

**UNESP**  
**Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá**

**Guaratinguetá**  
**2015**

TD  
2015

RODRIGUES DOS SANTOS, Ivan

IVAN RODRIGUES DOS SANTOS

ANÁLISE DO PRÉ-MIX DE BREU ESTERIFICADO E POLICLORETO DE  
ALUMÍNIO COMO AGENTE DE COLAGEM INTERNA EM SISTEMAS  
ALCALINOS

Tese apresentada à Faculdade de  
Engenharia do Câmpus de Guaratinguetá,  
Universidade Estadual Paulista, para a  
obtenção do título de Doutor em  
Engenharia Mecânica na área de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventorim  
Co-orientador: Prof. Dr. José Cláudio Caraschi

Guaratinguetá  
2015


S237a	<p>Santos, Ivan Rodrigues dos</p> <p>Análise do pré-mix de breu esterificado e policloreto de alumínio como agente de colagem interna em sistemas alcalinos/ Ivan Rodrigues dos Santos – Guaratinguetá, 2015</p> <p>92 f : il.</p> <p>Bibliografia: f. 87 - 92</p> <p>Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventorim</p> <p>Coorientador: Prof. Dr. José Cláudio Caraschi</p> <p>1. Gomas e resinas 2. Papel – Confecção - Química I. Título</p> <p style="text-align: right;">CDU 665.9(043)</p>
-------	---

*IVAN RODRIGUES DOS SANTOS*

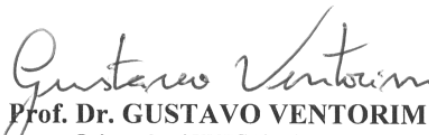
ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA  
ÁREA: MATERIAIS

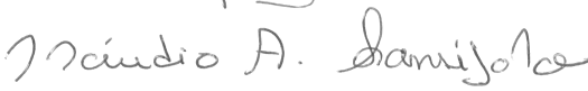
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

  
# Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho  
Coordenador

**BANCA EXAMINADORA:**

  
Prof. Dr. GUSTAVO VENTORIM  
Orientador / UNESP/ITAPEVA

  
Prof.ª Dr.ª. MARIA ANGÉLICA MARTINS COSTA  
UNESP/ARARAQUARA

  
Prof. Dr. CLAUDIO ANGELI SANSIGOLO  
UNESP/BOTUCATU

  
Prof. Dr. DALTON LONGUE JUNIOR  
UESB/ Campus Vitória da Conquista/BA

  
Prof.ª Dr.ª. DANEILLE GOVEIA  
UNESP/ITAPEVA

*Julho de 2015*

## **DADOS CURRICULARES**

### **IVAN RODRIGUES DOS SANTOS**

NASCIMENTO	06/08/1985 – ITAPEVA-SP
FILIAÇÃO	Evangelista Rodrigues dos Santos Roldana Alves de Oliveira
2003-2008	Graduação em Engenharia Industrial Madeireira Universidade Estadual “Julio de Mesquita Filho” – UNESP – Campus Experimental de Itapeva - SP
2007-2008	Curso Técnico em Mineração ETEC “Dr. Demetrio Azevedo Jr.” – Escola de Minas – Itapeva - SP.
2009-2011	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.
2011-2015	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Doutorado Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

*Dedico este trabalho a Deus, aos meus pais,  
aos meus amigos que torcem por mim, às minhas irmãs,  
à Mel, ao (à) sobrinho (a) que está chegando e a  
todos os envolvidos no presente trabalho*

## AGRADECIMENTOS

A Deus.

À CAPES pelo auxílio durante a realização deste trabalho.

À Kemira Chemicals Brasil Ltda e à Klabin S.A., por todo material e suporte dado durante a pesquisa.

Ao Marcelo Moreira da Costa, pela oportunidade no R&D – Barueri (Kemira Chemicals) e a todo o pessoal da Kemira Chemicals Ltda que me ajudou direta e/ou indiretamente no presente trabalho: Nilton Almeida e Luiz Leonardo. R&D - Thalita Mendonça, Flavia Natalino, Henrique Romero, Mateus Valota, Cynthia Amália; Unidade de Telêmaco Borba: Ronaldo Gavlak, Elines, Luciana Fogaça; Set Kemira da máquina MP9 – Karen Mercer.

Ao tutor de testes de aplicação e amigo, Amadeu Vieira por todo conhecimento e experiência compartilhada durante o tempo em que estive na Kemira.

Aos especialistas Felipe Higa e Talita Dultra pelo conhecimento compartilhado.

A todo pessoal da MP9 – Klabin – Unidade Monte Alegre.

Ao meu orientador, *Prof. Dr. Gustavo Ventorim* e ao meu co-orientador *Prof. Dr. José Cláudio Caraschi*, pois sem eles não seria possível a realização deste trabalho.

Aos professores *Dr. Cláudio Sansígolo*, *Dr<sup>a</sup> Maria Angélica Martins da Costa*, *Dr<sup>a</sup>. Danielle Goveia* e *Dr. Dalton Longue Junior* pela contribuição na finalização do presente trabalho.

Aos meus pais e às minhas irmãs que sempre torceram por mim.

Aos amigos mais presentes durante o desenvolvimento deste: André Karasek, Jairo Jr., Rodrigo Santos, Wagner Camargo, Leonardo Loureiro, Giovanni Frazilli, Flavio Mantovani, Henrique Vaz, Lawrence Favaro e Rafael Ramos por todo apoio e torcida.

Ao Otto Carlos, pelas jornadas Itapeva-Barueri nos tempos de Kemira.

Aos funcionários da UNESP de Itapeva, em especial à D<sup>a</sup> Lucia, nossa fornecedora de café (combustível de pesquisador).

À minha sobrinha Mel e ao(à) nascituro(a) sobrinho(a).



*"Algo difícil nada mais é do que um  
conjunto de coisas fáceis".  
(Autor Desconhecido)*

SANTOS, I. R. **Análise do pré-mix de breu esterificado e policloreto de alumínio como agente de colagem interna em sistemas alcalinos**. 2015. Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica - Faculdade de Engenharia do Câmpus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

## RESUMO

Os papéis produzidos em sistemas alcalinos apresentam melhores propriedades dos que os produzidos em sistemas ácidos além de possibilitar a utilização de carbonato de cálcio como carga. A presente pesquisa teve como objetivo viabilizar a utilização de breu como agente de colagem interna em meios neutro/alcalinos de produção de papel. Na pesquisa foram realizados três estudos para o desenvolvimento de um novo agente de colagem, sendo o diferencial a esterificação do breu seguida de pré-mixagem com policloreto de alumínio (PAC) em diferentes concentrações. As colas foram avaliadas em papéis formados por polpa industrial branqueada ECF, amido, PAC e cola. As folhas formadas com os aditivos foram avaliadas com relação à eficiência de colagem em linha de cobertura de papel cartão com gramatura de 100 g/m<sup>2</sup>. Também foi realizado um estudo em indústria, através de simulação laboratorial de aplicação na massa da camada de cobertura da máquina de papel da Klabin – Unidade de Monte Alegre. Um segundo estudo teve como objetivo avaliar o desempenho de diferentes sequências de branqueamento de celulose de eucalipto kraft-O<sub>2</sub> na colagem interna da camada superficial do cartão de papel. Seis sequências diferentes de branqueamento foram avaliadas, sendo quatro ECF - D(E+P)DD; A<sub>HT</sub>D(E+P)DD; A<sub>HT</sub>D(E+P)DP e A<sub>HT</sub>DEDP - uma ECF-Light - A<sub>HT</sub>D(PO)D e uma nova sequência ECF - A<sub>HT</sub>DP. As polpas foram branqueadas para 90 ± 0,5% ISO. Após o branqueamento as polpas foram refinadas até que atingissem 40° Schopper-Riegler (SR°). Depois disso, as folhas (100 g/m<sup>2</sup>) foram formadas com 10 kg/t de agente de colagem industrial com a adição de 6 kg/t de PAC, em diferentes pH's (7,0;7,5 e 8,0). Os parâmetros de qualidade analisados foram teste de Cobb e Edge Wickings peróxido, lático e água. Os resultados provaram a eficiência da nova cola para os parâmetros avaliados.

**PALAVRAS-CHAVE:** Colagem interna; breu; branqueamento; papel cartão.

SANTOS, I. R. **Pre-mix of esterified rosin and polyaluminum chloride as internal sizing agent in alkaline systems**. 2015. Thesis for obtaining PhD title in mechanical engineering - Faculty of Engineering - Campus of Guaratingueta, São Paulo State University - UNESP, Guaratingueta, 2015.

### **ABSTRACT**

The papers produced in alkaline systems shows better properties than those produced in acidic systems and enable the use of calcium carbonate as a filler. This research aimed to enable the use of a rosin based product as internal sizing agent in neutral/ alkaline system of papermaking process. Three studies were conducted research for the development of a new sizing agent, the differential being the esterification of rosin then pre-mixing with PAC (polyaluminium chloride) at different concentrations. The sizing agents were evaluated on papers made up of bleached ECF pulp industry, starch, cap and sizing agent. The sheets formed with the additives were evaluated for sizing efficiency (Cobb test, Edge Wickings peroxide, lactic acid and water) in paper coating line of paper card - 100 g/m<sup>2</sup>. It was also conducted a study in industry through laboratory simulation. It's about the application from the sizing agent in the mass of paper machine covering layer #9 Klabin - Monte Alegre Unit. A second study aimed to evaluate the performance of different sequences pulp bleaching kraft-O<sub>2</sub> eucalyptus in internal sizing of the surface layer of the paper card. Six different bleaching sequences, being four ECF's - D(E+P)DD; A<sub>HT</sub>D(E+P)DD; A<sub>HT</sub>D(E+P)DP; A<sub>HT</sub>DEDP, an ECF-Light - A<sub>HT</sub>D(PO)D and a new short bleaching sequence ECF - A<sub>HT</sub>DP are investigated. The pulps were bleached to 90 ± 0.5% ISO. The pulps were refined in PFI mill and refine the curve was determined by previous tests. The pulps held at 40 ° Schopper-Riegler (° SR). Thereafter, handsheets (100 g / m<sup>2</sup>) were formed with 10 kg/t industrial sizing agent plus 6 kg/t industrial PAC, at different pH ranges (7.0, 7.5, 8.0). Quality parameters analyzed were Cobb test, Edge Wickings peroxide, lactic acid and water. The results proved the efficiency of the new sizing agent to the parameters evaluated.

**KEY WORDS:** Internal sizing; rosin; pulp bleaching; paper card

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Papel sem agente de colagem e com agente de colagem.....	08
FIGURA 2 – Diferentes ângulos de contato entre gota e papel .....	10
FIGURA 3 - Diferentes agentes de colagem utilizados na fabricação de papel.....	10
FIGURA 4 - Reações entre AKD e água e celulose.....	13
FIGURA 5 – Estrutura formada entre AKD e celulose.....	14
FIGURA 6 – Formação do AKD.....	15
FIGURA 7 – Estruturas formadas pela reação entre ASA e água e ASA e celulose.	16
FIGURA 8 – Aplicações de diferentes derivados de breu.....	17
FIGURA 9 – Resultados de eficiência de colagem para diferentes tipos de aplicação.	22
FIGURA 10 - Grau de colagem em função da dosagem.....	23
FIGURA 11 Viscosímetro Brookfield LV/DV II+.....	26
FIGURA 12 – Analisador de partículas – Horiba.....	27
FIGURA 13 – Reação entre ácido abiético e glicerol formando abietato de glicerila.	32
FIGURA 14 – Espectro de FT-IR de cola comercial.....	33
FIGURA 15 – Espectro de FT-IR da cola produzida a partir de abietato de glicerila..	33
FIGURA 16 – Resultados de Cobb test para diferentes pH's.....	35
FIGURA 17 - Resultados de Edge Wicking peroxide para diferentes pH's.....	37
FIGURA 18 - Resultados de Edge Wicking latic acid para diferentes pH's.....	37
FIGURA 19 - Resultados de Edge Wicking peróxido para diferentes agentes de colagem.....	38
FIGURA 20 - Resultados de Edge Wicking lático para diferentes agentes de colagem.....	40
FIGURA 21 – Evolução das sequências de branqueamento nos últimos 40 anos.....	53
FIGURA 22 – Conversão de 4-O-metilglicuronoxilana em hexenuronoxilana (HexA's) .....	54
FIGURA 23 – Esquema da área de lavagem após cozimento, mostrando o estágio de deslignificação com oxigênio, com o seu filtrado sendo reutilizado na lavagem da polpa marrom e recuperado nesta etapa.....	56

FIGURA 24 – (a) Instrumento para medição de °SR; (b) Moinho do tipo PFI.....	68
FIGURA 25 – Fiber Quality Analyzer (FQA).....	68
FIGURA 26 – Queda do número kappa para cada sequência de branqueamento.....	71
FIGURA 27 – Resultados de alvura para as seis sequências de branqueamento.....	72
FIGURA 28 – Resultados de viscosidade para as três sequências de branqueamento.	73
FIGURA 29 – Resultados de Edge Wicking água para as polpas produzidas por seis diferentes sequências de branqueamento.....	75
FIGURA 30 - Edge Wicking ácido lático para as seis sequências de branqueamento..	76
FIGURA 31 - Resultados de edge wicling peróxido de hidrogênio.....	77

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Agentes de colagem atualmente utilizados em diferentes pH's.....	11
TABELA 2 – Propriedades da polpa celulósica.....	25
TABELA 3 - Dosagens utilizadas durante a aplicação.....	28
TABELA 4 - Dosagens utilizadas no estudo comparativo entre diferentes agentes.	30
TABELA 5 – Parâmetros de controle.....	34
TABELA 6 – Estágios de branqueamento com seus símbolos e respectivos reagentes.....	54
TABELA 7 – Propriedades da polpa celulósica inicial.....	62
TABELA 8 – Condições gerais de branqueamento da sequência (1) D(E+P)DD...	63
TABELA 9 - Condições gerais de branqueamento da sequência (1) D(E+P)DD...	63
TABELA 10 - Condições gerais de branqueamento da sequência (3) A <sub>HT</sub> D(E+P)DP.....	63
TABELA 11 - Condições gerais de branqueamento da sequência (4) A <sub>HT</sub> DEDP.....	64
TABELA 12 – Condições gerais de branqueamento da sequência (5) A <sub>HT</sub> D(P+O)D.....	64
TABELA 13 – Condições gerais de branqueamento da sequência (6) A <sub>HT</sub> DP.....	65
TABELA 14 – Procedimentos padrões utilizados no branqueamento.....	67
TABELA 15 – Resultados de demanda de cloro total para as seis diferentes polpas	76
TABELA 16 – Resultados das análises de qualidade de fibra para as seis sequências adotadas.....	77

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	1
<b>ABSTRACT</b> .....	2
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	9
1 INTRODUÇÃO.....	9
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	11
2.1 Colagem Interna .....	11
2.2 Agentes de colagem interna.....	13
2.2.1 Dímero de alquil ceteno.....	15
2.2.2 Anidrido alquênil succínico.....	18
2.2.3 Breu.....	19
2.3 Aplicação.....	22
2.3.1 Edge Wicking.....	23
2.4 Breu utilizado como agente de colagem em meio neutro-alcalino.....	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1 Materiais .....	28
3.1.1 Polpa celulósica .....	28
3.2 Métodos .....	29
3.2.1 Esterificação do breu .....	29
3.2.2 Análises da qualidade da cola.....	29
3.2.2.2 Densidade .....	29
3.2.2.3 Viscosidade.....	29
3.2.2.4 Índice de centrifugação.....	300
3.2.3 Preparação da cola.....	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	35
4.1 Preparação da cola .....	35
4.1.1 Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	35

4.1.2 Qualidade de cola.....	37
4.2 Eficiência de colagem.....	38
4.2.1 Teste de Cobb.....	38
4.2.2 Edge Wicking Peróxido.....	40
4.2.3 Edge Wicking Ácido láctico.....	41
4.3 Estudo comparativo entre diferentes agentes de colagem.....	42
4.3.1 Edge Wicking Peróxido.....	42
4.3.2 Edge Wicking Láctico.....	43
5 CONCLUSÕES.....	46
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47
<b>CAPÍTULO 2.....</b>	<b>55</b>
1 INTRODUÇÃO.....	55
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	57
2.1 Branqueamento.....	57
2.2 Tipos de sequências de branqueamento.....	58
2.3 Estágios de branqueamento.....	60
2.3.1 Deslignificação com oxigênio (O).....	61
2.3.2 Dioxidação (D).....	62
2.3.3 Extração alcalina (E) e extração alcalina com peróxido de hidrogênio (E+P).....	63
2.3.4 Peroxidação (P).....	64
2.3.5 Peroxidação pressurizada (PO).....	65
2.3.6 Hidrólise ácida a quente (A <sub>HT</sub> ).....	65
2.4 Efeitos do branqueamento.....	67
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	68
3.1 Materiais.....	68



3.1.1 Polpa celulósica .....	68
3.2 Métodos .....	68
3.2.1 Branqueamento .....	68
3.2.1.1 Condições gerais de branqueamento .....	68
3.2.1.2 Branqueamento com dióxido de cloro (D) .....	71
3.2.1.3 Extração com peróxido (E+P) .....	71
3.2.1.4 Branqueamento com peróxido (P).....	72
3.2.1.5 Hidrólise ácida a quente (A <sub>HT</sub> ) .....	72
3.2.1.6 Procedimentos analíticos .....	72
3.2.2 Formação da folha .....	73
3.2.2.1 Refino .....	73
3.2.2.2 Desintegração .....	74
3.2.3 Análise da qualidade da fibra .....	74
3.2.3.1 Preparação da amostra .....	75
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	77
4.1 Branqueamento .....	77
4.1.2 Número Kappa .....	77
4.1.3 Alvura .....	78
4.1.4 Viscosidade .....	79
4.1.5 Demanda total de cloro.....	80
4.1.6 Qualidade de fibra .....	77
5 CONCLUSÕES .....	85
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	86

# CAPÍTULO 1 - PRODUTOS À BASE DE BREU COMO AGENTES DE COLAGEM INTERNA EM SISTEMAS ALCALINOS

## 1 INTRODUÇÃO

A colagem interna é basicamente a prática de adição de agentes químicos com o intuito de aumentar a resistência do papel à absorção de água e/ou outros fluidos. Isto é possível através da alteração da energia livre da superfície da fibra, oriunda dos grupos hidroxila (devido à tendência de formar ligações de hidrogênio) das moléculas de celulose e hemiceluloses. O nível de colagem deve ser ajustado de acordo com os padrões de qualidade exigidos pelo tipo e finalidade do papel. A tendência é que papéis para embalagem necessitem de um maior grau de hidrofobicidade, portanto um maior nível de colagem, enquanto que papéis de impressão e escrita necessitam de um nível de colagem mais ameno, visto que deve haver higroscopicidade suficiente para a fixação da tinta, seja de escrita ou de impressão.

As principais funções de colagem são prevenir o espalhamento da tinta de impressão ou de escrever, sobre o papel; tornar o papel mais resistente à penetração de umidade, sem torná-lo totalmente impermeável; tornar o papel mais consolidado e mais rígido; aumentar a retenção de fibras, cargas e outros materiais adicionados ao papel.

Existem vantagens em se produzir papel em meio alcalino, como por exemplo o fato de que o processo ácido não permite a utilização de carbonato de cálcio (carga mais viável econômica e tecnologicamente) no papel. Com o advento de sistemas alcalinos de produção de papel, tornou-se necessário utilizar novos agentes artificiais como o AKD (dímero de alquil ceteno) e o ASA (anidrido alquenil succínico). O breu convencional utilizado em sistemas ácidos de produção de papel não podem ser utilizados em condições de pH neutro ou alcalino, pois o breu saponifica e a química do alumínio também é desfavorável devido à neutralização de sua carga iônica nestas condições.

Com o intuito de viabilizar a utilização do breu em sistemas de produção com pH alcalinos, pesquisadores têm realizado modificações tanto na estrutura do breu como na composição do produto a ser adicionado como agente de colagem no papel. Existem vários motivos para viabilizar o uso deste tipo de composto em sistemas alcalino de produção de papel, dentre eles a facilidade de operação e obtenção, o fato de apresentarem uma curva de colagem

gradual, de não dependerem da formação de ligações covalentes, serem compatíveis com aditivos da parte úmida, etc.

O presente trabalho foi realizado com papel cartão de embalagens do tipo longa vida e teve como objetivo modificar uma cola industrial à base de breu de forma a possibilitar sua utilização em meio alcalino através da esterificação do breu seguida de pré-mixagem com policloreto de alumínio (PAC).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

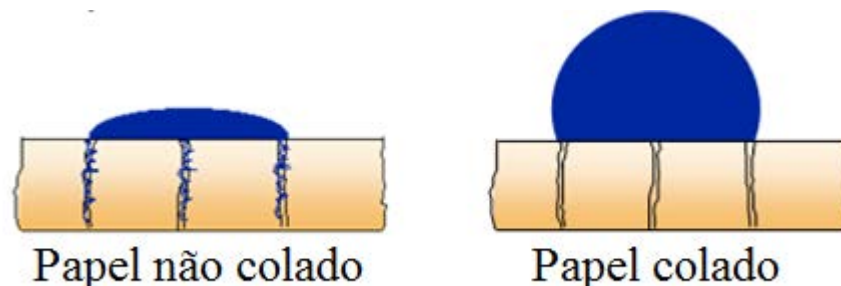
### 2.1 Colagem Interna

O termo "colagem interna" é utilizado por técnicos de papel para descrever a prática de adição de produtos químicos em suspensões aquosas que contêm fibras celulósicas, de modo que o papel resultante seja capaz de resistir a água e a outros fluidos (DAVISON 1975, 1986; KEAVNEY; KULICK, 1981; REYNOLDS, 1989; CROUSE; WIMER, 1990; EKLUND; LINDSTRÖM, 1991; HODGSON, 1994; ROBERTS, 1997; NEIMO, 1999; HUBBE, 2000, 2005, 2006; IBRAHIM, 2008). Quantidades muito pequenas de aditivos são capazes de superar a hidrofiliabilidade inerente da celulose e hemiceluloses (HANSEN; BJÖRKMAN, 1998), principais produtos químicos componentes do papel comum. Vários autores pesquisaram sobre as maneiras pelas quais a alteração da energia livre de superfícies é capaz de modificar a susceptibilidade à passagem de líquidos através dos minúsculos poros que existem dentro de uma folha de papel (DAVISON 1975, 1986; KEAVNEY; KULICK 1981; EKLUND; LINDSTRÖM, 1991; HUBBE, 2006).

Os agentes químicos ainda devem ser formulados de forma que sejam compatíveis com a mistura aquosa.

Papéis para escrever, imprimir, embalagens, sacos e vários outros fins são fabricados de modo a oferecer resistência à penetração de líquidos, e por isso são submetidos ao processo que se conhece como colagem interna (Figura 1). Papéis de seda, mata-borrão, toalha, lenço, guardanapo, de uso sanitário, que são produtos fabricados para absorção rápida de líquidos, são chamados de materiais não-colados (ANDRADE, 2008).

