN (400 MPA) 5 MIN (500 E 600 MPA)).	66
FIGURA II. 7 - RESULTADOS DA ANÁLISE TERMOMECÂNICA DINÂMICA PARA A PASTA DE REFERÊNCIA PB ₀ .	66
FIGURA II. 8 - RESULTADOS DA ANÁLISE TERMOMECÂNICA DINÂMICA PARA A PASTA MODIFICADA COM 5% DE ASA.	67
FIGURA II. 9 - RESULTADOS DA ANÁLISE TERMOMECÂNICA DINÂMICA PARA A PASTA MODIFICADA COM 10% DE ASA.	67

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1.1 - PRINCIPAIS ALTERAÇÕES OBSERVADAS NAS FIBRAS E NA PASTA EM GERAL DEPOIS DA REFINAÇÃO ^[25] . (ADAPTADO).....	12
TABELA 1.2- COMPOSIÇÃO DE UMA EMBALAGEM PARA ALIMENTOS LÍQUIDOS ^[32] . (ADAPTADO)	14
TABELA 1.3 - POSSÍVEIS SOLUÇÕES PARA COLMATAR A PERFORMANCE MECÂNICA DO PAPEL ^[37] . (ADAPTADO)	16
TABELA 2. 1 - SEQUÊNCIAS E CONDIÇÕES DE TRATAMENTOS APLICADOS ÀS PASTAS EM ESTUDO.	27
TABELA 2. 2 - CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS DOS APARELHOS HIPERBARIC 55 E STANSTED FLUID POWER FPG7100 .	28
TABELA 2. 3 - PROPRIEDADES PAPELEIRAS AVALIADAS, NORMAS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.	32
TABELA 3. 1 - PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓTICAS PASTA A DE REFERÊNCIA E QUANDO SOFRE TH DE 500 A 800 MPA, (5 MIN, 1,5% CONS.)	38
TABELA 3. 2 - VARIAÇÃO DAS DIMENSÕES DO CRISTALITO E DO GRAU DE CRISTALINIDADE COM O AUMENTO DE PRESSÃO.	39
TABELA 3. 3 - CARACTERIZAÇÃO DO EFEITO DO TH NA PASTA B EM TERMOS DE PROPRIEDADES MECÂNICAS.	40
TABELA 3. 4 - GRAU DE DRENABILIDADE DA PASTA B QUANDO APLICADO UM TRATAMENTO A ALTA PRESSÃO ANTES E APÓS REFINAÇÕES A DIFERENTES NÍVEIS.....	45
TABELA 3. 5 - PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓTICAS DA PASTA B QUANDO ESTA SOFRE UM TRATAMENTO HIPERBÁRICO A 1,5% CONSISTÊNCIA POR 10 MINUTOS SEGUIDO DE REFINAÇÃO (TH-R).....	48
TABELA 3. 6 - RESULTADOS EM TERMOS DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DA MODIFICAÇÃO DA PASTA COM ASA.	50
TABELA I. 1 - Nº DE RÉPLICAS E CRITÉRIO DE ACEITAÇÃO COM BASE NO DESVIO PADRÃO DOS ENSAIOS EFETUADOS.....	63
TABELA II. 1 - PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓTICAS DA PASTA B QUANDO ESTA SOFRE REFINAÇÃO SEGUIDA DE TH A 1,5% CONSISTÊNCIA E TEMPO DE TRATAMENTO DE 10 MINUTOS.	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOGIA

Abreviatura/ Símbolo	Descrição
A	Área de uma folha, m ²
AKD	Dímero de alquilceteno
ASA	Anidrido alquenil succínico
<i>b</i>	Altura média do cristalito
BEKP	<i>Bleached eucalyptus kraft pulp</i>
C	Consistência, %
<i>d</i>	Espaçamento entre planos
<i>d</i> ₀₀₂	Largura média do cristalito
DRX	Difração de Raios-X
<i>e</i>	Espessura de uma folha, μm
G	Gramagem, g/m ²
GC	Grau de cristalinidade corrigido
GC ₀	Grau de cristalinidade, %
I _A	Intensidade da região amorfa
I _c	Intensidade da região cristalina
I _{ras}	Índice de rasgamento, mN.m ² /g
I _{reb}	Índice de rebentamento, kPa.m ² /g
IRiT	Índice de rigidez à tração, kN.m/g
IRT	Índice de resistência à tração, N.m/g
PA	Pasta A
PA (1,5%)	Pasta A tratada com uma consistência de 1,5%
PB	Pasta B
PB (1,5%)	Pasta B tratada com uma consistência de 1,5%
PB (1,5%, 10 min)	Pasta B tratada com uma consistência de 1,5%, por 10 min a cada uma das pressões
PB (3%)	Pasta B tratada com 3% de consistência
PB _{ref}	Pasta B sem qualquer modificação
PIB	Produto interno bruto
RMN	Ressonância Magnética Nuclear

R-TH	Refinação seguida de tratamento hiperbárico
TACC	Taxa de crescimento anual composta
TH	Tratamento hiperbárico
TH-R	Tratamento hiperbárico seguido de refinação
w	Quantidade de glucose, %
β_{002}	Largura a meia altura do pico, rad
θ_{002}	Ângulo máximo de reflexão, rad
θ_{040}	Reflexo do plano 040
λ	Comprimento de onda, rad

INTRODUÇÃO

A produção da pasta e papel representa uma grande relevância a nível nacional, tendo a si associado cerca de 1% do PIB nacional. No entanto, com o aumento do uso de novas tecnologias que podem substituir o suporte escrito em papel, esta indústria vê-se motivada a inovar o seu conceito de produto final e a procurar novas áreas de mercado, que não a produção de papel de escrita e impressão.

Desta forma, este tipo de indústria tem apostado noutras áreas como o mercado do papel *tissue* de baixa gramagem, o mercado de embalagens e em biocompósitos. Para as diferentes áreas, as necessidades em termos de características de pasta celulósica são distintas, existindo necessidade de diferenciar ou procurar formas de alterar o processo de produção, de modo a atingir as mesmas.

Assim o principal objetivo deste trabalho é a utilização de uma tecnologia de alta pressão hidrostática para a modificação de propriedades físico-químicas da pasta, de modo a promover a sua utilização noutras aplicações.

De entre os vários parâmetros que fazem variar as propriedades da pasta de papel escolheu-se estudar com detalhe, e em conjunto com o tratamento hiperbárico, a biometria de fibras e a refinação, sendo esta última de elevada relevância no desenvolvimento das propriedades mecânicas do papel. A refinação constitui a operação unitária de maior consumo de energia no fabrico de papel e logo a que apresenta maiores repercussões ao nível dos custos de produção. Assim, torna-se importante encontrar alternativas que melhorem por um lado a eficiência do processo e por outro, as propriedades finais da pasta celulósica.

Uma alternativa é a utilização de tecnologias pertencentes a outras indústrias, algo que tem sido uma prática recorrente nos últimos anos. Neste trabalho vai ser estudado o efeito da alta pressão hidrostática em pasta celulósicas, como método de alteração de propriedades estruturais e mecânicas. Este tipo de processamento é utilizado como método de pasteurização de alimentos, no entanto o seu efeito noutros tipos de matérias e suspensões é ainda muito pouco conhecido.

GUIA DE LEITURA

O presente trabalho apresenta na sua estrutura quatro capítulos principais.

No primeiro capítulo são explicados os fundamentos principais de produção de pasta desde a madeira ao produto produzido, são referenciadas as várias aplicações da pasta de papel, a situação em termos de mercado e características que definem cada uma das aplicações. São também explicados em detalhe os fundamentos do método de modificação da pasta por híper alta pressão.

No segundo capítulo são evidenciados os vários métodos utilizados na preparação e análise de amostras para obtenção de resultados experimentais.

No terceiro capítulo são discutidos os resultados obtidos, em termos de propriedades mecânicas, estruturais e óticas resultantes dos vários ensaios realizados à pasta, relacionando os vários conceitos entre si. Serão também apresentados os resultados de análise complementares necessárias para compreender os fenómenos em estudo.

No quarto e último capítulo são expostas as principais conclusões e algumas propostas para trabalhos futuros.

CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. CELBI

A CELBI é uma empresa que se localiza junto à costa, na Leirosa, 15 km a sul da Figueira da Foz que se dedica à produção de pasta de papel de fibra curta tendo como matéria-prima o *Eucalyptus globulus*. Esta empresa é uma referência mundial na produção de pasta de eucalipto do tipo *Bleached Eucalyptus Kraft Pulp* (BEKP), sendo um dos produtores mais eficientes da Europa^[1].

Foi em 1967 que a empresa arrancou com a produção de pasta solúvel, destinada à fabricação de fibras têxteis, com 80 000 toneladas como capacidade máxima. A decisão de produzir pasta solúvel viria a ser revista nos primeiros anos de produção, por se concluir que este tipo de pasta defrontava sérios problemas de mercado. A unidade fabril viria a ser ajustada para produzir pasta para papel com uma capacidade que, naquela data, atingia as 120 000 toneladas anuais^[1].

Durante a sua história, as ações da empresa foram sendo transferidas entre vários grupos industriais e foi em 2006 que esta foi adquirida na sua totalidade pelo Grupo Altri^[1].

No início de 2007 a empresa começou um processo de expansão, com vista a aumentar a sua capacidade produtiva de 300 mil para 600 mil toneladas, adaptando em cada fase do ciclo produtivo as melhores tecnologias disponíveis^[2]. Este projeto permitiu assim uma melhoria do desempenho ambiental, um aumento da taxa de reutilização de produtos químicos e uma otimização do consumo de matérias-primas, entre outros^[3].

A pasta de papel produzida pela Celbi é reconhecida no mercado como de elevada qualidade e é escolhida por produtores de variados tipos de papel, de onde se destaca o papel de impressão e escrita. A aplicação da pasta em papéis *tissue* tem-se tornado também importante, sendo um sector com taxas de crescimento consideráveis^[4].

1.2. DESAFIOS E OPORTUNIDADES DO MERCADO

O mercado da pasta de papel tem-se mantido constante ao longo dos anos, sendo que no caso da pasta de eucalipto houve um crescimento de cerca de 6.5%^[4], o que se traduz em mais 1 milhão de toneladas de pasta vendidas. A Europa representa o maior mercado de pasta, apresentando uma

procura superior a 17 milhões de toneladas^[4], este é também o mercado preferencial para o grupo Altri (Figura 1. 1 A).

A pasta comercializada pelo grupo Altri apresenta diversas aplicações, onde as mais significativas são a aplicação em papel *tissue* e papel de impressão e escrita como pode ser observado no gráfico da Figura 1. 1 B.

Em relação ao ano de 2011, as vendas para papel *tissue* e fins de embalagem aumentaram, enquanto que as vendas para papel de impressão e escrita decresceram cerca de 5 pontos percentuais, isto deve-se em parte ao rápido avanço da comunicação por meios eletrónicos que diminuiu muito o consumo per capita deste tipo de papel. A procura de papel de impressão e escrita tem vindo a diminuir e a tendência a longo prazo continua a ser vista em baixa. Durante 2013 o consumo caiu quase 4,5% a nível mundial e espera-se uma descida de 3,0% em 2014 e 2,5% em 2015^[5].

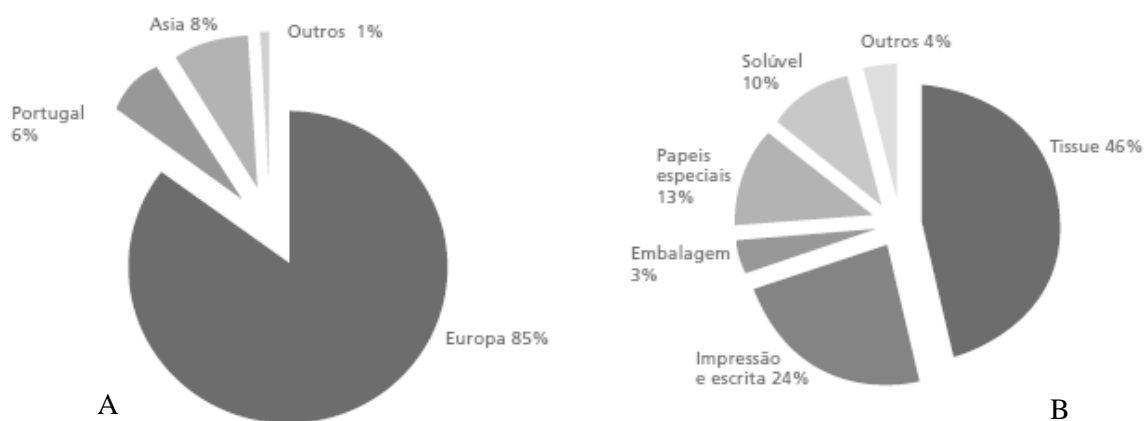


Figura 1. 1 - A- Percentagem de venda de pasta do grupo Altri por região; B- Percentagem de vendas de pasta do grupo Altri por aplicação.^[4]

Globalmente, espera-se que a indústria de embalagens de cartão seja o principal motor de crescimento a nível mundial, sendo que poderá representar cerca de 85 % da procura de fibras de celulose até 2025. O segmento de papel *tissue* poderá apresentar, também, um aumento de procura em cerca de 15% ^[6]. Sendo assim, neste trabalho pretende-se perceber se é possível modificar ou melhorar as propriedades da pasta de celulose, de modo a facilitar a presença da empresa nesses mercados.

Apesar de as vendas líquidas da Celbi, em milhões de euros, terem aumentado de 333M€ no ano de 2011 para 379 M€ no ano de 2013, a preocupação de futuro reside assim, na procura de novos mercados e no aumento da sua presença nos mercados que já integra.

1.2.1. O MERCADO DA EMBALAGEM

O mercado europeu de recipientes e embalagens mostrou um baixo crescimento em volume durante o período de 2009 a 2013, no entanto espera-se um crescimento acelerado, em termos de valor e de volume de vendas, nos próximos anos^[7].

O mercado europeu de embalagens teve um total de receitas de 124,5 mil milhões de euros em 2013, representando uma taxa de crescimento anual composta (TACC) de 3,9 % entre 2009 e 2013. Em comparação, o mercado Alemão foi o que mais cresceu com uma TACC de 6,7 %^[7].

O segmento de papel foi o de mercado mais lucrativo em 2013, com receitas totais de 50.7 mil milhões de dólares, o equivalente a 30,6 % do valor global do mercado. O segmento de plástico rígido contribuiu com receitas de 41,8 mil milhões de dólares em 2013, o que equivale a 25,3 % do valor agregado do mercado^[7], tal como pode ser notado no gráfico da Figura 1. 2.

Os mercados finais para embalagens em papel são os alimentos processados, bebidas, tabaco e medicamentos. A indústria de alimentos processados, é das maiores consumidoras deste tipo de embalagens. No ano passado, a produção de alimentos aumentou apenas 1,6 % em volume, no entanto, este ano a produção irá expandir cerca 2,3% e em 2015 é esperado um crescimento de 2,2 %. Da mesma forma o mercado das bebidas também deverá crescer nos próximos anos^[5].

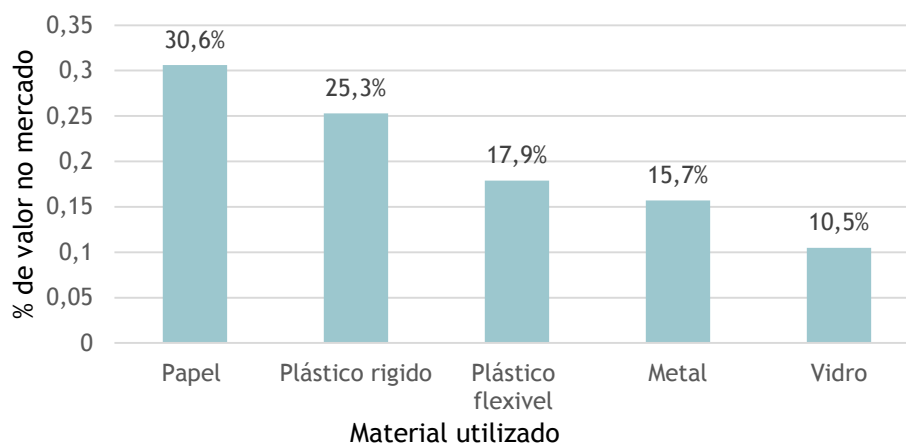


Figura 1. 2 - Materiais utilizados em embalagens^[7](Adaptado)

As estatísticas, expressas no gráfico da Figura 1. 3, mostram que o mercado da embalagem vai crescer nos próximos anos, em cerca de 21,8% (valor acumulado) até 2018 e estima-se que o valor do mercado da embalagem possa atingir os 151,6 mil milhões de euros na Europa^[7].

Mudanças a nível social podem estar na base deste aumento, uma vez que as populações são cada vez mais cosmopolitas. Além disso, com o desenvolver das novas tecnologias, também os conceitos de negócio se alteram, uma vez que as pessoas optam por fazer compras *on-line*. Para a indústria de embalagens, o aumento das vendas *on-line* representa, não só uma dificuldade, mas também uma oportunidade, pois à medida que mais produtos são enviados individualmente para os consumidores, a necessidade de uma segunda embalagem, isto é uma embalagem para proteger o empacotamento principal, cresce substancialmente^[8].

Para além disso, à medida que o estilo de vida se altera em todo o mundo, a procura por produtos mais saudáveis e de origem sustentável também aumenta. Estima-se que em 2020, as tendências de consumo de embalagens recaiam para recipientes tipo *take-away*, mas é de notar também que o crescente interesse com a saúde e bem-estar deverá resultar numa procura global por

alimentos mais frescos e por conseguinte existirá também uma maior exigência de embalagens que prolonguem o seu estado de conservação^[8].

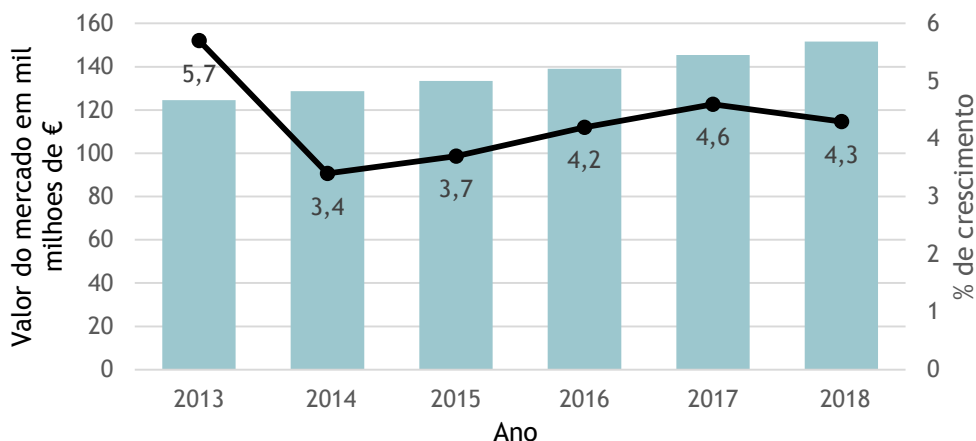


Figura 1. 3 - Perspetiva de crescimento do mercado da embalagem na Europa até 2018^[7](Adaptado)

Para muitos consumidores a quantidade de embalagens utilizadas atualmente é excessiva, e para além disso a dependência de produtos petrolíferos para a sua produção tem um grande impacto, uma vez que são cada vez mais procurados produtos obtidos de forma sustentável, que prejudiquem menos o meio ambiente e que diminuam a sobre-exploração dos recursos. A sustentabilidade será o componente chave desta indústria, nos próximos anos^[8].

As indústrias têm vindo a fazer melhorias nesse aspeto, apostando em novas tecnologias. Para além disso com o aumento dos preços dos bens alimentares também aumenta a procura por melhores soluções^[8]. Indo ao encontro das novas tendências de mercado, têm sido desenvolvidas embalagens de alta performance, com melhores propriedades barreira e que podem conter componentes ativos e inteligentes (que indicam o estado de conservação do alimento no seu interior).

1.2.2. O MERCADO DE PAPEL *TISSUE*

O mercado de papel *tissue* inclui a venda de lenços de papel, papel de cozinha, papel higiénico, bem como papel para consumo industrial, como as toalhas de mão. Este mercado movimenta anualmente na Europa um volume de negócios de cerca de 10 mil milhões de euros por ano. Estima-se que o mercado global da Europa continue a crescer a uma taxa de 3 % ao ano, mas este crescimento pode ser mais expressivo noutros mercados, alcançando uma taxa de crescimento de 7 % ^[9].

Na zona Este da Europa, o consumo de papel *tissue* apresenta uma tendência de maior crescimento. A Rússia tem sido o principal motor de crescimento do sector, sendo que o seu consumo deste tipo de papel cresceu cerca de 8 a 9 % no ano de 2013. Outros países, como a Polónia e a Ucrânia mostraram também um bom crescimento neste tipo de mercado. Apesar de ser esperado um crescimento a nível global, no caso particular de alguns países como a Espanha, Grécia, Portugal e Itália a tendência é contrária, sendo o mercado espanhol registou um declínio de cerca de 3 a 4 % ^[10].

Na Figura 1. 4 são mostradas as propensões de crescimento no consumo de papel *tissue* entre 2012 e 2015. No gráfico observa-se a dimensão dos vários mercados Europeus, com grande evidência para a Rússia, cujo consumo representa uma quantidade semelhante ao consumido pela Alemanha e Reino Unido juntos.

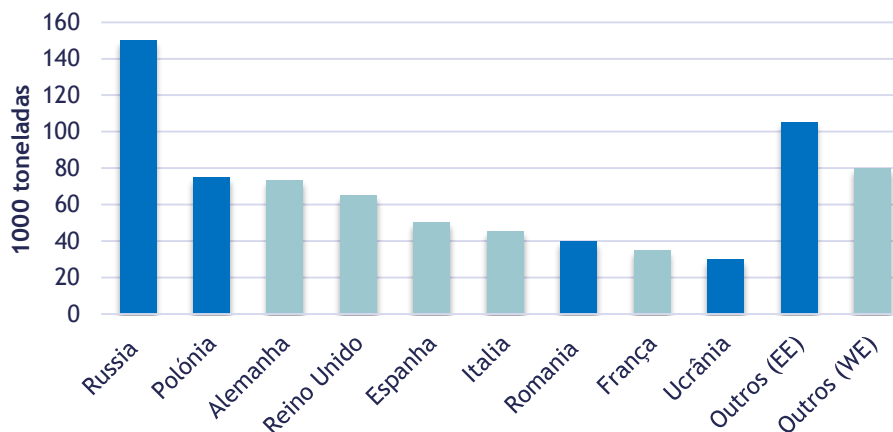


Figura 1. 4 – Volume de crescimento do consumo de papel tissue esperado, na Europa entre 2012 e 2015

1.3. PRODUÇÃO DA PASTA DE PAPEL: FUNDAMENTOS PRINCIPAIS

A produção de pasta celulósica e características finais da mesma dependem não só das propriedades da matéria-prima, mas também das necessidades quanto à performance no produto final em que a pasta pode ser aplicada. Assim torna-se necessário compreender as diferentes variáveis do processo, desde o tipo e composição de madeira, ao tipo de processamento a utilizar.

1.3.1. COMPOSIÇÃO DA MADEIRA

Para a produção de pasta e papel são utilizadas madeiras provenientes de árvores folhosas e resinosas. A madeira é um bio-compósito natural constituído essencialmente por fibras. As madeiras provenientes de árvores resinosas são utilizadas mais frequentemente, uma vez que as suas fibras são relativamente mais longas, mas por outro lado as madeiras de folhosas, constituída por fibras curtas, apresentam um papel muito importante durante da formação de folhas de papel^[11]. Para além disso a madeira de árvores resinosas apresenta uma estrutura mais densa, enquanto que a madeira de folhosas detém uma estrutura mais porosa. O eucalipto, mais propriamente o *Eucalyptus globulus*, é uma árvore do tipo folhosa (ou angiospérmica), que serve de matéria-prima para o fabrico de pasta de papel produzida pela Celbi. Esta árvore é constituída por fibras curtas e robustas, que resultam num papel caracterizado pela sua elevada suavidade, índice de mão e resistência à humidade assim como por uma excelente rigidez^[12].

A nível macroscópico a madeira de eucalipto é constituída por: casca (que se divide em ritidoma e floema); câmbio; xilema (que é composto por borne e cerne) e medula. As células vivas

deste tipo de árvores estão localizadas no xilema, estas podem ser elementos de vaso que estão relacionadas com o transporte de fluidos e a comunicação intercelular, células de parênquima que garantem o transporte e armazenamento de nutrientes e fibras que asseguram o suporte da árvore. Estas últimas são células robustas a longadas e de parede espessa ^[13].

A parede celular destas células vegetais encontra-se dividida em duas camadas: uma camada primária (P) e uma camada secundária (S). A camada primária, a primeira a ser formada durante o desenvolvimento celular é uma camada fina da parede celular que é composta por polissacarídeos e lenhina. A camada secundária, formada após a parede primária, é a mais volumosa da parede celular, esta é constituída por polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) e encontra-se dividida em três subcamadas: duas subcamadas finas (a subcamada externa S₁ e a subcamada interna S₃) e uma subcamada mais espessa (S₂). A lamela média (M) encontra-se localizada no espaço intercelular, permite a ligação entre células e é composta, essencialmente, por lenhina ^{[14],[15]}.

No caso particular de árvores folhosas, a sua constituição química é composta por cerca de 39-45% de celulose, 20-35% de hemiceluloses, 20 a 25 % de lenhina, 2-4 % de compostos extratáveis (compostos alifáticos, terpenos, terpenóides e compostos fenólicos) e menos de 1% de cinzas e por compostos minerais presentes em pequenas quantidades ^[15].

1.3.1.1. CELULOSE E OUTROS CONSTITUENTES

A celulose é um homopolímero é constituído por unidades de β-D-glucopirranose (unidades de anidroglicopirranose, AGU), unidas por uma ligação glicosídica β – (1 → 4). Cada unidade AGU contém grupos hidroxilo nas posições C2, C3 e C6, que são capazes de reagir com álcoois primários e secundários, enquanto que os grupos hidroxilo dos carbonos C1 e C4, de duas unidades AGU, podem reagir entre si formando um dissacarídeo denominado celobiose ^[16], cuja estrutura pode ser observada na Figura 1. 5.

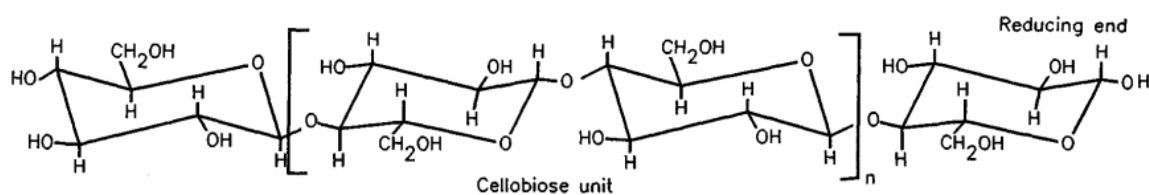


Figura 1. 5 - Estrutura molecular da celulose, com a unidade de repetição celobiose ^[17]

- **Estrutura supramolecular da celulose**

As moléculas de celulose são lineares e têm tendência para se unirem por pontes de hidrogénio intramoleculares e intermoleculares, formando fibrilas elementares. Estas podem agregar-se dando origem às microfibrilas, que por sua vez dão origem às fibras. As microfibrilas apresentam regiões cristalinas e regiões amorfas. Esta complexa organização das moléculas de celulose, que formam uma estrutura fibrosa é a responsável pela grande força de tensão deste material e por este ser insolúvel na maior parte dos solventes ^{[13],[16],[18]}.

A celulose é um material polimérico sólido, que possui uma estrutura semi-cristalina, podendo encontrar-se nas paredes das células das fibras de madeira cerca de 60 a 70 % de celulose cristalina^[19].

A estrutura cristalina da celulose tem sido caracterizada por análise de difração de Raios-X (DRX), RMN e por métodos baseados na absorção de luz infra-vermelha polarizada^[14]. Ambos os domínios amorfos e cristalinos apresentam diferentes padrões de Raios-X, sendo que as zonas amorfas se apresentam pouco ordenadas^[16]. Nas zonas cristalinas o arranjo das moléculas de celulose ligadas por pontes de hidrogénio apresenta um elevado grau de ordenação resultando num sistema com propriedades típicas de cristais^[13]. Dependendo do empacotamento cristalino da celulose, esta pode apresentar diferentes polimorfos, nomeadamente a celulose tipo I, II, III e IV.

A celulose cristalina nativa é do tipo celulose I (celulose natural) e apresenta uma célula unitária monoclinica constituída por quatro unidades de AGU^[19]. As cadeias moleculares encontram-se dispostas em camadas, ligadas entre si por pontes de Van der Waals. Essas camadas são constituídas por cadeias paralelas de anidroglicopiranosose que interagem através de ligações de hidrogénio intra e intermoleculares^[19]. Recentemente percebeu-se que a celulose do tipo I é de facto uma mistura de dois polimorfos I_α e I_β, que adotam uma configuração paralela, diferindo apenas no padrão de ligações por pontes de hidrogénio^[20].

A apresentação das cadeias de celulose numa célula monoclinica significa que esta possui três eixos de diferentes comprimentos e um ângulo diferente de 90°. Para além disso é do tipo primitivo em que apenas as arestas da unidade cristalina são ocupadas. Na Figura 1. 6a pode ser observado que a cadeia central da unidade apresenta um arranjo no sentido inverso daquelas que se encontram em cada uma das arestas da unidade. Na Figura 1. 6b estão representados os planos principais da unidade cristalina da celulose. Esses planos são representados por picos de diferentes intensidades em diagramas de DRX^[13].

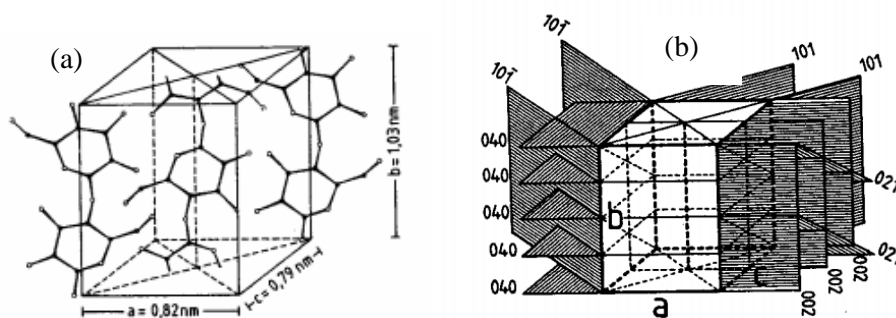


Figura 1. 6 – (a) projecção da célula unitária monoclinica da celulose^[21]; (b) representação esquemática dos diferentes planos que constituem a célula unitária da celulose^[13].

O índice de cristalinidade para uma árvore do tipo *E. globulus* é de cerca de 68%, aumentando para 74% após o cozimento^[22]. Quando esta se encontra na forma cristalina é mais resistente à degradação química e ao ataque de agentes microbianos.^[13] A forma amorfa é a primeira a ser atacada^[16].

- **Outros componentes da madeira**

Para além da celulose, outros constituintes da madeira são as hemiceluloses e a lenhina.

As **hemiceluloses** são uma classe de polissacarídeos não celulósicos constituídos por hexoses como a manose, a galactose, a glucose e o ácido glucorónico e pentoses como a xilose e a arabinose^[17]. Os polissacarídeos mais importantes que constituem as hemiceluloses são as glucomananas, mais abundantes nas árvores resinosas (8-14%), e as xilanas, presentes em maior quantidade nas árvores folhosas (15-25%).^[16]

Este polímero é formado por polimerização por condensação, onde uma molécula de água é removida por cada ligação glicosídica constituída. Este composto aumenta a resistência do papel, especialmente ao rasgamento e ao rebentamento, no entanto a presença de hemiceluloses não é desejada em pastas solúveis para processamento químico^[17].

Por sua vez, a **lenhina** é um heteropolímero natural de natureza aromática não estereoregular, com estrutura ramificada, constituído por unidades de álcoois derivados do 1-fenilpropano, apresentando ligações do tipo alquilo-arilo, arilo-arilo ou alquilo-alquilo. Este composto apresenta uma estrutura tridimensional e amorfa.

Existem lenhinas do tipo H (derivadas do álcool p-hidroxicinâmico), do tipo G (derivadas do álcool coníferilico) e do tipo S (derivado do álcool sinapílico). No caso particular de árvores folhosas a sua constituição é de aproximadamente 40-80 % unidades S, 20 a 60 % unidades G e 4 a 10 % unidades H.

A lenhina funciona como um cimento que liga e mantém agregadas as fibras, pelo que a sua concentração é maior na lamela média, mas também na parede secundária. Durante a produção de pastas químicas este composto é removido, permitindo que as fibras se separem facilmente^[17].

1.3.2. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE PASTA

A produção de pasta de papel pode ter origem em processos químicos, semi-químicos ou mecânicos. Dos processos químicos existentes destaca-se o processo ao sulfito onde se utiliza ácido sulfuroso (H_2SO_3) em conjunto com bases catiónicas e o processo ao sulfato ou *kraft* onde o NaOH e o Na_2S são os agentes de cozimento. Atualmente o processo mais utilizado para a produção de pasta química é o processo *kraft* e é também o método utilizado pela Celbi.

As principais vantagens do processo kraft são as seguintes^{[16], [23]}: (i) rápida deslenhificação; (ii) obtenção de excelentes propriedades mecânicas; (iii) tempo de cozimento é reduzido; (iv) pode ser utilizado qualquer tipo de madeira, (v) existe a possibilidade de recuperação dos reagentes (vi) é possível remover grande parte da hemiceluloses.

Tais características tornam o processo *kraft* um processo mais competitivo quando comparado com o processo sulfito que apesar de as pastas obtidas apresentarem um branqueamento mais fácil, serem facilmente refinadas e possuírem elevado rendimento, tem a desvantagem de não

poder ser aplicável a todas as espécies madeiras, de a recuperação dos agentes de cozimento ser difícil e de as propriedades mecânicas serem mais fracas relativamente ao processo kraft^{[16], [24]}.

O processo *kraft* ou processo sulfato é um processo químico que tem como objetivo a degradação, dissolução e remoção da lenhina, preservando a resistência das fibras, utilizando hidróxido de sódio (NaOH) e sulfureto de sódio (Na₂S), o chamado licor branco.

Os vários passos do processo de produção de pasta de papel estão esquematizados na Figura 1. 7, sendo que se começa pela preparação da madeira, retirando-lhe a casca e fazendo a alimentação dos toros a um destroçador, produzindo aparas. As aparas, juntamente com o licor branco, são encaminhadas para o digestor, onde se dá o cozimento químico. O cozimento de madeiras de árvores folhosas ocorre num intervalo de tempo de cerca de uma hora a uma hora e meia, a uma temperatura de 150 a 160 °C e com uma percentagem de alcali ativo de 14 a 18 %. Já no caso de madeiras de árvores resinosas o tempo de cozimento aumenta para duas a duas horas e meia, a temperatura utilizada é de 170 a 180 °C e o a percentagem de alcali ativo é de 22 a 26 %^[16].

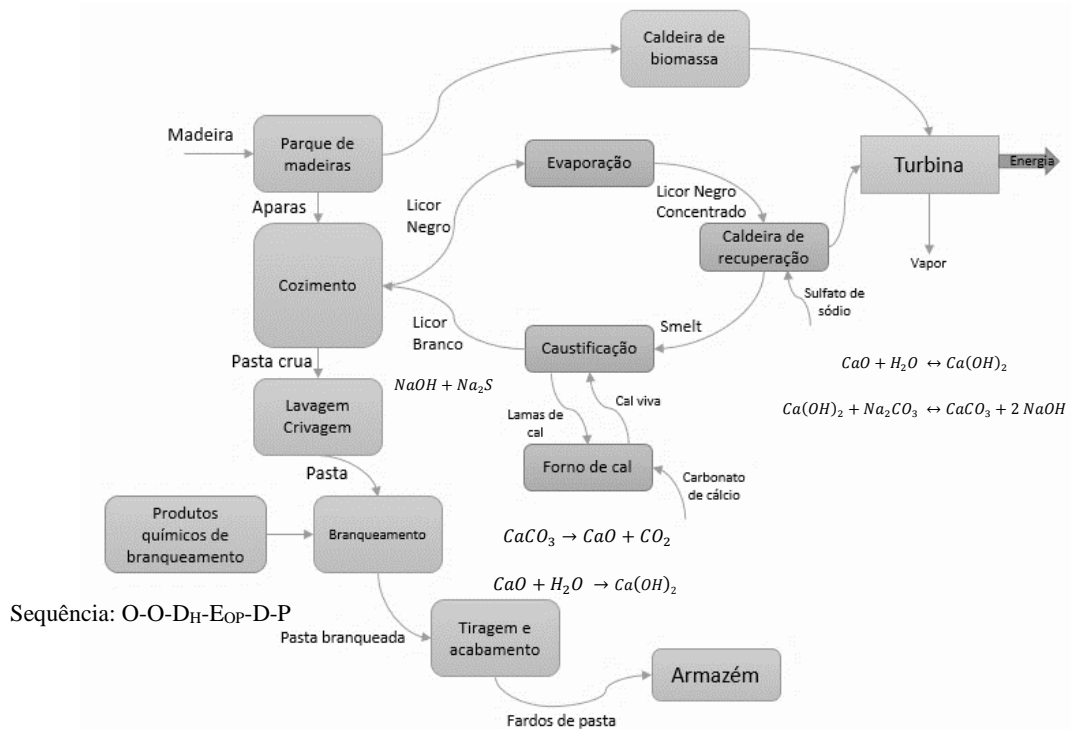


Figura 1. 7 - Diagrama de blocos de exemplificação do funcionamento uma fábrica de pasta de papel. Processo *kraft*. (Adaptado)

Depois da deslenhificação e ainda no digestor, a pasta é sujeita a uma primeira lavagem, onde se remove grande parte do licor negro. Esta corrente sofre um processo de evaporação antes de ser queimado na caldeira de recuperação. A pasta é encaminhada para a área de lavagem e crivagem. Seguidamente procede-se ao seu branqueamento por ação de químicos fortemente oxidantes, em reatores aquecidos designados por torres de branqueamento. Após cada torre de branqueamento, a pasta é lavada em prensas de alta eficiência para remoção da lenhina oxidada. A pasta branqueada é limpa de impurezas diversas numa instalação de crivagem e depuração existente após o

branqueamento e antes da máquina da pasta. A água que se encontra presente na suspensão de fibras é removida quase na sua totalidade durante a formação da folha de pasta que ocorre na mesa de formação^{[12],[16]}.

Para além da linha de produção de pasta, existe uma linha de recuperação de químicos de cozimento e produção de energia térmica e elétrica.

1.3.3. REFINAÇÃO

Quando uma fábrica não é integrada, esta recebe a pasta de papel e processa-a até à formação do papel, passando por vários passos, inclusive um passo de refinação. Esta etapa pode ser classificada como uma das mais importantes no fabrico de papel e é caracterizada por um elevado consumo de energia^[16].

A refinação de pasta é um tratamento mecânico aplicado à pasta de fibras, com a intenção de desenvolver as suas propriedades mecânicas para a produção do papel. Este passo é muito importante antes da formação do papel, pois aumenta a resistência das fibras e das suas ligações aumentando a área superficial das fibras e tornando-as mais maleáveis ou flexíveis. Com a refinação, as fibras vão aumentar a sua capacidade para se ligarem entre si, formando uma matriz tridimensional mais resistente^[25]. No entanto durante a refinação as fibras individuais são enfraquecidas e tornadas mais curtas devido a cortes^[17].

Na refinação uma suspensão de fibras é feita passar entre duas superfícies abrasivas, que apresentam uma determinada distância entre si que é ajustável consoante os parâmetros desejados e o tipo de refinador. As superfícies abrasivas por onde se faz passar a suspensão, são denominadas por estator (que está estacionário) e rotor (que se move a alta velocidade) (Figura 1. 8), sendo que consoante o refinador em causa ambas as superfícies podem ser móveis^[25].



Figura 1. 8 - Estrutura de um rotor de um moinho PFI

A suspensão fibra (constituída maioritariamente por água) começa por ser colhida pelo rotor que se encontra em movimento, fazendo uma força de compressão sobre os flocos de pasta que leva à expulsão de água para fora dos flocos. Seguidamente os flocos de fibras são pressionados entre as superfícies abrasivas que apresentam movimentos opostos, apresentando sempre um movimento contínuo^[25]. Este funcionamento está representado de forma esquemática na Figura 1. 9.

A maior parte do efeito da refinação é obtida durante o contacto entre os flocos de fibras e as arestas das superfícies dos discos de refinação. Quando a fibra se encontra entre as duas superfícies ocorre o fenómeno de fibrilação externa das fibras. O efeito da refinação depende assim do tamanho da superfície abrasiva, sendo que, se este for demasiado pequenos os flocos de fibras não conseguem circular nessas espaços e não é conseguido o efeito da refinação^[25].

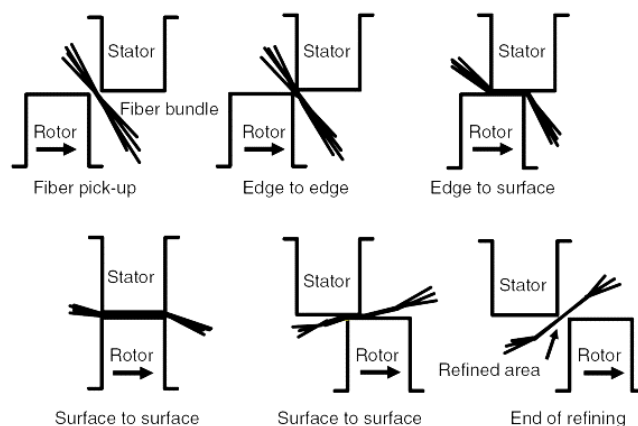


Figura 1. 9 - Esquema do mecanismo de funcionamento da refinação^[26]

Como já referido o eucalipto, utilizado para a produção de pasta de papel, é uma árvore de fibra curta. Este tipo de fibras apresentam dificuldades de refinação, formando flocos mais fracos que são facilmente quebrados^[25].

A refinação apresenta efeitos primários e secundários, os primeiros estão relacionados com a modificação da estrutura da fibra ao nível da degradação da parede celular, sendo esta alteração irreversível e os seguintes, que estão dependentes dos primeiros, focam-se no corte de fibras e relacionam-se também com as propriedades papeleiras da pasta^[27].

- **Efeitos primários na refinação de pastas**

Os efeitos primários podem apresentar duas consequências intrínsecas para as fibras, são elas a fibrilação interna e externa^[27].

A fibrilação é a produção de superfícies rugosas nas fibras por ação mecânica, no refinador é quebrada a camada exterior de fibras, isto é, a célula primária parede S_1 , fazendo com que as fibras da parede secundária S_2 se projetem para a superfície^[17]. As fibrilas da parede interna formam uma camada em torno do corpo principal da fibra, fenómeno a que se chama fibrilação externa. Este fenómeno envolve a fragmentação e perda de material das camadas externas da parede das fibras^[25].

A fibrilação interna, por sua vez, ocorre por consequência da fibrilação externa. Uma vez que a parede da fibra se torna mais porosa, é permitido o intumescimento das células interiores, numa dimensão tal, dependendo da quantidade de água disponível^[27].

A fibrilação interna e externa são considerados fenómenos positivos para o desenvolvimento das propriedades mecânicas e de formação do papel, enquanto que o corte de fibras é considerado

um fenómeno negativo para esse fim. Figura 1. 10 é possível observar as diferenças na aparência da pasta antes e depois da refinação. A capacidade de conformação das fibras é aumentada com a refinação, resultando numa folha mais coesa e densa.

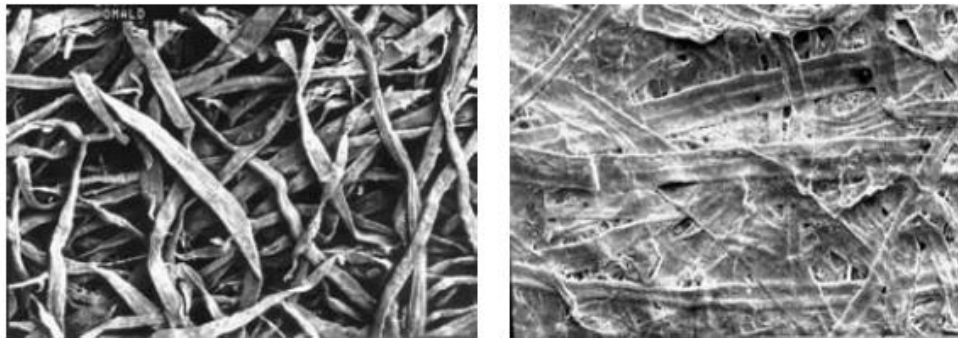


Figura 1. 10 - Aparência das fibras de uma folha de pasta com e sem refinação^[27].

• **Efeitos secundários da refinação de pastas**

A operação de refinadores com uma distância muito pequena entre as superfícies aumenta o contacto entre a fibra e superfície, causando a quebra da mesma, devido à elevada força de tração causada. Este fenómeno é desejado para pasta de fibras longas, para melhorar a qualidade de formação na máquina de papel, mas, por outro lado é necessário controlar esse corte das fibras, por forma a manter a resistência do papel^[17].

A formação de finos pode ser considerada uma consequência dos efeitos primários, estes formam-se durante a fibrilação externa e constituem os fragmentos de menor tamanho presentes na pasta^[27]. Devido à sua elevada superfície específica, afinidade com a água e capacidade de intumescimento, os finos aumentam o potencial de ligação das fibras, preenchem o espaço entre elas, aumentando a densidade da folha^{[25],[27]}. Na Tabela 1.1 são listadas as principais modificações produzidas pelo processo de refinação.

Tabela 1.1 – Principais alterações observadas nas fibras e na pasta em geral depois da refinação^[25].
(Adaptado)

<i>Alterações ao nível das fibras</i>	<i>Efeitos na pasta final</i>
<p>Aumento de:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Flexibilidade da fibra; • Área disponível para a ligação fibra a fibra; • Intensidade das ligações; • Capacidade de intumescimento de fibras; <p>Diminuição de:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Rigidez da fibra com a deformação de zonas amorfas; • Comprimento das fibras. 	<p>Aumento de:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Resistência à drenagem; • Capacidade de formação de folha; • Número de ligações por fibra; • Densidade; • Resistência à tração, rebentamento e rasgamento; <p>Diminuição de:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Permeabilidade ao ar, absorção de líquidos e opacidade; • Porosidade

O objetivo e as condições da refinação podem variar consideravelmente, dependendo da pasta utilizada e do tipo de papel desejado. No entanto, de uma forma geral o objetivo consiste em^[25]:

- Fornecer ao papel a resistência mecânica exigida para cada aplicação,
- Melhorar a uniformidade e a formação da folha,
- Reduzir a opacidade do papel, ou limitar a sua diminuição consoante o tipo de papel pretendido.

- **Grau de refinação**

Um dos efeitos que a refinação tem na suspensão de pasta é a diminuição da sua capacidade de drenagem. A avaliação do grau de refinação de uma pasta pode ser feita usando dois métodos conhecidos, o grau de refinação *Schopper –Riegler* (°SR) ou o grau *Canadian Standard Freeness* (°CSF), sendo o primeiro o método ISO utilizado e o mais apropriado para pastas químicas^[27].

A criação de finos é o fator com mais influência na capacidade de drenagem, o que pode estar ligado ao aumento da densidade da pasta. O grau °SR aumenta com o aumento da refinação, enquanto que o °CSF diminui. Para a produção de papel é indicada uma refinação até um grau °SR de 35-45.

O grau de drenabilidade relaciona-se com a resistência à passagem de água entre as fibras, a qual aumenta com a refinação, não apenas devido ao aumento de fibras (e de finos), mas também devido à perda de porosidade da matriz fibrosa, como consequência da fibrilação externa e do aumento da flexibilidade das fibras^[28].

1.4. APLICAÇÕES DA PASTA CELULÓSICA

A pasta de papel é um produto intermediário que poderá ser utilizado para o fabrico de diferentes produtos finais. Existem vários tipos de papel entre os quais o papel de impressão e escrita, o papel para embalagem, o papel *tissue*, o papel para cartão, papéis especiais e papel gráfico. Para cada uma destas aplicações serão necessárias pastas com diferentes características, como por exemplo melhores propriedades óticas ou melhores propriedades mecânicas.

1.4.1. EMBALAGENS PARA ALIMENTOS

A indústria das embalagens para alimentos tem crescido muito nos últimos anos em resultado do crescimento da indústria alimentar a alterações a nível económico e social, como já visto anteriormente. Em termos de materiais são destacados materiais como o metal e o vidro e o plástico, sendo que este último apresenta vantagens como ser um material leve, resistente em termos mecânicos e térmicos, fácil de produzir e resistente á corrosão^[29].

A principal função de uma embalagem é a preservação da qualidade dos alimentos, minimizar o desperdício de alimentos e reduzir a utilização de aditivos químicos e estabilizadores no produto. Deve proteger os alimentos agindo como uma barreira à transferência de oxigénio, humidade, compostos químicos e microrganismos que são prejudiciais à qualidade dos

alimentos^{[29],[30]}. Assim denota-se a importância das propriedades mecânicas e de barreira que o material deve apresentar, que se pretendem estudar em detalhe ao longo deste trabalho.

1.4.1.1. CARACTERIZAÇÃO

O papel como material de embalagem é utilizado em sacos, invólucros, caixas, embalagens de leite, pratos de papel e copos^[31]. Embora este material tenha a vantagem de ser barato, abundante, proveniente de fontes renováveis e considerado como ambientalmente sustentável, apresenta falhas a nível de propriedades de barreira a gases e vapor e ao nível da degradação das propriedades mecânicas quando absorve água.

As propriedades de barreira e mecânicas do papel podem ser melhoradas pela adição de um revestimento ou impregnação com ceras ou plásticos. São alguns exemplos revestimentos como polietileno, poliéster ou alumínio, que permitem a utilização do papel em embalagens de líquidos e congelados^[29].