Figura 1 – Papel sem agente de colagem e com agente de colagem interna



O grau de hidrofobia é um parâmetro de qualidade do produto, portanto depende das especificações e exigências do cliente. Normalmente papéis para escrita exigem uma baixa colagem interna, pois é necessária a penetração da tinta, já papel cartão exige uma maior hidrofobia devido ao seu uso final (ROBERTS, 1997).

O papel é uma rede de fibras de polpa de madeira unidas ao acaso, tornando-se uma estrutura extremamente complicada. Na operação de fabricação de papel, um tapete de fibras com uma estrutura em camadas é formado na superfície de uma tela formadora através da qual uma suspensão aquosa de fibras é drenada. No processo de desaguamento é formada a folha cujas propriedades dependem da área de contato entre as fibras e das forças de ligações entre elas (IBRAHIM, 2008).

Um ganho na hidrofobia pode ser obtido devido à formação de regiões de baixa energia na superfície da fibra. Estas regiões inibem a propagação e penetração da água no papel. A superfície da fibra é rica em grupos de alto estado de energia capazes de fazer ligações de hidrogênio com fibras adjacentes e quando a modificada através da colagem esta energia é reduzida (SEPPÄNEN, 2007).

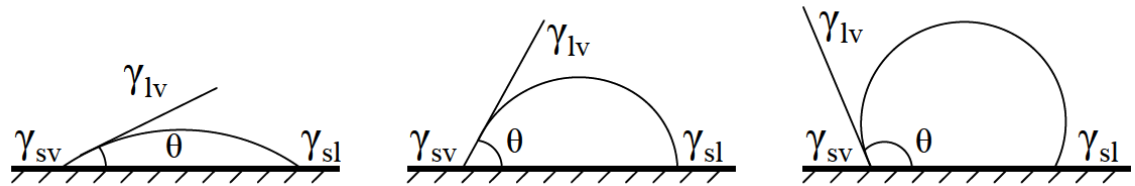
O desenvolvimento da hidrofobia depende das interações entre o agente de colagem e de outros componentes específicos adicionados à máquina de papel. O agente de colagem interna é adicionado ao processo de fabricação de papel como uma emulsão (ROBERTS, 1997).

O ângulo de contato entre o líquido e o papel é sensível a três efeitos na interface fibra-líquido. Estes incluem empacotamento molecular, morfologia da superfície e constituição química do papel. Durante a colagem a constituição química é afetada (ROBERTS, 1997). A natureza hidrofóbica do agente de colagem aumenta o ângulo de contato entre o líquido e o papel. Assim, a taxa de penetração de água nas fibras, ou seja, o fluxo de líquido no interior das fibras devido à diferença de pressão e de forças capilares, diminui (STRYKER, 1987).

A Figura 2 demonstra esquematicamente o desenvolvimento da hidrofobicidade do papel quando a dosagem de agente de colagem é aumentado. Sem colagem, o ângulo de contato ( $\theta$ ) é próximo de zero. A penetração do líquido é rápida e a gota se espalha rapidamente molhando a superfície do papel. Quando o ângulo é menor que  $90^\circ$  mas maior que zero, a superfície tende a ser molhada parcialmente pelo líquido. Quando o ângulo de contato é maior que  $90^\circ$ , não há penetração e a superfície não é molhada. Apenas a pressão externa adicionada ao sistema poderia forçar a penetração do líquido.

Os poros diminuem e ficam mais fechados através da colagem, o que restringe também a transferência do líquido para as fibras (NEIMO, 1999; LINDSTRÖM, 2005).

Figura 2 – Diferentes ângulos de contato entre gota e papel



Fonte: Adaptado de MONTEIRO (2001)

Segundo Andrade (2008), uma boa colagem interna na fabricação do papel depende dos seguintes fatores:

- ➔ Preparação de um precipitado de cola que tenha potencialmente baixa energia superficial livre e, portanto, alto grau de repelência à água, isto é, que uma gota de água forme um ângulo de contato elevado com a superfície lisa do material colante (Figura 2);
- ➔ Retenção do precipitado de cola de maneira mais uniforme possível sobre a superfície da fibra;
- ➔ Conversão do precipitado de cola em sua superfície sólida, estável e de baixa energia superficial livre.

## 2.2 Agentes de Colagem Interna

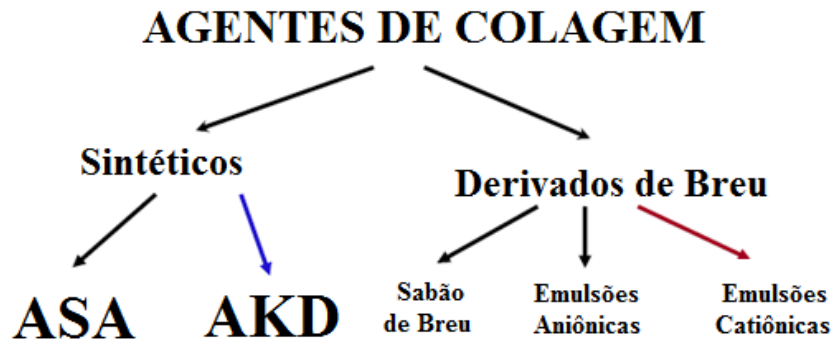
Segundo Johnson (2009), a seleção de um agente de colagem para qualquer papel é frequentemente sujeita aos requisitos finais do papel ou cartão. Há uma escolha de agentes de colagem disponíveis e os principais tipos são baseados em:

- Breu e Emulsão de Breu
- ASA (anidrido alquenil succínico)
- AKD (dímero de alquil ceteno)

Os principais requisitos para qualquer agente são a eficiência de colagem e a relação custo/benefício (THORN, 2009). No passado, produzia-se agentes específicos para cada fábrica, mas os fornecedores tiveram que reduzir a sua gama de produtos e concentrar na otimização de sistemas na parte úmida para fazer uma série de produtos padrão funcionarem (JOHNSON, 2009). Deste ponto de vista, a seleção de agentes de colagem, agentes de retenção e outros aditivos químicos tornaram-se mais intimamente ligados. Na verdade, a maioria dos fornecedores de agentes de colagem já oferecem uma gama de produtos químicos da parte

úmida, para dar os melhores benefícios para os seus reagentes químicos de colagem e oferecem "pacotes", afim de otimizar a eficiência dos agentes de colagem.

Figura 3 – Diferentes agentes de colagem utilizados na fabricação de papel



Fonte: O autor

Entretanto, com as recentes mudanças tecnológicas, com o monitoramento de retenção e carga em tempo real, as taxas de adição de químicos de colagem e retenção podem ser otimizadas para proporcionar a melhor relação custo/benefício dos químicos (JOHNSON, 2009).

Segundo Thorn (2009), existem vários fatores a serem considerados na decisão de qual agente de colagem usar. O que mais interfere na escolha do agente de colagem é o tipo de papel seguido da limitação de pH de cada agente perante o processo de produção. A Tabela 1 mostra o espectro de pH de cada tipo de agente de colagem interna.

Tabela 1 – Agentes de colagem atualmente utilizados em diferentes pH's

	pH mín	pH máx
Breu	4,5	6,0
AKD	6,0	8,5
ASA	5,5	8,5

Fonte: O autor

Outros fatores considerados na escolha do tipo de agente de colagem a ser usado compreendem:

- O uso de carga e o tipo de carga (*filler*);
- O sistema de retenção;
- A finalidade do papel (condições de uso);
- Exigências específicas dos clientes;
- Custo.

Por exemplo, não adianta usar grandes quantidades de agente de colagem de alto custo para um produto de baixo valor, como o papel para jornal, a menos que seja possível obter um preço particularmente interessante para o produto.

Outro exemplo (muito importante no presente trabalho) é a utilização de agente de colagem a base de breu no papel altamente preenchido com carbonato de cálcio, quando o uso de AKD / ASA é muito mais eficiente devido ao pH do sistema.

Além disso, alguns tipos de agentes de colagem não são adequados para certos padrões de qualidade por não proporcionar as propriedades de uso finais, tais como cartões para líquidos, onde o AKD é o preferido para colagem por dar resistência ao ácido láctico, e AKD/breu é o sistema preferido para as classes assépticas porque AKD dá resistência ao ácido láctico e o breu é necessário para dar resistência ao peróxido de hidrogênio quente (JOHNSON, 2009).

No entanto a tendência geral é para fabricação de papel neutro e alcalino, de modo a favorecer a predominância de colas catiônicas de breu para pH neutro e ASA/AKD para pH alcalino da parte úmida do processo (JOHNSON, 2009). A diferença entre os três tipos pode ser descrita por tipo de produto e por método de aplicação.

### 2.2.1 Dímero de Alquil Ceteno (AKD)

Ao longo dos anos, tem havido um grande esforço para se tentar desenvolver agentes de colagem que reajam com a celulose. O pressuposto nestes desenvolvimentos têm sido que a ligação covalente permite a fixação permanente de grupos hidrófobos em um estado altamente orientado, o que torna possível o dimensionamento em níveis muito baixos de produto químico adicionado. O principal requisito da molécula é que ela deve ter um equilíbrio entre a reatividade em relação à água e a reatividade com relação à celulose, por causa da necessidade de se fazer emulsões ou dispersões estáveis. Essas premissas são em certa medida mutuamente exclusivas e um balanço deve ser procurado. Embora, muitos produtos diferentes tenham sido experimentados ao longo dos anos, os agentes de colagem mais promissores utilizados são os dímeros de alquil ceteno (AKD) e o anidrido acetil succínico (ASA). Estes agentes de colagem diferem em termos de estabilidade de hidrólise e reatividade com a fibra. AKDs são menos reativos e bastante estáveis à hidrólise, diferentemente do ASA que é muito reativo com a celulose, mas também sensível à hidrólise. O mecanismo de ação do AKD é bastante conhecido. Ao longo dos anos tem-se pesquisado bastante neste sentido (DUMAS 1975; REYNOLDS,

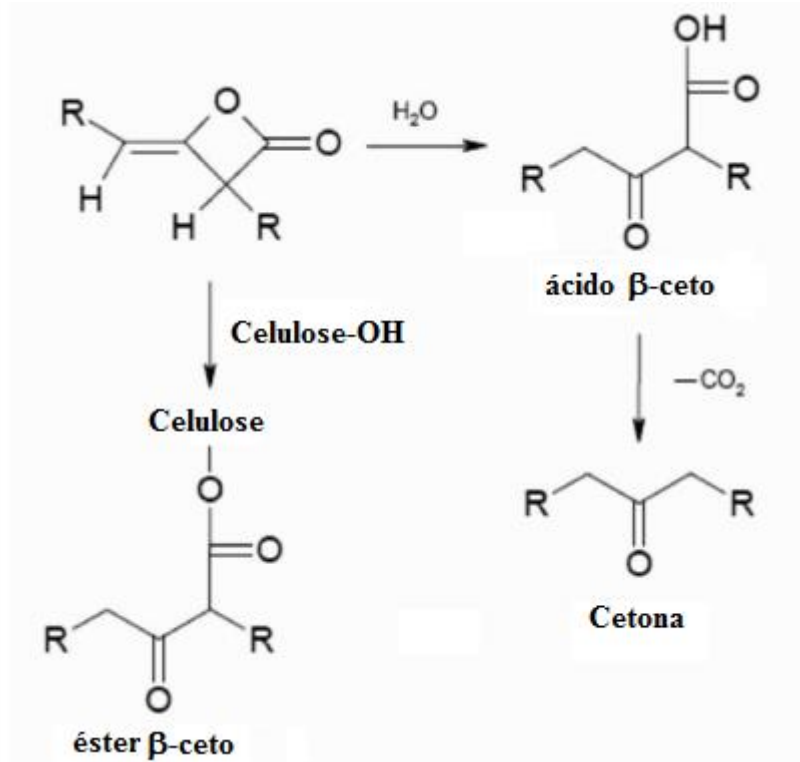


1989; EKLUND E LINDSTRÖM 1991; HODGSON 1994; ROBERTS, 1997; HUBBE 2006, LINDSTRÖM, 2008) no campo de dimensionamento de AKD.

AKD's são resultados do desenvolvimento no final dos anos 40 (Downey 1949). Estas pesquisas demonstraram que a molécula progenitora, o diceteno pode derivatizar grupos hidroxila e, em particular, aqueles de celulose. Os dímeros de alquil ceteno podem reagir tanto com água como celulose ou formando o éster  $\beta$ -ceto ou o ácido  $\beta$ -ceto, que descarboxila espontaneamente na correspondente cetona como mostrado na Figura 4. A cetona é incapaz de reagir com a celulose. O equilíbrio da reação com celulose e hidrólise é pequena, como com todos os agentes de colagem, mas a reação é favorecida e, portanto, o AKD pode ser utilizado como um agente de colagem sob as condições de fabricação de papel comercial.

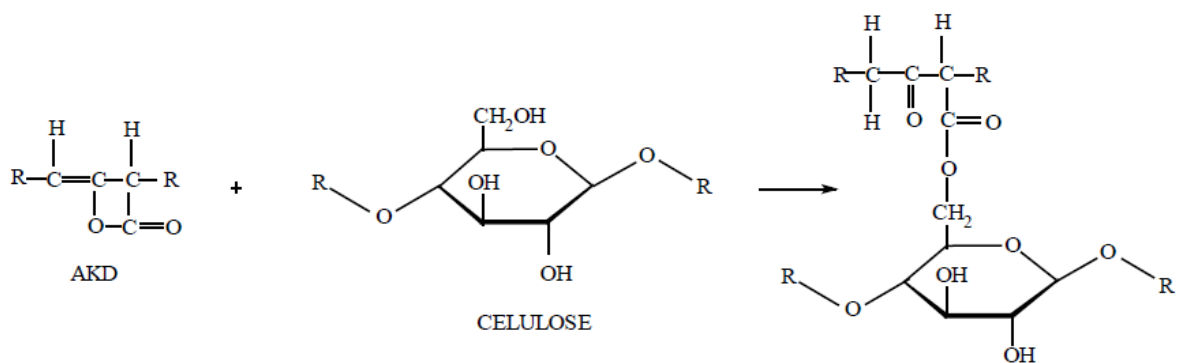
Atualmente, tem sido relatado que o aproveitamento do agente AKD durante o processo de colagem do papel é baixo, pois, para determinada quantidade adicionada na mistura da massa, somente 50% são retidas na folha de papel formado. Os outros 50% são agregados à água branca, gerando fontes para depósitos. Dos 50% retidos na folha de papel, somente 25% permanecem ligados à estrutura molecular dos carboidratos. Os outros 75% restantes, embora não ligados aos carboidratos, também permanecem na folha (AU; MORGAN, 1998). Alguns autores acreditam que essa parcela não reagida possa contribuir para o processo de colagem. Geralmente, os níveis de adição de cola são de 0,05% a 0,7% base peso seco de polpa, gerando uma colagem suficiente em folhas de testes laboratoriais.

Figura 4 – Reações entre AKD e água e celulose



A lactona do AKD reage com os grupos hidroxilas (possivelmente com o grupo hidroxil primário) da polpa, conforme reação apresentada na Figura 5.

Figura 5 – Estrutura formada entre AKD e celulose



Pelo exposto na Figura 5, acredita-se que a retenção do agente de colagem AKD pela celulose ocorre durante a formação da folha, na parte úmida da máquina. Isto pode acontecer por meio de dois mecanismos de floculação: heterofloculação e homofloculação. A heterofloculação envolve a floculação (adsorção) individual das partículas da emulsão de cola AKD na superfície da celulose, enquanto a homofloculação envolve a floculação (coagulação)

das partículas do agente de colagem AKD dispersos, formando um grande agregado antes da adsorção na superfície da celulose (LINDSTRÖM, 1991).

São relatados na literatura (ISOGAI *et al.*, 1997) três possíveis mecanismos que poderão explicar a retenção do agente de colagem AKD na folha, na parte úmida da máquina de papel:

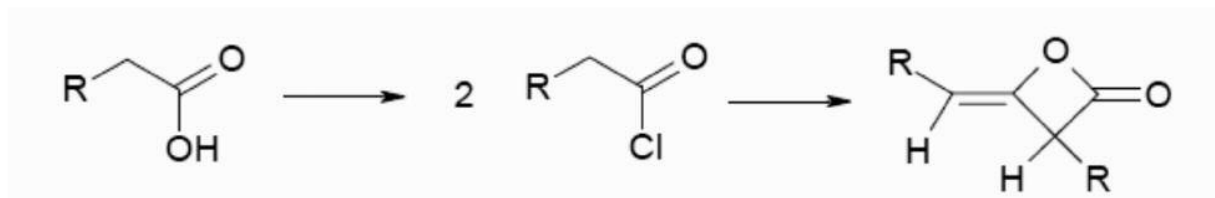
1. Na polpa, embora ocorram com mais frequência grupos hidroxílicos do que carboxílicos, os grupos carboxílicos podem ser os principais responsáveis pelas cargas aniônicas reativas nas superfícies das fibras e dos finos. Esses grupos carboxílicos também participam como sítios de retenção de outros aditivos catiônicos.

2. A grande quantidade de grupos hidroxílicos permite que eles participem da retenção do AKD, embora apresentem baixo grau de dissociação.

3. A floculação das partículas da emulsão de AKD pode ocorrer na polpa em suspensão e flocos são retidos na folha, em virtude da filtração, sem que ocorra a interação iônica entre os finos ou as fibras, com os respectivos flocos da polpa.

AKDs comerciais são preparados a partir de ácidos graxos através de seus ácidos clorados, os quais dimerizam depois para o correspondente dímero de alquil ceteno (Figura 6).

Figura 6 – Formação do AKD



Os AKDs lineares saturados são substâncias de cera, sólidos insolúveis em água com os pontos de fusão de cerca de 50 °C, sendo misturas de ácidos graxos de 14 a 18 carbonos quando fabricado a partir de ácidos graxos comercialmente disponíveis. C-16 é o predominante nas formulações mais utilizadas. A eficiência aumenta com o comprimento da cadeia de carbono a partir de C-8 e diminui a partir de C-20 (BRUNGARDT; VARNELL, 2005).

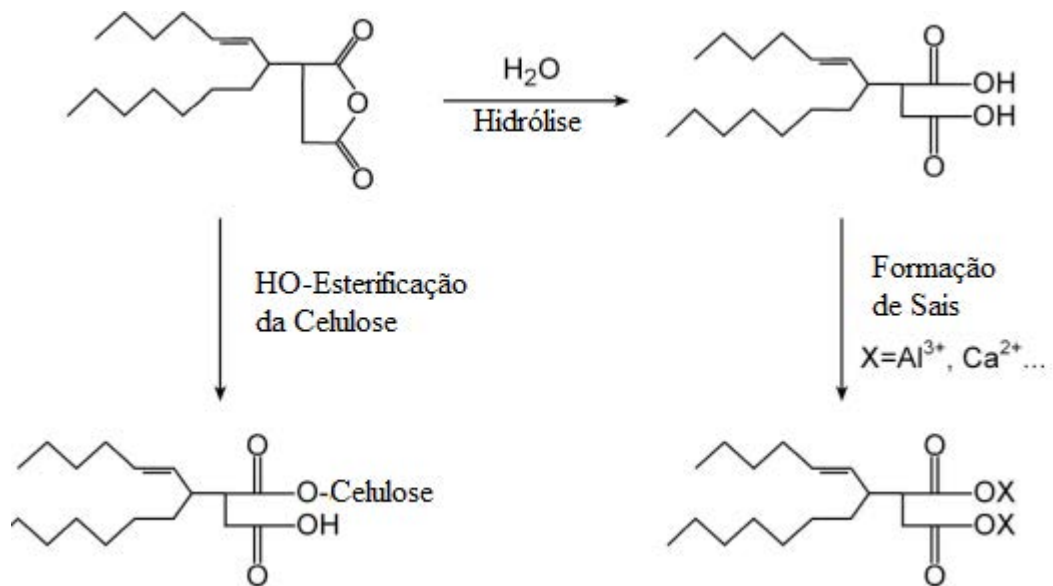
AKDs são dispersos utilizando homogeneizadores de alta pressão em temperaturas elevadas. Os estabilizadores mais utilizados são amidos catiônicos em conjunto com lignossulfonatos/ácidos sulfônicos de naftaleno. Amido de milho é a escolha preferida de estabilizador (MONTEIRO, 2008).

### 2.2.2 Anidrido alquenil succínico (ASA)

Na utilização do ASA, a colagem desenvolve-se mais rapidamente do que com AKD. Normalmente desenvolve-se já na máquina de papel (ROBERTS, 1996). A reação com a celulose é o mecanismo de colagem mais amplamente aceito. McCarty e Stratton (1987) mostraram que pode formar ligações éster sob as condições de fabricação do papel. As ligações de éster de celulose-ASA são estáveis para as soluções alcalinas onde usa-se carbonato de cálcio como carga mineral (SATO; ISOGAI, 2003).

A Figura 7 mostra as reações assumidas do ASA. Como um anidrido, ASA reage facilmente com água (WASSER, 1987). A hidrólise de ASA acelera com o aumento de pH, tempo e temperatura. Devido à sua natureza anfifílica, o ASA-ácido pode diminuir a tensão superficial de líquidos polares, tais como água, e assim também diminuir a eficiência de colagem (MCCARTHY; STRATTON 1987; NOVAK; RENDE, 1993). Por outro lado, quando o ASA-ácido forma um complexo com íons de cálcio, um produto hidrofóbico é formado (WASSER, 1998). A adição de alumínio tende a aumentar a eficiência de colagem (SCALFAROTTO, 1985).

Figura 7 – Estruturas formadas pela reação entre ASA e água e ASA e celulose.



Sabe-se que o condicionamento de papéis colados com ASA sob umidade relativamente elevada ajuda no desenvolvimento do efeito de colagem (SEPPANEN, 2007). No entanto, isso também deve aumentar o nível de hidrólise. Assim, concluiu-se que a forma reativa do ASA é necessária para permitir uma distribuição uniforme de colagem.

ASA pode ser classificado como um "agente de colagem alcalina", o que significa que ele pode ser usado de maneira eficaz em sistemas que contenham proporções substanciais de enchimento de carbonato de cálcio.

A colagem ótima muitas vezes é observada na faixa de pH entre 7,5 e 8,4 (SAVOLAINEN, 1996). Para ser eficaz em tais condições, o óleo necessita ser emulsificado, antes da sua adição ao sistema.

O amido catiônico não só mantém as gotículas dispersas de colisão e coalescência mas também ajuda a prender as gotículas para as superfícies de fibras celulósicas e outras superfícies carregadas negativamente em suspensão na máquina de papel (ISOGAI *et al.*, 1996).

Uma razão pela qual o tamanho das gotículas desempenha um papel tão importante na otimização de sistemas de ASA é que gotas menores têm maior área de superfície, tornando o anidrido mais suscetível à reação indesejada com água, antes do material ser retido na teia de papel e curado na seção de secagem da máquina (SAVOLAINEN, 1996).

Melhor desempenho requer que as gotículas de emulsão sejam controladas para um diâmetro ideal, geralmente perto de 1 microm (CHEN; WOODWARD, 1986). Isto porque a hidrodinâmica excessiva pode reduzir a massa molecular de amido catiônico, que é, por vezes, recomendado para emulsificar inicialmente o ASA e, em seguida, depois da zona de elevado cisalhamento, adicionar amido suficiente para alcançar uma proporção de cerca de 3-5 partes de amido por parte do ASA.