No caso das embalagens assépticas de cartão, utilizadas para embalar alimentos líquidos sem gás, como os leites e os sumos, estas são obtidas por um processo de laminagem de camadas alternadas de polietileno, cartão e folha de alumínio, cuja composição se encontra na Tabela 1.2. Através da combinação desses três materiais, tanto o peso como a dimensão total da embalagem são reduzidos ao mínimo, permitindo utilizar apenas a quantidade indispensável de matéria-prima necessária às respetivas funções. O resultado é uma embalagem de alta qualidade que impede a entrada de luz, ar, água e micro-organismos. Ao mesmo tempo, evita que o aroma dos alimentos saia e inibe a oxidação, que tanto prejudica a qualidade dos alimentos^[32].

Tabela 1.2- Composição de uma embalagem para alimentos líquidos^[32]. (Adaptado)

<i>Cartão</i>	<p>Constitui cerca de 75% do peso da embalagem;</p> <p>Obtém-se a partir de fibras longas, obtidas da madeira;</p> <p>Confere rigidez e resistência à embalagem. Fornece uma superfície para a impressão.</p>
<i>Polietileno</i>	<p>Constitui cerca de 20% do peso da embalagem;</p> <p>Impermeabiliza a embalagem e funciona como agente de adesão das restantes camadas;</p> <p>A utilização de camadas muito finas minimiza a utilização de recursos.</p>
<i>Alumínio</i>	<p>Constitui cerca de 5% do peso da embalagem (presente apenas nas embalagens que contêm produtos de longa duração);</p> <p>Constitui uma barreira anti oxigénio eficaz;</p> <p>A folha utilizada tem uma espessura de apenas 0,0065 microns.</p>

A área dos revestimentos tem sido alvo de vários estudos, sendo que recentemente se percebeu as vantagens de utilizar celulose microfibrilada e hemiceluloses como xilanas e mananas

para melhorar as propriedades de barreira do papel^{[33],[30],[34],[35],[36]}. As indústrias procuram desenvolver formas de reduzir os preços e também o peso dos materiais sem alterar as suas propriedades mecânicas, especialmente a sua resistência à flexão^[30].

1.4.1.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades de barreira e resistência à humidade podem ser melhoradas com a introdução de diferentes revestimentos ou camadas adicionais, como descrito no ponto anterior, no entanto, as propriedades de deformação não podem ser melhoradas significativamente sem modificações a nível químico ou físico das fibras ou da rede de fibras. A tenacidade é capacidade de um material absorver energia sem rotura, ou seja, é a capacidade que o material tem para se submeter a uma deformação plástica sem se danificar. Esta propriedade é especialmente importante para materiais que possam ser sujeitos a um processo de estampagem que tem vindo a ser usado na produção de produtos de plástico e metal^[37].

A estampagem de papel ou cartão é utilizada para a produção de pratos, copos ou recipientes para alimentos e outros tipos de produtos, e deverá competir com os materiais de origem petrolífera usados actualmente. Este é um processo de conformação mecânica, geralmente realizado a temperatura elevada (no caso do papel), que engloba um conjunto de operações, onde uma folha plana adquire uma nova forma geométrica. As condições típicas de um processo de estampagem de cartão são de uma temperatura do cartão de cerca de 100 °C e um teor de humidade entre os 6 e os 11%, não podendo ultrapassar esse valor, uma vez que ao aumentar o teor de humidade, aumenta também a possibilidade de ocorrência de pequenas fracturas.

Um exemplo de produtos obtidos por um processo de estampagem pode ser observado na Figura 1. 11.



Figura 1. 11 – Recipientes obtidos pela utilização de um processo de estampagem.^[37]

As propriedades intrínsecas dos materiais celulósicos apresentam, no entanto, limitações significativas no que toca à obtenção de formas complexas que podem ser obtidas com o plástico ou o metal. Estas limitações estão ligadas à baixa tenacidade do papel, o que leva à ocorrência de defeitos, aquando da estampagem, como por exemplo fracturas (Figura 1. 12), aparecimento de vincos ou imprecisões da forma final^[37]. A resistência à tensão e compressão são factores determinantes à ocorrência de fraturas. Estas são iniciadas pela quebra de ligações e não pela quebra de fibras^[37].

As principais propriedades do papel, usadas para a avaliação a capacidade de estampagem do mesmo, são a gramagem, a percentagem de alongamento até à rotura, a resistência à compressão, a tensão de corte e o atrito entre o papel e o metal^[37].



Figura 1. 12 – Exemplo de uma estampagem sem ocorrência de defeitos e com ocorrência de defeitos^[38]

Entre os critérios existentes para a possibilidade de aplicação de papel como material para a estampagem os mais importantes são o grau de formação e o fator de moldagem. No caso dos metais e dos plásticos a área de superfície a estampar aumenta com a diminuição de espessura da folha. Em contraste, no caso do papel isso já não acontece, uma vez que ao diminuir a espessura a probabilidade de formação de fraturas aumenta. A área superficial do papel aumenta apenas devido ao alongamento das fibras e das ligações entre as mesmas.

Na literatura, são descritos métodos para solucionar os problemas acima mencionados. Estes problemas podem ter origem em propriedades mecânicas ou mesmo no modo de funcionamento do equipamento e nas suas condições de operação. Na Tabela 1.3 são expostas algumas soluções para as más performances a nível mecânico do papel.

Tabela 1.3 – Possíveis soluções para colmatar a performance mecânica do papel^[37].(Adaptado)

<i>Problema</i>	<i>Possíveis razões</i>	<i>Solução</i>
<i>Fratura do material, Vincos, deformações</i>	Baixa resistência à tração; Baixa capacidade de deformação; Baixa recuperação elástica	Ajustar o teor de humidade e a temperatura da folha de papel ou cartão; Aumentar o grau de refinação, para aumentar a força de ligação das fibras; Realizar modificações químicas, tal com a impregnação de celulose com diferentes diesteres ou metilacrilatos; Utilização de fibras que contenham ligações mais fortes, resultando numa melhor distribuição das tensões durante o processo.

1.4.1.3. PROPRIEDADES DE BARREIRA

As embalagens estão sujeitas a agentes externos como humidade e diferenças de temperatura, e isso tem uma grande influência nas propriedades do material em que é construída, principalmente se esse material for papel.

As propriedades de barreira são de maior importância quando se fala de embalagens para alimentos, uma vez que estes ficam sujeitos à ação do oxigénio podendo degradar-se mais rapidamente, ou ainda devido à existência de líquidos que podem ser absorvidos pelas paredes do material^[30]. As soluções normalmente adotadas prendem-se com a utilização de filmes como resinas ou polímeros que apresentam grandes propriedades barreira.

Para o estudo das propriedades de barreira do papel são efetuados testes de resistência ao ar, permeabilidade ao ar e pode ainda avaliar-se o índice de retenção de água (WRV). A capacidade de absorção ou não de água de um papel é determinada pelo ângulo de contacto de uma gota de água com o papel.

A não absorção de água apenas é conseguida com a adição de colas durante a formação do papel, que vão aderir à superfície da celulose e funcionar como repelentes à água. As colas utilizadas, que podem ser ASA ou AKD, irão baixar a polaridade da celulose, uma vez que os grupos OH da zona polar da molécula formam ligações com os grupos OH da celulose, fazendo com que a parte apolar (hidrofóbica) interaja com a água, repelindo-a.

A superfície do papel pode classificar-se como completamente hidrofóbica, quando o ângulo de contacto da gota com a superfície é superior a 90° e pouco resistente à humidade quando o ângulo de contacto é inferior a 90° , apresentando a superfície grande molhabilidade. No caso do papel de impressão e escrita, pretende-se que este seja resistente à humidade, mas por outro lado deve permitir a interação com a tinta, logo esse tipo de papéis devem apresentar um $\theta \approx 60$ a 70° .

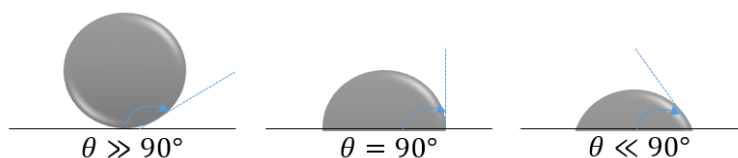


Figura 1. 13 – Ilustração do ângulo de contacto de uma gota com uma superfície.

1.4.2. PAPEL TISSUE

O papel *tissue* é uma categoria de produtos de baixa gramagem que inclui o papel higiénico, toalhas de cozinha e toalhas de mão.

Para a produção de papel *tissue* podem ser utilizadas fibras virgens ou recicladas e que podem ter origem em árvores do tipo folhosas ou resinosas. As pastas utilizadas podem ser de origem química por processo *kraft* ou sulfito e podem também ser adicionadas ao stock fibras com origem em processos químico-termo-mecânicos por forma a tornar o papel mais absorvente e com um melhor índice de mão.

As pastas virgens são sujeitas a um processo leve de refinação para aumentar a resistência à tração do produto final, e são também adicionados ao *stock* alguns agentes químicos para melhorar a resistência no estado húmido, corantes, agentes anti-espuma, produtos químicos para controlo do pH e retenção de forma para aumentar a velocidade de progressão da máquina de papel [39].

1.4.2.1. PROPRIEDADES MECÂNICAS E ESTRUTURAIS

As propriedades destes tipos de papel dependem muito da utilização final do produto, das quais se destacam o índice de mão, as propriedades de absorção, a maciez e a resistência no estado húmido, como se descreve a seguir:[39]

- **Bulk ou índice de mão**

O índice de mão é uma propriedade importante de alguns tipos de papel *tissue* uma vez que a absorção e a maciez (*softness*) se correlacionam com a espessura do papel. O objetivo é produzir um papel com um volume específico mais elevado quanto possível.

- **Resistência em estado húmido**

A maioria dos papéis tipo *tissue* serão humidificados ou molhados, pelo que, tendo em conta a sua aplicação, alguma resistência no estado húmido é necessária para prevenir a degradação dos mesmos. As ligações por pontes de hidrogénio entre fibras são sensíveis à presença de água e podem ser facilmente quebradas por moléculas de água fazendo com que cerca de 90% da resistência original seja perdida. Por forma a atingir a resistência no estado húmido necessária são adicionados alguns aditivos como resinas de resistência ao estado húmido. Estas resinas protegem as ligações entre fibras pela formação de uma rede ao redor das fibras, para além disso estas podem criar ligações covalentes entre fibras.

- **Absorção**

A absorção é uma propriedade importante para papeis *tissue* tipo absorventes e é geralmente dividida em capacidade de absorção e velocidade de absorção. Enquanto que a primeira reflete a quantidade de água que papel pode absorver ($\text{g}_{\text{água}}/\text{g}_{\text{fibra}}$), a segunda mede a rapidez com que essa absorção é feita. Esta propriedade depende muito das propriedades químicas da superfície da fibra e pode ser controlada pela escolha correta do tipo de fibra, aditivos e quantidade de refinação.

Papeis *tissue* produzidos a partir de fibras recicladas absorvem normalmente $4 \text{ g}_{\text{água}}/\text{g}_{\text{fibra}}$, por outro lado, papéis produzidos a partir de fibras virgens podem atingir capacidade de absorção de $18 \text{ g}_{\text{água}}/\text{g}_{\text{fibra}}$.

Uma estrutura mais porosa da rede de fibras é muitas vezes relacionada com uma melhor absorção, uma vez que existem mais locais da rede de fibras onde as moléculas de água podem passar.

1.4.3. BIO COMPÓSITOS DE BASE CELULÓSICA

Nos últimos anos tem aumentado a pesquisa sobre materiais biodegradáveis, em particular sobre plásticos facilmente degradáveis no meio ambiente. Esses materiais podem ser de origem sintética, natural ou de ambas[40].

Uma utilização menos conhecida de pasta de celulose é a sua aplicação em compósitos ou biocompósitos com a junção a um polímero de modo a obter materiais com características distintas. No início do século XX existiu um declínio na utilização de polímeros naturais à medida que eram desenvolvidos polímeros sintéticos provenientes de frações de petróleo de baixo custo^[41]. No entanto, desde os anos 90 que o interesse por polímeros naturais e fibras lenhocelulósicas tem aumentado, isto devido: (i) ao crescente interesse na redução do impacto ambiental de polímeros e compósitos; (ii) à consciencialização da existência de recursos petrolíferos finitos, o que levou à diminuição da dependência deste tipo de produtos e ao aumento da procura de produtos renováveis; (iii) ao aumento do conhecimento acerca das propriedades e morfologia de materiais naturais como fibras celulósicas. Estes fatores levaram a uma melhor compreensão e desenvolvimento de novos materiais biocompósitos, com a utilização de fibras naturais^[41].

A maior desvantagem na utilização de fibras naturais no reforço de materiais compósitos é a baixa compatibilidade entre a fibra e a matriz de polímero. As fibras celulósicas são fortemente polarizadas, tornando-se incompatíveis com polímeros hidrofóbicos, devido à sua natureza hidrofílica. Em muitos casos, é possível induzir a combinação de dois materiais incompatíveis pela introdução de um terceiro material que tenha propriedades intermédias dos outros materiais, mas noutros casos é necessária a modificação das propriedades da superfície das fibras, por forma a promover a sua adesão a diferentes matrizes. Tais modificações podem resultar de métodos físicos ou químicos^[42].

- **Métodos físicos**

A modificação física de fibras inclui o alongamento das fibras, a calandragem e tratamentos térmicos. Este tipo de tratamentos modificam as propriedades estruturais e de superfície da fibra, conseguindo assim influenciar a ligação mecânica de polímeros, sem alterar a composição química da fibra. Para além disso, a interface é geralmente melhorada devido ao aumento das ligações mecânicas entre as fibras e a matriz^[42].

- **Métodos químicos**

Existem vários mecanismos de associação de materiais distintos, dos quais se destaca o tratamento alcalino, a acetilação, o acoplamento com anidrido maleico e tratamentos enzimáticos^[42].

A modificação química de materiais celulósicos aumenta a diversidade de áreas em que estes podem ser utilizados, podendo ser encontrados em aplicações inovadoras como filmes de triacetato de celulose usados nos LCD's ou éteres de celulose usados em como excipientes na formulação de fármacos de libertação controlada. A derivatização da celulose pode ser obtida através de reações de substituição nucleofílica de grupos hidroxilo (OH)^[43].

É possível obter um material moldável de celulose, combinando o mesmo com um fração de um termoplástico. Por forma a conseguir essa combinação com o termoplástico é necessário alterar a superfície das fibras, para aumentar a adesão entre os dois materiais e diminuir a aglomeração, utilizando reações essencialmente de substituição nucleofílica.

As reações de substituição podem ocorrer em meio heterogêneo ou homogêneo. Em meio heterogêneo a celulose não é dissolvida no meio reacional, assim algumas unidades AGU não estão disponíveis para reagir, principalmente as que se encontram no interior da parede da fibra. Com alguns reagentes o produto formado torna-se miscível no meio, possibilitando um grau de substituição elevado, no entanto, uma vez dissolvida a celulose, não é possível obter de novo uma estrutura forte e densa. Essas características são as desejadas para as fibras que formam compósitos, pelo que são desejáveis condições heterogêneas para a reação de modificação da superfície^[43].

Outra opção é dissolver a celulose, dar-lhe a forma desejada e seguidamente regenerá-la com um solvente apropriado. No processo de dissolução, as interações, que tornam a celulose um polímero robusto e rígido, são desreguladas, conseguindo-se deste modo a obtenção de um material moldável^[43].

- **Matrizes para bio compósitos**

A capacidade de deformação, a aparência da superfície a tolerância a nível ambiental e a longevidade global do produto formado, dependem da matriz polimérica, enquanto que as fibras de celulose estão mais relacionadas com as propriedades estruturais do compósito, conferindo-lhe a rigidez e resistência necessária. As matrizes de polímeros podem ser de origem petroquímica, dos quais se destaca o polietileno, o poliestireno, o polipropileno e resinas ou fontes renováveis como o PLA (ácido poliláctico), o PHB (polihidroxibutirato) e o amido^[42].

1.5. TECNOLOGIA DE ALTA PRESSÃO

O processamento a alta pressão é um processo utilizado na produção de materiais cerâmicos, compósitos, plásticos e com recente expansão na indústria alimentar, como método de preservação^[21]. Este processo consiste na aplicação de pressão, na faixa de 1000 a 7000 atmosferas, a um produto geralmente já embalado^[44]. Este método reduz o número de microrganismos e desativa enzimas por ação mecânica a temperaturas relativamente baixas^[45], mantendo a característica sensorial natural dos alimentos, os seus níveis nutricionais^[45] e propriedades organoléticas^[21]. Os alimentos que sofrem este tipo de processo apresentam uma melhor qualidade, do que os que sofrem tratamento térmico, químico ou irradiação^[45].

Atualmente podem ser aplicados dois métodos de processamento a alta pressão: o método hidrostático (UAP – Ultra Alta Pressão) e o método de homogeneização (HAP – Homogeneização à Alta Pressão)^[46], sendo que neste trabalho se vai utilizar o método hidrostático.

O tipo de processamento UAP consiste em submeter determinado produto a pressão elevada dentro de um vaso pressurizado, assim, é necessário a utilização de um fluido que opera como meio de transferência de pressão, sendo que neste caso se utiliza apenas água, fazendo com que o processo se designe de alta pressão hidrostática^[46].

O método utilizado fundamenta-se em dois princípios gerais^{[46],[47]}:

- Princípio de Le Chatelier: em que qualquer fenómeno acompanhado por uma variação de volume negativa ($\Delta V < 0$, onde $\Delta V = \text{volume dos produtos} - \text{volume dos reagentes}$) é favorecido pelo aumento de pressão e os fenómenos podem constituir transição de fase, reação química ou qualquer alteração da configuração molecular. Assim, o equilíbrio de uma reação é impulsionado para um estado de maior estabilidade e a constante de velocidade de uma reação ($k_{\text{cinético}}$) aumenta ou diminui, dependendo se o “volume de ativação” da reação ($\Delta V^* = \text{volume do complexo de ativação-volume dos reagentes}$) é negativo ou positivo.
- Princípio da pressão isostática: em que se considera que a pressão aplicada transmite-se de uma forma uniforme e quase instantânea a todos os pontos da amostra biológica ou solução, independentemente do volume da amostra. A pressão é aplicada igualmente em todas as direções, permitindo aos sólidos reter o seu formato original. Para além disso, o produto final obtido é muito homogéneo.

Neste tipo de processamento, a amostra é protegida do contacto direto com o meio líquido envolvente, usando embalagens flexíveis seladas. A pressão é criada através de uma bomba e o líquido pressurizado é mantido num cilindro de aço com espessura e resistência adequadas. Uma vez pressurizado, não é necessário fornecer mais energia ao sistema para este manter a amostra sob pressão por um período de tempo mais longo^[46].

Para além da utilização em alimentos, este procedimento tem sido testado também na modificação de propriedades físico-químicas de amidos e biopolímeros^{[48]-[51]}. Na indústria da celulose, por outro lado, não se conhece ainda todos os efeitos que este tipo de tratamento tem na pasta de papel. Figueiredo et.al.^[21] estudou recentemente o efeito da alta pressão (400 MPa) na estrutura e propriedades físicas da celulose em pastas químicas, mais propriamente pastas provenientes de cozimento sulfito ácido e cozimento *kraft*, de modo a tentar perceber se os resultados obtidos poderiam depender do tipo de cozimento da madeira, tendo-se concluído que as amostras provenientes de duas formas de cozimento diferentes, apresenta resultados semelhantes. Para além disso percebeu-se que propriedades mecânicas de pastas químicas tratadas a pressões elevadas apresentam um melhoramento considerável.

1.5.1. EFEITO NO GRAU DE CRISTALINIDADE

O grau de cristalinidade (GC) é uma propriedade que ajuda na diferenciação e classificação dos polímeros. A proporção entre as regiões cristalina e amorfa, que determina o grau de cristalinidade e as características dimensionais dos domínios cristalinos, é variável. Nas regiões cristalinas existe um arranjo geométrico que se repete nos eixos principais da estrutura^[52], como pode ser observado no esquema da Figura 1. 14. Uma característica importante do grau de cristalinidade é que as moléculas das microfibrilas individuais são empacotadas de tal forma que é possível evitar a penetração não só por enzimas, mas também pequenas moléculas tal como água^[53]. Estudos mostram

ainda que a celulose no estado amorfo é hidrolisada muito mais rapidamente que a celulose parcialmente cristalina^[53].

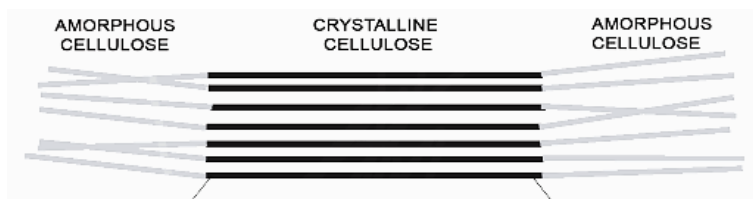


Figura 1. 14 - Esquema da estrutura cristalina e amorfa do polímero de celulose^[53]

A análise de amostras de pasta de celulose que sofreram tratamento hiperbárico mostra que a largura média dos cristais de celulose aumenta após o tratamento. A alta pressão hidrostática promove rearranjos estruturais nas fibrilas de celulose. Este procedimento conduz à junção de cristais de celulose vizinhos orientados de forma adequada, cujas superfícies estão suficientemente próximas umas das outras e são termodinamicamente compatíveis. Na Figura 1. 15 está representado o resumo esquemático do que acontece durante o tratamento de alta pressão. Note-se que cerca de 5% de água é aprisionada nas cavidades internas dos agregados de microfibrilas (água fortemente ligada), que aí permanece mesmo após secagem ou até em altas temperaturas (100 – 250 °C)^[21].

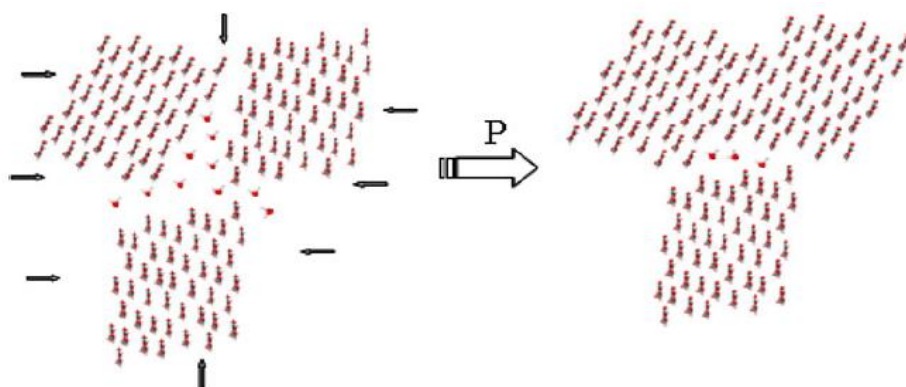


Figura 1. 15 - Representação esquemática da secção transversal de 3 microfibrilas de celulose^[21].

1.5.2. EFEITO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

O modo com o papel resiste à ação de forças externas, à humidade ou ao calor depende profundamente da composição das fibras e modo como foi formado.

As propriedades mecânicas da pasta, no geral, melhoram quando as pastas sofrem um tratamento hiperbárico, no entanto, nota-se que o volume específico das pastas em (cm^3/g) aumenta dando a impressão um papel mais macio. O volume específico é o inverso da densidade, assim, quanto maior for o volume específico, menor será a densidade do papel, o que previsivelmente diria que as propriedades físico-mecânicas poderiam ser deterioradas ^[21]. A densidade é uma indicação da quantidade relativa de ar no papel que, por sua vez, afeta as propriedades óticas e de resistência do papel^[17].

A resistência ao rasgamento é uma das propriedades melhoradas. Esta está associada à capacidade de ligação entre as fibras de celulose e mede energia necessária para propagar um rasgo de várias folhas de papel para uma distância fixa^[17]. Outras propriedades mecânicas melhoradas são a resistência à tração, que está relacionada com a durabilidade e utilidade do papel, por exemplo, para fins de embalagem, e o índice de rebentamento, como pode ser observado na Figura 1. 16. A resistência à tração depende de fatores como o comprimento médio de fibras, a espessura da parede celular das fibras e a resistência individual das fibras.

Para além disso registou-se um aumento em cerca de 5 vezes do alongamento, evidenciando um melhoramento na elasticidade da rede de fibras. O alongamento é muito importante em indústrias como a da embalagem, facto que motivou a realização deste trabalho e a utilização desta tecnologia^[21].

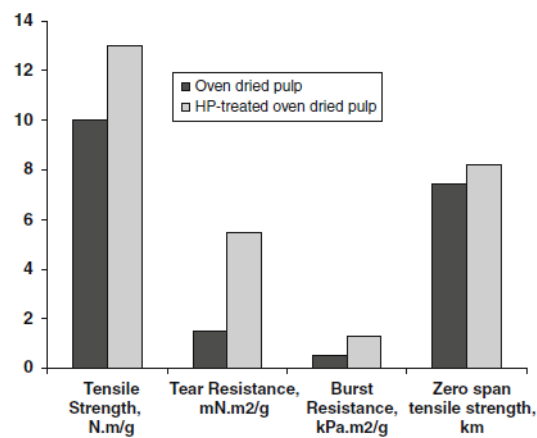


Figura 1. 16 - Resultados dos testes às propriedades mecânicas de uma pasta de papel antes e após o tratamento de alta pressão^[21]

Os dados aqui revelados demonstram que esta tecnologia é de interesse para aplicação neste trabalho uma vez que são necessárias modificações da pasta para que esta possa ser aplicada noutros produtos como visto anteriormente.