### 2.2.3 Breu

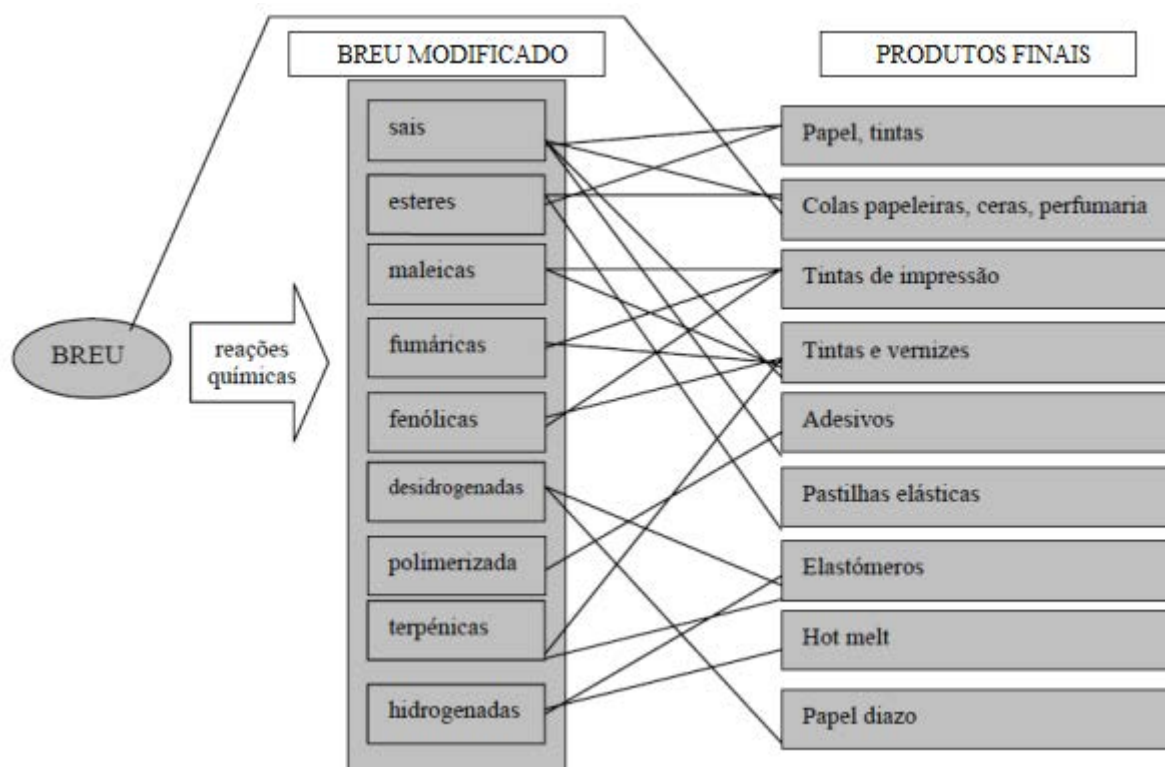
O breu é comumente utilizado como matéria-prima para a elaboração de tintas, vernizes, lacas, sabões, colas, graxas, esmaltes, ceras, adesivos, desinfetantes, explosivos, isolantes térmicos etc. (FERREIRA, 2000). A Figura 8 mostra as diversas utilizações do breu.

Desde a sua descoberta em 1804, a colagem com produtos à base de breu têm sido objetos de extensa pesquisa e melhorias (STRAZDINS, 1977; WANG, 1998). Colas de breu sofreram alterações ou modificação de sabão de breu para resina coloidal dispersa em emulsão aniônica ou catiônica (ITO, 1999). Durante a colagem ácida convencional, o amarelecimento e deterioração de papel ácido são causadas pela introdução de alumínio e a acidez leva à fragilização e perda de força do papel. Além disso, a colagem com sabão de breu reage facilmente com íons de cálcio no papel. Estas partículas são difíceis de aderir à superfície da fibra (ITO, 1999).

O breu é um produto pouco reativo e é retido na fibra aniônica ou por anexar-se a uma fonte catiônica no caso de sabão de breu, ou emulsão aniônica de breu ou por ter uma carga catiônica de superfície (THORN, 2009). O requisito principal é que ele requer uma fonte de

espécies de alumínio para formar o agente de colagem real, resinato de alumínio. Segundo Johnson (2009), o breu é normalmente modificado com anidrido maleico ou ácido fumárico, para melhorar a sua reatividade com espécies de alumínio e melhorar a sua eficiência em pH mais elevado. O método através do qual esta espécie de alumínio é formada e retida na parte úmida da fabricação de papel difere entre os agentes de colagem aniônicos e catiônicos.

Figura 8 – Aplicações de diferentes derivados de breu



Fonte:

O sabão de breu é um sal de sódio ou de potássio de breu bem como é altamente aniônico. O alumínio utilizado na fabricação de papel (alúmen -  $Al_2SO_4 \cdot 18H_2O$ ) é adicionado à pasta e em pH ácido é catiônico como as espécies de  $Al^{3+}$ , por isso é atraído para as fibras aniônicas, para os finos e para o sabão de breu. Isto proporciona uma ponte eletrostática altamente aniônica entre o sabão de resina e as fibras (JOHNSON, 2009). A distribuição de breu é inicialmente pobre e pode ser pior em água de dureza elevada, devido à neutralização das cargas de fibra/partículas finas por íons mais altamente ativos de cálcio e magnésio (THORN, 2009).

O resinato de alumínio é sinterizado na seção de secagem da máquina de papel. Para sabão de breu, a temperatura de sinterização é alta porque o resinato de alumínio está presente principalmente como o di-resinato com uma pequena quantidade de breu livre. A consequência disso é que mais breu é necessário para obter colagem do que com emulsões de breu. Emulsões

aniônicas de breu são dispersões de breu "livre" com uma pequena quantidade de agente de dispersão, ou surfactante, como o sal de sódio ou de potássio (THORN, 2009). O mecanismo de retenção é semelhante ao de colagem com sabão de breu, mas como há menos sabões presentes, menos alumínio é necessário para formar a ponte eletrostática, o que permite que o sistema opere a um pH mais elevado. Felizmente, em pH mais elevado (~ 5,2), alumínio também existe como uma espécie polimérica,  $(Al_8(OH)_{10}(SO_4)_5)^{4+}$ , que é mais catiônico que  $Al^{3+}$ , isto é, mais eficiente na colagem interna. Também com emulsões de breu, apenas uma pequena quantidade de resinato de alumínio é formado como o mono-rocinato com uma grande quantidade de ácido de breu "livre". Isto tem o efeito de reduzir a temperatura de sinterização, permitindo que a resina se espalhe mais facilmente e proporcione uma cobertura mais uniforme com menor exigência de secagem (JOHNSON, 2009).

Por causa dos níveis mais baixos de espécies de alumínio necessários, as opções de adição de cola com emulsão de breu são muito maiores de tal modo que é possível adicionar emulsões de breu e espécies de alumínio juntos, ou pré-mixar de uma forma controlada, em pH até 7,0. Ao fazer isto, a emulsão de breu pode ser essencialmente catiônica no ponto de mistura com a fibra e, se as espécies de alumínio estão presentes suficientemente, podendo proporcionar colagem em meios considerados impossíveis (THORN, 2009).

No entanto, sob estas condições, a retenção de complexos de breu e espécies de alumínio torna-se mais difícil, de modo que o uso de sistemas de retenção eficientes torna-se imperativo (JOHNSON, 2009).

Um dos efeitos negativos do aumento do pH é que, para alguns tipos de papel feito a partir de fibras não branqueadas de coníferas em fábricas integradas de papel, há uma quantidade considerável de "resina natural" presente que em pH baixo está disponível para colagem. No entanto, como o pH é aumentado e o breu não é modificado para melhorar o desempenho, sua eficiência é drasticamente diminuída e a sua contribuição para a colagem interna diminuiu para quase nada. Isto pode dar origem a um aumento do custo de colagem em pH's mais elevados (JOHNSON, 2009).

As emulsões catiônicas de breu podem ser divididas em três tipos:

- Emulsão de breu estabilizada com amido catiônico;
- Emulsão de breu estabilizada com amido catiônico com espécies de alumínio adicionadas;
- Emulsão de breu estabilizada com amido catiônico com espécies de alumínio suficientes para colagem e retenção adicionadas.

## 2.3 Aplicação

Para a aplicação do agente de colagem os principais parâmetros a serem considerados são:

1. Tipo de máquina de papel, velocidade e tipo de papel;
2. Tipo de fibra (virgem, reciclada, etc.);
3. Qualidade da água de entrada;
4. Grau de refino;
5. Aditivos da massa, influência de outros químicos;
6. Temperatura da massa;
7. Sequência de adição e tempo;
8. Retenção/drenagem;
9. Homogeneidade de formação;
10. Pressão do sistema;
11. Condições de secagem;
12. Qualidade específica do produto final;
13. Tratamento de superfície (*coating*);
14. Calandragem;
15. Acidez/Alcalinidade – pH – Este fator tende a decidir o tipo de agente de colagem a ser usado. Geralmente usa-se breu em meio ácido e AKD ou ASA em meio alcalino;
16. Tipo e quantidade de carga mineral – O tipo de carga mineral provavelmente é o fator mais importante na seleção do agente de colagem. O uso de carbonato de cálcio normalmente significa que a colagem deverá ser realizada em meio neutro-alcalino, visto que o carbonato de cálcio tampona em pH 7,7. Isto significa que o ASA e o AKD seriam preferidos neste caso (JOHNSON, 2009).

### 2.3.1 Edge Wicking

O Teste de Edge Wicking é o teste de imersão de apenas uma borda ou lado de uma tira de papel ou cartão. O tempo de imersão da amostra no líquido é controlado e o peso da amostra também. Assim, consegue-se definir quanto a amostra absorve do líquido em determinado tempo (GULLICHSEN, 2000).



Segundo Pozzobom (2006), a mais importante aplicação deste teste é nos cartões utilizados em embalagem Longa Vida, que ficam em contato com sucos; leite e derivados; e outros líquidos. Devido a diversidade de líquidos que podem ser envasados há três tipos de teste de Edge Wicking sendo empregados nas indústrias:

- Edge Wicking Lático: Avalia a absorção de Acido Lático em cartões que são destinados a embalagens Tetra Pak;

- Edge Wicking Água: Avalia a absorção de água em cartões que são destinados a embalagens para alimentos congelados;

- Edge Wicking Peróxido, que avalia a absorção de Peróxido de Hidrogênio nos cartões. Isto porque o peróxido de hidrogênio é utilizado como agente esterilizador dos cartões nas máquinas de envase.

#### 2.4 Breu utilizado como agente de colagem em meio neutro-alcálico

Segundo Zou *et al.* (2004), agentes de colagem à base de breu são tradicionalmente utilizadas em meio ácido devido ao fato de que:

- Eles são relativamente baratos;
- Eles são abundantes e fáceis de operar;
- A curva de colagem é gradual, não íngreme como AKD/ASA;
- Eles são compatíveis com aditivos da parte úmida;
- Eles não dependem de ligações covalentes com as fibras;
- Eles não geram tantos problemas na máquina de papel quando comparados aos agentes sintéticos.

Durante a última década, sistemas neutro-alcálicos se desenvolveram consideravelmente. Muitas fábricas têm mudado o sistema de ácido para neutro-alcálico para possibilitar o uso de carbonato de cálcio como carga em papel para impressão, para aumentar a resistência do papel e ainda para aumentar a longevidade dos documentos de arquivo.

Portanto, tornou-se muito importante o desenvolvimento de novas tecnologias para viabilizar o uso de agentes de colagem à base de breu em meio neutro-alcálico.

Sistemas de produção de papel neutro-alcálicos têm testado várias tecnologias para colas de resina. O processo de pré-mix é simples, muito eficaz e útil do ponto de vista comercial (ZOU, 2004). No entanto, apenas algumas pesquisas estudam o processo e a literatura sobre o mecanismo do processo é escassa.

Segundo ZOU (2004) os agentes de colagem à base de breu utilizados em meio ácido não podem ser usados em meio alcalino de produção de papel, devido à reatividade tanto do breu quanto do alumínio com o meio. Portanto, a investigação foca em uma série de produtos de breu modificado neste sentido, para se desenvolver um agente de colagem de breu para meio neutro-alcalino.

Hisken *et al.* (1989) e Katz *et al.* (2003) estudaram os efeitos de pontos de adição de colagem de papel à base de PAC/breu e alum/breu. Eles descobriram que a eficiência de colagem é fortemente aumentada pela utilização de um processo de colagem de pré-mix.

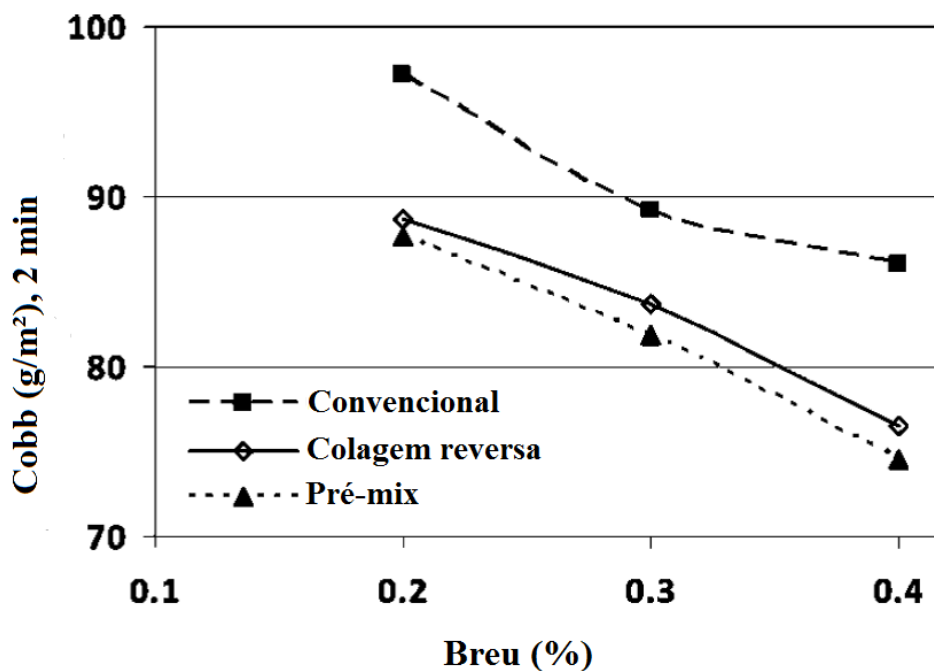
Os resultados apontados pelas pesquisas permitiram concluir que:

- Para ambos os sistemas de colagem PAC/breu e alum/breu, um procedimento de pré-mix mostrou-se muito mais eficiente sendo que a proporção ótima de PAC para breu é de 1,0:1,0 e alumen para breu é 1,5:1,0.

- Quanto ao processo de pré-mixagem de alúmen/resina, quanto menor a concentração e a temperatura do pré-mix, maior a eficiência de colagem. Com o procedimento de colagem reversa, quanto maior a dureza da solução, mais benefícios apresenta, o que é muito atraente pois permite mais fábricas usar carbonato de cálcio como um agente de enchimento de baixo custo.

Hamzeh *et al.* (2008) estudaram os efeitos das variáveis de processo utilizando colagem convencional, reversa e o pré-mix PAC/breu em pH 7,0. Os autores também concluíram que a eficiência de colagem é maior quando é realizado o pré-mix, como mostra a Figura 9.

Figura 9 - Resultados de eficiência de colagem para diferentes tipos de aplicação



Fonte: adaptado de HAMZEH (2008)

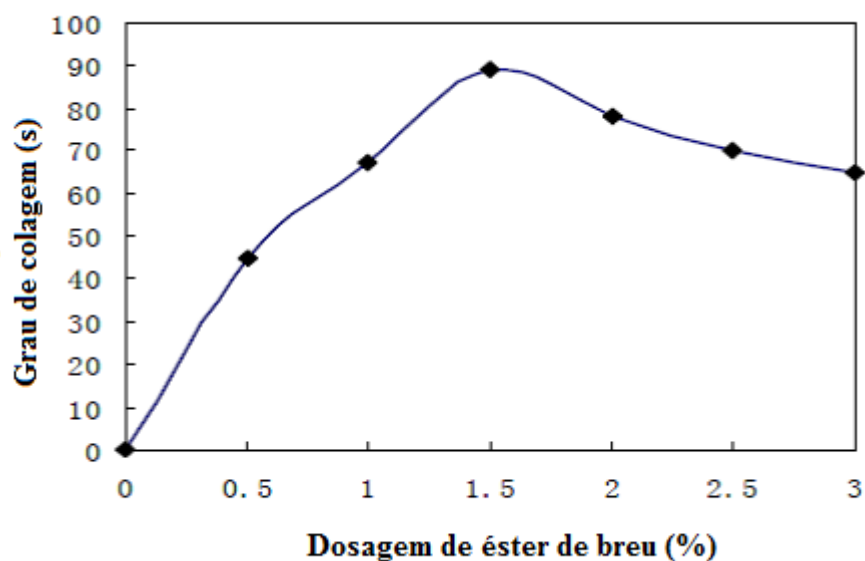
Zhuang *et al.* (1997) pesquisaram a formação de ligações éster entre os grupos carboxílicos do breu e os grupos hidroxilas presentes na superfície das fibras. Entretanto, os autores chegaram à conclusão de que este tipo de ligação requer uma temperatura muito mais alta do que a temperatura da produção de papel, o que torna esta alternativa inviável.

Ito *et al.* (1999) estudaram a utilização de breu esterificado na colagem interna em meio alcalino e conseguiram eficiência de colagem em pH 7,5, indicando assim uma frente de estudos promissora no sentido de viabilizar a utilização de breu esterificado como agente de colagem interna.

Liu *et al.* (2004) também realizaram um estudo com breu esterificado em pH alcalino com algum sucesso no que diz respeito à eficiência de colagem.

Xing *et al.* (2012) realizaram um estudo detalhado sobre o breu esterificado com glicerina no sentido de otimizar temperatura e tempo de reação da esterificação, bem como a dosagem de catalisador (ZnO) e eficiência de colagem em função da dosagem de emulsão de cola (Figura 10).

Figura 10: Grau de colagem em função da dosagem



Fonte: adaptado de XING *et al.*(2012)

Com base nos resultados, os autores concluíram que as melhores condições de esterificação foram:

- Razão molar breu:glicerol de 10:1,1;
- Dosagem de catalisador (ZnO) de 0,2% (relativa ao breu);
- Tempo de reação de 6h;
- Temperatura de reação de 230 °C.

A presente pesquisa teve como objetivo viabilizar a utilização de breu como agente de colagem interna em meios neutro/alcalinos de produção de papel. Na pesquisa foi realizada a esterificação do breu seguida de pré-mixagem com PAC em diferentes concentrações. As colas foram avaliadas em papéis formados por polpa industrial branqueada ECF, amido, PAC e cola. As folhas formadas com os aditivos foram avaliadas com relação à eficiência de colagem (Testes de Cobb e Edge Wickings peróxido, ácido láctico e água) em linha de cobertura de papel cartão de 100 g/m<sup>2</sup>. Um segundo estudo também foi realizado visando a comparação com outros agentes de colagem quanto à eficiência.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Polpa celulósica

A polpa celulósica industrial utilizada neste trabalho foi fornecida pela Klabin S.A. Trata-se de um mix Kraft branqueado constituído por 30% de *Eucalyptus spp.* e 70% de *Pinus spp.*. As propriedades da polpa são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades da polpa celulósica

<b>Propriedades</b>	<b>Valor</b>
Alvura	90,1%ISO
Viscosidade	32,5 cP
pH água branca	6,2

##### 3.1.2 Agentes químicos

Os produtos químicos utilizados neste trabalho foram fornecidos pelas empresas Kemira Chemicals Ltda e Cargill Ltda. São eles:

*Breu:* Material fornecido pela empresa Cargill Ltda.

*Cola de breu comercial:* Trata-se de uma emulsão catiônica de breu fortificado com ácido fumárico a 35% de teor de sólidos e tamanho médio de partículas de 1 µm. Esta cola é a mais utilizada industrialmente.

*Glicerina:* A glicerina utilizada é bi-destilada (99% de pureza) e foi fornecida pela Cargill Ltda.

*Policloreto de alumínio:* Foi o agente quelante utilizado no pré-mix com cola de breu. Trata-se de uma solução amarelada límpida, completamente solúvel em água (a 20 °C) e insolúvel em solventes orgânicos.

*Químicos adicionais:* Utilizou-se amido catiônico proveniente da linha de cobertura da MP9 - Klabin Monte Alegre, agente de resistência a seco e AKD ambos fornecidos pela Kemira Chemicals como químicos adicionais.

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Esterificação do breu

O processo de esterificação do breu foi realizado segundo procedimento otimizado por Xing *et al.* (2012). A temperatura de reação adotada foi de 230°C, o tempo de reação foi de 6 horas, a dosagem de ZnO (como catalisador) foi de 0,2% (em relação ao breu). O breu e o óxido de zinco foram adicionados quando a temperatura do breu atingiu 160°C. Nestas condições foi considerado que há o máximo da esterificação.

### 3.2.2 Análises da qualidade da cola

#### 3.2.2.1 Teor de sólidos

O teor de sólidos foi determinado através da fração percentual entre a diferença de peso final e inicial com relação ao peso inicial de uma amostra de 1,0 g que foi levado à estufa (150 °C) até que se atingisse a estabilidade do teor de umidade.

#### 3.2.2.2 Densidade

Encheu-se uma proveta de 250 mL com amostra de produto, evitando a formação de bolhas. Submergiu-se o densímetro cuidadosamente evitando molhar mais de 5 mm por cima do ponto de leitura ou por cima do nível final de imersão.

Quando o densímetro estabilizou, efetuou-se a leitura da densidade, dada em g/mL.

#### 3.2.2.3 Viscosidade

Realizou-se em um Viscosímetro Brookfield LV/DV II+ (Figura 11) utilizando-se os procedimentos padrões de análise de qualidade de cola adotados em fábrica de produção de emulsão de breu.

Figura 11 – Viscosímetro Brookfield LV/DV II+



#### 3.2.2.4 Índice de centrifugação

Pesou-se 10 g de amostra em um tubo de ensaio. Levou-se à centrífuga por 30 minutos a 3700 rpm com uma variação de  $\pm 100$  rpm. Após esse tempo pesou-se a massa de material final (estável).

O Índice de Centrifugação (%) é calculado através da Equação (1)

$$\text{Índice de Centrifugação} = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

Onde:  $m_1$  = massa inicial da amostra (g)

$m_2$  = massa final da amostra (g)

#### 3.2.3 Preparação da cola

Primeiramente fez-se a esterificação. Depois foi realizado o pré-mix da mistura com o PAC em razões molares de 0,5, 1,0 e 1,5 mol de PAC por mol de breu (considerando a massa

molecular do ácido abiético). As condições de pré-mix foram as mesmas utilizadas por ZOU *et al.* (2004).

### 3.2.4 Aplicação da cola

Primeiramente, foi ajustada a concentração mássica da polpa para 0,5%. Os cálculos para aplicação de agentes químicos foram feitos considerando-se a massa de químicos (tal qual) por tonelada de polpa absolutamente seca. As dosagens utilizadas foram as usuais da linha de cobertura da MP9 – Klabin Monte Alegre e são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Dosagens utilizadas durante a aplicação

Agente de resist. a seco	Amido Catiônico	AKD	PAC	Colas (breu)
3,5 kg/t	6 kg/t	3,5 kg/t	6,0 kg/t	10,0 kg/t

As aplicações foram feitas com seringas em intervalos de 5 segundos entre os químicos. Ao término da aplicação a polpa foi mantida com os agentes químicos em agitação por 15 segundos antes da formação da folha. A folha foi formada com gramatura de 100 g/m<sup>2</sup> e posteriormente seca em secador de cilindro a 125 °C durante 8 minutos (4/4).

### 3.2.5 Eficiência de colagem

Os parâmetros de eficiência de colagem analisados foram testes de Cobb e Edge Wickings peróxido e ácido láctico. A aplicação mais importante deste teste é nos papéis cartões utilizados em embalagem do tipo Longa Vida, que ficam em contato com sucos; leite e derivados; e outros líquidos.

O teste de Cobb foi realizado de acordo com a norma Tappi T-441 e os testes de Edge Wicking de acordo com o procedimento proposto por MONTEIRO (2000):

1. Cortou-se corpos de prova de dimensões de 25 cm de comprimento por 15 cm de largura.
2. Identificou-se a amostra.
3. As amostras foram acondicionadas na estufa durante 15 min aproximadamente, a uma temperatura de 105 °C. Passado o tempo de cura, as amostras foram deixadas à temperatura



ambiente por mais 15 min, para climatização. O tempo de cura é necessário para simular o tempo que a cola utilizada no cartão leva para alcançar toda sua capacidade de repelência à água.

4. Na finalização da preparação das amostras, elas foram divididas em dois corpos de prova que foram plastificados com fita de poliéster nas duas faces e em seguida cortados no formato padrão para este teste, que é de 2,5 cm de largura por 7,5 cm de comprimento.

Após a plastificação e o corte final, um dos corpos de prova foi destinado ao teste com ácido láctico e outro ao teste com peróxido.

O teste de Edge Wicking Peróxido tem como objetivo avaliar a quantidade de peróxido de hidrogênio absorvido pelas bordas dos corpos-de-prova.

Nele os dez corpos-de-prova, após serem pesados individualmente em balança analítica, são colocados em um suporte de porcelana, que é então submerso em um equipamento específico para este teste. Neste equipamento há uma solução de peróxido de hidrogênio a 35% m/m à uma temperatura de  $70 \pm 1$  °C. Os corpos de prova são submersos a 1 cm da superfície da solução.

As amostras permaneceram sob esta solução por 10 min. Após isto foram retiradas, colocadas entre folhas de papel absorvente, e pressionadas levemente entre as folhas. Procedimento necessário para se retirar o excesso de peróxido de hidrogênio presente sobre as amostras. Retirado o excesso as amostras foram novamente pesadas.

Com a massa inicial e a massa final de cada corpo de prova, além do valor da espessura do cartão previamente aferida, calculou-se a quantidade de peróxido de hidrogênio absorvido. O cálculo foi realizado de acordo com a Equação 2.

$$E_{wp} = \frac{(M_f - M_i) \times 5}{\frac{e}{1000}} \quad (2)$$

Onde,

$E_{wp}$  é o valor de peróxido absorvido dado em  $\text{kg/m}^2 \cdot 10\text{min}$ ;

$M_f$  e  $M_i$  são, respectivamente, as massas finais e iniciais dos corpos-de-prova, expressas em g;

$e$  é o valor da espessura do cartão em mm;

5 é o fator de conversão do perímetro do corpo de prova de 0,2m para 1m;

1000 é o fator para conversão de  $\mu\text{m}$  para mm.

Esta fórmula também é válida para o Edge Wicking ácido láctico, que é realizado colocando-se os corpos-de-prova em ácido láctico a 1% durante 60 minutos.

### 3.2.6 Estudo comparativo com polpa industrial

Foi realizado um estudo no laboratório da Klabin – Unidade de Monte Alegre, utilizando-se polpa retirada do processo no momento do teste e aplicando-se os agentes químicos industriais típicos da produção da camada de cobertura do papel cartão multicamadas produzido na máquina MP9, bem como suas dosagens típicas, variando o tipo de agente de colagem (AKD, breu convencional, breu modificado, pré-mix e combinações entre eles) para avaliar o desempenho do novo agente. A consistência da massa (0,57%) foi previamente determinada, para a aplicação dos químicos com base na polpa absolutamente seca.

As dosagens utilizadas (kg/t) são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Dosagens utilizadas no estudo comparativo entre diferentes agentes de colagem

		AKD	Breu C*	Breu M*	PAC	Caulim	Amido	Sílica	
	Teste	kg/t	kg/t	kg/t	kg/t	kg/t	kg/t	kg/t	
PH 7,0	BRANCO	1			4,01	24,84	2,39	0,8	
		2	3,82		4,01	24,84	2,39	0,8	
		3		3,82	4,01	24,84	2,39	0,8	
		4	0,6		4,01	24,84	2,39	0,8	
		5	0,6	3,82		4,01	24,84	2,39	0,8
		6	0,6		3,82	4,01	24,84	2,39	0,8
PH 7,5	BRANCO	7			4,01	24,84	2,39	0,8	
		8	3,82		4,01	24,84	2,39	0,8	
		9		3,82	4,01	24,84	2,39	0,8	
		10	0,6		4,01	24,84	2,39	0,8	
		11	0,6	3,82		4,01	24,84	2,39	0,8
PH 8,0		12	0,6		3,82	4,01	24,84	2,39	0,8
	BRANCO	13			4,01	24,84	2,39	0,8	
		14	3,82		4,01	24,84	2,39	0,8	
		15		3,82	4,01	24,84	2,39	0,8	
		16	0,6		4,01	24,84	2,39	0,8	
		17	0,6	3,82		4,01	24,84	2,39	0,8
	18	0,6		3,82	4,01	24,84	2,39	0,8	

\*Breu C – Emulsão de breu convencional; Breu M – Emulsão de breu esterificado

Os ensaios foram realizados com 5 repetições para cada teste. Foi realizada análise de variância seguida de teste de Tukey para o julgamento dos resultados.

### 3.2.7 Análise estatística

Foi realizada análise de variância ANOVA seguida de teste de Tukey para 5% de probabilidade (quando aplicável) para todos os parâmetros analisados neste capítulo.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

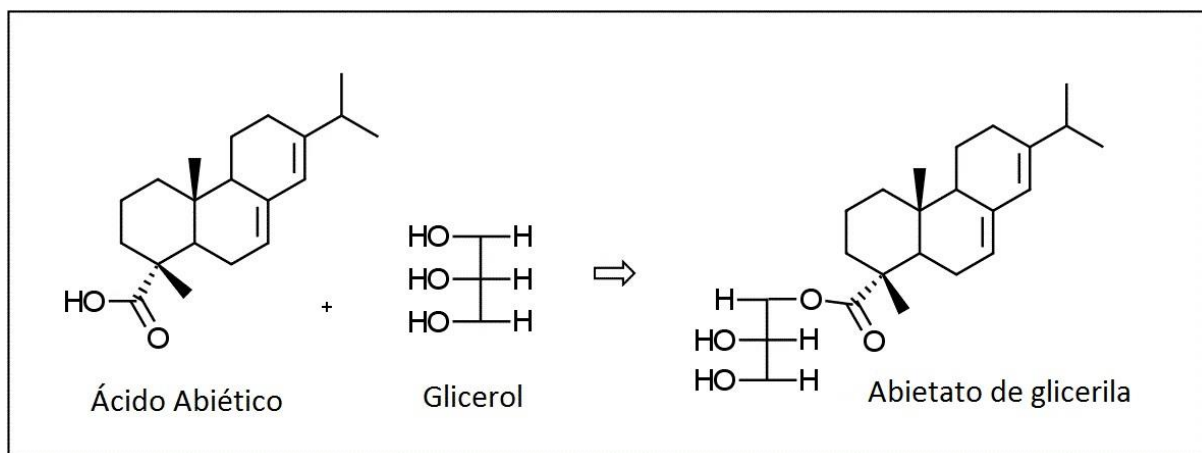
### 4.1 Preparação da cola

#### 4.1.1 Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Segundo Coraiola (1978), os ácidos resínicos componentes do breu são ácidos monocarboxílicos, sendo seu componente principal o ácido abiético, de fórmula molecular  $C_{19}H_{29}COOH$  e massa molar de 302,44 g/mol. São classificados ainda como ácidos do tipo abiético e do tipo pimárico, todos eles isômeros. O grupo carboxílico é o grupo reativo principal na formação do resinato, sabão de breu, material básico para a colagem.

A estrutura esperada para a molécula de breu esterificado com glicerol é apresentada na Figura 13.

Figura 13 – Reação entre ácido abiético e glicerol formando abietato de glicerila.



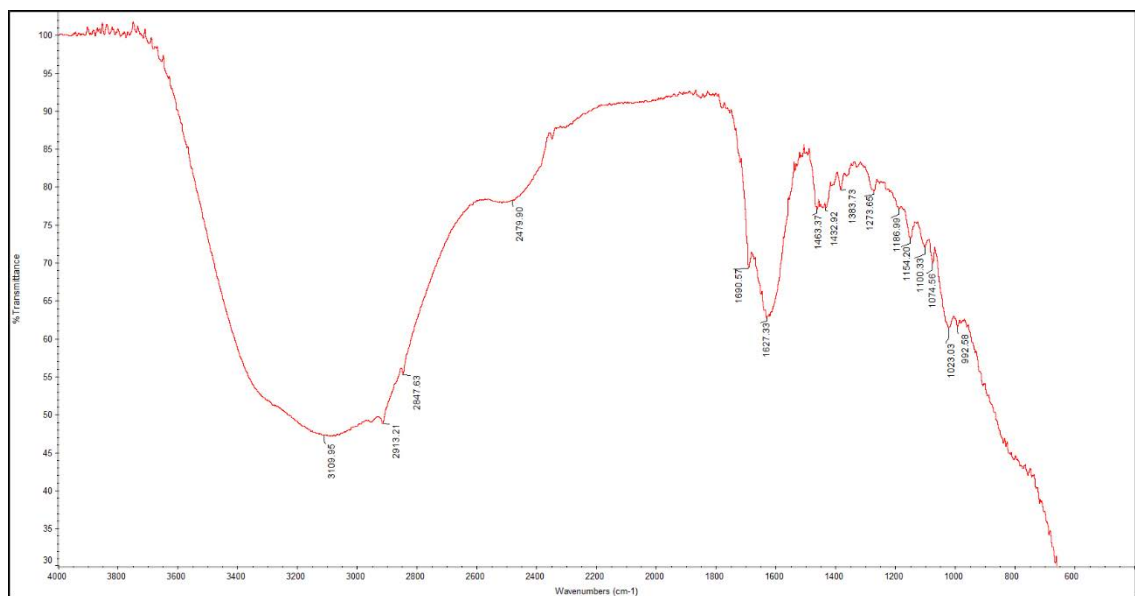
O espectro de FT-IR de uma cola comercial de breu é apresentado na Figura 14.

A espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier ou espectroscopia IV tem uma ampla faixa de aplicações que vai desde a análise de moléculas pequenas até sistemas complexos como células e tecidos (BERTHOMIEU e HIENERWADEL, 2009). Ela é uma das espectroscopias vibracionais e sofreu grandes avanços principalmente pelo fato de que os espectrômetros de infravermelho são facilmente encontrados na maioria dos laboratórios de pesquisa, pela possibilidade de usar a amostra em estado sólido amorfo ou cristalino, soluções aquosas, solventes orgânicos, filmes, pastilhas de KBr e membranas (MANTSCH e CHAPMAN, 1995; FORATO et. al., 1998; COLNAGO, 1991). Assim como

qualquer técnica espectroscópica, a espectroscopia no IV é devida à interação da radiação, no caso IV, com a matéria, e ocorre com o acoplamento do campo elétrico oscilante da vibração molecular e o da radiação incidente. A faixa de radiação do infravermelho, no espectro eletromagnético, ocorre na faixa entre o visível e microondas, sendo que a faixa de maior interesse se encontra na região de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  (CANTOR e SCHIMMEL, 1980).

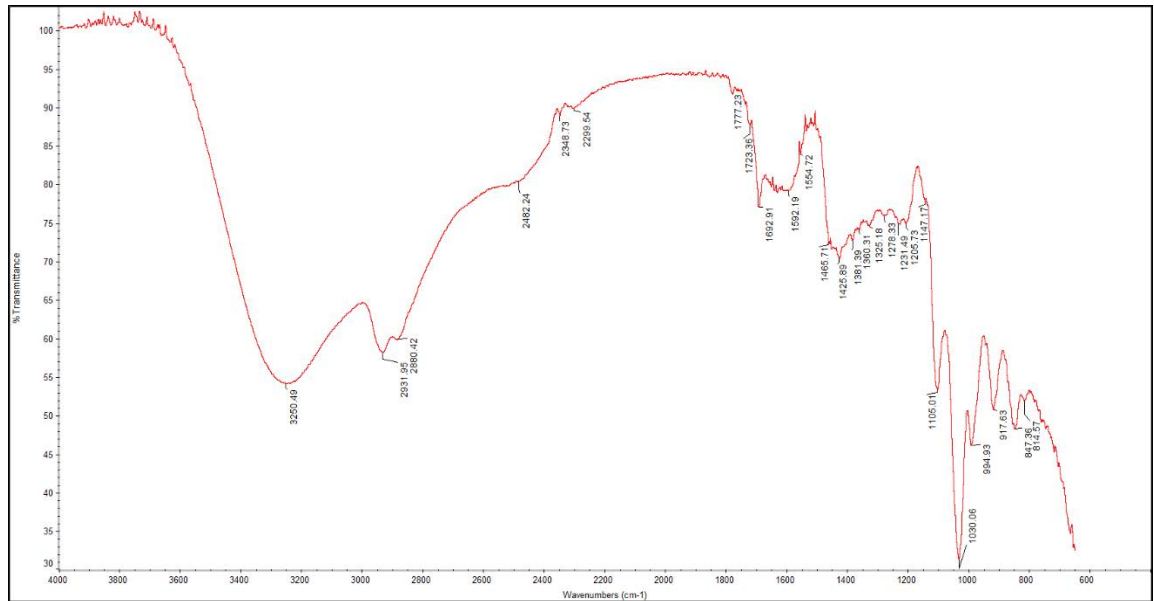
Embora a análise de FT-IR não permita conclusões da estrutura de uma molécula, ela proporciona informações importantes sobre os grupos funcionais da mesma.

Figura 14 – Espectro de FT-IR de cola comercial



O espectro de IR-FT da cola produzida com o breu esterificado é apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Espectro de FT-IR da cola produzida a partir de abietato de glicerila



Pode-se notar diferenças significativa no espectro entre 3200~2800  $\text{cm}^{-1}$  devido à diferença de níveis de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  da nova molécula. A diferença mais notável é em 1300~1100 ( $1030 \text{ cm}^{-1}$  (C-O stretch), que indica ligação éster em conjunto com o pico entre 1750 e 1735  $\text{cm}^{-1}$  (C=O stretch), segundo FORATO *et al.* (1998).

#### 4.1.2 Qualidade de cola

Os parâmetros analisados para os diferentes níveis de pré-mix são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros de controle

Mix Cola:PAC	pH (25 °C)	Sólidos (%)	Densidade	Estabilidade	Viscosidade
1,0:0,5	3,5	40,0	1,14	91	41,3
1,0:1,0	3,5	40,0	1,15	90	41,3
1,0:1,5	3,5	40,0	1,16	89	41,4

As fibras de celulose em suspensão aquosa normalmente possuem cargas negativas. O precipitado de cola possui carga elétrica que depende do pH do meio e da sua composição. Sob as condições ideais de colagem, o precipitado de cola possui carga positiva, sendo por este

motivo atraído pelas fibras. A diferença de cargas causa coalescimento entre fibras e precipitado (ANDRADE, 2008). Como os resultados dizem respeito ao pré-mix, atribuímos o pH 3,5 à presença do alumínio, embora os valores de pH não tenham diferido entre os diferentes níveis de pré-mix.

Segundo Coraiola (1978), um sistema rico em hidróxido de alumínio será favorecido em termos de colagem. O hidróxido é formado pelo excesso de alumínio do sulfato, que não reagiu com a cola. Baixando-se o pH até níveis inferiores a 4,5 não haverá formação de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , permanecendo o alumínio em sua forma catiônica ( $\text{Al}^{3+}$ ).

Os teores de sólidos foram fixados em 40% (fração tipicamente adotada industrialmente). A densidade variou de acordo com o aumento de fração do PAC, sendo a diferença facilmente explicada devido à variação do teor de alumínio (mais denso).

Quanto menor o teor de PAC, maior foi a estabilidade (precipitação após 3 meses) medidos em percentual não precipitado. Isso explica-se devido à química do alumínio, capaz de formar complexos densos e precipitáveis.

A viscosidade não diferiu para os diferentes níveis de pré-mixagens e fixou-se em valores padrões da produção de cola industrial.

## 4.2 Eficiência de colagem

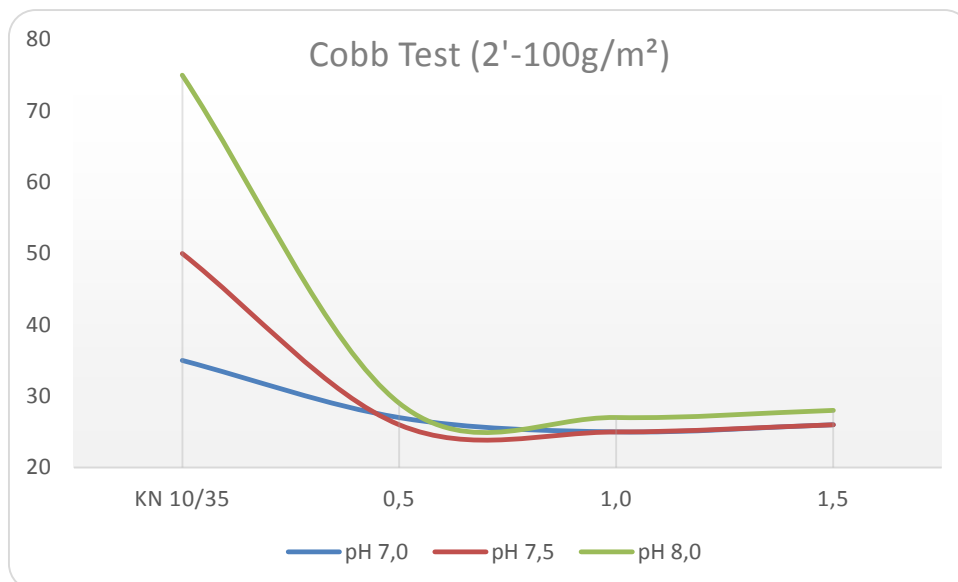
### 4.2.1 Teste de Cobb

Os resultados dos testes de cobb são apresentados na Figura 16 e mostram um melhor desempenho da cola quando comparado à cola industrial e pouca variação em função do pH, o que mostra ser possível trabalhar com um  $\text{pH} = 8,0$  para este parâmetro.

Os resultados mostram o valor de Cobb test de 3 pré-mixes (0,5:1,0; 1,0:1,0; 1,0:1,5) e da cola industrial escolhida como base em diferentes faixas de pH. Quanto menor o valor de Cobb, melhor o desempenho da cola, pois menor a absorção da água pelo papel. O pré-mix que apresentou melhor resultado foi de 1,0:1,0. Todos os pré-mixes apresentaram melhores resultados de Cobb quando comparados à cola industrial sem a modificação proposta, o que evidencia a melhoria para a nova cola. A menor absorção das folhas que utilizaram a nova cola refletem os resultados dos autores que trabalharam com pré-mixes e com breu esterificado, pois além dos resultados devido ao pré-mix, testes foram realizados com um pré-mix 1,0:1,0

utilizando as diferentes colas (industrial e esterificada) mostrando 2 unidades de Cobb a menos em média para a cola de breu esterificado (22 contra 24).

Figura 16 – Resultados de Cobb test para diferentes pH's.



Não se pode afirmar com certeza qual a causa ou qual o mecanismo de colagem para ambos os agentes de colagem, mas teorias são propostas:

1. O breu esterificado se torna mais acessível ao PAC, devido ao radical glicerila (2 grupos OH contra 1 do grupo carboxílico do ácido abiético). Uma outra teoria derivada desta seria a formação de complexos PAC/Breu na superfície da fibra ainda mais hidrofóbicos que na utilização da cola de breu industrial.
2. O breu esterificado forma ligações de hidrogênio com os carboidratos;
3. As teorias 1 e 2 se realizam em conjunto.

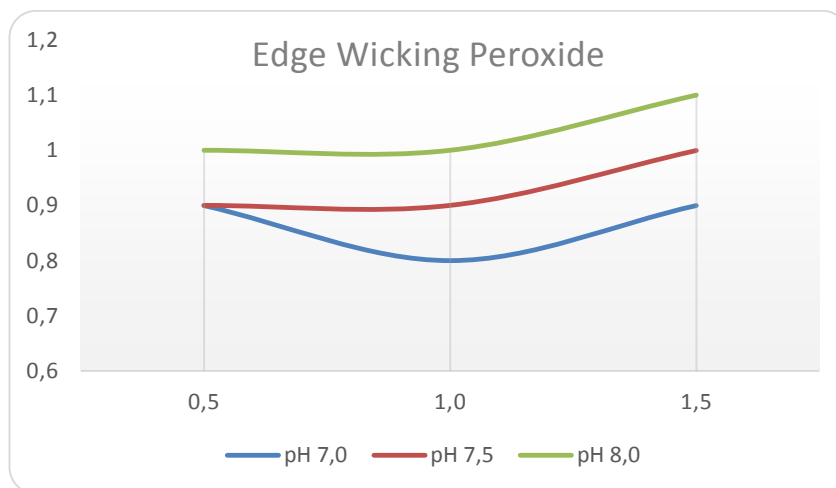
Quanto à pré-mixagem, o comportamento foi parecido para as diferentes faixas de pH, sendo que a colagem mais eficiente foi para o pré-mix 1,0:1,0. Esta variação se dá devido à disponibilidade de grupos carboxílicos na polpa sendo que o resultado para 1,5 foi menos eficiente que 1,0 (HAMZEH, 2008). Os grupos carboxílicos da polpa reagem com os íons de PAC para formar sítios catiônicos que formam complexos eletrostáticos (iônicos) ou de coordenação com a (relativamente) grande molécula de breu (cerca de 0,1µm de diâmetro). Com o aumento da dosagem do PAC, a disponibilidade relativa de grupos carboxílicos diminui, e a tendência é de que a eficiência de colagem diminua (KITAOKA et al., 1997).