CAPÍTULO II - MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta secção do trabalho são descritos os métodos utilizados para a modificação da pasta e posterior caracterização da mesma.

A formação da suspensão de pasta de papel, refinação da pasta, formação e caracterização das folhas e análise biométrica de fibras foi realizada nos laboratórios da empresa CELBI. Por sua vez, o tratamento hiperbárico das pastas e a caracterização das folhas de pasta por utilização dos métodos de difração de Raio-X, termogravimetria (TGA), análise termomecânica dinâmica (DMA) e Ângulo de contacto foi efetuada com recurso aos equipamentos dos laboratórios do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

2.1. MATÉRIAS-PRIMAS

Para a elaboração deste trabalho, foram analisadas duas pastas: a pasta A - recolhida em 21 de Novembro de 2014 (utilizada no estudo preliminar do efeito do TH) e a pasta B - recolhida em 3 de Fevereiro de 2015 (utilizada nos restantes ensaios do trabalho). Ambas as pastas foram produzidas pela CELBI e retiradas diretamente sob a forma de folhas da linha de acabamentos de produção dessa fábrica. As pastas são do tipo *BHKP* – Pastas *kraft* de eucalipto branqueadas.

O branqueamento utilizado é do tipo EFC (*elemental chlorine free*) passando pelos estágios de deslenhificação com oxigénio, oxidação com dióxido de cloro, extração alcalina com oxigénio e peróxido de hidrogénio e a ainda um outro estágio de dióxido de cloro e outro de peróxido de hidrogénio.

2.1.1. PREPARAÇÃO DA PASTA

Para a preparação da pasta de papel foi necessário um conjunto de passos de acordo com o método Celbi C-15. Começou-se por retirar as arestas formadas durante o recorte da máquina de pasta manualmente e posteriormente efetuou-se o corte manual da folha em pedaços pequenos com dimensões de cerca de 25 por 25 mm. Posteriormente essa pasta foi colocada num saco de plástico transparente e foi devidamente condicionada num frigorífico a uma temperatura de cerca de 5 °C.

Até à formação das folhas de papel para ensaios mecânicos foi necessário primeiro proceder à medição da massa necessária de pasta (30,0 g de pasta seca) tendo em conta um valor de secura médio de 92,2 %. Depois realizou-se uma desintegração inicial a 30 000 revoluções num

desintegrador adequado para o efeito. Posteriormente realizaram-se os tratamentos hiperbáricos e refinações, seguidos da formação da suspensão e por fim a formação de folhas.

Ao longo da fase experimental, para a obtenção dos resultados apresentados neste trabalho, foram produzidas cerca de 750 folhas de ensaio e foi necessário realizar 36 refinações no moinho PFI. Para além disso foram efetuados cerca de 20 ciclos de pressurizações, contabilizando os ciclos efetuados em cada um dos equipamentos de híper alta pressão utilizados.



Figura 2. 1 – Representação esquemática dos vários procedimentos para a preparação da pasta.

2.2. TRATAMENTO HIPERBÁRICO

O tratamento a híper alta pressão foi utilizado, neste trabalho, como método mecânico de modificação de propriedades mecânicas ou estruturais da pasta de papel. Foram tratadas pastas branqueadas refinadas e não refinadas, acondicionadas em frascos de polietileno com capacidade de 1 e 2 litros completamente cheios (sem formação de bolhas de ar). As consistências de tratamento utilizadas variaram entre 1,5 e 3%, o que corresponde a preparar ou 30 g (peso em seco) de pasta e realizar uma suspensão na quantidade de água desmineralizada necessária.

No equipamento semi-industrial as amostras preparadas e devidamente embaladas são colocadas em cestos de apoio que são puxados automaticamente para dentro de um vaso do equipamento. Esse vaso é depois selado e preenchido com água. Posteriormente um pistão de duplo efeito força a entrada de água no vaso até se atingir a pressão desejada, mantendo-a constante durante o período programado. Quando é atingido o tempo final de tratamento a água que se encontra dentro do vaso é descarregada e recirculada para iniciar novo tratamento.

Foram estudadas pressões num intervalo entre 4000 e 8000 bar, para tempos de tratamento de 10 minutos e 5 minutos. Numa primeira parte as pressurizações ocorreram sem qualquer refinação e numa segunda parte o tratamento hiperbárico de pasta ocorreu antes e após as refinações. As diferentes condições utilizadas para cada pasta encontram-se explícitas na Tabela 2. 1.

Tabela 2. 1 - Sequências e condições de tratamentos aplicados às pastas em estudo.

<i>Pasta</i>		<i>Pasta A</i>		<i>Pasta B</i>	
Equipamento utilizado		Stansted Fluid Power FPG7100		<i>Hiperbaric 55</i>	
<i>Sem refinação</i>	Consistência	1,5%	1,5%	1,5%	3%
	Pressão e tempo de pressurização	4000 bar -10 min 5000 a 8000 bar – 5 min	4000 bar – 10 min 5000 bar – 10 min 6000 bar – 10 min	4000 bar – 10 min 5000 bar – 5 min 6000 bar – 5 min	4000 bar – 10 min 5000 bar – 5 min 6000 bar – 5 min
	Designação do ensaio	PA (1,5%)	PB (1,5%, 10 min)	PB (1,5%)	PB (3%)

<i>Pasta</i>		<i>Pasta B</i>	
<i>Com refinação</i>	Equipamento utilizado	<i>Hiperbaric 55</i>	
	Consistência	1,5%	3%
	Pressão e tempo de pressurização	4000 bar – 10 min 5000 bar – 10 min 6000 bar – 10 min	4000 bar – 10 min 5000 bar – 5 min 6000 bar – 5 min
	Refinações	1000 revs 2000 revs 3000 revs	1000 revs 2000 revs 3000 revs

Na Figura 2. 2 apresenta-se a estrutura do equipamento de alta pressão *Hiperbaric 55* de onde se destaca as suas grandes dimensões, funcionamento em modo *batch* e capacidade de gerar no máximo 6000 bar. As características principais dos dois aparelhos utilizados na parte experimental deste trabalho encontram-se na Tabela 2. 2.



Figura 2. 2 – Equipamento de alta pressão – Hiperbaric 55

Tabela 2. 2 – Características principais dos aparelhos Hiperbaric 55 e Stansted Fluid Power FPG7100

Intervalo de pressão permitido	0 a 600 MPa	0 a 900 MPa
Intervalo de temperaturas	5 a 25 °C	-20 a 130 °C
Volume	55 L	0,5 a 1 L
Diâmetro interno do vaso	200 mm	250 mm
Comprimento interno do vaso	2000 mm	100 mm
Líquido de pressurização	Água	Água: etilenoglicol

A pressurização das amostras ocorre segundo um perfil exibido na Figura 2. 3. No início dá-se um aumento gradual de pressão até se atingir a pressão pretendida mantendo-a constante. Seguidamente, quando termina o ciclo, a pressão baixa quase instantaneamente. A subida de pressão é acompanhada pela subida da temperatura do líquido de pressurização, mantendo-se praticamente contante durante o processamento, diminuindo bruscamente aquando do abaixamento de pressão.

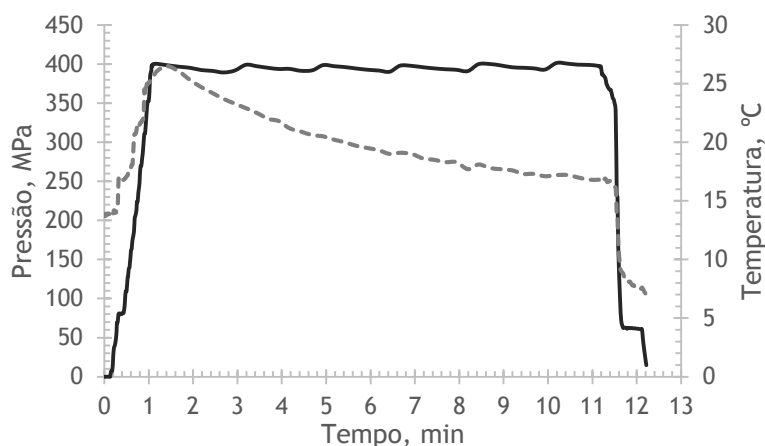


Figura 2. 3 – Perfil de pressurização do aparelho durante um tratamento a alta pressão.

2.3. REFINAÇÃO

A refinação é um passo preliminar na preparação de folhas laboratoriais que são utilizadas para testar as propriedades físicas da pasta. Num moinho PFI, cada refinação é efetuada separadamente, ou seja, por cada amostra de pasta necessária.

As pastas brancas de celulose foram submetidas ao processo de refinação de acordo com a norma ISO 5264-2:2011 num refinador laboratorial do tipo PFI (Figura 2. 4). Antes de refinada a pasta de celulose seca é preparada conforme a norma ISO 5263-1 (método Celbi C-15), que prevê a utilização de água a um valor de pH e condutividade específicos e uma consistência de cerca de 1,5% para desintegração a 30 000 revoluções. Depois de desintegrada a pasta é drenada para um funil de Büchner até uma consistência entre 11 e 20 %.

O bolo de pasta formado é colocado no refinador segundo a norma acima enunciada e em seguida adiciona-se água a 20 °C necessária para garantir uma consistência de 10% no refinador.



Figura 2. 4 – Refinador laboratorial do tipo Moinho PFI, presente nos laboratórios da empresa.

2.3.1. DRENABILIDADE

A drenabilidade da suspensão formada foi avaliada utilizando o método de Schopper-Riegler, empregando para tal a norma ISO 5267-1:1999.

O ensaio Schopper-Riegler faculta a medição do grau de drenabilidade de uma suspensão diluída de pasta, mostrando que essa drenabilidade está relacionado com as condições de superfície e inchamento das fibras, constituindo um indicador do tratamento mecânico a que pasta foi sujeita.

Esta determinação consiste em verter 1000 mL de suspensão de pasta a 20 °C e uma consistência de 0,2 % \pm 0,002 % para a câmara de drenagem equipada com um crivo de rede, que possui um orifício calibrado e impede o escoamento total da suspensão. Seguidamente dá-se a recolha da descarga do orifício lateral numa proveta graduada em números °SR de 0 até 100 (Figura 2. 5).

Nesta determinação, quanto menor for a drenagem da água, menos quantidade de água se obtém na proveta, e maior é o °SR e assim pode concluir-se que a pasta sofreu maior tratamento mecânico.



Figura 2. 5 – Equipamento de medição do grau Schopper - Riegler

2.3.2. DETERMINAÇÃO DA CONSISTÊNCIA DE UMA SUSPENSÃO DE PASTA

A consistência da suspensão de pasta foi determinada pela utilização do método Celbi C (ISO)-11 (ISO 4119:1995). Para a determinação da consistência começou-se por medir a massa de uma proveta e posteriormente a massa de proveta e suspensão. Depois removeu-se a água da suspensão usando um papel de filtro, de massa conhecida, num equipamento tipo formador de folhas. Seguidamente colocou-se o filtrado a secar num forno a 105 ± 2 °C durante 1 hora. Finalizado esse tempo transferiu-se o filtrado seco para um exsiccador, onde permaneceu por 15 a 30 minutos.

Por fim mediu-se a massa do papel de filtro e filtrado e calculou-se a massa de sólidos presentes na massa de solução. No Anexo I – Métodos de Cálculo encontra-se o método de cálculo utilizado para obtenção da consistência.

2.4. PREPARAÇÃO DA SUSPENSÃO DE PASTA COM ANIDRIDO ALQUENIL SUCCÍNICO (ASA)

Para a preparação da suspensão de fibras foi utilizado amido catiónico e ASA fornecidos pelo laboratório RAIZ, tal como as informações necessárias para a realização do procedimento.

Assim, mediu-se 4 g de amido catiónico para um copo e adicionou-se ao mesmo 100 mL de água desmineralizada. Colocou-se o copo sob agitação constante numa placa de aquecimento até se atingir uma temperatura de 80 °C. Estas condições foram mantidas até se formar um líquido viscoso e transparente.

Num outro copo mediu-se 10 g da emulsão de ASA, juntou-se de seguida 18 g da suspensão de amido formada e agitou-se até formar uma emulsão homogénea.

Cerca de 30 g de pasta B (massa em seco) foram devidamente preparadas e desfibradas num desfibrador. À suspensão de fibras juntou-se a quantidade de emulsão (ASA:AMIDO) necessária para se atingir 5% e 10% (em relação à massa de fibras) de ASA na suspensão.

Foram preparadas 2 suspensões de fibras aditivadas uma a 5 % e outra a 10% de ASA, seguidamente formaram-se folhas e verificou-se as propriedades mecânicas resultantes deste procedimento. Na Figura 2. 6 são apresenta dos alguns passos da preparação da emulsão de ASA: amido.

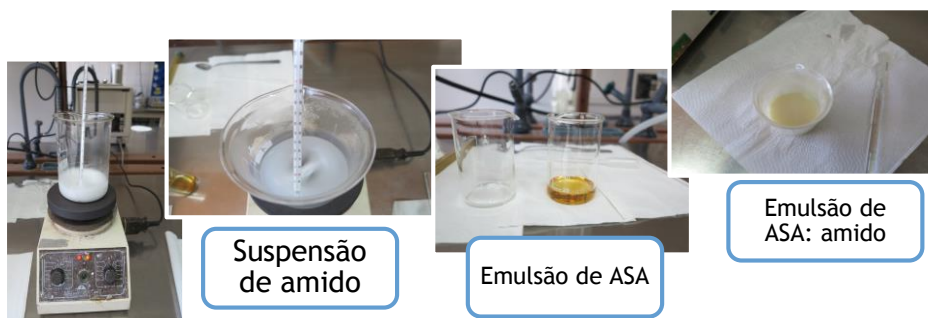


Figura 2. 6 – Diferentes passos na preparação da suspensão de amido e mistura com ASA.

2.5. ANÁLISE BIOMÉTRICA DE FIBRAS

O material fibroso utilizado apresenta uma elevada complexidade no que concerne às características morfológicas de fibras. Essas características que diferem consoante o tipo de madeira utilizada podem interferir na qualidade do produto final e até mesmo no desenvolver da refinação. Assim foi importante perceber a sua alteração consoante o tratamento hiperbárico efetuado às diferentes amostras.

A biometria de fibras é um estudo estatístico das características morfológicas das fibras de uma amostra de pasta, baseada na análise de imagens de alta resolução. Esta análise foi efetuada utilizando o analisador de fibras Kajaani KAPPA Q (Figura 2. 7), situado numa das linhas de produção de pasta em operação automática, usando o método CELBI C – 73:2008.

Os resultados desta análise de propriedades biométricas são expressos em termos de distribuições ou valores médios de comprimento (mm) e largura (mm) das fibras, de teor de finos (%), de desvios à linearidade em termos de curvatura (%) e torção (%) das fibras, de coarseness (mg/m) e de teor de vasos (1/1000).

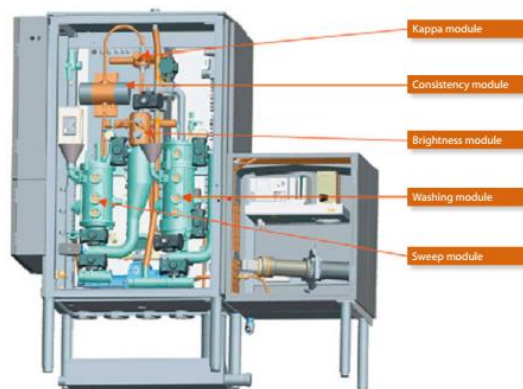


Figura 2. 7 - Constituição do equipamento de análise morfológica de fibras (Kajaani KAPPA Q)^[54]

O Kajaani Interface calcula os valores médios das características morfológicas das fibras analisadas e seguidamente apresentadas:

- **Comprimento das fibras** - Quanto ao comprimento das fibras, este valor pode ser obtido em termos de comprimento médio aritmético ($L_c(n)$), comprimento médio ponderado em comprimento ($L_c(l)$), e comprimento médio ponderado em massa ($L_c(w)$). Estes valores podem ser também obtidos apenas para fibras cujos comprimentos sejam entre 0,2 e 0,7 mm.
- **Índice *curl* ou curvatura** - Índice de curl é o parâmetro que descreve o desvio global da morfologia das fibras à linearidade e é expresso em %. Em pastas químicas, esta curvatura das fibras resulta da deformação das zonas amorfas das microfibrilas de celulose, que é provocada pelos fenómenos químicos e mecânicos ocorridos ao longo do processo de produção de pasta e papel. Para fibras completamente esticadas o índice de curvatura é nulo.
- **Kink ou torção de fibras** - O Kink é a mudança abrupta da curvatura da fibra e resulta da compressão e deformação nas regiões amorfas das fibras. As torções nas fibras podem surgir ao longo do processo de cozimento e branqueamento, bem como no processo de refinação.
- **Coarseness** - O *coarseness* ou massa linear é a massa média de fibra que existe numa determinada unidade de comprimento de fibra, expressa em mg/m. As fibras de parede espessa e com diâmetro elevado apresentam maior *coarseness*, ao contrário das fibras com parede fina e diâmetro pequeno.

2.6. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, ÓTICAS E ESTRUTURAIS

As folhas produzidas foram submetidas aos ensaios assinalados na Tabela 2. 3 cumprindo a respetiva norma aplicável também identificada. Todos os ensaios foram efetuados numa sala condicionada a 23 ± 1 °C e com uma humidade relativa de 50 ± 2 %. As folhas formadas, antes de serem analisadas, devem estar numa zona de condicionamento específica, durante 4 horas, nas condições acima enunciadas. Os cálculos preliminares dos valores dos parâmetros presentes na tabela encontram-se descritos no Anexo I – Métodos de Cálculo. No mesmo anexo encontra-se uma tabela de controlo da qualidade analítica dos ensaios que torna explícitos os critérios de aceitação dos vários resultados obtidos.

Tabela 2. 3 – Propriedades papeleiras avaliadas, normas e equipamentos utilizados.

	<i>Propriedades Papeleiras</i>	<i>Norma utilizada</i>	<i>Unidades</i>	<i>Equipamento</i>
<i>Propriedades estruturais</i>	Gramagem	ISO 536	g/m ²	Balança Mettler (mod. PM 400)
	Massa volúmica	ISO 534	g/cm ³	Lorentzen & Wettre (Micrómetro mod.51 D2)
	Resistência ao ar, Gurley	ISO 5636-5	s	Lorentzen & Wettre (mod. E 121)
	Permeabilidade ao ar, Gurley	ISO 5636-5	µm/(Pa.s)	Lorentzen & Wettre (mod. E 121)
<i>Propriedades mecânicas</i>	Resistência à tração	ISO 1924-2	N.m/g	Lorentzen & Wettre (Tensile Strength Tester)
	Alongamento percentual na rotura	ISO 1924-2	%	Lorentzen & Wettre (Tensile Strength Tester)
	Índice de rigidez à tração (Stiffness)	ISO 1924-2	kN.m/g	Lorentzen & Wettre (Tensile Strength Tester)
	Índice de rebentamento	ISO 2758	kPa.m ² /g	Lorentzen & Wettre (Bursting Strength Tester)
	Índice de rasgamento	ISO 1974	mN.m ² /g	Lorentzen & Wettre (Tearing Tester)
<i>Propriedades óticas</i>	Opacidade	ISO 2471	%	Lorentzen & Wettre (Reflectómetro Elrepho)
	Coefficiente de dispersão da luz	ISO 9416	m ² /kg	Lorentzen & Wettre (Reflectómetro Elrepho)
	Coefficiente absorção da luz	ISO 9416	m ² /kg	Lorentzen & Wettre (Reflectómetro Elrepho)

2.7. DIFRAÇÃO DE RAIOS - X

Os raios-X são ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda compreendidos entre 10^{-12} a 10^{-6} m, usados para análise de estruturas cristalinas. Neste método, são transmitidos feixes de determinado comprimento de onda que são difratados num cristal, podendo a medida dos ângulos de

difração dos raios procedentes resultantes ser usada para determinar a distância dos átomos no cristal e, conseqüentemente, a sua estrutura cristalina^[19]. Num ensaio de difração de Raios-X pode-se fazer variar dois parâmetros: o ângulo (θ) e o comprimento de onda (λ), sendo que neste caso o difractoro mantém constante o comprimento de onda (λ) e faz variar o ângulo (θ). No modo de operação θ - 2θ , o ângulo de incidência varia constantemente entre valores de θ , sendo para cada um destes posicionado o detetor na direção de difração 2θ e deste modo é registada a intensidade da difração $I(2\theta)$ ^[19].

Para esta análise prepararam-se pastilhas de pasta A com TH, que foram analisadas por difração de raios-X num difractoro Philips X'Pert MPD, usando uma fonte de Cu-K α ($\lambda=0,154$ nm) numa gama de 2θ entre $2-40^\circ$ e um varrimento de $0,02^\circ/\text{scan}$. Os difractorogramas foram estudados para obtenção dos dados necessários ao cálculo das dimensões do cristalito. O método de cálculo dos vários parâmetros de interesse encontra-se no Anexo I – Métodos de Cálculo.

2.8. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica de análise térmica onde a massa da amostra é registada em função da temperatura ou do tempo^[55]. Neste tipo de análise as curvas de variação de massa (em geral de perda de massa) em função da temperatura permitem concluir sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários ou sobre a composição de resíduo^[56]. As variações de massa que ocorrem podem ser devidas à rotura de ligações químicas com a conseqüente libertação de produtos voláteis.

O equipamento utilizado consiste numa balança de alta precisão que integra um cadinho onde é colocada a amostra. Esta é fechada num forno equipado com um termopar que faz a medição exata da temperatura. Para além disso é feito também um controle da atmosfera para prevenir reações de oxidação ou outro tipo de reações indesejáveis. É então efetuado o registo da perda de massa da amostra ao longo do aumento da temperatura, obtendo-se um termograma^[19].

Neste trabalho foram analisadas por TGA duas amostras de Pasta B: (i) uma amostra de pasta que sofreu um tratamento a híper alta pressão a 400 MPa, 10 min, $1,5\%$ consistência (ii) uma amostra de pasta B virgem. Ambas as amostras foram filtradas, e foi colocada a quantidade necessária de cada uma num forno a 105 °C, durante 3 horas. Seguidamente as amostras foram acondicionadas num porta amostras e colocadas num exsiccador até o decorrer da análise.

A análise foi realizada num forno Setsys Evolution 1750, da Setaram, sobre uma atmosfera de nitrogénio, num intervalo de temperaturas de 25 a 800 °C (velocidade de aquecimento de 10 °C/min). Foram utilizadas cerca de 10 mg de amostra que foi colocada num cadinho de platina.

2.9. ANÁLISE MECÂNICA DINÂMICA (DMA)

A análise mecânica dinâmica consiste, de modo geral, na aplicação de uma tensão ou deformação mecânica oscilatória a um sólido ou líquido viscoso. Desta forma, mede-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante. Esta resposta pode ser em função de uma variação da frequência da oscilação ou da temperatura. A análise de DMA é uma análise termomecânica capaz de fornecer informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, decompondo o módulo de Young em duas componentes: a contribuição elástica e a viscosa.

Os ensaios de DMA foram realizados num equipamento de análise mecânica-dinâmica Tritec 2000 da Triton Technologies. As amostras com dimensões 30x5mm foram submetidas a uma deformação em tensão, desde a temperatura ambiente até 200°C a uma velocidade de varrimento de 2°C/min, a frequências de 1 e 10Hz com uma amplitude de deformação de 0,010 milímetros.

2.10. ÂNGULO DE CONTACTO

O ângulo de contacto é definido como o ângulo formado entre um plano tangente a uma gota de líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado. A molhabilidade de uma superfície depende do equilíbrio termodinâmico entre este sistema de três interfaces: sólido, líquido e gasoso, sendo que o ângulo de contato representa uma medida quantitativa desse processo. O ângulo de contato entre uma gota de um líquido com uma tensão superficial conhecida e uma superfície sólida depende da relação entre as forças adesivas e as forças coesivas do líquido (que fazem contrair a gota a uma superfície mínima)^[57].

Os ensaios foram realizados num aparelho Dataphysics OCA20, fazendo cair um gota de água de 3 microL sobre a superfície dos provetes de pasta B modificada e de pasta virgem. A análise ocorreu à temperatura ambiente e foram realizadas 20 repetições de cada ensaio.

CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tendo em conta os objetivos deste trabalho a realização experimental foi dividida em três partes distintas onde foram estudadas em primeiro lugar as propriedades mecânicas e estruturais de uma pasta A branqueada não refinada, que sofreu um tratamento hiperbárico. Posteriormente estudou-se o efeito do TH antes e depois da refinação de uma pasta B. Por último estudou-se também o efeito da modificação da pasta celulósica com ASA.

3.1. ESTUDO PRELIMINAR DO EFEITO DA ALTA PRESSÃO

Tendo em vista o objetivo deste trabalho, começou-se por realizar um estudo preliminar do efeito do TH na pasta produzida pela Celbi. Desta forma, utilizou-se um equipamento laboratorial (*Stansted Fluid Power FPG7100*) para o tratamento a híper alta pressão hidrostática da pasta A numa gama de pressões de 5000 a 8000 bar, por um período de tempo de 5 minutos e uma consistência de 1,5%.