#### 4.2.2 Edge Wicking Peroxide

Os resultados de Edge Wicking peroxide são apresentados na Figura 17 e mostram a eficiência maior para o mix 1:1 de breu esterificado para PAC.

Figura 17 – Resultados de Edge Wicking peroxide para diferentes pH's.



Os resultados mostram o valor de Edge Wicking Peroxide (EWP) de 3 pré-mixes (0,5:1,0; 1,0:1,0; 1,0:1,5) em diferentes faixas de pH. Quanto menor o valor de EWP, melhor o desempenho da cola, pois menor a absorção de peróxido pelo papel cartão, pois o mesmo é exposto a um banho de peróxido de hidrogênio para esterilização, pois o mesmo é utilizado para produção de embalagens do tipo Longa Vida.

Para os três pré-mixes a variação dos resultados de Cobb foram parecidas, sendo que o valor de Cobb diminuiu em função do pH. Pode-se atribuir os maiores valores de absorção de peróxido de hidrogênio pelas bordas das amostras devido à menor retenção de agentes de colagem gerada em pH's mais elevados. Isto ocorre à maior formação de complexos entre o PAC e íons hidroxila e consequente perda do agente quelante da cola (REYNOLDS, 1989)

É válido ressaltar que polpas formadas em pH's mais elevados (amostras em branco) tendem a absorver mais peróxido de hidrogênio pois o peróxido de hidrogênio é um ácido fraco, que em meio alcalino protona devido à liberação de hidrogênio formando o ânion peroxidroxila, que possui um potencial oxidante maior que o peróxido de hidrogênio (BRUICE; POZO, 2008).

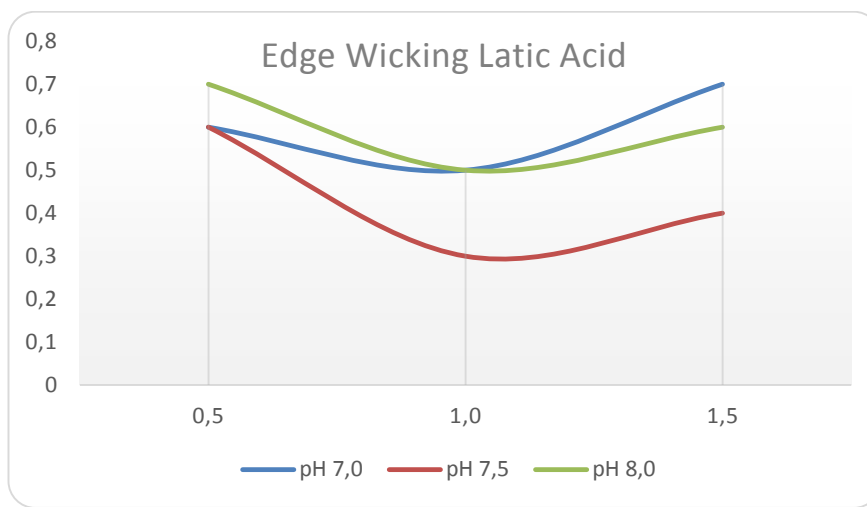
Os pré-mixes que apresentaram melhores resultados foram de 1,0:1,0 e 0,5:1,0, sendo que para o teste de Tukey estes dois não diferiram entre si.

Os valores estão dentro da faixa aceita pela empresa na produção de papel cartão.

#### 4.2.3 Edge Wicking ácido láctico

Os resultados de Edge Wicking ácido láctico são apresentados na Figura 18 e mostram a eficiência maior para o mix 1:1 de breu esterificado para PAC.

Figura 18 - Resultados de Edge Wicking ácido láctico para diferentes pH's.



Os resultados mostram o valor de Edge Wicking ácido láctico (EWL) de 3 pré-mixes (0,5:1,0; 1,0:1,0; 1,0:1,5) em diferentes faixas de pH. Quanto menor o valor de EWLA, melhor o desempenho da cola, pois menor a absorção de ácido láctico pelo papel cartão, que normalmente é exposto a este ácido.

O pH de melhor desempenho foi o de 7,5 para o parâmetro de EWL.

O pré-mix que apresentou melhor resultado foi de 1,0:1,0. Os valores estão dentro da faixa aceita pela empresa na produção de papel cartão, que evidencia a possibilidade da utilização da cola em escala industrial.

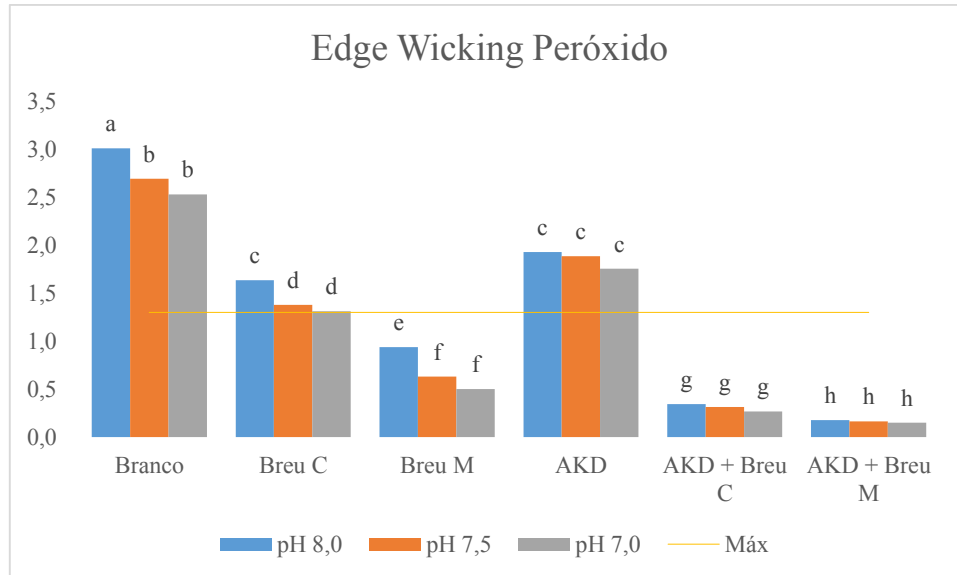
#### 4.3 Estudo comparativo entre diferentes agentes de colagem

Os resultados dos ensaios de Edge Wicking peróxido e ácido láctico para os diferentes agentes de colagem indicam uma diferença significativa, evidenciando a eficiência do breu esterificado proposto.

### 4.3.1 Edge Wicking Peróxido

Os resultados de Edge Wicking peróxido estão apresentados na Figura 19.

Figura 19 – Resultados de Edge Wicking peróxido para diferentes agentes de colagem



Para todos os agentes de colagem utilizados, o aumento do pH influenciou negativamente na eficiência de colagem. Como o processo de colagem consiste na diminuição da energia superficial das fibras através da adição de agentes químicos, pode-se atribuir os maiores valores de absorção de peróxido de hidrogênio pelas bordas das amostras devido à menor retenção de agentes de colagem gerada em pH's mais elevados. Isto ocorre à maior formação de complexos entre o PAC e íons hidroxila e consequente perda do agente quelante da cola (REYNOLDS, 1989)

É válido ressaltar que polpas formadas em pH's mais elevados (amostras em branco) tendem a absorver mais peróxido de hidrogênio pois o peróxido de hidrogênio é um ácido fraco, que em meio alcalino protona devido à liberação de hidrogênio formando o ânion peroxidroxila, que possui um potencial oxidante maior que o peróxido de hidrogênio (BRUICE; POZO, 2008).

O AKD apresentou um valor maior de EWP que as colas à base de breu. Isto ocorre porque além da ligação formada entre o peróxido e as hidroxilas remanescentes da polpa, também à absorção do ânion peridroxila através de ligações de hidrogênio pela carbonila do carbono  $\beta$  presente no AKD retido química e fisicamente no papel (TUFVENSSON, 2006). Normalmente, adiciona-se cola de breu para conferir EWP e AKD para conferir EWL (POZZOBOM, 2006; TUFVENSSON, 2006; MARK et al., 2012).

A cola de breu esterificado apresentou melhor eficiência que a cola de breu convencional, como esperado. Como mencionado anteriormente, as teorias propostas são:

1. O breu esterificado se torna mais acessível ao PAC, devido ao radical glicerila (2 grupos OH contra 1 do grupo carboxílico do ácido abiético). Uma outra teoria derivada desta seria a formação de complexos PAC/Breu na superfície da fibra ainda mais hidrofóbicos que na utilização da cola de breu industrial.
2. O breu esterificado forma ligações de hidrogênio com os carboidratos;
3. As teorias 1 e 2 se realizam em conjunto.

A colagem realizada utilizando-se agentes à base de breu em conjunto com AKD apresentaram menores valores de EWP que os demais sistemas de colagem. Isto ocorre devido à soma das dosagens dos dois agentes de colagem. Normalmente esta é a receita adotada pelas fábricas de papel cartão para embalagens do tipo Longa Vida (MARK et al., 2012). O sistema de colagem que utilizou AKD com o breu modificado apresentou melhores resultados que o sistema de colagem composto por AKD e breu convencional.

O valor máximo de EWP adotado na fabricação da camada de cobertura de papel cartão da máquina MP9 - Klabin de Monte Alegre é de 1,3 kg/m<sup>2</sup>.10 min conforme a Figura 19. Sendo assim, a cola convencional não apresenta resultado satisfatório para EWP em pH superior a 7,0, diferentemente da cola modificada e dos conjuntos AKD/Colas à base de breu que apresentaram valores satisfatórios em pH 8,0.

#### 4.3.2 Edge Wicking Lático

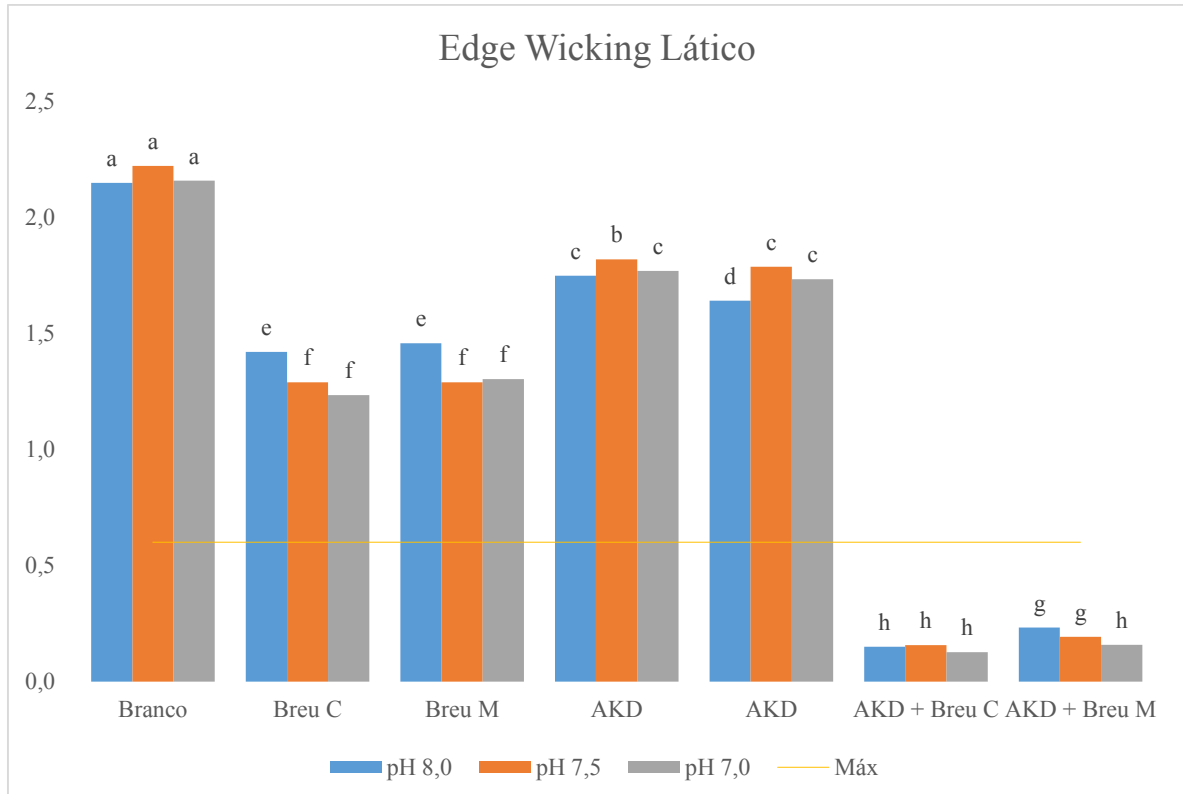
Os resultados de Edge Wicking lático são mostrados na Figura 20.

Para todos os agentes de colagem utilizados, observa-se que entre os pH's 7,0 e 7,5 não houveram variações significativas para este parâmetro, porém, houveram variações significativas para pH 8,0 entre as médias das amostras em branco, e coladas apenas com agentes à base de breu. Pode-se atribuir os maiores valores de absorção de ácido lático pelas bordas das amostras devido à menor retenção de agentes de colagem gerada em pH's mais elevados. Isto ocorre, da mesma maneira que o parâmetro de EWP, devido à maior formação de complexos entre o PAC e íons hidroxila e conseqüente decréscimo da retenção dos agentes de colagem de breu, assim como no parâmetro de EWP (REYNOLDS, 1989).

Já a queda de eficiência do AKD devido ao aumento do pH atribui-se ao aumento da parcela hidrolisada do agente (LINDSTRÖM, 1991). Isto ocorre porque além da ligação de hidrogênio formada entre o ácido e as hidroxilas remanescentes e acessíveis da polpa, também

há a absorção do ácido láctico através de ligações de hidrogênio pela carbonila do carbono  $\beta$  presente no AKD retido química e fisicamente no papel (TUFVENSSON, 2006).

Figura 20 – Resultados de Edge Wicking láctico para diferentes agentes de colagem



O AKD apresentou um valor maior de EWP que as colas à base de breu. Isto ocorre devido à maior susceptibilidade do agente à oxidação quando comparado ao breu. Normalmente, adiciona-se cola de breu para conferir EWP e AKD em conjunto com colas de breu para conferir EWL, através do efeito sinérgico apresentado na combinação entre os agentes (POZZOBOM, 2006; TUFVENSSON, 2006).

A cola de breu convencional apresentou melhor eficiência que a cola de breu modificada. Algumas teorias são propostas a cerca disso:

- Devido à maior acessibilidade do breu esterificado por possuir dois grupos hidroxila em sua molécula, ele se torna mais suscetível à hidrólise ácida do ácido láctico que o breu convencional.

- A força de ligação do breu convencional é maior que a do breu modificado devido à maior energia de ligação do grupo carboxílico com o quelante (alumínio).

- As duas teorias se realizam simultaneamente.

A colagem realizada utilizando-se agentes à base de breu em conjunto com AKD apresentaram menores valores de EWP que os demais sistemas de colagem. Isto ocorre devido ao efeito sinérgico quando adicionam-se os dois tipos de agentes de colagem na massa do papel. Tal efeito é explicado pelo acréscimo exponencial observado com o aumento da dosagem de agente de colagem (ZOU et al., 2004; HUBBE, 2006; HAMZEH, 2008). O sistema de colagem que utilizou AKD com o breu convencional apresentou melhores resultados que o sistema de colagem composto por AKD e breu modificado.

O valor máximo de EWL adotado na fabricação da camada de cobertura de papel cartão é de 0,6 kg/m<sup>2</sup>.10 min conforme a Figura 20. Sendo assim, apenas a utilização dos dois agentes de colagem em conjunto apresentaram valores satisfatórios para todas as faixas de pH.

## 5 CONCLUSÕES

Para os três parâmetros analisados a nova cola apresentou resultados positivos, sendo que a melhor faixa de pré-mixagem foi a de 1,0:1,0.

As colas apresentaram melhor desempenho que a utilizada industrialmente nos pH's de 7,0 a 8,0.

O breu esterificado apresenta melhor desempenho que o breu fortificado com ácido fumárico (utilizado na cola industrial convencional).

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, M. The fiber line of the future for eucalyptus kraft pulp. Keynote presentation. In: INTL. COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS PULP, 5., 2011. **Colloquium...** Porto Seguro: 2011.

AU, C. O., MORGAN, N. S. Alkaline Sizing – advanced AKD formulation. In: CONGRESSO DE TECNOLOGIA PAPELEIRA, 1., 1998. **Anais...** São Paulo: 1998. p. 25 – 39.

BERTHOMIEU, C.; HIENERWADEL, R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. **Photosynth. Res.**, v. 101, n. 2-3, p. 157-170, 2009.

BRUICE, P. Y. **Química orgânica**. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2013-2014. 2 v.

BRUNGARDT, C.L., GAST, J.C., Alkenyl-Substituted Sizing Agents For Precision Converting Grades Of Fine Paper. IN: TAPPI Papermakers Conference, 1996. **Proceedings...** TAPPI Press, Philadelphia, Pa., p.297-308, 1996.

CANTOR , C. R.; SCHIMMEL, P. R. **Biophysical chemistry**: part I. San Francisco: W. H. Freeman and Company, 1980.

CHEN, G.; WOODWARD, T. Optimization of alkenyl succinic anhydride emulsification and sizing. **Tappi J.**, Atlanta, v.69, n. 8, p. 95-97, 1986.

COLNAGO, L. A. Desvendando os mistérios da vida molecular. **Ciência Hoje**, São Paulo, v. 13, p. 24-29, 1991.

CORAIOLA, Ricardo. Obtenção e utilização da cola de breu para a fabricação de papel. **Circular Técnica**, Piracicaba, n. 40, 1978. 16 p.

CROUSE, B.; WIMER, D. G. Alkaline sizing: An overview. IN: TAPPI Neutral/Alkaline Short Course Notes. Atlanta: TAPPI Press, 1990. p.5-39.



DAVISON, R. W. The sizing of paper. **Tappi J.**, Atlanta, v. 58, n.3, p. 48-57, 1976.

DAVISON, R. W. A general mechanism of internal sizing. IN: TAPPI, PAPERMAKERS CONF., 1986, Atlanta, GA. **Proceedings...**TAPPI Press, Atlanta, 1986. p. 17-27.

DOWNEY, W.F., 1949. US Patent. 2627,477.

DUMAS, D. H. . An overview of cellulose-reactive sizes. **Tappi J.**, Atlanta, v. 64, n°1, p. 43-46, 1981.

EHRHARDT, S. M., and GAST, J. C. Cationic dispersed rosin sizes. In: TAPPI, PAPERMAKERS CONFERENCE. 1988. **Proceedings...** TAPPI Press, Atlanta, 1988. p. 181-186.

EKLUND, D., and LINSTRÖM, T. **Paper chemistry**: an introduction. Grankulla, Finland, DT: Paper Science Publ., 1991. p 160-164

FERREIRA, J. P. da R. J. **Análise da cadeia produtiva e estrutura de custos do setor brasileiro de produtos resinosos**. 2002. Dissertação (Mestrado em Economia Aplicada) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11132/tde-23102002-172920/>>. Acesso em: 05 jul. 2014.

FORATO, L. A.; BERNARDES FILHO, R.; COLNAGO, L. A. Estudo de métodos de aumento de resolução de FTIR para análise de estruturas secundárias de proteínas. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 21, p. 136-141, 1998.

HAMZEH, Yahya et al. Effects of process variables on poly-aluminum chloride (PAC)-rosin sizing performance under neutral papermaking conditions. **Ind. Eng. Chem. Res.** , Washington, US, v. 47, n. 13, p. 4302-4307, 2008.

HANSEN, C. M., and BJÖRKMAN, A. The ultrastructure of wood from a solubility parameter point of view. **Holzforschung**, Berlim, DE, v. 52 , n. 4, p. 335-344, 1998.

HISKENS, I. R. **Paper sizing methods and compositions**. Eur. pat. 333368 (1989).

HODGSON, K. T. A review of paper sizing using alkyl ketene dimer versus alkenyl succinic anhydride. **Appita** , Victoria, Australia, AU, v. 47, n. 5, p. 402-406, 1994.

HUBBE, M. A. Wetting and penetration of liquids into paper. In: **Encyclopedia of Materials Technologies**. Oxford, UK: Elsevier, 2000. p. 6735-6739.

HUBBE, M. A. Acidic and alkaline sizings for printing, writing, and drawing papers. In: **The Book and Paper Group Annual**, v. 23, 2004, p. 139-151. Disponível em: <http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v23/>. Acesso em: 04 ag. 2014

HUBBE, M. A., VENDITTI, R. A., BARBOUR, R. L., AND ZHANG, M. Changes to unbleached kraft fibers due to drying and recycling. **Prog. Paper Recycling**, v. 12, n. 3, p. 11-20, 2003.

IBRAHIM, Maha M. et al. Modified Egyptian talc as internal sizing agent for papermaking. **Carbohydr. Polym.**, Barking, Inglaterra, GB, v. 75, n. 1, p. 130-134, 2009.

ISOGAI, A. Effect of cationic polymer addition on retention of alkylketene dimer. **J. Pulp Paper Sci.**, v. 23, n. 6, p. 276-281., 1997.

ISOGAI, A. (1998). "Sizing behavior of paper by ASA and extractability of ASA components from sheets," *Proc. 1998 65th Pulp Paper Res. Conf.*, 178-181.

ITO, K., ISOGAI, A., AND ONABE, F. Rosin-ester sizing of alkaline papermaking. **J. Pulp Paper Sci.**, v. 25, n. 6, p. 222-226, 1999.

JOHNSON D. Sizing in acid, neutral and alkalyne conditions. In: THORN, I; AU, C. O. (Ed.). **Applications of wet-end paper chemistry**. New York: Springer, 2009.

KATZ, G.; HOUSE, L. W.; ALEXANDER, D. E. **Internal Paper Sizing Improvements**. U.S. Patent 6540877, 2003.

KEAVNEY, J. J., and KULICK, R. J. (1981). "Internal sizing," in *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*, 3rd Ed., J. P. Casey, ed., Wiley-Interscience, New York, Vol. 3, Ch. 16, 1547-1592.

KITAOKA T, ISOGAI A, ONABE F. Sizing mechanism of emulsion rosin size-alum systems Part 1. Relationships between sizing degrees and rosin size or aluminium content in rosin-sized handsheets. **Nord Pulp Pap Res J**, v. 10, n. 4, p. 253-260, 1997.

KULICK, R. J.; KEAVNEY, J. J. Internal sizing. IN: CASEY, J. P. (Ed.). **Pulp and paper ,chemistry and chemical technology**, 3. ed., New York: Wiley-Interscience, 1981. v. 3, p.1547-1592.

LINDSTRÖM, T., AND O'BRIAN, H. On the mechanism of sizing with alkylketene dimers. Part 2. The kinetics of reaction between alkylketene dimers and cellulose. **Nordic Pulp Paper Res. J.**, v. 1, n. 1, p. 34-42, 2005.

LIU, Y.; NIU, M. ; ZHANG, Y. The Research of Rosin Ester Neutral Sizing Agent. 2., ISTPPBFP, Oct. 13-14, 2004. **Proceedings...** Nanjing Forestry University, China, pp 441-443, 2004.