Os resultados obtidos, em termos de propriedades mecânicas estão apresentados nas Figuras 3.1 a 3.5. Estes são apresentados em termos de percentagem de aumento da propriedade em relação ao valor de referência. As propriedades mecânicas estudadas foram o índice de rigidez à tração a resistência à tração, a percentagem de alongamento na rotura e os índices de rebentamento e rasgamento. Destas propriedades destaca-se o alongamento percentual como propriedade de elevada importância para a aplicação para fins de embalagem.

Na Figura 3. 1 observa-se a variação do índice de rigidez à tração com o aumento da pressão, sendo que para uma pressão de 5000 bar o aumento registado é de cerca de 3%, para 6000 bar o aumento é de cerca de 7%, e para as pressões de 7000 e 8000 bar o aumento é de 8% e 11% respetivamente. Para além disso observa-se que existe uma gama de pressões entre os 6000 e os 7000 bar onde as variações não são significativas, aumentando depois para pressões na ordem dos 8000 bar. O índice de rigidez à tração relaciona-se com o grau de ligação entre as fibras e mesmo até com algumas propriedades das fibras^[58].

Por sua vez o alongamento percentual na rotura é uma propriedade mecânica de elevado interesse, pois está relacionado com a capacidade de conformação de um material, proporcionando-se um atraso na ocorrência de fraturas^[58]. Esta propriedade sofreu também alterações com a aplicação

do TH, com aumento de 11% até 19% para pressões de 5000 bar e 8000 bar respectivamente (Figura 3. 2).

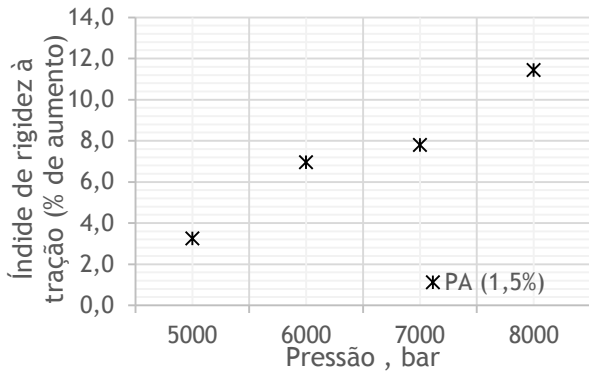


Figura 3. 1 – Índice de rigidez à tração da Pasta A quando sofre TH de 500 a 800 MPa, (5 min, 1,5% cons.)

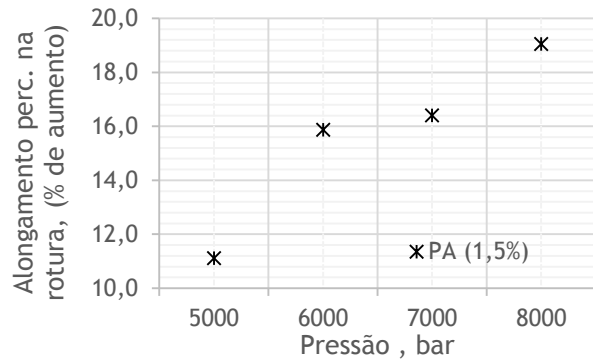


Figura 3. 2 – Alongamento percentual na rotura da Pasta A quando sofre TH de 500 a 800 MPa, (5 min, 1,5% cons.)

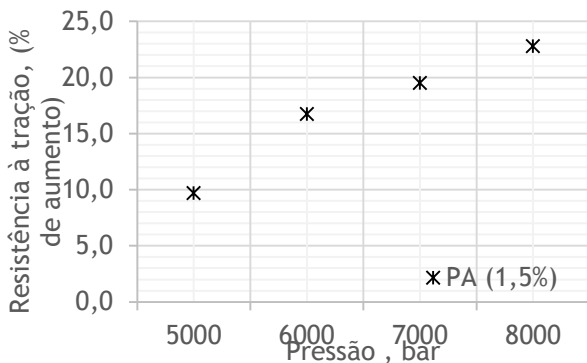


Figura 3. 3 – Resistência à tração da Pasta A quando sofre TH de 500 a 800 MPa, (5 min, 1,5% cons.)

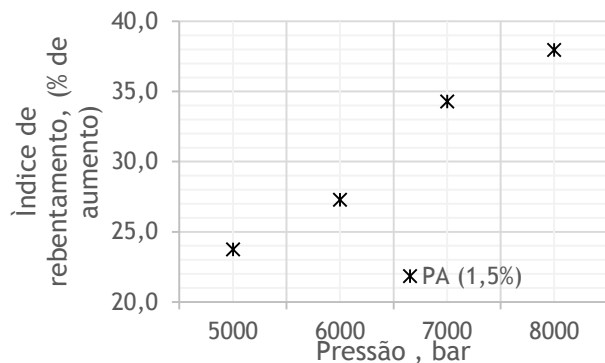


Figura 3. 4 - Índice de rebentamento da Pasta A quando sofre TH de 500 a 800 MPa, (5 min, 1,5% cons.)

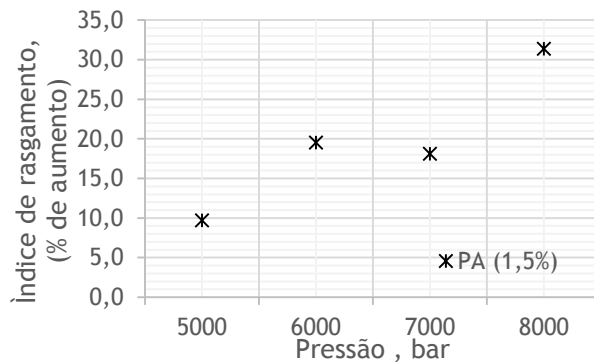


Figura 3. 5 – Índice de rasgamento da Pasta A quando sofre TH de 500 a 800 MPa, (5 min, 1,5% cons.)

Tendo em conta os resultados da Figura 3. 3 observa-se um melhoramento da resistência à tração até um máximo de cerca de 23% quando a pressão aplicada na suspensão de pasta é de 8000 bar. É de notar que a nível semi-industrial a pressão máxima conseguida é de 6000 bar, pressão à qual o aumento da resistência à tração é de 16% no máximo. A resistência à tração relaciona-se com a longevidade e utilidade de um papel, como, por exemplo, para embalagens e outras aplicações em

que o mesmo é sujeito a forças de tensão. No caso dos papéis de impressão, a resistência à tração indica a probabilidade de rotura quando são sujeitos à tensão exercida durante o processo de impressão, e no caso de aplicação em embalagens obtidas por processo de estampagem esta propriedade é também determinante na ocorrência de fraturas e defeitos^[59].

Sendo de grande importância para novas aplicações que não a aplicação em papel de impressão e escrita, o índice de rebentamento apresenta melhoramentos notórios quando se faz a pressurização da pasta. Para uma pressão de 5000 bar o aumento é de cerca de 24%, enquanto que para 6000 bar o aumento é de 27%. Observa-se ainda na Figura 3. 4 que utilizando pressões mais elevadas, as alterações possam ser da ordem do 37%, obtidos para pressões de pressurização de 8000 bar. O esforço ao qual o material está submetido durante um ensaio de rebentamento simula a aplicação prática do papel, em forma de sacos, papel de embrulho e outros^[17].

De acordo com o gráfico da Figura 3. 5 existe também um aumento do índice de rasgamento de cerca de 10% para uma pressão de 5000 bar e de 20% para uma pressão de 6000 bar. A resistência ao rasgamento mede o trabalho necessário para rasgar o papel, a uma distância determinada, depois do rasgo ter sido iniciado por meio de uma lâmina adaptada ao aparelho. Esta pode ser considerada uma das propriedades mecânicas mais importantes no papel^[58].

De uma forma geral todas as propriedades mecânicas estudadas apresentaram um melhoramento significativo, provando o benefício da utilização desta nova tecnologia no tratamento de pasta celulósica. Observa-se ainda que em quase todos os casos existe uma gama de pressões onde as alterações não são significativas (6000 a 7000 bar) existindo após isso um aumento da propriedade até aos 8000 bar.

Estas alterações podem estar relacionadas com alterações ao nível do grau de cristalinidade da celulose ou mesmo alterações na morfologia das fibras. Um aumento na área superficial das fibras resulta numa maior interação entre as fibras aumentando a resistência da rede de fibras. As propriedades mecânicas são altamente dependentes das ligações fibra-fibra, por pontes de hidrogénio.

Importa ainda e perceber se existe algum tipo de modificação das características estruturais da pasta quando aplicado um tratamento a hiper alta pressão. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3. 1, onde PA₀ representa os resultados obtidos para a pasta A sem qualquer tratamento.

O processamento efetuado teve pouco impacto nas propriedades óticas das pastas uma vez que os resultados obtidos variam pouco em relação ao valor de referência. Quanto às propriedades estruturais é possível constatar que no geral existe um aumento da resistência ao ar e conseqüentemente uma diminuição na permeabilidade ao ar. A permeabilidade ao ar está relacionada com a estrutura porosa do papel^[58].

A densidade ou massa volúmica apresenta, por sua vez, uma diminuição em relação ao valor de referência. A densidade constitui um parâmetro estrutural muito importante para a avaliação das propriedades de uma folha de papel e depende também do valor de espessura dessa mesma folha. A

diminuição observada deveria representar uma degradação das propriedades mecânicas da pasta, algo que, como observado nos gráficos das figuras anteriores, não acontece.

Tabela 3. 1 – Propriedades estruturais e óticas Pasta A de referência e quando sofre TH de 500 a 800 MPa, (5 min, 1,5% cons.)

		<i>PA₀</i>	<i>PA (1,5%)</i>			
<i>PRESSÃO (BAR)</i>		0	5000	6000	7000	8000
<i>PROPRIEDADES ÓTICAS</i>	Coef. Dispersão da luz, m ² /kg	40	41	40	39	40
	Opacidade, %	76,5	78,3	77,4	76,5	77,6
<i>PROPRIEDADES ESTRUTURAS</i>	Resistência ao ar, Gurley, s	1,1	1,0	1,2	1,1	1,1
	Permeabilidade ao ar Gurley, μm/(Pa.s)	128	135	113	123	123
	Massa volúmica, g/cm ³	0,57	0,53	0,55	0,53	0,56

3.1.1. VARIAÇÃO DO ÍNDICE DE CRISTALINIDADE

Avaliou-se o efeito da hiper alta pressão no índice de cristalinidade da celulose da pasta A, tratada entre os 5000 e 8000 bar, de forma perceber se este fenómeno se relaciona com o melhoramento das propriedades mecânicas da pasta.

A partir dos resultados dos espectros de difração de raios-X foi possível determinar a variação no grau de cristalinidade (GC) e na largura de cristalito quando a pasta não refinada é submetidas ao aumento de pressão. Os resultados obtidos na análise de difração de raios-X encontram-se na Tabela 3. 2.

Os dados mostram que o aumento da pressão até 6000 bar conduzem ao aumento do grau de cristalinidade e um aumento nas dimensões do cristalito, para além disso a largura do cristalito aumenta e é máxima quando a pressão aplicada é de 6000 ou 8000 bar, não se verificando uma grande variação em termos de altura do cristalito.

O aumento da largura do cristalito pode ser explicado pela recristalização das zonas paracristalinas em torno dos cristalitos, levando a um aumento do seu diâmetro, e pode também ter origem na co-cristalização parcial de cristalitos entre fibrilas elementares vizinhas, que tenham superfícies orientadas de determinado modo^{[19]. [21]}. Estas mudanças estruturais podem favorecer algumas propriedades mecânicas (como a tração) devido a uma maior orientação das fibrilas de celulose

De acordo com os dados da Tabela 3. 2 percebe-se que as propriedades mecânicas da pasta podem ser influenciadas pelo índice de cristalinidade, na medida em que quando este aumenta, existe um melhoramento nas propriedades mecânicas, que foram discutidas no ponto 3.1. Ainda assim, o GC apresenta um decréscimo para as pressões mais elevadas de 7000 e 8000 bar e as propriedades

mecânicas apresentam um aumento, para os mesmos valores, sendo que é possível a existência de outros fenômenos durante o processamento ainda não totalmente conhecidos.

Tabela 3. 2 – Variação das dimensões do cristalito e do grau de cristalinidade com o aumento de pressão.

<i>Amostra</i>	<i>d₀₀₂ (nm)</i>	<i>b (nm)</i>	<i>GC₀ (%)</i>
<i>PA - 0</i>	5,34	1,034	64,5
<i>PA - 5000</i>	5,35	1,036	67,2
<i>PA - 6000</i>	5,69	1,035	71,6
<i>PA - 7000</i>	5,34	1,036	68,0
<i>PA - 8000</i>	5,69	1,037	67,8

3.2. ESTUDO DO EFEITO DO TH EM PASTA REFINADA

Depois de efetuado o estudo preliminar das alterações das propriedades mecânicas da pasta A e de se ter comprovado que a utilização desta tecnologia resulta em modificações de elevado interesse de acordo com os objetivos deste trabalho, estudou-se ainda o efeito do TH quando a pasta é submetida a diferentes sequências de refinações.

Para esta análise utilizou-se a pasta B, que foi recolhida após a pasta A e apresenta características muito distintas da primeira pasta analisada. Isto porque o processo está constantemente sobre ajustes processuais por forma a alcançar os objetivos de produção traçados. Uma pasta distinta concedeu uma melhor percepção da aplicabilidade da tecnologia de híper alta pressão hidrostática na pasta que era no momento produzida pela Celbi, no entanto a amostra pode não ser representativa do trabalho desenvolvido pela empresa.

Para além de se utilizar uma pasta diferente, usou-se também um equipamento distinto para o TH desta pasta. Tendo em conta o contexto da fábrica e os níveis de produção da mesma, utilizou-se o equipamento de pressurização semi-industrial, com uma maior capacidade, por forma a conseguir resultados mais próximos dos que poderiam ser obtidos se a empresa pretendesse adquirir este tipo de tecnologia. Para além disso a nível semi-industrial as pressões abrangidas pelos equipamentos são muito mais baixas, apresentando um máximo de 6000 bar.

3.2.1. CARACTERIZAÇÃO DA PASTA B

Por forma a perceber como responde a pasta B ao TH realizaram-se 3 estudos que diferiram na consistência e no tempo de processamento utilizado. Os resultados foram organizados sob a forma de tabela e apresentados em termos de diferença percentual do valor de referência (pasta B sem qualquer tratamento)

Por observação dos dados da Tabela 3. 3 é possível perceber que o efeito do tratamento do TH nesta pasta é muito distinto do obtido para a pasta A. Os resultados mostram que com o TH existiram melhorias de uma forma geral, mas em valor mais baixos que os já conhecidos.

Em relação ao índice de rigidez à tração nota-se que as melhorias são mais significativas quando a consistência de tratamento é mais baixa e quando o tempo de processamento aumenta de 5 para 10 min, algo que também acontece com a resistência à tração e índice de rebentamento.

Por sua vez o alongamento percentual na rotura apresenta modificações que podem ser consideradas negativas de acordo com o objetivo deste trabalho, uma vez que a diferenças em relação ao valor de referência é negativo. Para aplicação em papel para embalagens este valor é de elevada importância e deve apresentar valores elevados.

Já o índice de rasgamento apresenta melhorias significativas quando a pressurização ocorre a consistências mais altas e quando a pressão aplicada é mais baixa (400 MPa).

Tabela 3. 3 – Caracterização do efeito do TH na pasta B em termos de propriedades mecânicas.

Propriedade	Condições de processamento Pressão (MPa)	Pasta B (3% cons.)			Pasta B (1,5% cons.)			Pasta B (1,5% cons., 10 min)		
		400 10 min	500 5 min	600 5 min	400 10 min	500 5 min	600 5 min	400 10 min	500 10 min	600 10 min
Índice de rigidez à tração (%)		3,8	5,6	3,3	7.5	5.4	0.8	7.5	5.4	7.3
Alongamento percentual na rotura (%)		4.6	-2.6	1.5	-5.7	-2.6	-3.1	-5.7	-6.7	1.0
Resistência à tração (%)		6.6	6.1	5.0	6.9	5.6	1.9	6.9	4.6	9.6
Índice de rebentamento (%)		9.5	10.0	10.1	7.2	7.2	8.5	7.2	11.3	12.1
Índice de rasgamento (%)		2.6	31.2	2.8	17.0	25.2	2.6	17.0	12.3	16.4

A consistência utilizada no processamento hiperbárico constitui um parâmetro de elevada importância, uma vez que a consistências muito elevadas a formação de flocos de fibras é mais provável. No interior dos flocos existe ar que prejudica o efeito da pressão e a introdução de moléculas de água no interior das fibras.

- **Comparação das duas pastas utilizadas A e B**

Analisando os resultados obtidos para duas pastas distintas percebe-se que existem diferenças na forma como reagem ao tratamento efetuado. Não esquecendo o facto de terem submetido a TH em equipamentos distintos, devem ser verificadas as diferenças ao nível da qualidade das fibras das duas pastas, sendo um facto de grande importância na obtenção de resultados positivos após tratamento a híper alta pressão.

Por um lado os resultados obtidos com a pasta A evidenciaram a possibilidade da utilização do método de TH para a obtenção das propriedades papeleiras de interesse para as novas aplicações, mas por outro os resultados conseguidos com a pasta B mostram que o mesmo tratamento não tem igual efeito em pastas com características distintas.

Desta forma, foi necessário comparar o processo de produção das duas pastas de uma forma geral em termos de parâmetros de cozimento e de consumos de alguns químicos. Deste estudo

concluiu-se que a pasta B sofreu um processo de cozimento e branqueamento mais intenso que o aplicado na pasta A. Os dados do processo mostram que o índice Kappa da pasta B no final do cozimento é 20% inferior ao da pasta A e para além disso, durante o branqueamento da pasta B foi consumido, em alguns andares, 1,5 vezes mais de O₂, 1,7 vezes mais de peróxido de hidrogénio e 3 vezes mais de dióxido de cloro que o consumido para a produção da pasta A. A viscosidade intrínseca da pasta B é inferior ao registado para a pasta A.

Tendo em conta estes dados conclui-se que a pasta B apresenta uma grande deterioração das fibras e que os tratamentos não surtiram o mesmo efeito devido a essa degradação.

No entanto deve-se ter em conta também que os duas pasta foram tratadas em equipamentos distintos e que a pasta A quando tratada no mesmo equipamento que a pasta A apresentou resultados inferiores aos discutidos no ponto 3.1. Os resultados desta análise encontram-se no ANEXO II – RESULTADOS PRELIMINARES.

3.2.2. CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DE FIBRAS

A morfologia das fibras tem grande impacto nas propriedades mecânicas da folha formada. Por forma a perceber as alterações a níveis morfológicas das fibras de celulose, procedeu-se ao estudo das características das fibras quando esta são submetidas a TH nas condições indicadas no ponto 2.2. Nesta análise também são comparadas as pastas A e B.

- Dimensões das fibras

As dimensões geométricas mais importantes das fibras são o comprimento, a largura e a espessura da parede. Além das dimensões das fibras, a distribuição destas deve também ser considerada.

As árvores folhosas apresentam fibras curtas, o que confere uma menor resistência das fibras de celulose quando comparadas com fibras longas de árvores resinosas. As fibras curtas apresentam maior número de fibras por unidade de massa de celulose e uma elevada área superficial específica [28].

O comprimento das fibras relaciona-se com a resistência dos papéis à tração, rebentamento e rasgamento. A influência do comprimento da fibra na resistência do papel explica-se considerando que quanto maior é a fibra, menor é a possibilidade destas se separarem da rede de fibras de um papel quando o mesmo é submetido a uma força.

Quando a madeira possui uma densidade elevada, a resistência do papel é reduzida e a estrutura do papel torna-se mais porosa. Normalmente, madeiras densas (tipicamente folhosas) têm fibras com paredes espessas e diâmetros de lúmen pequenos, conseqüentemente, são mais rígidas e têm baixas propriedades de colapsabilidade durante o processamento, assim, o consumo de energia durante a refinação de fibras com paredes mais espessas é maior. Ao mesmo tempo, a ligação inter fibras é fraca, baixando a resistência do papel.

Foi estudado o comportamento das fibras de duas pastas A e B, quando estas sofrem um tratamento de alta pressão, entre 400 e 600 MPa a uma consistência de 1,5% e fazendo variar o tempo de tratamento entre 5 e 10 minutos.

Verifica-se, pela observação da Figura 3. 6, que a média ponderada em massa do comprimento de fibras aumenta com o aumento de pressão aplicada à pasta até 4000 bar, diminuindo depois com o aumento da pressão para 5000 e 6000 bar. Nota-se uma diferença inicial entre as duas pastas A e B, sendo que a pasta A apresenta um valor de comprimento de fibras inferior ao da pasta B. De acordo com o gráfico observa-se também que um aumento no tempo de processamento pode levar à diminuição deste parâmetro.

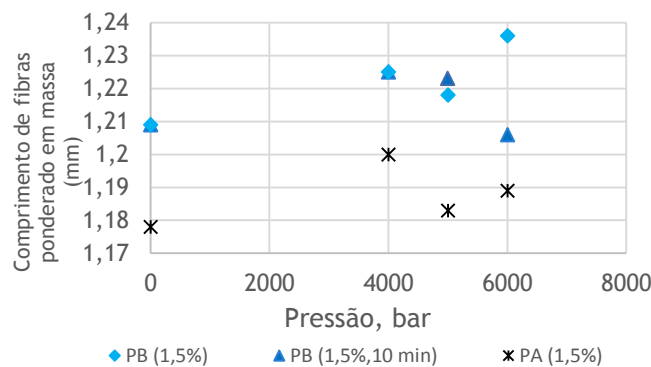


Figura 3. 6 - Média ponderada em massa do comprimento das fibras das Pastas A e B, quando estas: não sofrem TH (0) e quando sofre TH a 400 (10 min), 500 (5 min) e 600 (5 min) MPa ou tratamentos às mesmas pressões por 10 minutos.

por sua vez, a área possível de contacto com as outras fibras na estrutura de um papel.

Para além do perímetro, outro parâmetro obtido através do valor de largura da parede é a espessura da parede da fibra. A espessura da parede tem influência aquando da refinação, uma vez que fibras mais espessas apresentam maior resistência à ação das forças de consolidação durante a formação da folha de papel, resultando num papel com menor resistência, com estrutura mais aberta, com maior volume específico ou índice de mão e porosidade. Uma maior espessura da parede está ligada à ocorrência de fibras menos flexíveis, características de madeiras mais densas. A flexibilidade ou a capacidade de colapsamento de fibras aumenta com a diminuição da espessura da parede celular, enquanto que a resistência mecânica diminui.

A relação entre a espessura da parede celular e metade da largura da fibra é denominada fração da parede. Em geral admite-se que quando a fração parede é maior que 40%, as fibras serão muito rígidas, pouco flexíveis e haverá dificuldades nas ligações entre fibras. A fração da parede relaciona-se mais com a resistência ao rasgamento do que com a tração, rebentamento e massa volúmica.

Na Figura 3. 7 observa-se a variação do valor da largura das fibras com o aumento da pressão. Quando a pressão aplicada é de 4000 bar, a largura das fibras decresce muito ligeiramente, aumentando depois com o aumento da pressão para 5000 e 6000 bar. Para além disso, quando analisado do tempo de tratamento percebe-se que para tempos de processamento maiores a tendência

seria para uma diminuição da largura da parede. Na pasta A as alterações ao nível da largura de fibras não são significativas.

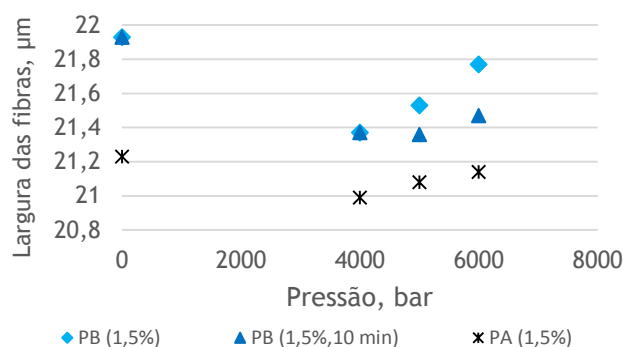


Figura 3. 7 - Largura das fibras das Pastas A e B, quando estas: não sofrem tratamento hiperbárico (0) e quando sofre TH a 400 (10 min), 500 (5 min) e 600 (5 min) MPa ou tratamentos às mesmas pressões por 10 minutos.

• Curvatura e torções

Quando as fibras são submetidas a esforços mecânicos podem sofrer deformações. As deformações nas fibras são comumente referidas como “curl” (curvatura das fibras), “kinks” (torções nas fibras) e micro-fraturas na parede celular. Estas afetam a resistência da fibra individual, mas por outro lado levam à melhoria na porosidade, volume específico, absorção e maciez das folhas de papel^[60]. Na produção de pasta de papel, a curvatura das fibras, as deformações e os danos causados nas mesmas podem ter origem por meios mecânicos durante a refinação ou quando a consistência à elevada. Este tipo de tratamento pode influenciar a resistência da pasta. As deformações nas fibras afetam as propriedades da rede de fibras como a resistência à tração e a capacidade de ligação entre as fibras, no entanto, uma grande parte da deformação das fibras são removidas durante a refinação. É de notar também que as características morfológicas das paredes das fibras influenciam o desenvolvimento das deformações das fibras^[61].