MANTSCH, H. H.; CHAPMAN, D. **Infrared spectroscopy of biomolecules**. New York: John Wiley & Sons, 1995.

MCCARTHY, W.; STRATTON, R. Effects of drying on ASA esterification and sizing. **Tappi J.** , v. 70, n. 12, p. 117-121, 1987.

MONTEIRO, J. V. **Colagem alcalina de papéis produzidos com polpas EFC e TCF de eucalipto**. 2001. 92 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2001.

NEIMO, L. (Ed.). Internal sizing of paper. IN: \_\_\_\_\_. **Papermaking Chemistry**. Helsinki: Fapet Oy, 1999. p. 151-203.

NISHIYAMA, M.; ISOGAI, A.; ONABE, F. Structures of Alkenyl Succinic Anhydride (ASA) Components in ASA-Sized Papersheet. **Sen'i Gakkaishi** , v. 52, n. 4, p. 180-188, 1996.

NOVAK, R. W.; RENDE, D. S. Size reversion in alkaline papermaking. **Tappi J.** , Atlanta, v. 76, n. 8, p. 117-120, 1993.

POZZOBOM, A. P. B. **Estudo e padronização do teste de Edge Soaking**. 2006. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Florianópolis, 2006.

REYNOLDS, W. F., (Ed.). **The sizing of paper**. 2. ed. Atlanta, GA, USA: TAPPI Press , 1989.

ROBERTS, J. C. Chemical control of water penetration in paper. **Proc. SPIE**, v. 3227, Interactive Paper (4 August 1997).

SATO, T.; ISOGAI, A. Pyrolysis-GC-MS analysis of ASA-sized papers by online butylation with tetrabutylammonium hydroxide. **Appita J.**, v. 56, n. 3, p. 206-212, 2003.

SAVOLAINEN, R. M. The effects of temperature, pH, and alkalinity on ASA sizing in alkaline papermaking. Proc. Tappi 1996, Papermakers Conference. TAPPI PRESS, Atlanta, GA, pp. 289-295

SCALFAROTTO, R. E. (1985). "Remedies for press picking boost efficiency of ASA synthetic sizing," *Pulp Paper* 59(4), 126-129.

SCALFAROTTO, R. E. Remedies for press picking boost efficiency of ASA synthetic sizing. **Pulp Pap.**, v. 59, n. 4, p. 126-129, 1985.

SEPPÄNEN, R. On the internal sizing mechanisms of paper with AKD and ASA related to surface chemistry, wettability and friction. Sweden: KTH Royal Institute of Technology, School of Chemical Science and Engineering, Dept. Chemistry, Division Surface Chemistry, YKI Institute for Surface Chemistry, 2007.

STRAZDINS, E. Mechanistic Aspects of Rosin Sizing. **Tappi J.**, Atlanta, v. 60, n. 10, p. 102, 1977.

STRYKER, L.J. The wetting of paper. IN: TAPPI Sizing Short Course Notes. TAPPI Press: Atlanta, 1987. pp. 1-5.

THORN, I.; AU, C. O. **Applications of wet-end paper chemistry**. 2. ed. New York: Springer, 2009.

TUFVESSON, H. **The mechanisms of edge wicking in retortable paperboard**. 2006. 21 p. Thesis. (Licentiate) - Royal Institute of Technology, Stockholm, 2006.

WANG, F.; WU, Z.; TANAKA, H. Preparation and Sizing Mechanisms of Neutral Rosin Size 2: Functions of Rosin Derivatives on Sizing Efficiency. **J. Wood Sci.**, v. 45, n.6, p. 475, 1999.

WASSER, R. B. The reactivity of alkenyl succinic anhydride: Its pertinence with respect to alkaline sizing. **J. Pulp Paper Sci.**, v. 13, n. 1, p. 29-32, 1987.

XING, Q. Q.; ZHAO, C. S. The Research on Rosin Esterified with Glycerine Used as Neutral Sizing Agent. In: **Adv. Mat. Res.**, 2011. p. 1359-1362.

ZHUANG, J.; CHEN, M.; BIERMANN, C. J. Rosin soap sizing without mordants by immersion in size solution. **Tappi J**, Atlanta, v. 80, n. 1, p. 271-276, 1997.

ZOU, Y.; HSIEH, J. S.; WANG, T. S.; MEHNERT, E.; KOKOSZKA, J. Rosin sizing under neutral-alkaline papermaking conditions. **Tappi J**, Atlanta, v. 3, n. 7, p. E41, 2003.

## CAPÍTULO 2 – INFLUÊNCIAS DA SEQUÊNCIA DE BRANQUEAMENTO NA COLAGEM INTERNA DE PAPEL CARTÃO

### 1 INTRODUÇÃO

Na produção de papel, a colagem é feita em condições ácidas, neutras ou alcalinas com produtos químicos apropriados, cuja finalidade é gerar resistência à penetração e difusão de líquidos no papel (água, solventes de tinta, leite etc.).

Uma desvantagem em produzir papéis sob condições ácidas é que o principal mecanismo de degradação das propriedades físicas e ópticas do papel é a hidrólise ácida, causando amarelamento e redução de suas propriedades de resistência.

Nos tempos atuais, o processo de colagem interna do papel em condições alcalinas tem sido a tecnologia mais empregada, tanto em países europeus quanto na América do Norte, Ásia e América Latina.

O movimento da indústria papelreira nacional de conversão das condições ácidas para alcalinas na fabricação de papel ganhou ímpeto nos últimos quatro anos. Em suma, o que impulsionou os fabricantes de papel a optar pela colagem em condições alcalinas foi a realidade econômica dos anos 90. A produção brasileira de papéis alcalinos de imprimir e escrever já é superior a 1.300.000 t/ano, sendo praticado atualmente por quatro grupos e seis grandes fábricas de papel. Além da competitividade no mercado mundial, o Brasil busca na colagem alcalina melhores características do papel, como alto brilho e opacidade, melhor fixação de tinta e maior teor de carga mineral, porém, sem que haja perdas de suas propriedades mecânicas.

O entendimento da tecnologia de aplicação dos agentes de colagem é de grande importância na otimização da produção alcalina de papel. Todos os estudos, desenvolvidos até o momento na utilização do sistema alcalino de produção de papel, foram conduzidos por entidades externas, ou seja, países que há vários anos realizaram a conversão alcalina. Por outro lado, a tecnologia de fabricação de papel no sistema alcalino é recente para a realidade da indústria papelreira nacional. Dessa maneira, estudos empregando polpas de madeiras de eucalipto tipicamente utilizadas para a produção de papel seriam de vital importância para melhor entender o comportamento e a eficiência do processo de colagem.

As tecnologias mais comuns de branqueamento ECF e ECF-Light produzem polpas com diferentes intensidades de degradação e talvez com vários tipos e quantidades disponíveis de sítios de ligação para o agente de colagem. Estas situações, provavelmente, conduzem a uma retenção e eficiência diferenciada do agente de colagem. Por exemplo, os grupos carboxílicos

formados nas unidades de glicose da molécula de celulose e os seus próprios grupos hidroxílicos são sítios potenciais diferenciados de retenção da cola.

O objetivo deste capítulo foi avaliar a influência da qualidade de polpas produzidas por diferentes sequências de branqueamento de celulose de eucalipto kraft-O<sub>2</sub> na colagem interna de papel (100 g/m<sup>2</sup>) utilizando-se o melhor pré-mix de breu esterificado com glicerol/PAC avaliado no Capítulo 1. Seis sequências de branqueamento diferentes, sendo quatro ECF - D(E+P)DD; A<sub>HT</sub>D(E+P)DD; A<sub>HT</sub>D(E+P)DP; A<sub>HT</sub>DEDP, uma ECF-Light - A<sub>HT</sub>D(PO)D e uma nova sequência curta ECF - A<sub>HT</sub>DP foram analisadas.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Branqueamento

Os processos químicos de produção de polpa celulósica incluem como uma primeira etapa o cozimento, durante o qual se promovem as reações de degradação da lignina pela ação do licor de cozimento a temperaturas e pressões elevadas. A dissolução da lignina no licor permite a separação das fibras, obtendo-se a polpa marrom constituída por celulose, uma fração de hemiceluloses e lignina residual (AZEVEDO, 2011).

Após a polpação química a polpa celulósica apresenta uma coloração marrom, por conter ainda lignina residual e também estruturas cromóforas (estruturas contendo ligações duplas conjugadas) e ainda extrativos residuais. A absorção da luz visível pela polpa marrom é devida principalmente à presença destes compostos, que acarretam numa coloração escura, que é intensificada com o tempo. O processo químico de polpação mais empregada na produção de polpa celulósica é o processo Kraft (DENCE e REEVE, 1996).

O branqueamento pode ser definido como um processo que visa branquear a polpa celulósica por meio da remoção e/ou modificação de substâncias químicas capazes de proporcionar cor à polpa. O objetivo principal do branqueamento é melhorar as propriedades ópticas da polpa celulósica, considerando-se os seguintes parâmetros: a) mínima danificação da fibra; b) mínima formação de grupos carbonila, devido à oxidação de carboidratos; c) reduzida perda de rendimento; d) baixo custo e e) mínimo impacto ao meio ambiente.

O branqueamento promove o aumento da alvura e da estabilidade da alvura da polpa pela remoção da lignina, de ácidos hexenurônicos e de outros produtos cromóforos e leucocromóforos oxidáveis (EIRAS et al., 2009; SILVA et al., 2011). O branqueamento também minimiza a sujidade da polpa, especialmente pelo branqueamento e, ou, eliminação de feixes de fibras, de extrativos e de óxidos/hidróxidos metálicos provenientes do cozimento da madeira (LONGUE JUNIOR; COLODETTE, 2011; COLODETTE; GOMES, 2015).

Os custos de branqueamento devem ser adequados ao valor adicionado pelo processo. Os custos variáveis incluem os de produtos químicos, vapor e energia elétrica. O investimento inicial associado à unidade de branqueamento também deve ser levado em consideração, além de depreciação e manutenção contínua (SANTOS *et al.*, 2011).

O processo de branqueamento com multiestágios, isto é, através de sequências de branqueamento é mais usado por ser mais vantajoso do que o de único estágio, pois leva a um

consumo menor de reagentes químicos, à obtenção de alvuras mais elevadas e a uma pasta celulósica menos degradada (D'ALMEIDA, 1978) apud (SANTOS *et al.*, 2011).

Alguns parâmetros de avaliação da polpa necessitam ser compreendidas para avaliação de um processo de branqueamento, conforme será descrito a seguir.

## 2.2 Tipos de sequências de branqueamento

Os tipos de sequências de branqueamento são classificados como:

- “Standard”, no qual se utiliza tanto cloro elementar como seus derivados.

Quando o cloro elementar era usado no branqueamento da celulose, matérias orgânicas cloradas (organoclorados) eram encontradas no efluente. Esses compostos não são biodegradáveis e acumulam-se nos tecidos vegetais e animais, podendo levar a alterações genéticas. Segundo Santos *et al.* (2001), legislações ambientais mais severas e pressões dos mercados consumidores de celulose, especialmente do mercado internacional, incentivaram a busca de alternativas para a solução desse problema.

A água industrial, utilizada em grandes quantidades no processo produtivo do papel é submetida a tratamento biológico antes de retornar aos cursos d'água. Esse tratamento, realizado em lagoas de aeração, promove a degradação de compostos orgânicos solúveis por bactérias aeróbias, solucionando parte dos problemas de poluição gerados no processo. Por outro lado, quando essa mesma água contém AOX's, o tratamento biológico não gera efeito algum sobre os mesmos, pois não são biodegradáveis (OLIVEIRA, 1993).

Desde 1980, a preocupação ambiental tem levado à regulamentação dos organoclorados nos efluentes e às pressões de mercado para aumentar ou eliminar o uso de cloro e compostos contendo cloro no branqueamento. Essas pressões ambientais têm causado mudanças drásticas na tecnologia de branqueamento, como a entrada de novos reagentes e estudos sobre novas condições de branqueamento (SANTOS *et al.*, 2001).

A formação de substâncias organocloradas em fábrica de celulose branqueada se dá, especialmente nos dois primeiros estágios, normalmente a cloração e a extração alcalina, devido ao uso de cloro elementar no branqueamento (OLIVEIRA, 1993).

Os compostos fenólicos clorados (clorofenóis), que representam menos que 2% dos compostos orgânicos com cloro ligado covalentemente, são os que contribuem para a toxicidade de efluentes do branqueamento juntamente com os ácidos resinosos e graxos (PIRES *et al.*, 1993).

Tanto o nível de toxicidade como o de potencial de bioacumulação de clorofenóis sobem com o aumento do número de átomos de cloro por molécula.

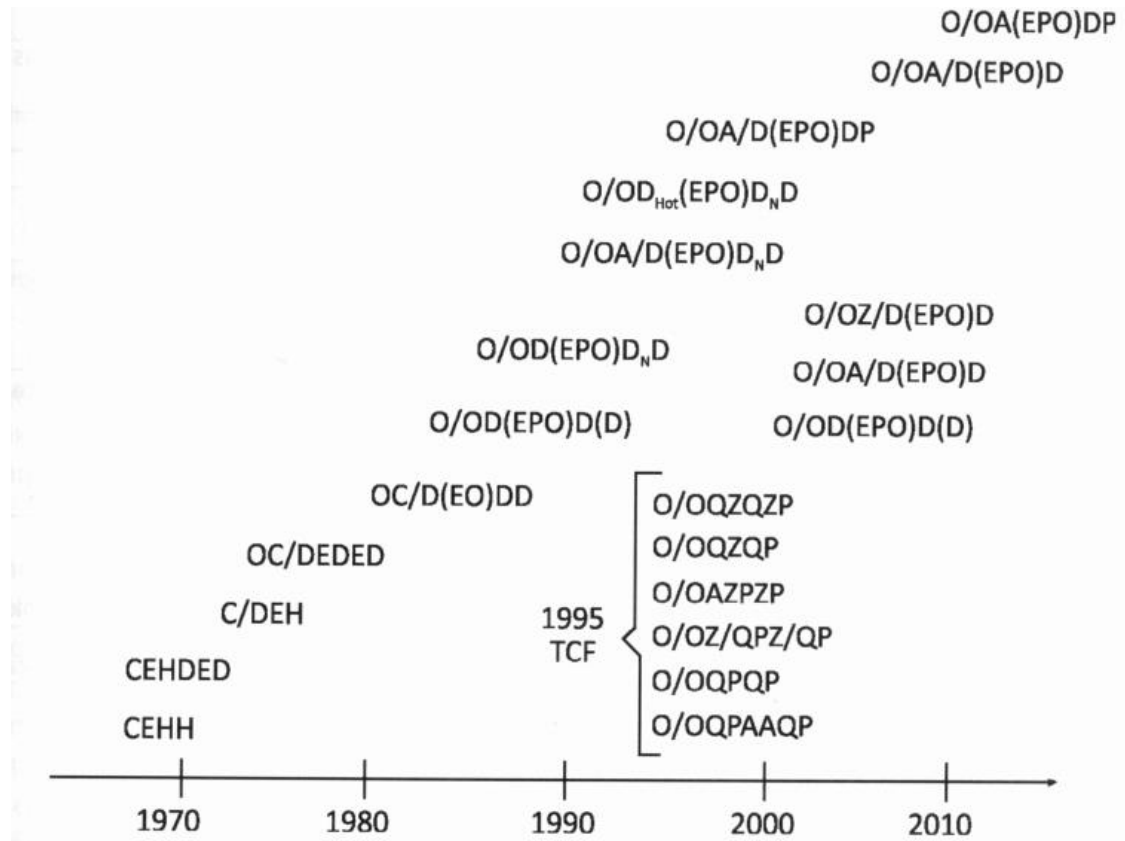
Os compostos tóxicos encontrados nos efluentes podem matar ou danificar a vida aquática, possuindo também um potencial de bioacumulação que pode prejudicar organismos mais elevados na cadeia alimentar, inclusive o homem.

Durante a década de 1990, os produtores de polpa química branqueada foram compelidos a desenvolver sequências de branqueamento sem cloro elementar, movidos por questões ambientais (COLODETTE; 1995; COLODETTE; GOMES, 2015). A completa substituição de cloro por dióxido de cloro deu origem à tecnologia de branqueamento isenta de cloro elementar (ECF = *Elemental Chlorine Free*), que é a principal tecnologia de branqueamento na atualidade. Dentro desta categoria de branqueamento existe a ECF-Light, que consiste em uma baixa dosagem de dióxido de cloro, igual ou menor a 3 kg de ClO<sub>2</sub> (COLODETTE; GOMES, 2015). A sequência ECF-Light foi desenvolvida nos anos 2000 (COLODETTE, 2011).

Na mesma época, houve o desenvolvimento da tecnologia de branqueamento totalmente isenta de compostos à base de cloro (TCF = *Total Chlorine Free*), que abolia o uso de cloro ou qualquer outro produto derivado de cloro como agente de branqueamento. Esta tecnologia evita a formação de emissões indesejáveis de compostos organoclorados, possibilitando a recuperação total dos filtrados do branqueamento. Ainda não foram encontrados resultados que justifiquem economicamente a utilização deste tipo de branqueamento, sendo que o branqueamento ECF-Light foi desenvolvido exatamente para substituir este tipo de sequência até que se consigam resultados para viabilizar o branqueamento TCF.

A Figura 21 mostra a evolução das sequências de branqueamento nas últimas quatro décadas.

Figura 21 - Evolução das sequências de branqueamento nos últimos 40 anos



Fonte: ANDRADE, 2011

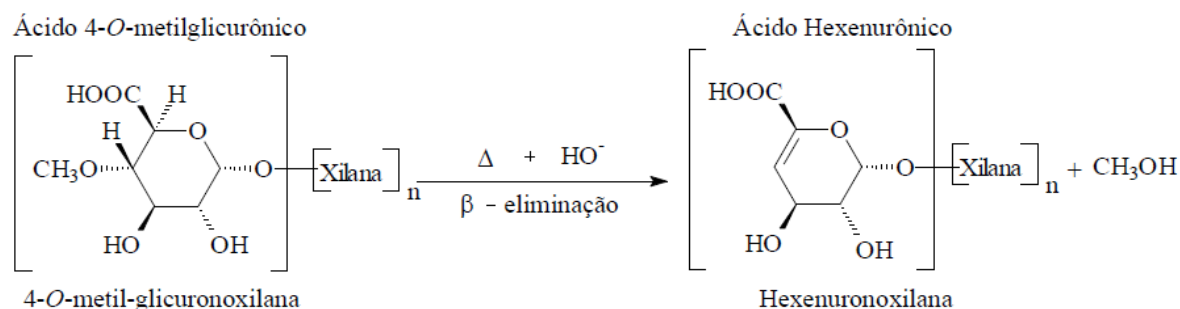
Em polpação alcalina, a estrutura das hemiceluloses é extensivamente modificada, dentro de outras reações pela degradação parcial dos seus grupos laterais. Estruturas contendo ácidos carboxílicos são encontradas em hemiceluloses e lignina. Elas são mais frequentes nas xilanas, onde ocorrem nas formas de ácidos urônicos (TELEMAN, 1955). Os ácidos urônicos presentes como grupos laterais das cadeias de xilanas sofrem modificações em sua estrutura química e, em certos casos, são eliminados. O ácido hexenurônico (AHex's) é um dos principais ácidos urônicos constituintes da polpa.

O conteúdo dos ácidos carboxílicos presentes na madeira varia de 4 a 5% na madeira seca, sendo os maiores teores encontrados em madeiras de fibra curta (FENGEL e WEGENER, 1989; BROWNING, 1967).

Enquanto que as unidades de ácido glicourônico predominam nas hemiceluloses presentes na madeira, as de ácido galactourônico são constituintes das pectinas (BROWNING, 1967). A principal modificação detectada durante o cozimento Kraft é a conversão do grupo 2-O-4-metil $\alpha$ -D-glicopiranosilurônico em ácido 4-deoxi- $\beta$ -L-*trans*-4-hexenurônico (ácido hexenurônico) (VOURINEN *et al.*, 1999), via  $\beta$ -eliminação do grupo metoxila. JIANG *et al.* (2000) apud AZEVEDO (2011) demonstraram a conversão do 4-O-metil-glicuronoxilose em

hexenuronoxilose no tratamento de serragem de madeira com solução de NaOH 1mol.L<sup>-1</sup> a 150°C, Figura 22.

Figura 22 – Conversão de 4-O-metilglicuronoxilana em hexenuronoxilana (HexA's)



Fonte:: AZEVEDO, 2011

### 2.3 Estágios de branqueamento

Os estágios de branqueamento são representados por uma letra, sendo normalmente a primeira letra do nome do reagente. Na Tabela 6 estão representados alguns dos estágios de branqueamento.

Tabela 6 - Estágios de branqueamento com seus símbolos e respectivos reagentes

Estágio	Símbolo	Reagentes
Pré-O <sub>2</sub>	O	O <sub>2</sub>
Dioxidação	D	ClO <sub>2</sub>
Extração alcalina	E	NaOH
Extração alcalina com peróxido	(E+P)	NaOH e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Peroxidação	P	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Peróxidação pressurizada	PO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e O <sub>2</sub>
Hidrólise Ácida a quente	A <sub>HT</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

#### 2.3.1 Deslignificação com oxigênio (O)

Conhecido também como pré-O<sub>2</sub>, trata-se de um estágio de deslignificação à base de oxigênio pressurizado. O processo foi criado devido à necessidade de se desenvolver sequências

menos agressivas ao meio ambiente. O oxigênio é o reagente mais barato utilizado no branqueamento, tendo como fator limitado a sua dosagem e a baixa seletividade, pois ataca tanto lignina como carboidrato, gerando assim uma alta queda de viscosidade, parâmetro indicador de resistência da polpa (BIERMANN, 1996).

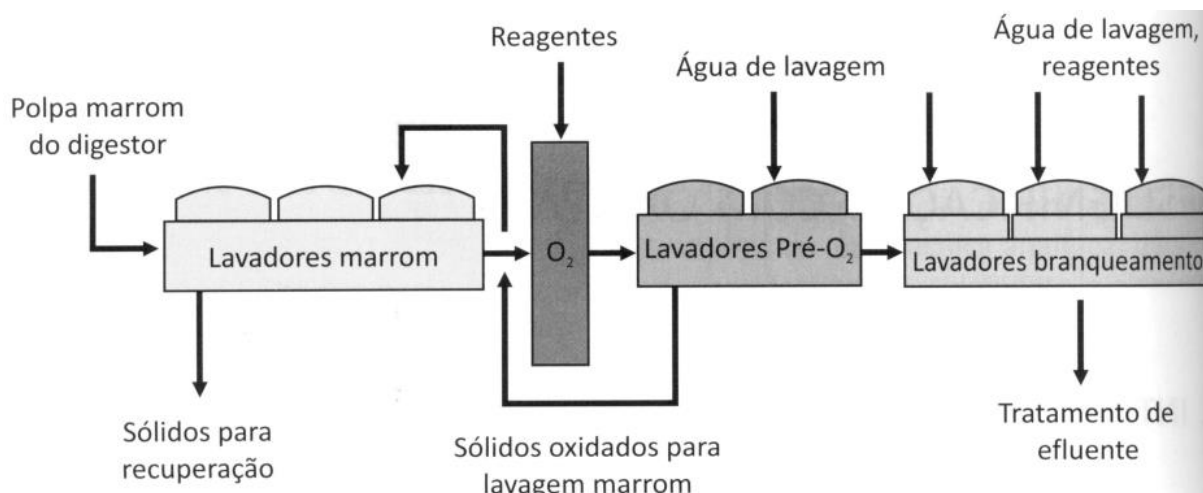
A pré-O<sub>2</sub> decresce o número kappa da polpa em aproximadamente 45 a 50%, dependendo das condições utilizadas, o que reduz pela metade a necessidade de cloro no estágio subsequente de cloração. Sendo o efluente da pré-deslignificação livre de íons cloreto, ele pode ser reciclado para o sistema de recuperação do licor negro, resultando num decréscimo de cerca de 50% da carga poluente do branqueamento (BIERMANN, 1996).