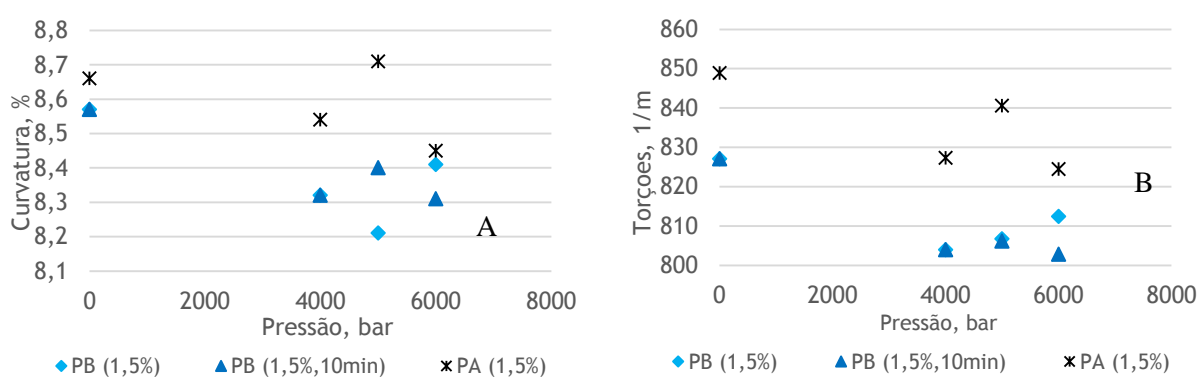


Figura 3. 8 – A-Curvatura das fibras e B- torções das fibras das Pastas A e B, quando estas: não sofrem tratamento hiperbárico (0) e quando sofre TH a 400 (10 min), 500 (5 min) e 600 (5 min) MPa ou tratamentos às mesmas pressões por 10 minutos.

Nos gráficos das Figura 3. 8 e mostra-se a variação dos índices de curvatura e torção de fibras com o aumento da pressão. Observa-se que os dois parâmetros decrescem ligeiramente com o aumento da pressão. No caso da pasta A, verifica-se a existência de um pequeno decréscimo de

curvatura para uma pressurização a 400 MPa, seguido de aumento quando a pressão aplicada é de 500 MPa. De novo o tempo de processamento pode ser um fator determinante uma vez que com o aumento desse tempo de 5 para 10 min, pode resultar numa maior redução de deformações

- *Coarseness*

A massa por unidade de comprimento da fibra, expressa como mg/100 m, é definida como *coarseness*. A mesma é uma propriedade importante afetando as respostas das fibras fabrico do papel e altera várias propriedades estruturais, óticas, resistência e ótica do produto. Um elevado *coarseness* em pastas de eucalipto está associado a fibras de paredes espessas e volumosas, assim quando o *coarseness* aumenta, a flexibilidade da fibra e a capacidade de formação de ligações inter-fibras diminuem, produzindo um papel de rede mais solta. Este fenómeno está associado a elevado rasgamento; elevado índice de mão; elevada porosidade e boa drenagem^[62].

As fibras de paredes espessas são rígidas e mais difíceis de colapsar. Este parâmetro é influenciado pela espessura da parede da fibra e aumenta à medida que o comprimento da fibra aumenta. Os papéis correspondentes são mais porosos, volumosos, rugosos e absorventes^[28]. Quanto menor o *coarseness*, mais leves são as fibras. São menos densas, largas e com maior diâmetro de lúmen.

Na Figura 3. 9 está representado a variação do *coarseness* das fibras a várias pressões. Observa-se que o parâmetro em estudo decresce mais acentuadamente quando a pressão aplicada é de 4000 bar, voltando a aumentar quando a pressão aplicada aumenta, para ambas as pastas e tempos de pressurização estudados. Já na pasta A as alterações são pouco significativas

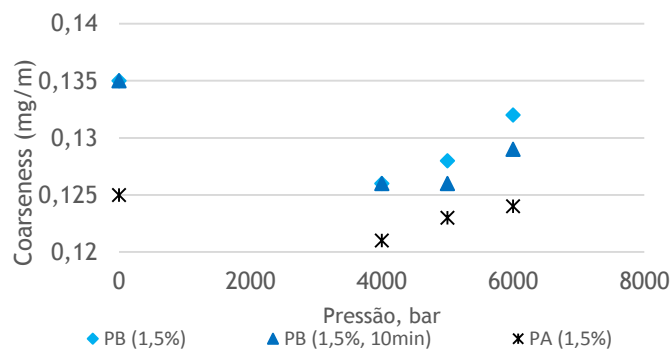


Figura 3. 9 – Coarseness das fibras das Pastas A e B, quando estas: não sofrem tratamento hiperbárico (0) e quando sofre tratamento hiperbárico a 400 (10 min), 500 (5 min) e 600 (5 min) MPa ou tratamentos às mesmas pressões por 10 minutos.

A pasta A apresenta um comportamento semelhante à pasta B em termos de tendência de resultados obtidos, no entanto para quase todos os casos as modificações observadas para a pasta A são mais subtis ou mesmo de pouca alteração com o aumento da pressão. Tal facto pode responder também ao facto de os resultados em termos de propriedades mecânicas ter sido tão díspar para as duas pastas.

Tendo em conta os resultados obtidos, as propriedades mecânicas de papéis cuja pasta foi tratada a pressões elevadas, devem favorecer propriedades como resistência à tração ou índice rasgamento e rebentamento, sendo que as fibras tratadas apresentam um comprimento maior e uma

largura menor. Para além disso observou-se uma diminuição das deformidades em termos de *curl* e *kink*. Ao mesmo tempo as diferenças na morfologia das fibras não explica diretamente o comportamento mecânico da pasta A com a pressão.

3.3.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS E ESTRUTURAIS DE PASTAS REFINADAS COM TH

Estudou-se o efeito da refinação a 1000, 2000 e 3000 rotações da pasta B com tratamento a híper alta pressão de forma a perceber a forma com reage esta pasta nestas condições. Estudaram-se duas sequências sendo que numa sequência o TH ocorreu antes da refinação e noutra o TH ocorreu após a refinação das pastas.

A refinação constitui uma das operações mais importante ao nível do processo de fabrico do papel no que toca ao desenvolvimento de propriedades mecânicas finais do papel^[11]. A refinação provoca várias modificações ao nível da estrutura das fibras, que são avaliadas através das folhas de ensaio e testes mecânicos posteriores ou aquando da formação de folhas pela medição do grau de refinação, sendo que, com um aumento do grau de refinação espera-se uma melhoria ao nível das propriedades mecânicas. Neste trabalho usou-se o grau de refinação ou drenabilidade Schopper-Riegler (°SR) para essa quantificação.

Na Tabela 3. 4 encontram-se os valores da drenabilidade tendo em conta o número do rotações do moinho PFI, quando a refinação ocorre antes ou depois do TH. Observa-se que de uma forma geral o TH leva a uma diminuição do grau de drenabilidade e para além disso nota-se que quando o tratamento a híper alta pressão ocorre a consistências mais elevadas logo após a refinação o grau de refinação apresenta uma maior diminuição em relação ao valor de referência. Um abaixamento na drenabilidade significa uma melhor performance aquando da formação das folhas de pasta, uma vez que é mais simples a remoção de água da suspensão.

Tabela 3. 4 – Grau de drenabilidade da pasta B quando aplicado um tratamento a alta pressão antes e após refinações a diferentes níveis.

Ensaio		PB_0	R-TH (3%)			TH-R (3%)			R-TH (1,5%)			TH-R (1,5%)		
Pressão (MPa)		-	400	500	600	400	500	600	400	500	600	400	500	600
Nº de rotações	0	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23
	1000	29	25	25	25	28,5	28,5	28,5	29	29	29	28	29	29
	2000	39	35	35	34	37	37	36,5	38	38	38	37	36	36,5
	3000	49	43	43	43	47,5	46,5	46	48	48	48	47	48	46

Nas Figuras 3.10 a 3.14 encontram-se os resultados obtidos em termos de propriedades mecânicas da pasta B quando o tratamento hiperbárico é efetuado antes da refinação, sequência que seria utilizada eventualmente pela empresa, pois esta produz pasta que será refinada apenas posteriormente.

As propriedades mecânicas da pasta mostram no geral um melhoramento com o aumento na energia ou tempo de refinação. As modificações promovidas durante a refinação promovem uma maior homogeneização, e principalmente o aumento no grau de ligação fibra a fibra, no entanto com a introdução do processamento a alta pressão os resultados não mostram a mesma tendência.

Na Figura 3. 10 observa-se que para consistências distintas no TH, os resultados obtidos são muito semelhantes ao nível da resistência à tração, mesmo quando se faz variar o grau de refinação. Percebe-se ainda que existiu uma ligeira redução dessas propriedades quando se faz aumentar a pressão.

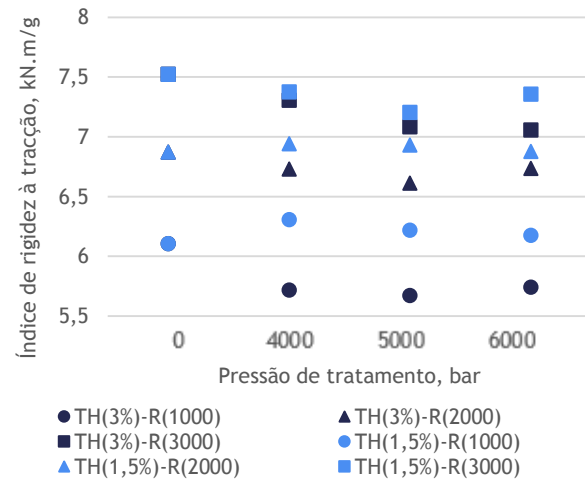
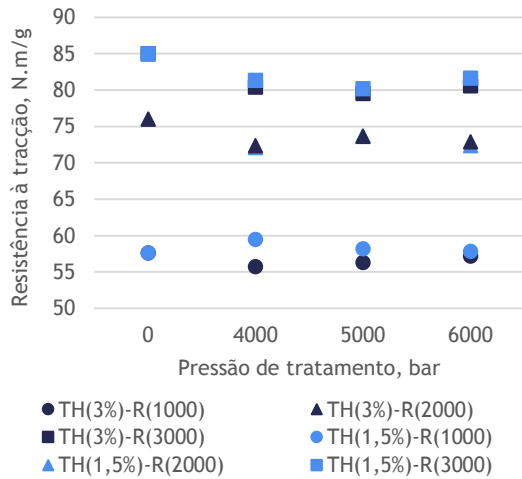


Figura 3. 10 – Resistência à tração da Pasta B, com tratamento hiperbárico, seguido de refinação a 1000, 2000 e 3000 revoluções PFI (TH a 1,5% cons., 10 min e 3% cons. 10 min(400 MPa) 5 min (500 e 600 MPa)).

Figura 3. 11 – Índice de rigidez à tração da Pasta B com tratamento hiperbárico, seguido de refinação a 1000, 2000 e 3000 revoluções PFI (TH a 1,5% cons., 10 min e 3% cons. 10 min(400 MPa) 5 min (500 e 600 MPa)).

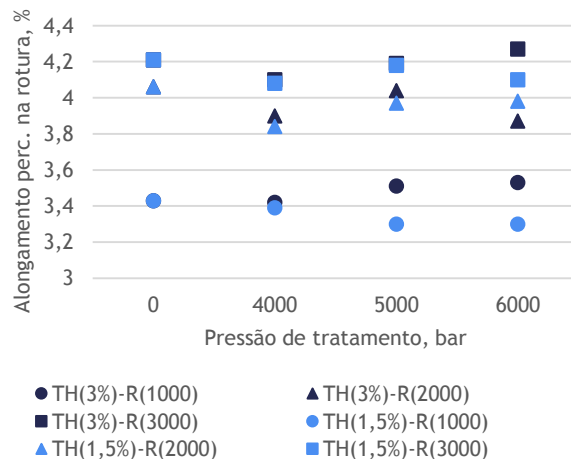
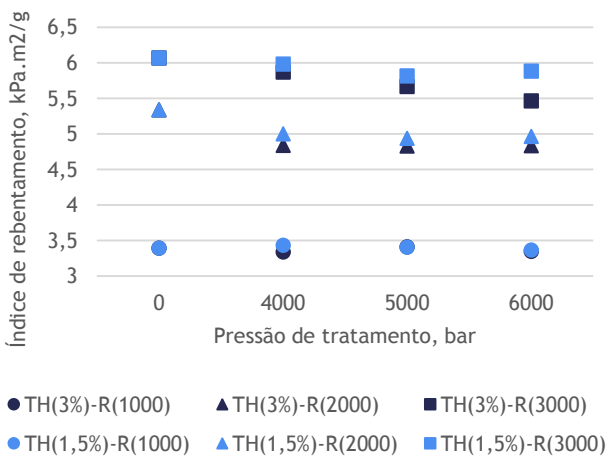


Figura 3. 12 - Índice de rebentamento da Pastas B, com tratamento hiperbárico, seguido de refinação a 1000, 2000 e 3000 revoluções PFI (TH a 1,5% cons., 10 min e 3% cons. 10 min(400 MPa) 5 min (500 e 600 MPa)).

Figura 3. 13 - Alongamento percentual na rotura da Pastas B, com TH, seguido de refinação a 1000, 2000 e 3000 revoluções PFI (TH a 1,5% cons., 10 min e 3% cons. 10 min(400 MPa) 5 min (500 e 600 MPa)).

Já na Figura 3. 11, que diz respeito ao índice de rigidez à tração, nota-se também uma redução do mesmo com o aumento da pressão. No entanto, tal impacto é apenas verificado quando a

consistência utilizada no TH é de 3 % e para tempos de refinação maiores. Quando a consistência do tratamento é menor (1,5%) e para um grau de refinação de 1000 revoluções observa-se ligeiro aumento do índice de rigidez à tração.

Quando se analisa a Figura 3. 12 percebe-se que o TH tem uma baixa influência nos resultados a refinações menos intensas e ainda que a consistência de tratamento tem pouco significado. Para refinações com maior número de revoluções percebe-se uma diminuição do índice de rebentamento mais acentuada, principalmente quando a consistência de tratamento é de 3%.

Quanto ao alongamento percentual na rotura, cujos resultados se apresenta na Figura 3. 13, percebe-se que para 400 MPa os resultados para as diferentes consistências testadas são muito semelhantes mesmo para níveis de refinações diferentes. Para pressões maiores o efeito é mais evidente a uma consistência superior (3%). Por fim, analisou-se também o efeito da refinação e consistência no TH no índice de rasgamento. Através da Figura 3. 14 observa-se que para um refinação a 1000 revoluções a tendência é de redução do seu valor com o aumento de pressão, sendo mais evidente quando a consistência de tratamento é de 3%. Por sua vez, quando se aumenta o número de revoluções, nota-se que para consistências de 1,5% existe uma diminuição da propriedade em estudo e para consistências de 3% e pressões de tratamento maiores obtém-se um melhoramento significativo desta propriedade.

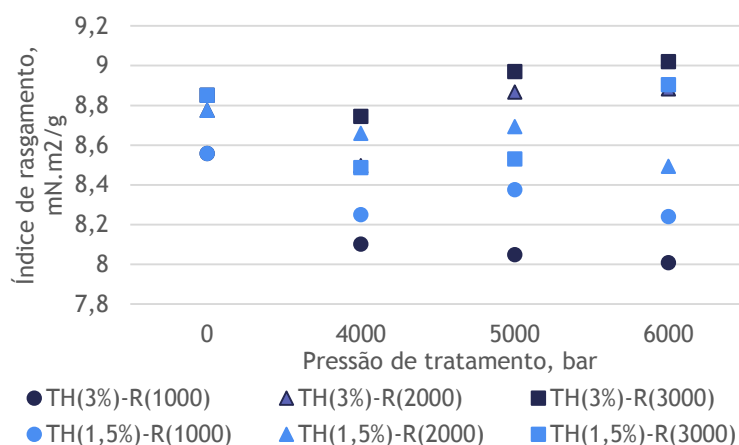


Figura 3. 14 - Índice de rasgamento da Pastas B, com TH, seguido de refinação a 1000, 2000 e 3000 revoluções PFI (TH a 1,5% cons., 10 min e 3% cons. 10 min (400 MPa) 5 min (500 e 600 MPa)).

Para além das propriedades mecânicas, estudou-se também as propriedades estruturais e óticas, tendo-se observado que a resistência ao ar apresenta uma redução média de cerca de 21% quando a refinação é de 1000 revoluções, e cerca de 25% e 42% quando a refinação é 2000 e 3000 revoluções respetivamente, pelo que observa um aumento da permeabilidade ao ar (ver Tabela 3. 5).

Quanto à densidade, verifica-se que esta diminui para uma refinação de 1000 e 2000 revoluções, mas apresenta um aumento para uma refinação a 3000 revoluções.

As propriedades óticas não sofrem grandes alterações, no entanto, observa-se um ligeiro aumento da opacidade e do coeficiente de dispersão da luz quando a refinação é 2000 revoluções.

De uma forma geral é possível dizer que o tratamento hiperbárico da pasta B tornou-a mais resistente à refinação, e conduziu a grandes alterações a nível estrutural. As alterações observadas demonstram uma diminuição das propriedades mecânicas de interesse para papeis de embalagem, no entanto é de salientar que essas mesmas alterações podem ser de elevado interesse em aplicações para papel *tissue*, melhorando a performance da pasta nessa aplicação, principalmente as alterações a nível das propriedades estruturais. Com este tratamento promove-se a formação de uma rede de fibras mais porosa e logo mais absorvente. Para além da diminuição da resistência ao ar nota-se um aumento do índice de mão, para refinações de 1000 e 2000 revoluções, que é uma propriedade importante o papel *tissue* uma vez que a absorção e a maciez se relacionam com uma maior espessura do papel.

Tabela 3. 5 – Propriedades estruturais e óticas da Pasta B quando esta sofre um **tratamento hiperbárico** a 1,5% consistência por 10 minutos seguido de **refinação** (TH-R)

Refinação (revoluções PFI)	1000				2000				3000			
	-	400	500	600	-	400	500	600	-	400	500	600
Pressão (MPa)	-	400	500	600	-	400	500	600	-	400	500	600
Coef. Dispersão da luz, m ² /kg	34	34	34	34	28	31	30	30	27	28	27	27
Coef. Absorção da luz, m ² /kg	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Opacidade, %	74,3	73,2	73,8	73,7	69,9	71,6	71,3	71,3	68,5	68,9	68,9	68,8
Resistência ao ar, Gurley, s	5,9	4,7	4,5	4,7	18,1	13,9	12,5	14,0	75,6	43,1	40,5	48,0
Permeabilidade ao ar Gurley, μm/(Pa.s)	23,0	29	30	29	7	10	10,8	9,7	1,8	3	3	3
Massa volúmica, g/cm ³	0,67	0,66	0,65	0,65	0,73	0,71	0,71	0,72	0,73	0,75	0,75	0,75

Os resultados relativos à sequência (refinação → TH) mostram, por sua vez, uma tendência de ligeiro aumento de algumas propriedades mecânicas, principalmente quando a são utilizadas consistências de processamento de 1,5%. Quanto às propriedades óticas e estruturais, os efeitos notados são semelhantes, registando-se um aumento na permeabilidade ao ar e diminuição da densidade, quando comparados com o valor de referência. Durante a refinação da pasta ocorre a desfibrilação da parede externa das fibras, pelo que a introdução de água no interior das mesmas, com o processo de alta pressão hidrostática, é facilitado, originando uma maior ligação entre fibras que está relacionado com o aumento das propriedades mecânicas. Estes resultados encontram-se no ANEXO II – RESULTADOS PRELIMINARES.

3.3.4. RESULTADOS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

O tratamento a híper alta pressão resulta numa hidratação forçada da pasta tratada, levando ao aumento da quantidade de água fortemente ligada^[21]. Pensa-se que a alta pressão pode dar origem a rearranjos na estrutura interna da fibra, aprisionando moléculas de água no seu interior. Esta água fica então imobilizada e não é removida mesmo a altas temperaturas.

Na Figura 3. 15 observa-se o resultado da análise termogravimétrica realizada à pasta B em duas condições distintas. A cheio observa-se a degradação térmica da pasta virgem de referência, ou seja, tal como é produzida na fábrica e a tracejado observa-se a degradação da mesma pasta que sofreu previamente um tratamento a híper alta pressão (400 MPa, 10 min e 1,5% de consistência).

A comparação entre as duas curvas do termograma revela uma diferença significativa na perda de massa entre os 80 e os 280 °C, e um retardamento da degradação térmica da pasta tratada em relação à de referência. Assim as moléculas de água que penetram no interior das fibras ficam imóveis e não são removidas mesmo a altas temperaturas.

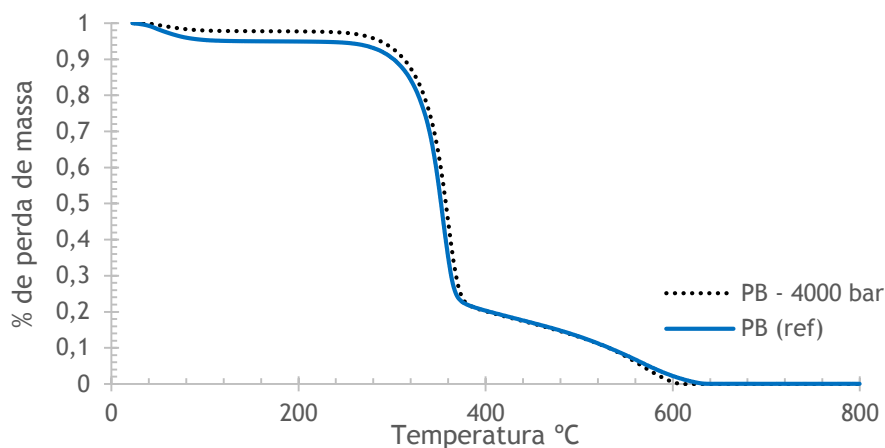


Figura 3. 15 – Curva resultante da análise termogravimétrica efetuada à pasta B com e sem tratamento hiperbárico.

Deste modo, foi possível determinar que a quantidade de água fortemente ligada na pasta com tratamento ronda os 3,2%. Tal resultado significa que no caso da produção a nível industrial de pasta com tratamento a híper alta pressão, por cada tonelada de pasta produzida haveria um aumento adicional de massa de 32 kg em água.

3.4. MODIFICAÇÃO DA PASTA KRAFT DE CELULOSE COM ASA

O anidrido alquenil succínico (ASA) é um dos agentes mais utilizados no processo de colagem interna do papel, uma vez que lhe concede uma maior resistência e carácter hidrofóbico, impedindo que um líquido se espalhe na sua superfície e penetre nos poros da estrutura fibrosa do papel^[63]. No presente trabalho irá estudar-se o efeito deste composto não no papel, mas na pasta de papel, por forma a perceber que tipo de propriedades lhe confere.

Este anidrido é preparado pela isomerização catalítica de alcenos seguida da reação com anidrido maleico. Seguidamente dá-se uma junção com amido catiónico, necessário para a estabilização da emulsão a juntar ao papel^{[11], [17]}.

O anidrido utilizado sofre hidrólise muito rapidamente, pelo que na indústria do papel, onde é utilizado, é produzido em paralelo com o processo e utilizado num curto período de tempo. A hidrólise leva à formação de um ácido dicarboxílico que irá baixar a tensão superficial dos líquidos

polares, como por exemplo a água, leva à inibição do processo de colagem, pelo que se deve minimizar tal efeito.

No entanto, quando comparada com outros agentes de colagem como o AKD (dímero de alquilceteno), as resinas do tipo ASA apresentam uma maior reatividade em relação à celulose, não necessita de tratamento térmico e o efeito da colagem é obtido de imediato^[11]. A reação de esterificação que ocorre com a celulose e a hidrólise do ASA encontram-se esquematizadas na Figura 3.16.

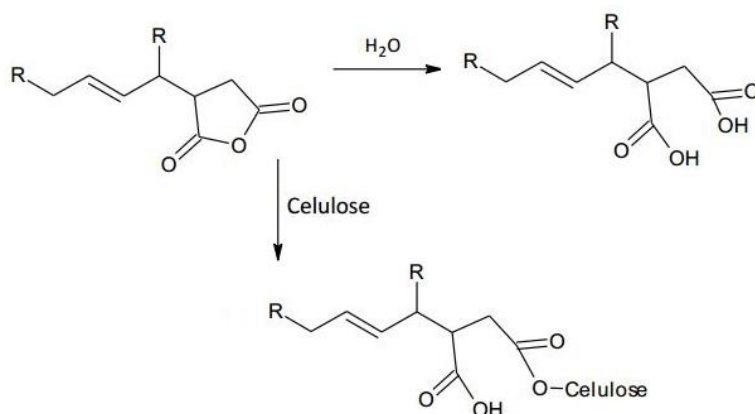


Figura 3.16 – Esquema reacional do ASA com celulose e hidrólise com água^[63].

Depois da adição de ASA à pasta procedeu-se à verificação das propriedades mecânicas, estruturais e óticas da mesma, que estão explicitadas na

Tabela 3. 6.

Tabela 3. 6 – Resultados em termos de propriedades mecânicas da modificação da pasta com ASA.

	<i>Propriedades Papeleiras</i>	<i>Pasta B_{ref}</i>	<i>Pasta B_(ASA)</i> 5%)	<i>Pasta B_(ASA)</i> 10%)
<i>Propriedades estruturais</i>	Massa volúmica, g/cm ³	0.57	0.53	0.56
	Resistência ao ar, Gurley, s	1.7	1.3	1.2
	Permeabilidade ao ar, Gurley, μm/(Pa.s)	78	106	113
	Resistência à tração, N.m/g	27.2	23.0	17.6
<i>Propriedades mecânicas</i>	Alongamento percentual na rotura, %	1.9	1.9	1.9
	Índice de rigidez à tração, kN.m/g	3.9	3.2	2.3
	Índice de rebentamento, kPa.m ² /g	1.23	1.13	0.89
	Índice de rasgamento, mN.m ² /g	3.93	3.72	3.27
<i>Propriedades</i>	Opacidade, %	77.56	79.45	79.89
	Coefficiente de dispersão da luz, m ² /kg	43	47	47

Coefficiente absorção da luz, m ² /kg	0.1	0.1	0.1
--	-----	-----	-----

Tendo em conta os resultados apresentados verifica-se uma diminuição da densidade da pasta quando esta é modificada com ASA, que é acompanhada por uma redução de todas as propriedades mecânicas. Esta redução é mais acentuada com o aumento da quantidade de ASA utilizada (10% de ASA – com base na massa de pasta). A resistência à tração é a mais afetada por esta modificação.

Em relação às propriedades óticas observa-se um aumento na opacidade na ordem dos 2,4 % e no coeficiente de dispersão da luz em cerca de 11 %. Registou-se também uma diminuição da resistência ao ar e conseqüente aumento da permeabilidade ao ar.

As reduções das propriedades mecânicas podem dever-se ao enfraquecimento das interações fibra-fibra, uma vez que estas irão interagir com os grupos hidroxilo do ASA, fazendo com que a zona apolar da molécula de ASA afaste as fibras de celulose umas relativamente a outras.

- **Ângulo de contacto**

Para além dos testes físico-mecânicos, estudou-se o efeito desta modificação na molhabilidade da pasta. Assim, realizou a análise do ângulo de contacto com água, ao fazer cair uma gota de água num provete de pasta, cujos resultados obtidos se encontram na Figura 3. 17.

Efetuada uma comparação entre os resultados obtidos na amostra de referência e as amostras modificadas com ASA, observa-se uma expressiva diferença. A pasta de referência apresenta um ângulo de contacto de cerca de 37°, mostrando pouca resistência à humidade e forte tendência de penetração de água uma vez que o ângulo formado é inferior a 90°. No entanto, para pasta modificada com 5% e 10% de ASA observou-se uma quase impermeabilização da superfície, sendo que as gotas de água não foram absorvidas e apresentam um ângulo de contacto de 124° e 128° respetivamente. Todos estes factos dão a entender que a introdução de ASA induz alterações das propriedades de superfície da pasta, que aumentam até certo ponto o ângulo de contacto comparativamente à amostra de referência virgem.

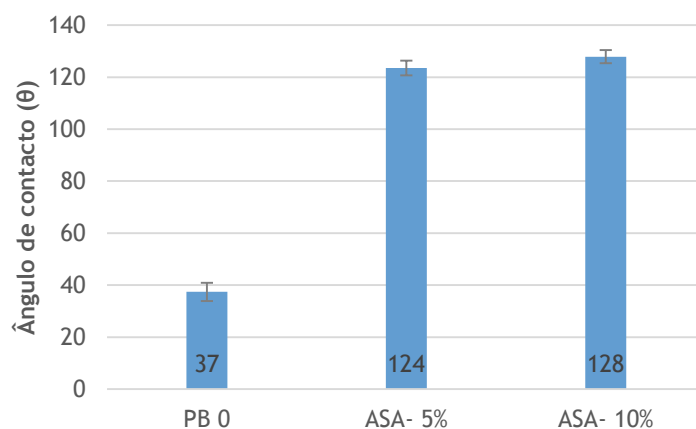


Figura 3. 17 - Comparação de resultados de ensaios de molhabilidade entre a pasta B de referência e a pasta B modificada com 5% ou 10% de ASA.

Observa-se também que aumentar a quantidade de ASA na pasta não resulta em alterações significativas na impermeabilização da pasta, uma vez que a diferença entre os ângulos de contacto da pasta modificada com 5% ou 10% de ASA é muito baixa. O anidrido alquênico succínico é um composto hidrofóbico adicionado sob a forma de emulsão. O aumento da quantidade deste composto gera problemas de homogeneização da suspensão formada, podendo ter existido formação de micelas de ASA que não reagiram com a superfície da celulose e por isso a diferença é tão baixa entre os dois ensaios.

Na Figura 3. 18 pode observar-se o aspeto da deposição de gotas de água sobre provetes de pasta modificada e virgem, sendo visível a diferença na alteração da superfície das fibras e a interação solido – líquido. Em pasta modificada o líquido exhibe uma tendência para retrair e não penetrar.

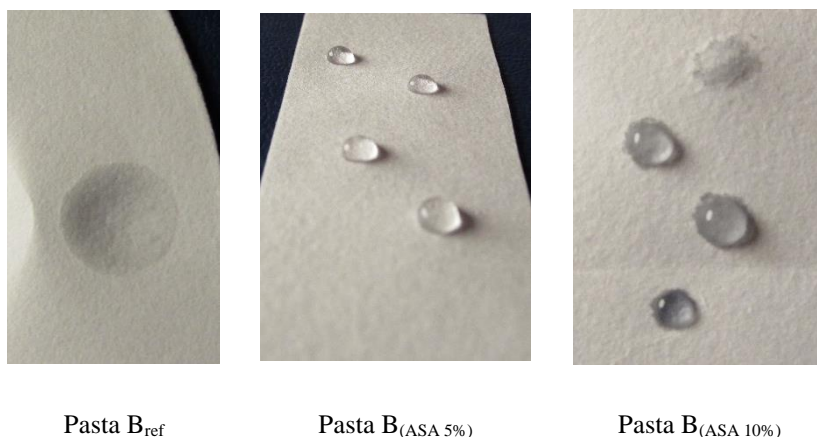


Figura 3. 18 – Resultados dos testes de molhabilidade efetuados às folhas de pasta modificada obtidas.

Os resultados mostram que esta modificação poderia ser de interesse para aplicação da pasta para fins de embalagem, ou outras utilizações em cartões que necessitam alguma resistência à humidade, pelo que se poderia adotar uma modificação da pasta com apenas 5% de ASA. No entanto, existem ainda parâmetros de estudo e melhoramento futuro, como o aumento da resistência ao ar e o efeito da refinação da pasta quando esta é modificada.

- **Análise termomecânica dinâmica**

Analisou-se a pasta modificada e de referência segundo um método de análise termomecânica dinâmica de modo a perceber se a modificação com ASA poderia apresentar diferenças na forma com a pasta reage a uma deformação do tipo tensão com o aumento da temperatura simultâneo. Essa determinação relaciona-se com as propriedades termoplásticas de um material, neste caso pasta com ASA.

Os resultados que se encontram no ANEXO II – RESULTADOS PRELIMINARES (Figura II.7 a II.9) mostram que a introdução de ASA na pasta não origina qualquer alteração das propriedades viscoelásticas da pasta. No eixo da tangente de δ não se regista qualquer alteração com o aumento da temperatura. Uma alteração no atraso do ângulo causado pela tensão aplicada está relacionado com uma deformação sofrida.

Para além disso não existe qualquer alteração do Módulo de Elasticidade (E'). Uma alteração súbita desse valor mostra que foi atingida a temperatura de transição vítrea do material. Não tendo sido atingido esse ponto conclui-se que as características do material estão apenas dependentes das fibras de celulose e que a modificação com ASA ocorreu apenas ao nível superficial das fibras (alteração do ângulo de contacto) e não alterou a sua estrutura interna.

Este ponto necessita de maior investigação, na medida em que não se procedeu à refinação da pasta, algo que poderia originar resultados distintos dos observados.

CAPÍTULO IV - CONCLUSÃO E PERSPETIVAS FUTURAS

A indústria da pasta de celulose tem vindo a atravessar uma fase de mudanças, uma vez que o consumo de papel de impressão e escrita estagnou e é necessário encontrar novos mercados de modo a rentabilizar a produção. Assim este trabalho teve como objetivo catalogar algumas aplicações para a pasta *kraft* de celulose e por outro lado realizar algumas modificações na pasta de modo a melhorar a performance na sua aplicação. A utilização da híper alta pressão no tratamento de pasta celulósica apresenta efeitos que ainda não são conhecidos, mas de acordo com informações já catalogadas demonstra-se que este tratamento pode ter implicações ao nível de propriedades mecânicas.

Assim, a pasta A foi tratada com recurso a híper alta pressão hidrostática numa gama de 5000 a 8000 bar e uma consistência de 1,5%. Os resultados mostram que as propriedades mecânicas da pasta não refinada com TH melhoram em todos os parâmetros, nomeadamente o alongamento percentual na rotura com um acréscimo de 16%. O alongamento é uma das propriedades de interesse para matérias de embalagens. O incremento no grau de cristalinidade verificado para a pasta A também se relaciona com esse aumento.

Estudou-se o efeito do TH na pasta B e percebeu-se também uma melhoria nas propriedades mecânicas, mas em valores pouco significativos. O alongamento na rotura apresentou uma diminuição do seu valor mostrando que pastas com qualidades distintas respondem de forma diferente à pressurização. Da análise morfológica de fibras foi possível observar um aumento no comprimento da fibra e uma diminuição da largura com o aumento da pressão. Um aumento no comprimento da fibra significa uma maior possibilidade de interações entre fibra-fibra, algo muito importante no desenvolvimento das propriedades mecânicas da pasta de papel.

As pastas A e B apresentaram para as mesmas pressões de tratamento resultados muito distintos. É de notar que os ensaios ocorreram em equipamentos distintos, no entanto, ao analisar o processo de produção das duas pastas e percebeu-se que a pasta B, no final do processo, apresentava um nível de degradação muito superior ao da pasta A e que esse facto foi determinante na forma como a pasta reagiu ao TH. No entanto utilizou-se a pasta B nos restantes ensaios, de forma a perceber o efeito da refinação.

Assim foi também avaliado o efeito nas propriedades mecânicas e estruturais em sequências de refinação seguida de TH e TH seguido de refinação. Observou-se que com o aumento da pressão antes da realização das refinações, as propriedades mecânicas da pasta apresentam uma ligeira redução, pelo que se concluiu que este processo torna a pasta mais difícil de refinar e que tal resultado é de interesse principalmente em papéis do tipo *tissue*, visto que para além disso existe uma diminuição da densidade, logo consequente aumento do índice de mão. É de notar que propriedades como a absorção e a maciez (*softness*), de grande relevo na aplicação em papéis do tipo *tissue*, se relacionam com a espessura do papel e embora não tenham sido analisadas trabalhos efetuados em paralelo indicam que essas propriedades melhoram com a aplicação do TH.

Por outro lado quando o TH ocorre após a refinação regista-se um ligeiro aumento das propriedades mecânicas. Assim conclui-se que a introdução de água nas fibras é favorecido pela fibrilação interna e externa que ocorre nas fibras durante a refinação. Uma vez que as paredes das fibras são mais rugosas e que inclusivamente a parede primária é aberta, a introdução de água no seu interior é facilitado e para além disso a homogeneidade é muito maior em pasta refinadas.

Verificou-se também que existe uma hidratação forçada da pasta quando esta sofre uma pressurização até 400 MPa e que se consegue aumentar o teor de água fortemente ligada em 3,2%. Para além disso observa-se uma diminuição da resistência ao ar que está relacionado com a porosidade, tendo-se concluído que o intumescimento das fibras como aumento da pressão conduz ao aumento da porosidade.

Foram também efetuadas modificações da pasta por métodos químicos recorrendo à reação com uma suspensão de ASA encapsulada com amido. Os resultados mostraram que esta transformação conduz à redução das propriedades físico-mecânicas, mas por outro lado foi possível tornar a superfície da celulose hidrofóbica quando a quantidade de ASA utilizada é de 5% ou 10%.o ângulo de contacto aumentou de 37° para 124° quando a quantidade de ASA é de 5% em relação à massa de fibras e para 128° quando se utiliza 10% de ASA, pelo que o aumento para o dobro da quantidade de ASA não resultou em alteração finais expressivas.

A análise termomecânica dinâmica mostrou o mesmo comportamento para a pasta de referência virgem e para as pastas modificadas com 5 e 10% de ASA, pelo que se concluiu que a modificação foi apenas superficial e não ao nível estrutural das fibras. No entanto a alteração química de fibras de celulose com ASA poderia constituir uma oportunidade de aplicação da pasta de celulose em aplicações do tipo de embalagem ou outros materiais que necessitam alguma resistência à humidade, embora seja necessária maior investigação do efeito conseguido, principalmente ao nível do comportamento com a realização de refinação.

Deste trabalho é possível concluir que a aplicação de tecnologias pertencentes a outras indústrias pode constituir uma oportunidade de diferenciar e/ou melhorar o produto final produzido, sendo que neste caso os resultados obtidos provam uma melhoria na performance da pasta *kraft* de celulose na indústria do papel *tissue*, um mercado que tem sido de elevada importância para a Celbi.

No entanto, coloca-se a questão da viabilidade da introdução desta tecnologia num processo que opera em contínuo e em larga escala, sendo necessário ainda algum desenvolvimento do processo utilizado que opera apenas em batch. Por outro lado, verificou-se que simples alterações químicas podem constituir grandes modificações no produto final produzido e por consequência a oportunidade de entrar em novos mercados também.

O trabalho efetuado permitiu trazer ao produto produzido um maior valor acrescentado, uma vez que as modificações efetuadas comprovam melhorar a performance da pasta principalmente em aplicações com papel *tissue*, comparativamente a pasta de concorrência direta (pasta kraft de eucalipto branqueada). Considera-se assim, que não devem terminar as investigações iniciadas neste trabalho, apostando-se numa otimização de condições de tratamento da pasta e melhoramento de algumas técnicas utilizadas.

No caso particular do tratamento hiperbárico de pasta para aplicação em papel *tissue* aconselha-se uma verificação dos resultados obtidos com a pasta A, utilizando uma pasta de equivalente qualidade verificando todos os parâmetros técnicos de produção, desde a entrada das matérias-primas no processo à saída da folha de pasta. Deve utilizar-se essa pasta também para verificação do efeito do TH quando conjugado com a refinação.

Num trabalho futuro seria também interessante verificar outras sequências de tratamento hiperbárico e refinação, testando por exemplo realizar o TH entre duas refinações sucessivas da mesma pasta. Deveriam, também, ser acrescentados estudos de absorvidade e maciez às propriedades já aqui discutidas.

Como se percebeu, os resultados em equipamento distintos apresentam variações que se podem dever a fenómenos de transferência de calor ou de massa, sendo que a utilização das mesmas condições nos dois equipamentos (pressão e tempo) não geram resultados semelhantes. Sendo de interesse a integração de um equipamento de alta pressão na fábrica seria benéfico otimizar as condições de TH nesse equipamento, de modo a maximizar as propriedades mecânicas ou melhorar propriedades estruturais. Essa otimização pode incidir na variação de tempos de tratamento (5 min a 30 min) e consistências (0,5% a 1,5%), na alteração do fluido de pressurização e mesmo na forma e no material de embalagem da pasta aquando do tratamento, apostando em materiais o mais maleáveis possível.

Por outro lado a modificação com ASA também apresentou resultados relevantes, sendo que seria importante avaliar o efeito da refinação de fibras antes e após a reação com ASA. No caso de modificação de propriedades termoplásticas da pasta devem ser testados outros aditivos como por exemplo o PLA. Neste caso deve realizar-se uma modificação do polímero ou da pasta de modo a compatibilizar a mistura dos dois e deve ser garantido a produção de um material maioritariamente constituído por pasta celulósica com propriedades viscoelásticas alteradas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Altri, “Relatório de sustentabilidade,” 2011. [Online]. Available: http://www.celbi.pt/client/documentos/portuguese/pdf/Altri_RS_11_PT.pdf. [Accessed: 23-Oct-2014].
- [2] CELBI, “Empresa- Projecto de Expansão,” 2014. [Online]. Available: <http://www.celbi.pt/>. [Accessed: 01-Nov-2014].
- [3] Altri, “Altri - Uma das produtoras de pasta mais eficientes da Europa,” 2010. [Online]. Available: <http://www.altri.pt/~media/Files/A/Altri/presentations/com.pdf>. [Accessed: 20-Oct-2014].
- [4] CELBI, “Relatório e Contas,” 2013. [Online]. Available: <http://www.celbi.pt/client/documentos/portuguese/pdf/RC13.pdf>. [Accessed: 23-Oct-2014].
- [5] IHS Global Inc., “U . S . Industry : Report Paper and Paper-Based Packaging Overview,” no. July, pp. 1–7, 2014.
- [6] P. industry World, “World Fiber Outlook - Fibre market in transition,” 2013. [Online]. Available: <http://www.paperindustryworld.com/fibre-market-in-transition/>. [Accessed: 03-Mar-2015].
- [7] Marketline, “Containers & Packaging in Europe,” no. May. London, 2014.
- [8] Innventia, “Global Outlook Packaging 2020.” Stockholm, Sweden, 2014.
- [9] H. Saraiva, “Mercado europeu vale cerca de mil milhões de euros,” *Económico*, 2014. [Online]. Available: <http://economico.sapo.pt/noticias/nprint/206908>. [Accessed: 16-Feb-2015].
- [10] E. Uutela, “Growth in the European tissue business moving from West to East - PAP-FOR Russia,” *Tussue World Mag.*, vol. Mar/Apr, Apr. 2014.
- [11] J. C. Roberts, *The chemistry of paper*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1996.
- [12] M. Martins, “Deslenhificação electroquímica de pasta kaft, usando polioxometalato como intermediário” [Tese de Mestrado], Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 2007.
- [13] D. Fengel and G. Wegener, *Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. New York: Walter de Gruyter, 1984.
- [14] U. Klock, *Química da madeira*, 3ª ed. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2005.
- [15] A. Sjöström and R. Além, *Analytical Methods in wood chemistry, pulping and papermaking*, 1ª ed. New York: Springer, 1998.
- [16] A. Potthast and H. Sixta, “Chemical Pulping processes,” in *Handbook of pulp*, 1ª ed., H. Sixta, Ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.

- [17] C. J. Biernenn, *Handbook of pulping and papermaking*, 2nd ed. Corvallis, Oregon: Elsevier Ltd, 1996.
- [18] G. Henriksson and H. Lennholm, “Cellulose and Carbohydrate Chemistry,” in *Wood Chemistry and Wood biochemistry*, M. Ek and G. Gellerstedt, Eds. De Gruyter, 1999.
- [19] A. F. B. Figueiredo, “Produção de celulose microcristalina a partir de pasta sulfito ácido,” [Tese de Mestrado] Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 2008.
- [20] A. G. G. N. da Cunha, “Preparação de novos materiais por modificação heterogénia de celulose,” [Tese de Doutoramento], Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 2011.
- [21] A. Figueiredo, D. Evtuguin, and J. Saraiva, “Effect of high pressure treatment on structure and properties of cellulose in eucalypt pulps,” *Cellulose*, vol. 17, no. 6, pp. 1193–1202, Oct. 2010.
- [22] C. P. Neto, D. Evtuguin, and P. Pinto, “Química da madeira de *Eucalyptus globulus*: especificidades e impacto nos processos de cozimento e de branqueamento,” *Pasta e Pap.*, no. (7), pp. 32–42, 2005.
- [23] C. Araújo, “Optimização do processo de lavagem de pasta branqueada de eucalipto,” [Tese de Mestrado], Departamento de química, Universidade de Aveiro, 2010.
- [24] L. L. de Jesus, “Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose,” [Tese de Mestrado], Departamento de química, Universidade de Aveiro, 2012.
- [25] C. T. de Sousa, “Parâmetros responsáveis pela variação da refinabilidade de pastas,” [Tese de Mestrado], Departamento de química, Universidade de Aveiro, 2012.
- [26] J. Lumiainen, “Chapter 4 - Refining of chemical pulp,” in *Papermaking - Stock Preparation and wet end*, H. Paulapuro, Ed. 2000.
- [27] G. Henriksson and H. Lennholm, *Pulp and paper Chemistry and Technology - Pulping Chemistry and Technology (Volume 1)*, 1^a ed. Berlin: De Gruyter, 2009.
- [28] M. L. Menegazzo, “Características morfológicas de celuloses branqueadas de pinus e eucaliptus em analisador óptico automático de fibras,” [Tese de Mestrado], Faculdade de Ciências Agronómicas, Universidade Estadual Paulista "Júlio De Mesquita Filho" 2012.
- [29] K. L. Yam, J. S. Paik, and C. C. Lai, “Packaging, Part I: General Considerations,” in *Encyclopedia of food science and technology (Vol 3)*, H. Y.H., Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1992, pp. 1971–1975.
- [30] N. Lavoine, J. Bras, and I. Desloges, “Mechanical and barrier properties of cardboard and 3D packaging coated with microfibrillated cellulose,” *J. Appl. Polym. Sci. VO - 131*, no. 8, 2014.
- [31] K. Marsh and B. Bugusu, “Food Packaging—Roles, Materials, and Environmental Issues.,” *J. Food Sci.*, vol. 72, no. 3, pp. R39–R55, Apr. 2007.
- [32] AFCAL - Associação dos Fabricantes de Embalagens de Cartão para Alimentos Líquidos, “Composição,” 2010. [Online]. Available: http://www.afcal.pt/embalagens_composicao.php. [Accessed: 23-Dec-2014].

- [33] K. S. Mikkonen and M. Tenkanen, "Sustainable food-packaging materials based on future biorefinery products: Xylans and mannans," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 28, no. 2, pp. 90–102, Dec. 2012.
- [34] C. Laine, A. Harlin, J. Hartman, S. Hyvärinen, K. Kammiovirta, B. Krogerus, H. Pajari, H. Rautkoski, H. Setälä, J. Sievänen, J. Uotila, and M. Vähä-Nissi, "Hydroxyalkylated xylans – Their synthesis and application in coatings for packaging and paper," *Ind. Crops Prod.*, vol. 44, pp. 692–704, Jan. 2013.
- [35] G. Rodionova, M. Lenes, Ø. Eriksen, and Ø. Gregersen, "Surface chemical modification of microfibrillated cellulose: improvement of barrier properties for packaging applications," *Cellulose*, vol. 18, no. 1, pp. 127–134, Dec. 2010.
- [36] K. Spence, R. Venditti, O. Rojas, Y. Habibi, and J. Pawlak, "The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications," *Cellulose*, vol. 17, no. 4, pp. 835–848, 2010.
- [37] A. Vishtal and E. Retulainen, "Deep-drawing of paper and paperboard: the role of material properties," *Bioresour. Technol.*, vol. 7, no. (3), pp. 4424–4450, 2012.
- [38] M. Östlund, S. Borodulina, and S. Östlund, "Influence of Paperboard Structure and Processing Conditions on Forming of Complex Paperboard Structures," *Packag. Technol. Sci.*, vol. 24, no. 6, pp. 331–341, 2011.
- [39] J. Kullander, "Evaluation of Furnishes for Tissue Manufacturing," [Licentiate Thesis], Faculty of Technology and Science, Karlstad University Studies, 2012.
- [40] A. A. S. Curvelo, A. J. F. De Carvalho, and J. A. M. Agnelli, "Thermoplastic starch - cellulosic fibers composites : preliminary results," *Carbohydr. Polym.*, vol. 45, pp. 183–188, 2001.
- [41] K. G. Satyanarayana, G. G. C. Arizaga, and F. Wypych, "Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers — An overview," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, pp. 982–1021, 2009.
- [42] O. Faruk, A. K. Bledzki, H. Fink, and M. Sain, "Biocomposites reinforced with natural fibers : 2000 – 2010," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 11, pp. 1552–1596, 2012.
- [43] M. Brodin, "Shapeable cellulosic materials," [Licentiate Thesis], Department of Chemical and Biological Engineering, Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden, 2013.
- [44] A. Rosenthal, R. Deliza, and R. Torrezan, "Ultra alta pressão," *EMBRAPA - Empresa brasileira de pesquisa agropecuária*, 2009. [Online]. Available: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/tecnologia_de_alimentos/arvore/CONT000f16kj9pt02wyiv80isprrs1jd6x3.html#. [Accessed: 28-Apr-2015].
- [45] C. Caner, R. J. Hernandez, and B. R. Harte, "High-pressure processing effects on the mechanical, barrier and mass transfer properties of food packaging flexible structures: a critical review," *Packag. Technol. Sci.*, vol. 17, no. 1, pp. 23–29, 2004.
- [46] P. Campos, G. L. Dosualdo, and M. Cristianini, "Utilização da Tecnologia de Alta Pressão no Processamento de Alimentos The Use of High Pressure Technology in Food Processing," *Brazilian J. Food Technol.*, vol. 6, pp. 351–357, 2003.