Devido à redução de aproximadamente 50% da lignina residual da polpa, o número de estágios subsequentes ao tratamento de pré-O<sub>2</sub> podem ser reduzidos, especialmente, se este é associado a uma extração oxidativa com oxigênio que reduz a cor do efluente.

A introdução do branqueamento com oxigênio substitui dois estágios de uma seqüência convencional de branqueamento, que representa uma redução significativa no alto custo de investimento necessário à instalação da pré-O<sub>2</sub> e também há um significativo decréscimo no custo do tratamento do efluente de branqueamento. Sob o aspecto energético, a fabricação de oxigênio requer menos energia do que a necessária na preparação de quantidade equivalente de cloro, o que torna o oxigênio um reagente mais barato do que os compostos clorados aos quais substitui (MCDONOUGH, 1983).

Uma outra vantagem da Pré-O<sub>2</sub> é a possibilidade de reutilizar seu efluente na lavagem da polpa marrom, que é reciclado ao sistema de recuperação química da fábrica, sendo os sólidos produzidos reaproveitados. Esses sólidos são recuperados nos lavadores da polpa marrom (Figura 23).

Figura 23 – Esquema da área de lavagem após cozimento, mostrando o estágio de deslignificação com oxigênio, com o seu filtrado sendo reutilizado na lavagem da polpa marrom e recuperado nesta etapa.



Fonte: COLODETTE *et al.*, 2015

### 2.3.2 Dioxidação (D)

Atualmente, o  $ClO_2$  é o principal reagente químico para branqueamento de polpa kraft, sendo a base das diversas sequências de branqueamento ECF, que é a tecnologia dominante no segmento de celulose comercial de alta alvura. Cerca de 80% da polpa branqueada no mundo é produzida com a tecnologia ECF, e espera-se que essa proporção aumente (COLODETTE; GOMES, 2015).

O uso intenso do  $ClO_2$  se deve à alta qualidade da polpa por ele produzida, ao baixo impacto ambiental do seu efluente de branqueamento e ao razoável custo operacional (BROGDON *et al.*, 2005).

O dióxido de cloro é utilizado geralmente no início e também no final da sequência de branqueamento. Trata-se de um reagente muito seletivo, proporcionando alvuras elevadas e ótimos resultados de viscosidade (D'ALMEIDA, 1988). Biermann (1996) relatou a seletividade do dióxido de cloro, indicando como ponto negativo o alto custo de obtenção do reagente.

Em condições normais de temperatura e pressão é um gás amarelo, muito corrosivo e tóxico (FENGEL *et al.*, 1989). Os autores ainda ressaltam que o gás puro se decompõe à uma temperatura de 30 °C e explode à uma temperatura superior a 50 °C.

O branqueamento com dióxido de cloro é geralmente efetuado em solução ácida. A acidez no estágio de dioxidação desempenha o papel mais importante na eficiência do tratamento químico e na degradação da celulose (D'ALMEIDA, 1988).

O dióxido de cloro reage com a lignina por oxidação, tendo como resultado a formação de ácidos carboxílicos que são altamente hidrofílicos, sendo removidos após a extração (SPENGEL *et al.*, 1994). Ainda, segundo os mesmos autores, durante a reação do dióxido de cloro com a polpa, há a formação de ácido hipocloroso, o qual é parcialmente convertido em cloro elementar por hidrólise. A formação de ácido hipocloroso, segundo os mesmos autores, está relacionada com o pH, pois, quanto menor for este valor, maior será a sua presença e, conseqüentemente, maior a quantidade de cloro elementar. O cloro elementar reage com a lignina através de reações de substituição aromática, deslocamento eletrofílico e oxidação.

### 2.3.3 Extração alcalina (E) e extração alcalina com peróxido de hidrogênio (E+P)

O objetivo da extração alcalina é remover os componentes coloridos da polpa celulósica parcialmente branqueada, solubilizando-os em álcali após a oxidação ocorrida em estágio anterior.

Em seqüências de branqueamento que empregam reagentes clorados, normalmente utiliza-se mais de uma extração alcalina. Durante a extração remove-se a lignina clorada e também a lignina oxidada, proporcionando assim uma maior estabilidade de alvura nos próximos estágios e um menor consumo de reagentes químicos (GOMES, 2006). Segundo Biermann (1996), a extração alcalina se torna mais eficiente com relação à remoção da lignina caso oxidantes nucleófilos sejam adicionados ao licor de extração, como o peróxido de hidrogênio.

O peróxido de hidrogênio é empregado com o mesmo objetivo do oxigênio, ou seja, diminuir a carga de reagentes clorados e melhorar as características da pasta branqueada. Sua ação deslignificante é mais discreta quando comparado ao oxigênio. Por isso, é aplicado geralmente na segunda extração alcalina, com o objetivo específico de se obter uma pasta de alvura final mais elevada e reduzir a quantidade de dióxido de cloro do estágio final (DANILAS *et al.*, 1985).

Quando se procede à extração alcalina com peróxido, pode-se dispensar a estabilização (silicato, íons metálicos, magnésio e agentes quelantes); isto é compensado, pela adição de excesso de peróxido que reage com metais e materiais orgânicos dissolvidos; a simplificação operacional justifica, assim, um gasto adicional com o oxidante. O fator que impede a ampla aplicação do peróxido é o seu custo superior a outros agentes de branqueamento, que deve ser compensado pela economia em dióxido de cloro e também pela geração de efluentes de menor



toxidez e de tratamento mais fácil. A aplicação de peróxido na extração contribui para a redução de 50% da cor do efluente alcalino (DANILAS *et al.*, 1985).

#### 2.3.4 Peroxidação

Aumentando a dosagem de peróxido de hidrogênio, a quantidade de reagentes químicos de branqueamento (como o cloro) é reduzida, resultando na diminuição da carga de cloro nos efluentes.

A manutenção, aplicação e versatilidade do peróxido de hidrogênio constituem as principais vantagens de se utilizar este reagente, além de sua natureza relativamente não tóxica. O reagente é pouco volátil e sua decomposição gera apenas água e oxigênio. O alto custo de obtenção é a sua desvantagem (BIERMANN, 1996).

O peróxido, além de reagir com a lignina, reage também com os carboidratos, podendo ocasionar despolimerização terminal em suas cadeias.

O íon hidroperóxido (OOH-) é a espécie ativa do branqueamento com peróxido. Por esta razão, o branqueamento ocorre em meio alcalino, o que favorece o aparecimento do hidroperóxido.

A decomposição do peróxido é controlada pela adição de materiais tais como silicato de sódio, sulfato de magnésio e agentes quelantes. O efeito benéfico de agentes quelantes é geralmente creditado às suas habilidades em desativar metais de transição que catalisam a decomposição do peróxido (D'ALMEIDA, 1988).

Süss *et al.* (2000) relataram, considerando este estágio como final, algumas vantagens em utilizá-lo para substituir o dióxido de cloro, tais como economia de dióxido e melhor estabilidade de alvura da polpa produzida. Carvalho *et al.* (2008) também apresentaram como vantagem de se utilizar peróxido no final da sequência as melhores condições de refino apresentadas pela polpa produzida. Loureiro *et al.* (2008) atribuíram a maior refinabilidade e a maior resistência da polpa produzida com um estágio P final à melhor capacidade de inchamento da fibra, que é causado por uma maior quantidade de grupos carboxila na forma ionizada e pelo aumento da pressão osmótica na parede da fibra aos contra-íons carboxilados.

Eiras *et al.* (2008) afirmaram que o uso de oxidantes eletrofílicos para remover HexA's e o uso de um estágio oxidante final de natureza nucleofílica, tal como o peróxido de hidrogênio, para extrair as substâncias redutoras remanescentes e para oxidar potenciais cromóforos, é vantajoso para a estabilidade da alvura de polpas de eucalipto branqueadas.

### 2.3.5 Peroxidação pressurizada (PO)

Consiste na utilização do peróxido de hidrogênio no branqueamento de polpa celulósica com reforço do oxigênio, um estágio designado de peróxido pressurizado (PO), como alternativa para melhorar a eficiência do processo convencional de branqueamento com peróxido de hidrogênio.

O branqueamento com peróxido pressurizado foi proposto inicialmente por Tibbling e Dillner (1993) citados por Pessotti *et al.* (1997). Tal processo permite o uso de temperaturas de reação mais elevadas, diminuindo significativamente o tempo de reação. Os mesmos autores, utilizando uma polpa de *Eucalyptus globulus*, pré-deslignificada com oxigênio, de número kappa 7,2, obtiveram alvura de 90% ISO com apenas um estágio de peróxido pressurizado, a 105 °C, 5 atm, em duas horas e 25 kg/t a.s. de peróxido de hidrogênio. O estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio pressurizado foi aplicado inicialmente para as sequências TCF e, devido a sua eficiência, começou a ser implantado também em sequências ECF (SIQUEIRA; SILVA, 2003). O uso de estágio pressurizado com peróxido de hidrogênio pode reduzir significativamente a demanda de dióxido de cloro na sequência de branqueamento (SÜSS *et al.*, 1997).

O processo (PO) caracteriza-se pela aplicação de um estágio pressurizado de 4,5 a 7 atmosferas, com 10 a 15 kg/tsa de peróxido de hidrogênio alcalino, em uma faixa de temperatura de 100 a 115 °C, e um tempo de torre de 90 a 120 minutos (DENCE; REEVE, 1996).

### 2.3.6 Hidrólise ácida a quente ( $A_{HT}$ )

A principal alternativa comercial proposta para reduzir o teor de HexA's é uma hidrólise ácida da polpa antes do branqueamento (SILTALA *et al.*, 1998). O uso de um estágio de hidrólise ácida antes do branqueamento pode reduzir o número kappa em até 50%, resultando em redução de demanda de reagentes químicos utilizados no branqueamento, tanto em sequências ECF como TCF (VUORINEN *et al.*, 1996). Além disso, o estágio ácido tem potencial para elevar o teto e a estabilidade de alvura da polpa branqueada. A economia de reagentes químicos pode ser significativa, sendo esta a principal vantagem econômica de incluir um estágio ácido no branqueamento, particularmente em unidades industriais com limitações na capacidade geradora de dióxido de cloro (RATNIEKS *et al.*, 1997).

A hidrólise ácida da polpa para remoção dos HexA's pode causar perdas de viscosidade e rendimento (SILVA, 2001).

Ventorim *et al.* (2009) concluíram que o estágio ácido promove uma economia de 23% no consumo do dióxido de cloro utilizado na sequência  $OA_{HT}D(E+P)DD$ , mostrando ser um importante meio de redução de custo ou aumento da produção da polpa branqueada. Na mesma pesquisa os autores ressaltam que a sequência apresentou efeito positivo na reversão de alvura da polpa branqueada, mas com um pequeno efeito negativo no rendimento e na viscosidade da polpa.

Outra vantagem significativa da implantação do estágio de hidrólise ácida é a redução no nível de incrustações na planta de branqueamento. A experiência industrial nas fábricas de polpa kraft branqueada brasileiras e escandinavas indica decréscimo de mais de 50% de incidência de depósitos de oxalato de cálcio após a implementação do estágio de hidrólise ácida (DA SILVA *et al.*, 2002). O efeito é atribuído à remoção efetiva de cálcio junto com os HexA nas condições do estágio de hidrólise ácida.

Visto que o dióxido de cloro é mais caro que o ácido sulfúrico comumente utilizado no estágio  $A_{HT}$ , além de reduzir custos ainda promove a diminuição de AOX nos efluentes.

Vuorinen *et al.* (1996) concluíram que o estágio ácido remove tanto lignina quanto HexA's, contribuindo assim com uma satisfatória redução do número kappa, uma vez que essas duas substâncias são as maiores responsáveis pela cor da polpa.

Em resumo, as principais vantagens da implementação de um estágio de hidrólise ácida são:

- Redução do consumo de oxidantes eletrofílicos ( $ClO_2$ ,  $O_3$ , etc.);
- Diminuição do teor de substâncias organocloradas na polpa e efluentes;
- Aumento da estabilidade da alvura e teto de alvura da polpa;
- Diminuição do teor de metais da polpa e de incrustações deles decorrentes, especialmente de oxalato de cálcio; e
- Redução da demanda de quelantes no branqueamento de polpa por processos TCF (VUORINEN *et al.*, 1996; COLODETTE; GOMES, 2015).

As principais desvantagens do estágio de hidrólise ácida incluem a demanda elevada de vapor para operar em alta temperatura e a ligeira perda de viscosidade da polpa, com potenciais efeitos negativos nas suas propriedades físicas e mecânicas, se as condições não forem devidamente controladas (SILTALA *et al.*, 1998). A maior dificuldade no tratamento dos filtros do estágio de hidrólise ácida do que dos filtros do branqueamento convencional (GOMES *et al.*, 2007).

## 2.4 Efeitos do branqueamento

A geração de compostos organoclorados tem sido alvo de estudos com vistas à sua redução. Uma das alternativas para minimização destes compostos é a não utilização do cloro elementar, substituindo-o em sequências de branqueamento pelo dióxido de cloro, sequências estas denominadas ECF (livre de cloro elementar). Ou a não utilização dos reagentes cloro elementar e dióxido de cloro, substituindo-os em sequências de branqueamento por oxidantes menos poluentes, tais como ozônio e peróxido de hidrogênio, sequências estas denominadas TCF (totalmente livre de cloro), (MENDIRATTA e CAWLFIELD, 1994). A substituição de compostos derivados de cloro por compostos derivados de oxigênio tem sido uma alternativa viável, porém, traz prejuízos à qualidade da fibra celulósica e influências em algumas variáveis do processo de fabricação do papel, como exemplo a dificuldade de refino que, talvez, possam afetar positivamente ou negativamente o grau de colagem em sistemas alcalinos. Segundo McDONOUGH (1996), o problema de seletividade surge da tendência natural do oxigênio formar radicais livres de alta reatividade, que podem atacar a celulose e outros carboidratos, além da lignina. A celulose apresenta em sua estrutura átomos de carbono parcialmente carregados positivamente e que são sítios de ataque nucleofílico. Estes sítios surgirão caso a celulose seja oxidada. Mesmo com a presença destes sítios de ataque, os nucleófilos utilizados no branqueamento não possuem poder de oxidação suficiente para causar degradação nos carboidratos. A degradação dos carboidratos durante o branqueamento dá-se via ataque eletrofílico por radicais de alto poder de oxidação, sendo estes radicais capazes de abstrair um hidrogênio na molécula de celulose, dando início às reações de degradação.

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Materiais

#### 3.1.1 Polpa celulósica

A polpa industrial utilizada foi fornecida pela Votorantim Celulose e Papel (VCP). Trata-se de polpa Kraft de eucalipto pré-deslignificada com oxigênio. As propriedades da polpa após o branqueamento com oxigênio são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Propriedades da polpa celulósica inicial

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Alvura	60,7%ISO
Viscosidade	27,3 cP
Número Kappa	9,33

O agente de colagem utilizado foi o pré-mix que apresentou melhores resultados no Capítulo 1.

### 3.2 Métodos

#### 3.2.1 Branqueamento

##### 3.2.1.1 Condições gerais de branqueamento

Foram adotadas seis sequências de branqueamento diferentes, sendo quatro ECF - D(E+P)DD; A<sub>HT</sub>D(E+P)DD; A<sub>HT</sub>D(E+P)DP; A<sub>HT</sub>DEDP, uma ECF-Light - A<sub>HT</sub>D(PO)D e uma nova sequência curta ECF - A<sub>HT</sub>DP. As polpas foram branqueadas para atingir  $90 \pm 0,5\%$  ISO.

Para cada sequência, quantidades e condições de estágios variaram. As condições gerais de branqueamento da sequência (1) D(E+P)DD são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Condições gerais de branqueamento da sequência (1) D(E+P)DD

PARÂMETRO	ESTÁGIOS DE BRANQUEAMENTO			
	D	(E+P)	D	D
Consistência (%)	10	10	10	10
Temperatura (°C)	60	70	70	70
Tempo (min)	30	60	180	180
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	3,0	-	-
NaOH (kg/t)	-	10,0	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> (kg/t)	16,79	-	6,0	6,0
Fator Kappa	0,18	-	-	-
pH	2,5~3,0	10~10,5	5,5~6,0	4,0

As condições gerais de branqueamento da sequência (2) A<sub>HT</sub>D(E+P)DD estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Condições gerais de branqueamento da sequência (2) A<sub>HT</sub>D(E+P)DD

PARÂMETRO	ESTÁGIOS DE BRANQUEAMENTO				
	A <sub>HT</sub>	D	(E+P)	D	D
Consistência (%)	10	10	10	10	10
Temperatura (°C)	95	60	70	70	70
Tempo (min)	120	30	60	180	180
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	-	-
NaOH (kg/t)	-	-	8,0	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	6	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> (kg/t)	-	12,86	-	5,0	2
Fator Kappa	-	0,16	-	-	-
pH	2,9~3,1	2,5~3,0	10~10,5	5,5~6,0	4,5~5,0

As condições gerais de branqueamento da sequência (3) A<sub>HT</sub>D(E+P)DP são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Condições gerais de branqueamento da sequência (3) A<sub>HT</sub>D(E+P)DP

PARÂMETRO	ESTÁGIOS DE BRANQUEAMENTO				
	A <sub>HT</sub>	D	(E+P)	D	P
Consistência (%)	10	10	10	10	10
Temperatura (°C)	95	60	70	70	95
Tempo (min)	120	30	60	180	120
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	3	-	3,0
NaOH (kg/t)	-	-	10,0	-	6,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	6	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> (kg/t)	-	13,12	-	6,0	-
Fator Kappa	-	0,16	-	-	-
pH	2,9~3,1	2,5~3,0	10~11		11,5~12,0

As condições gerais de branqueamento da sequência (4) A<sub>HT</sub>DEDP são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Condições gerais de branqueamento da sequência (4) A<sub>HT</sub>DEDP

PARÂMETRO	ESTÁGIOS DE BRANQUEAMENTO				
	A <sub>HT</sub>	D	E	D	P
Consistência (%)	10	10	10	10	10
Temperatura (°C)	95	60	70	70	95
Tempo (min)	120	30	60	180	120
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	-	10
NaOH (kg/t)	-	-	8,0	-	10
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	6	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> (kg/t)	-	5,0	-	5,0	-
Fator Kappa	-	-	-	-	-
pH	2,9~3,1	2,5~3,0	10~11	-	10,5~11,5

As condições gerais de branqueamento da sequência (5) A<sub>HT</sub>D(P+O)D são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 – Condições gerais de branqueamento da sequência (5) A<sub>HT</sub>D(P+O)D

PARÂMETRO	ESTÁGIOS DE BRANQUEAMENTO			
	A <sub>HT</sub>	D	(P+O)	D
Consistência (%)	10	10	10	10
Temperatura (°C)	95	60	70	70
Tempo (min)	120	30	60	180
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	10,0	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	18,0	-
NaOH (kg/t)	-	-	12,0	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	6,0	-	-	-
ClO <sub>2</sub> (kg/t)	-	14,22	-	3,0
Fator Kappa	-	0,18	-	-
pH	2,9~3,1	2,5~3,0	10,5~11	7,5~9,0

As condições gerais de branqueamento da sequência (6) A<sub>HT</sub>DP são apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Condições gerais de branqueamento da sequência (6) A<sub>HT</sub>DP

PARÂMETRO	ESTÁGIOS DE BRANQUEAMENTO		
	A <sub>HT</sub>	D	P
Consistência (%)	10	10	10
Temperatura (°C)	95	60	95
Tempo (min)	120	30	120
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	6,0
NaOH (kg/t)	-	-	8,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	6,0	-	-
ClO <sub>2</sub> (kg/t)	-	20,0	-
Fator Kappa	-	-	-
pH	2,9~3,1	2,5~3,0	10~10,5

### 3.2.1.2 Branqueamento com dióxido de cloro (D)

Foi efetuado com sacos de polietileno de 250 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas nas Tabelas 8 a 13 para cada sequência. O licor de branqueamento contendo ClO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O foi adicionado à polpa na temperatura ambiente. A adição de ácido sulfúrico para controle do pH foi determinado em estudo prévio, com mini-amostras de polpa. Após homogeneização manual em saco de polietileno, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor termostaticado, onde foi mantido pelo tempo pré-estabelecido. Terminado o tratamento, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e residual de dióxido de cloro. Finalmente, a polpa foi lavada com 9 m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa. Estes estágios foram conduzidos com quatro repetições.

### 3.2.1.3 Extração com peróxido (E+P)

O tratamento de extração alcalina com peróxido foi efetuado em sacos de polietileno, com amostras de 250 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas nas Tabelas 8 a 13 de acordo com a sequência em questão. O licor de branqueamento composto de H<sub>2</sub>O + NaOH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi adicionado à polpa na temperatura ambiente. Após a mistura manual em saco de polietileno, a polpa foi aquecida em forno de microondas até a temperatura desejada e transferida para um



banho de vapor termostatzado, onde foi mantida pelo tempo pré-estabelecido. Depois de terminada a reação, foram coletados 100 mL de licor, para medição do pH final. Finalmente, a polpa foi lavada com 9 m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa a.s.. Este estágio foi conduzido com quatro repetições.

#### 3.2.1.4 Branqueamento com peróxido (P)

Foi realizado teste prévio com mini-amostras para ajustar a carga de peróxido para cada sequência tendo em vista que a alvura final desejada era de 90% ISO (os valores da dosagem nas Tabelas 8 a 13 referem-se à dosagem ideal). O branqueamento com peróxido foi efetuado em sacos de polietileno, com amostras de 250 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas na tabelas anteriormente mencionadas neste subitem.

#### 3.2.1.5 Hidrólise ácida a quente (A<sub>HT</sub>)

Previamente, foi testada a dosagem para o ajuste do pH final com mini-amostras. O tratamento de acidificação foi efetuado em sacos de polietileno, com amostras de 250 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas nas Tabelas 9 a 13 para cada sequência. O licor de branqueamento contendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O foi adicionado à polpa, na temperatura ambiente. Após mistura manual, a polpa foi aquecida em forno de microondas até a temperatura desejada e transferida para um banho de vapor termostatzado, onde foi mantida pelo tempo de reação estipulado. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e residual de ácido sulfúrico. Finalmente, a polpa foi lavada com 9 m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca. Este estágio foi conduzido com quatro repetições.