- [47] J. C. Cheftel and J. Culiolib, “Effects of High Pressure on Meat A Review,” *Meat Sci.*, vol. 46, no. 3, pp. 211–236, 1997.
- [48] H. E. Oh, D. N. Pinder, Y. Hemar, S. G. Anema, and M. Wong, “Effect of high-pressure treatment on various starch-in-water suspensions,” *Food Hydrocoll.*, vol. 22, pp. 150–155, 2008.
- [49] H. Katopo, Y. Song, and J. Jane, “Effect and mechanism of ultrahigh hydrostatic pressure on the structure and properties of starches q,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 47, pp. 233–244, 2002.
- [50] Y. Liu, V. O. Selomulyo, and W. Zhou, “Effect of high pressure on some physicochemical properties of several native starches,” *J. Food Eng.*, vol. 88, pp. 126–136, 2008.
- [51] M. U. Stolt, S. Oinonen, and K. Autio, “Effect of high pressure on the physical properties of barley starch,” *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, no. 1, pp. 167–175, 2001.
- [52] E. C. Lengowski, “Caracterização e predição da cristalinidade da celulose” [Tese de Mestrado], Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.
- [53] F.-M. Quiroz-Castañeda, R. Estela, and J. Luis, “Hydrolysis of Biomass Mediated by Cellulases for the Production of Sugars,” in *Sustainable Degradation of Lignocellulosic Biomass - Techniques, Applications and Commercialization*, D. A. Chandel, Ed. 2013.
- [54] J. Koskinen, “Kajaani KAPPA Q,” *Automation*, pp. 10–12, 2007.
- [55] M. C. Gonçalves, “Caracterização Química e Termica de Materiais - Análise Térmica por TGA” [Apresentação], Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2010.
- [56] M. Ionashiro, *Giolito - Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial*, 1ª ed. São Paulo, 2004.
- [57] D. J. Shaw, “Introdução à Química de Colóides e Superfícies.” Editora Edgard Blucher/Edusp, 1ª Ed, São Paulo, 1975.
- [58] C. Fellers, “Paper products physics and technology,” in *Pulp and paper chemistry and technology*, 1st ed., M. Ek, G. Henriksson, and G. Gellerstedt, Eds. Berlin: Walter de Gruyter, 2009, pp. 26–53.
- [59] U. Klock, “Pasta e papel - propriedades do papel.” [Apresentação], Universidade Federal do Paraná, Curitiba, pp. 1–6, 2006.
- [60] C. Foelkel, “As fibras de eucaliptos e as qualidades requeridas na celulose kraft para a fabricação de papel,” *Eucalyptus Online Book & Newsletter*, 2007. [Online]. Available: http://www.eucalyptus.com.br/capitulos/PT03_fibras.pdf. [Accessed: 12-Mar-2015].
- [61] R. Wathén, “Studies on fiber strength and its effect on paper properties,” *KCL re-inventing Pap.*, pp. 1–98, 2006.
- [62] S. Rebola, “Relatorio de Cozimento.” CELBI, Figueira da Foz, 2014.
- [63] N. F. F. Duarte, “Síntese e caracterização de amostras de ASA” [Tese de Mestrado] Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, 2008.

Anexo I - Métodos de Cálculo

- *Cálculo da consistência da suspensão de pasta*

A consistência da pasta C , expressa com percentagem em massa (%m/m) é dada pela fórmula:

$$C = \frac{m_1 - m_2}{m_3} \times 100 \quad (6)$$

Em que:

m_1 é a massa em gramas do conjunto das fibras de pasta e do papel de filtro;

m_2 é a massa em gramas do papel de filtro;

m_3 é a massa em gramas da amostra retirada inicialmente.

- *Cálculo do grau de cristalinidade e dimensões do cristalito*

Na Figura I. 1 encontra-se um espectro de difração de uma amostra da pasta A, com os parâmetros necessários para a realização dos cálculos assinalados.

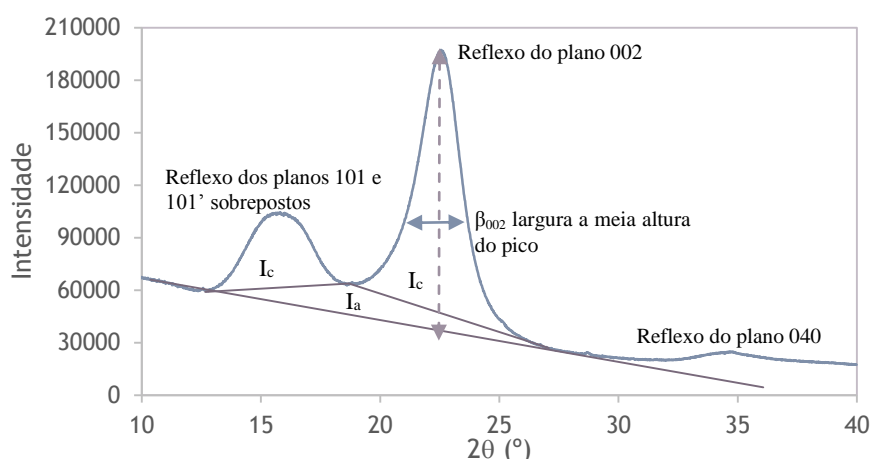


Figura I. 1 - Espectro de difração obtido para uma amostra de pasta A, sem tratamento hiperbárico.

O grau de cristalinidade foi determinado comparando a intensidade relativa da difração total das fases cristalina e amorfa:

$$GC_0(\%) = \frac{I_C}{I_C + I_A} \times 100 \quad (1)$$

Em que I_A e I_C correspondem às intensidades das regiões de celulose cristalina e amorfa, respetivamente. A largura média de um cristalito no plano de rede 002 foi determinado a partir da equação de Scherer, tendo em conta os defeitos do cristalito:

$$d_{200}(nm) = \left[\left(\frac{\beta_{002} \cdot \cos(\theta_{002})}{\lambda} \right)^2 - \left(\frac{\delta_L}{d_L} \right)^2 \right]^{-0.5} \quad (2)$$

Onde β_{200} é a largura a meia altura da reflexão do plano 002 em radianos, θ_{002} corresponde ao máximo de reflexão do plano 002 em radianos, λ é o comprimento de onda em nm ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$), δ_L é um parâmetro relacionado com a distorção da rede perpendicular à direcção do plano 002 (0,05) e d_L representa um parâmetro relacionado com a distância entre os planos de rede 002 (0,395 nm)

As dimensões da célula unitária foram calculadas utilizando a equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta_{040}) \quad (3)$$

Em que n representa a ordem do feixe difratado, d o espaçamento entre os planos de difracção e θ_{040} o ângulo correspondente ao reflexo do plano 040. Como numa célula unitária de celulose nativa se podem identificar quatro secções originadas pelo plano 040, a altura média de cristalito é dada por:

$$b = 4 \cdot d \quad (4)$$

- *Cálculo para obtenção das propriedades mecânicas*

Cálculo do valor de gramagem:

$$G = \frac{m}{A} \left(\frac{g}{m^2} \right) \quad (7)$$

em que G é a gramagem em g/m^2 , m é a massa de uma folha em g e A o valor da área de uma folha em m^2 ($A=0.01998 \text{ m}^2$).

Cálculo resistência à tração:

$$IRT = \frac{\text{resistência à tração} \times 1000}{G} \left(N \cdot \frac{m}{g} \right) \quad (8)$$

em que IRT é o resistência à tração em $N \cdot m/g$, a resistência à tração está em kN/m e G é a gramagem em g/m^2 .

Cálculo índice de rigidez à tração:

$$IRiT = \frac{\text{rigidez à tração}}{G} \left(kN \cdot \frac{m}{g} \right) \quad (9)$$

em que $IRiT$ é o índice de rigidez à tração em $N \cdot m/g$, a rigidez à tração está em kN/m e G é a gramagem em g/m^2 .

Cálculo do índice de rebentamento:

$$I_{\text{rebentamento}} = \text{pressão de} \frac{\text{rebentamento}}{G} \left(kPa \cdot \frac{m^2}{g} \right) \quad (10)$$

em que $I_{\text{rebutamento}}$ é o índice de rebutamento em $\text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$, a pressão de rebutamento está em mJ e G é a gramagem em g/m^2 .

Cálculo do índice de rasgamento:

$$I_{\text{rasgamento}} = \text{força de rasgamento} \frac{(\text{mN}\cdot\frac{\text{m}^2}{\text{g}})}{G} \quad (11)$$

em que $I_{\text{rasgamento}}$ é o índice de rasgamento em $\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$, a força de rasgamento está em mN e G é a gramagem em g/m^2 .

Cálculo da permeabilidade ao ar:

$$\text{Permeabilidade ao ar} = \text{resistência ao ar} \times 135,3 \left(\frac{\mu\text{m}}{\text{Pa}\cdot\text{s}} \right) \quad (12)$$

em que a resistência ao ar está em segundos.

Cálculo da densidade de uma folha:

$$\text{densidade aparente} = \frac{\left(\frac{G}{e}\right)}{1000} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) \quad (13)$$

Em que G é a gramagem em g/m^2 , e é a espessura de uma folha em μm .

- **Controlo da qualidade analítica de ensaios**

Para validação dos resultados obtidos em casa testes efetuados foram utilizados os critérios de validação apresentados na Tabela I. 1.

Tabela I. 1 – n° de réplicas e critério de aceitação com base no desvio padrão dos ensaios efetuados

<i>Propriedades Papeleiras</i>	<i>N° de réplicas</i>	<i>Critério de validação</i>
<i>Grau de refinação, °SR</i>	2	4%
<i>Massa volúmica</i>	5	1%
<i>Resistência ao ar, Gurley</i>	10	10%
<i>resistência à tração</i>	10	5%
<i>Alongamento percentual na rotura</i>	10	10%
<i>Índice de Rigidez à tração</i>	10	5%
<i>Índice de rebutamento</i>	5	10%
<i>Índice de rasgamento</i>	4	10%
<i>Opacidade</i>	10	1%
<i>Coefficiente de dispersão da luz</i>	10	5%

ANEXO II - RESULTADOS PRELIMINARES

- *Comparação de equipamentos*

Para a pressurização das pastas A e B foram utilizados dois equipamentos distintos. Numa primeira abordagem ao trabalho utilizou-se um equipamento laboratorial (*Stansted Fluid Power FPG7100*) onde se tratou apenas a pasta A e posteriormente, tendo em conta o volume de amostras a examinar, utilizou-se a um equipamento do tipo semi-industrial (*Hiperbaric 55*) para tratamentos da pasta B.

Percebeu-se que os resultados obtidos para as duas pastas eram de ordens de grandeza diferentes, tendo a PA apresentado melhorias significativas ao nível das suas propriedades mecânicas, não se tendo verificado o mesmo para a PB. As pastas pertencem a séries de produção distintas e para além do mais as suas propriedades físico-mecânicas no estado de referência (sem qualquer tratamento) são muito díspares.

No entanto tentou-se analisar a possibilidade desses resultados se deverem à utilização de diferentes aparelhos de pressurização para cada pasta, tendo-se realizado um TH da pasta A no equipamento de maiores dimensões às mesmas condições (5000 bar e 1,5% de consistência)

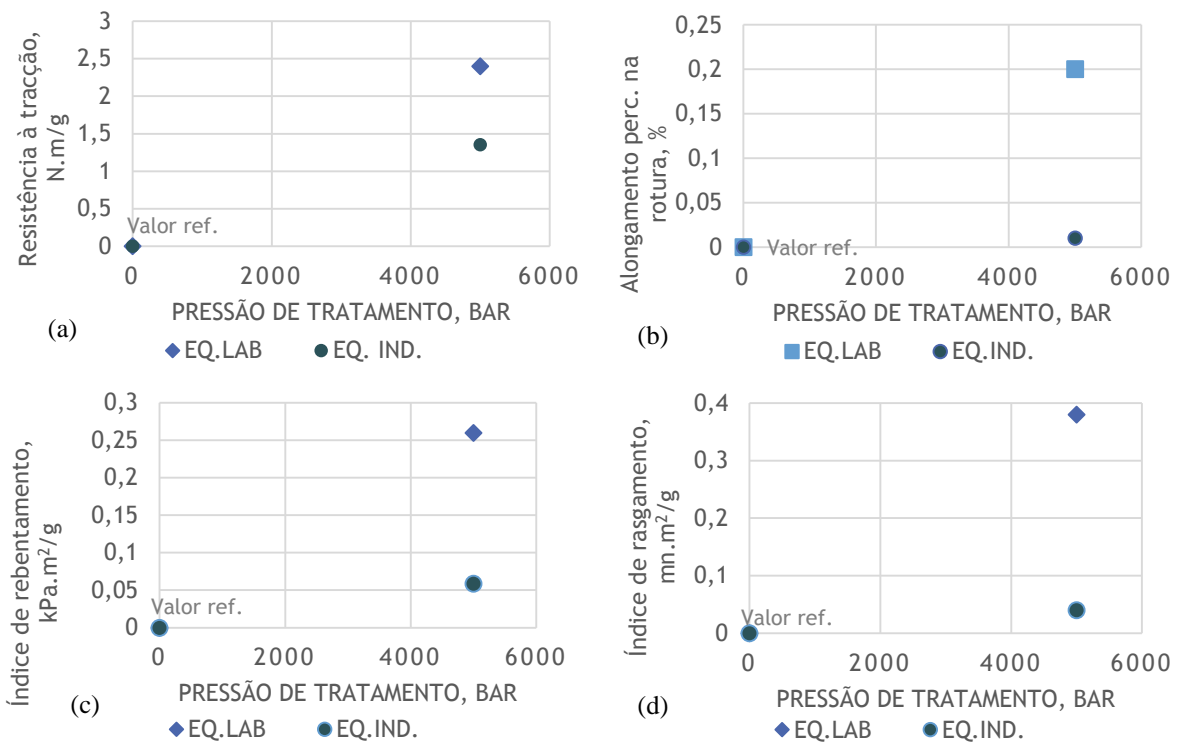


Figura II. 1 – Comparação dos resultados obtidos em termos de (a)resistência à tração, (b) alongamento percentual na rutura, (c) índice de rebenamento e (d) índice de rasgamento da pasta A, quando pressurizada no equipamento Laboratorial vs equipamento Industrial a uma pressão de 5000 bar e 1,5% de consistência.

• *Propriedades mecânicas de pasta refinada a 3%*

As propriedades mecânicas estruturais e óticas da Pasta B submetida a tratamento a hiper alta pressão após refinação apresentam-se nas Figuras II.2 a II.6 e na Tabela II. 1.

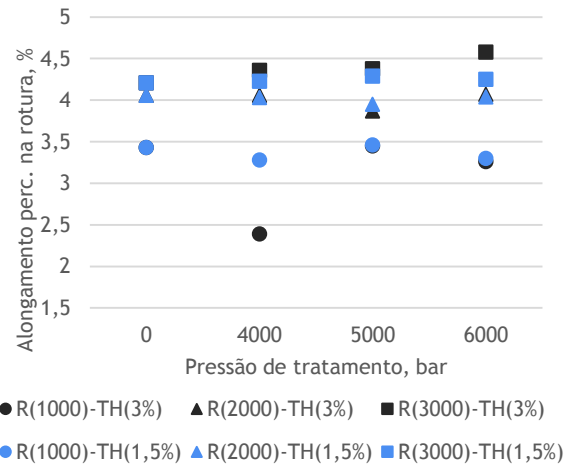
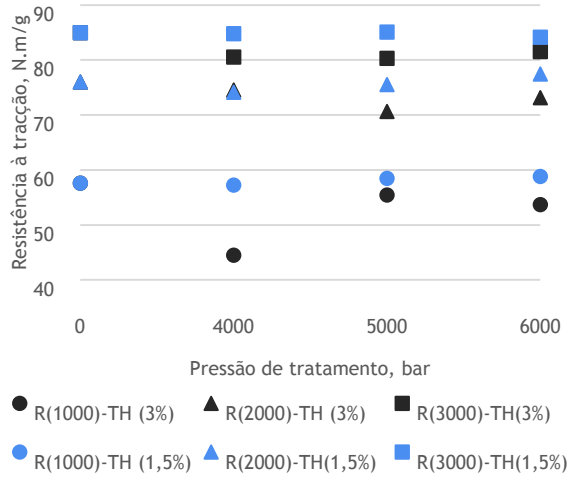


Figura II. 2 - Resistência à tração da Pastas B refinada a 1000, 2000 e 3000 revoluções PFI seguida de tratamento hiperbárico (TH a 1,5% cons., 10 min e 3% cons. 10 min (400 MPa) 5 min (500 e 600 MPa)).

Figura II. 3 – Alongamento percentual na rotura da Pastas B refinada a 1000, 2000 e 3000 revoluções PFI seguida de tratamento hiperbárico (TH a 1,5% cons., 10 min e 3% cons. 10 min (400 MPa) 5 min (500 e 600 MPa)).

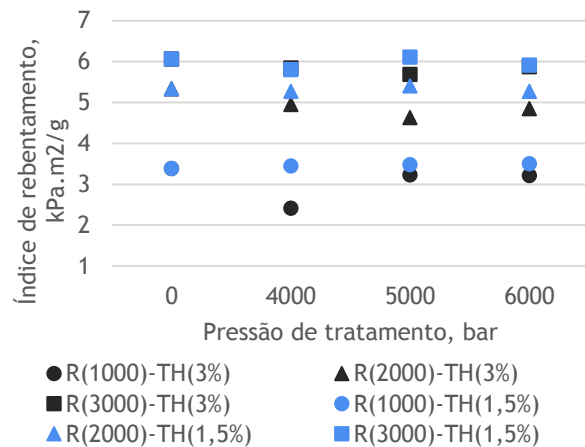
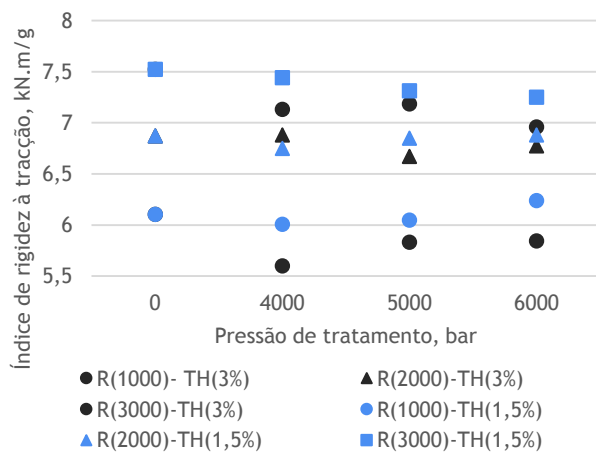


Figura II. 4 - Índice de rigidez à tração da Pastas B refinada a 1000, 2000 e 3000 revoluções PFI seguida de tratamento hiperbárico (TH a 1,5% cons., 10 min e 3% cons. 10 min (400 MPa) 5 min (500 e 600 MPa)).

Figura II. 5 - Índice de rebentamento da Pastas B refinada a 1000, 2000 e 3000 revoluções PFI seguida de tratamento hiperbárico (TH a 1,5% cons., 10 min e 3% cons. 10 min (400 MPa) 5 min (500 e 600 MPa)).

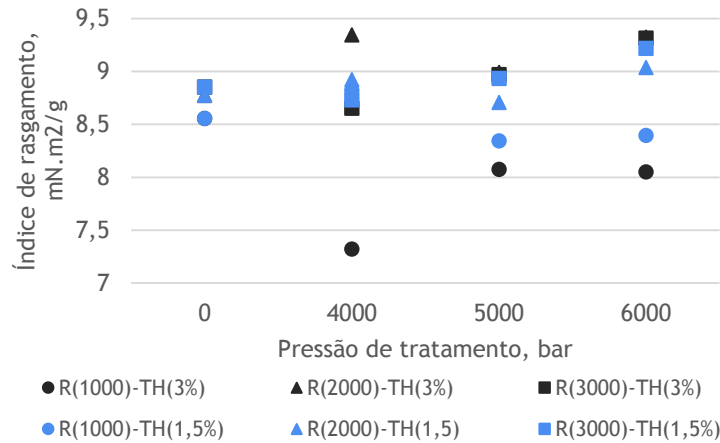


Figura II. 6 - Índice de rasgamento da Pastas B refinada a 1000, 2000 e 3000 revoluções PFI seguida de tratamento hiperbárico (TH a 1,5% cons., 10 min e 3% cons. 10 min (400 MPa) 5 min (500 e 600 MPa)).

Tabela II. 1 - Propriedades estruturais e óticas da Pasta B quando esta sofre **refinação** seguida de **TH** a 1,5% consistência e tempo de tratamento de 10 minutos (R-TH).

Refinação (revoluções PFI)	1000				2000				3000			
	0	400	500	600	0	400	500	600	0	400	500	600
Pressão (MPa)	0	400	500	600	0	400	500	600	0	400	500	600
Coef. Dispersão da luz, m ² /kg	34	34	35	34	28	30	30	30	27	28	27	28
Coef. Absorção da luz, m ² /kg	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Opacidade, %	74.3	73.86	73.88	74.0	69.87	71.14	70.78	71.27	68.54	69.56	69.36	69.74
Resistência ao ar, Gurley, s	5.9	4.9	4.7	5.4	18.1	14.7	14.7	14.1	75.6	44.7	54.3	43.7
Permeabilidade ao ar Gurley, μm/(Pa.s)	23.0	28.0	29.0	25.0	7.0	9.0	9.2	9.6	1.8	3.0	2.0	3.0
Massa volúmica, g/cm ³	0.67	0.65	0.65	0.66	0.73	0.72	0.72	0.72	0.73	0.75	0.75	0.75

• **Análise termomecânica dinâmica**

Os resultados da análise termomecânica dinâmica são seguidamente apresentados sob a forma de gráfico onde se observa a variação do módulo de Young e da tangente do ângulo δ em função da temperatura.

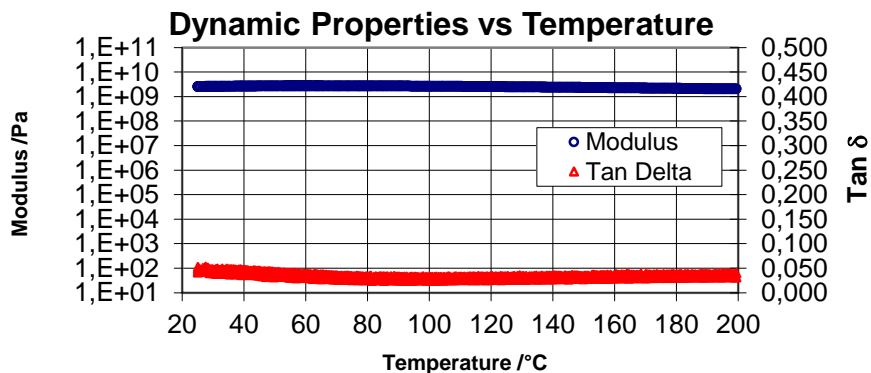


Figura II. 7 – Resultados da análise termomecânica dinâmica para a pasta de referência PB₀.

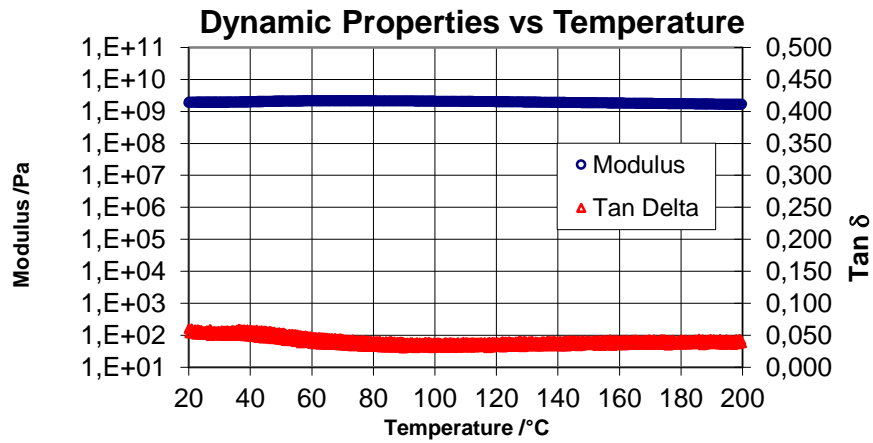


Figura II. 8 - Resultados da análise termomecânica dinâmica para a pasta modificada com 5% de ASA.

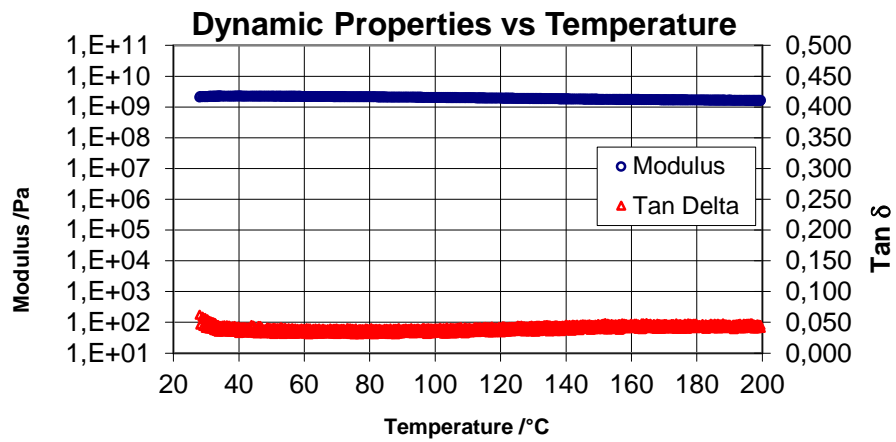


Figura II. 9 - Resultados da análise termomecânica dinâmica para a pasta modificada com 10% de ASA.