#### 3.2.1.6 Procedimentos analíticos

Os procedimentos padrões utilizados durante o branqueamento da polpa celulósica estão apresentados na Tabela 14. Normalmente utilizam-se os procedimentos da norma TAPPI para a avaliação dos parâmetros de branqueamento. Os demais procedimentos estão descritos adiante.

Tabela 14 - Procedimentos padrões utilizados no branqueamento

Procedimento	Norma
Número Kappa	TAPPI 236 om – 99
Viscosidade	TAPPI T230 om – 99
Confecção de folha para teste ótico	TAPPI T218 sp – 02/TAPPI T272 sp – 02
Alvura	TAPPI T452 om – 02

### 3.2.2 Formação da folha

As polpas foram refinadas em moinho PFI até que atingissem 40° Schopper-Riegler (°SR). A curva de refino foi estipulada em testes prévios. Depois disso, as folhas (100 g/m<sup>2</sup>) foram formadas com 10 kg/t de agente de colagem e 6 kg/t de PAC industrial, a pH 7,0 e comparadas com o pré-mix que apresentou melhor resultado no capítulo 1.

Os parâmetros de eficiência de colagem analisados foram teste de Cobb e Edge Wickings peróxido e ácido láctico.

#### 3.2.2.1 Refino

O processo de refino da polpa foi realizado em um moinho PFI (Figura 3.1b). A primeira etapa foi a hidratação de acordo com a norma citada na Tabela 14, que consiste em misturar 30 g a.s. em 270 ml de água (para se ter uma consistência de 10%) e deixar durante 24 horas para que se obtenha uma menor degradação da polpa durante o refino.

Figura 24 – (a) Instrumento para medição de °SR; (b) Moinho do tipo PFI



(a)



(b)

Posteriormente foram feitas as curvas de refino, que envolve o número de rotações e o grau Schopper Riegler (°SR) – uma medida indireta do grau de refino baseada em drenabilidade – para cada polpa branqueada utilizando um equipamento Schopper Riegler (Figura 24a). Foi estipulado o número de revoluções para cada polpa visando o objetivo de se obter 40 °SR. Todas as polpas foram refinadas a 40 °SR.

### 3.2.2.2 Desintegração

Após o processamento mecânico do refino é necessária a desintegração da polpa para os processos posteriores. Este processo foi realizado por um desintegrador, adicionando-se 16 g a.s. de polpa refinada em um volume aquoso até que se atingisse 2 litros. O número de revoluções utilizado na desintegração foi o recomendado pelo manual do equipamento para polpa branqueada – 14000 rotações.

### 3.2.3 Análise da qualidade da fibra

Para as análises de tamanho de fibra, teor de finos e coarseness foi utilizado o FQA (Fiber Quality Analyzer) demonstrado na Figura 25.

Figura 25 – Fiber Quality Analyzer (FQA)



### 3.2.3.1 Preparação da amostra

Primeiramente foi calculado o percentual seco da amostra que permaneceu lacrada para estabilizar seu teor de umidade. Foram coletados 30 g a.s. de polpa e misturado a uma rotação constante durante 4 horas em 500 ml de água destilada, utilizando um misturador de velocidade constante.

Posteriormente a amostra foi desintegrada de acordo com a norma constante na Tabela 3.8 e então sua consistência foi aferida.

A amostra então foi diluída a uma consistência de 0,15%. Nesta consistência a floculação das fibras é minimizada e a distribuição das mesmas se torna bastante homogênea.

Para a medida do coarseness, o processo de filtração para minimização de finos foi realizado na formadora de folhas, colocando-se 2,0 g a.s. numa tela de 150 mesh e submetendo a polpa a um jato d'água durante 1 minuto. Este processo é determinante para a precisão dos resultados de coarseness no FQA.

O próximo passo foi produzir uma folha com aproximadamente 1 g a.s. na formadora de folhas. A folha ficou durante 24 horas em uma sala climatizada a 23 °C e 50% de umidade. Novamente foi feito o procedimento para determinar o percentual seco da folha.

Foram pesados 25 mg  $\pm$  0,1 mg de polpa a.s. retirados da folha produzida anteriormente. Para a solução final, foi utilizado um saco de polietileno de 5L, onde foram colocados 4500 ml de água destilada e posteriormente adicionado os 25 mg de polpa.

O cálculo da consistência foi feito de acordo com a Equação 3.

$$C = \frac{m_s}{m_d} \quad (3)$$

Onde,

**C** = Consistência da amostra;

**m<sub>s</sub>** = Massa absolutamente seca de polpa;

**m<sub>d</sub>** = Massa total da amostra

O saco contendo a mistura foi exaustivamente misturado manualmente. Após a mistura foram coletados  $200 \text{ ml} \pm 0,1$  da solução e transferidos para um béquer de 500 ml. Foi então refeito o cálculo para estimar quantos gramas absolutamente secos havia no béquer.

A solução foi agitada manualmente utilizando-se dois bastões de vidro para que a homogeneização no instante da coleta final.

Finalmente foram coletados 100 ml com uma pipeta automática de 0,001 ml de precisão e adicionados ao béquer do FQA.

Todas as análises são feitas automaticamente pelo aparelho, sendo os resultados apresentados em tela digital e disponíveis em arquivo de extensão “.txt”.

### 3.2.4 Análise estatística

Foi realizada análise de variância ANOVA seguida de teste de Tukey para 5% de probabilidade para todos os parâmetros analisados neste capítulo.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Branqueamento

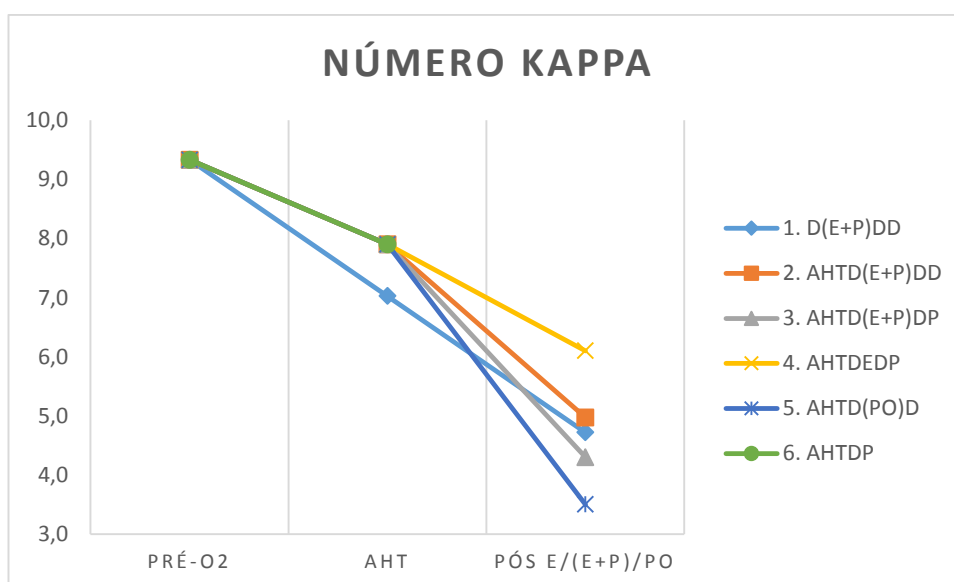
#### 4.1.2 Número Kappa

Os resultados referentes ao número kappa das seis sequências de branqueamento adotadas estão apresentados na Figura 26.

A sequência 6 apresentou um menor número kappa pós-(PO) do que as outras sequências apresentaram pós-(E+P) e pós-E.

As sequências com estágio de hidrólise ácida apresentaram um menor número kappa após o estágio (E+P) do que a sequência D(E+P)DD. Visto que a única diferença desta sequência para a referência é o estágio de hidrólise ácida, atribui-se então a este estágio a diminuição do número kappa. O estágio de hidrólise ácida remove os ácidos hexenurônicos, que são muito significantes no número kappa.

Figura 26 – Queda do número kappa para cada sequência de branqueamento



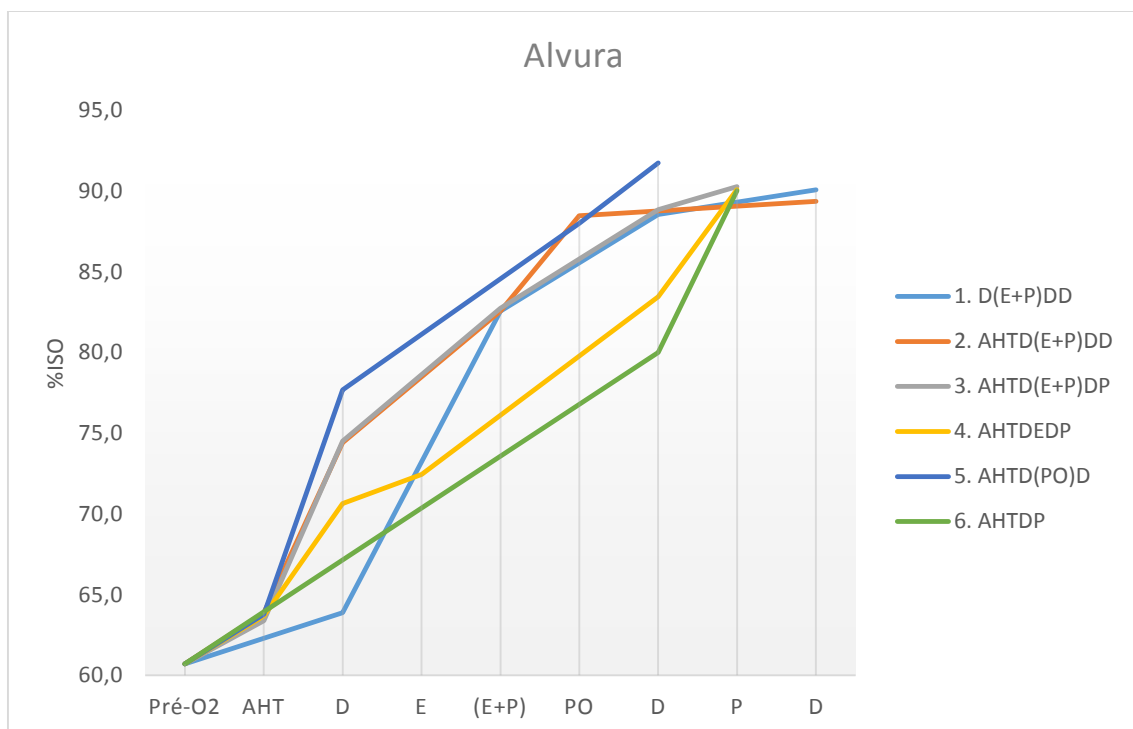
### 4.1.3 Alvura

Os resultados referentes à alvura de cada sequência de branqueamento adotada estão apresentados na Figura 27. É válido ressaltar que a alvura inicial é a da polpa já branqueada com oxigênio (Pré-O<sub>2</sub>).

As polpa com estágio de hidrólise ácida apresentaram bons resultados comparados aos da polpa branqueada pela sequência 1. O estágio de hidrólise ácida quase não proporcionou ganho de alvura, visto que este estágio não aumenta mais do que 1% ISO na alvura mas faz com que outros estágios alvejem mais, devido à remoção de ácidos hexenurônicos que consomem reagentes químicos de branqueamento.

Os estágios alcalinos são os que mais aumentam a alvura da polpa, devido ao fato de que nestes estágios há uma melhor remoção de constituintes que dão cor à polpa (cromóforos).

Figura 27 – Resultados de alvura para as seis sequências de branqueamento



A eficácia de branqueamento DD e DP podem ser julgados somente depois da análise da reversão de alvura. Isso mostra qual processo de branqueamento proporciona melhor estabilidade e alvura. A reversão de alvura foi inferior para as polpas com fase AHT em geral (exceto polpa 5), que pode ser explicado por hidrólise ácida realizada a altas temperaturas e pH baixo, situação que pode remover substancialmente todos os metais de transição,

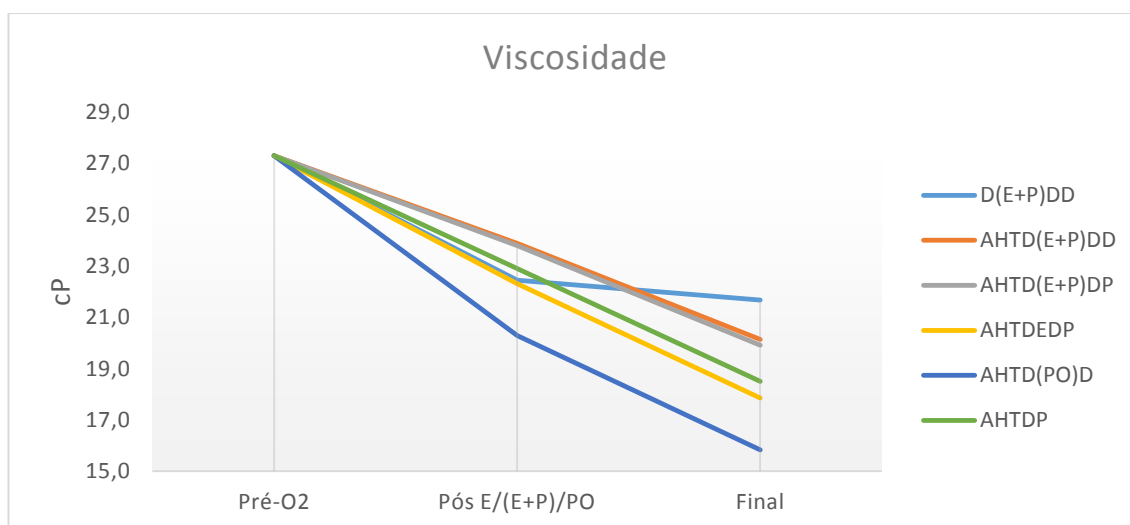
principalmente ferro, que é o principal responsável pela reversão de alvura (EIRAS et al, 2005;. LOUREIRO, 2010). Era também mais baixa para a sequência com estágio PO, devido à elevada estabilidade de brilho presente peróxido de hidrogênio neste estágio (COLODETTE et ai, 2004; EIRAS *et al.*, 2005; LOUREIRO, 2010). Além disso, a estabilidade da alvura aumenta porque a etapa de peróxido pressurizado tem o poder para estabilizar grupos carbonila da celulose e da hemicelulose, gerados durante o branqueamento com dióxido de cloro.

#### 4.1.4 Viscosidade

Os resultados de viscosidade para as três sequências adotadas estão apresentados na Figura 28.

Na Figura 28, verificou-se que a sequência 1 apresentou uma viscosidade final de 21,67 cP. As sequências 2 e 3 apresentaram viscosidade mais baixa do que a primeira. Assim espera-se que a polpa produzida com estágio ácido tenha uma maior degradação das fibras e conseqüentemente pior resistência mecânica. No entanto, Almeida (1986) relatou que a viscosidade não é um parâmetro confiável para a perda de resistência da polpa, apenas os testes físicos e mecânicos das fibras, pode indicar se existe verdadeira perda de resistência da fibra. Essas duas sequências não apresentaram diferenças segundo o teste de Tukey para este parâmetro.

Figura 28 – Resultados de viscosidade para as três sequências de branqueamento adotadas





#### 4.1.5 Demanda total de cloro

Os resultados de demanda de cloro total são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Resultados de alvura, viscosidade, reversão de alvura e demanda total de cloro total para as seis diferentes polpas

	Alvura (%ISO)	Viscosidade (cP)	Rev. de alvura (%ISO)	Cloro total (kg/t)
1. D(E+P)DD	90,1 b	21,7 a	2,1	34,96
2. A <sub>HT</sub> D(E+P)DD	90,0 b	20,1 b	1,84	26,03
3. A <sub>HT</sub> D(E+P)DP	90,3 b	19,9 b	1,77	31,55
4. A <sub>HT</sub> DEDP	90,1 b	17,9 c	1,79	30,58
5. A <sub>HT</sub> D(PO)D	91,7 a	15,8 d	1,68	37,80
6. A <sub>HT</sub> DP	90,0 b	18,5 c	1,71	32,35

A sequência que apresentaram menor demanda total de cloro foi A<sub>HT</sub>D (E + P) DD (2) seguido das polpas número (4), (3) e (6). A maior demanda de reagentes foi apresentada pelas polpas (1) e (5). É explicado devido ao estágio A<sub>HT</sub> presente nas sequências de menor demanda. A hidrólise ácida é importante na redução de custos com a demanda de reagentes. Vantagens tais como a remoção dos metais da polpa, o brilho maior estabilidade e redução da formação de oxalato de cálcio de incrustações causadas no processo são obtidas através da aplicação deste estágio na sequência de branqueamento (SANTOS, 2011).

A sequência número 6 - A<sub>HT</sub>DP é uma nova tecnologia que tem sido estudado em outros trabalhos e que tem apresentado bom desempenho. O foco do presente trabalho é sobre o desempenho de cada polpa na colagem interna.

#### 4.2 Qualidade de fibra

Os resultados obtidos no FQA (Fiber Quality Analyzer) estão na Tabela 16.

Tabela 16 – Resultados das análises de qualidade de fibra para as seis sequências adotadas

Parâmetro	D(E+P)DD	A <sub>HT</sub> D(E+P)DD	A <sub>HT</sub> D(E+P)DP	A <sub>HT</sub> DEDP	A <sub>HT</sub> D(PO)D	A <sub>HT</sub> DP
Área (mm <sup>2</sup> )	0,07a	0,07a	0,06b	0,06b	0,06b	0,06b
Comprimento (mm)	0,55a	0,55a	0,51c	0,53b	0,5c	0,5c
Largura (µm)	130,2a	128,7a	123,4b	125,2b	120,9c	121,2c
Coarseness (mg/100m)	8,9a	8,8a	8,4b	8,4b	8,1b	8,1b
Teor de finos (%)	7,2c	7,7c	9,8b	9,3b	12,2 <sup>a</sup>	11,8 <sup>a</sup>
Incerteza (%)	10,78	11,01	10,66	11,23	11,79	10,83

Todas as sequências que continham o estágio de hidrólise ácida apresentaram menores dimensões de fibra do que a sequência 1. Isso se deve à degradação causada pelo estágio de hidrólise ácida. A polpa que apresentou maior comprimento de fibra foi a polpa 1. Além de não conter estágio de hidrólise ácida, a polpa tem o dióxido de cloro como agente deslignificante, altamente seletivo. O comprimento apresentou diferenças entre as polpas 2 e 3, sendo a única diferença entre elas o estágio final (2-final D e 3-final P). Isto se deve à menor seletividade do peróxido de hidrogênio quando comparado ao dióxido de cloro, o que reflete uma maior degradação da polpa 3 e conseqüentemente um menor comprimento de fibra. A sequência 4 apresentou um comprimento maior que a sequência 3. Isto se deve à extração sem peróxido de hidrogênio, única diferença entre elas. As sequências 5 e 6 apresentaram menor comprimento de fibras que as demais, sendo os motivos, respectivamente, o estágio de peróxido pressurizado e a alta dosagem na peroxidação final.

As sequências 1 e 2 apresentaram área de fibra maior estatisticamente que as demais, mas iguais entre si. Atribui-se isso à maior seletividade apresentada por estas duas sequências. As demais não apresentaram diferença entre elas. A largura apresentou diferenças em pares entre polpas 1;2, 3;4 e 5;6. O peróxido de hidrogênio é pouco seletivo e ataca carboidratos, gerando a despolimerização terminal, principal reação de degradação da celulose. Um reflexo da baixa seletividade do peróxido de hidrogênio é o maior teor de finos gerado nas sequências 5 e 6, devido aos estágios de peróxido pressurizado (5) e à alta dosagem no  $P_{\text{final}}$  (6) quando comparado ao teor de finos gerado pelas outras sequências, pois quanto mais a polpa é degradada, maior é o teor de finos gerado. Quanto menor a seletividade do reagente, maior deve ser a geração de finos na polpa. Os resultados da Tabela X demonstram isto. As sequências com estágio de hidrólise ácida apresentaram maior teor de finos que a sequência 1.

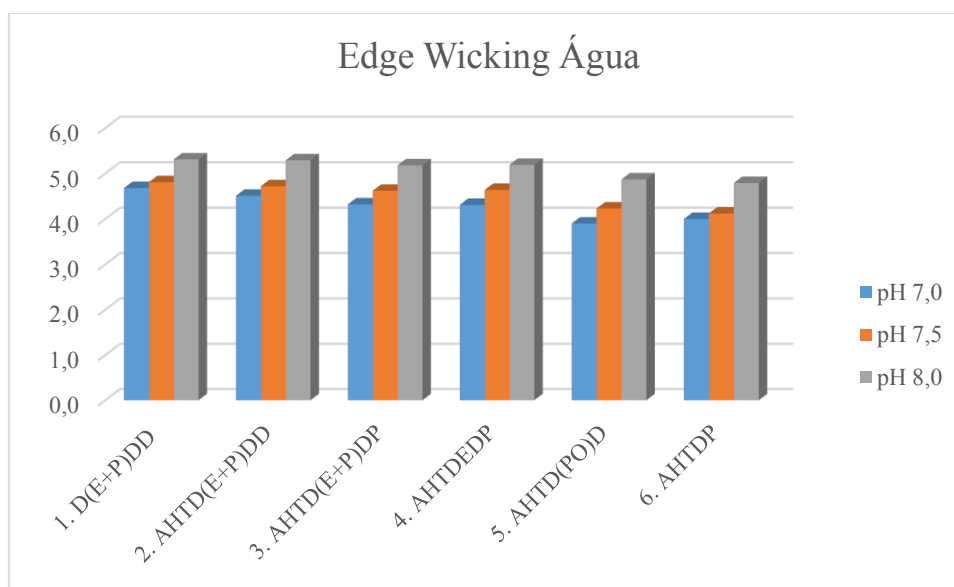
Os resultados das seis polpas mostraram que quanto maior as dimensões da fibra maior o coarseness. Foelkel (2007) menciona que valores entre 9 e 11 mg/100m para fibras de eucalipto branqueada são considerados altos e valores entre 4.5 e 6 mg/100m são baixos. Como os resultados das polpas oscilaram entre 8,1 e 8,9, consideram-se os valores obtidos entre médios e altos. Este tipo de polpa favorece papéis para fins filtrantes e papéis do tipo tissue.

### 4.3 Eficiência de Colagem

A Figura 29 apresenta os resultados de Edge Wicking água. Diferentes sequências de branqueamento produzem polpas com diferentes níveis de degradação e com diferentes tipos e

quantidades de sítios de ligação disponíveis para o agente de colagem (MONTEIRO, 2000). O número de grupos que podem reagir com o agente de colagem determina o grau de colagem do papel.

Figura 29 – Resultados de Edge Wicking água para as polpas produzidas por seis diferentes sequências de branqueamento



Neste contexto de que o branqueamento pode afetar os níveis de absorção de água pelas fibras, temos baseado em (SILVA, 2001), que o branqueamento das fibras de celulose pelo efeito da oxidação, com uso de peróxido de hidrogênio, pode aumentar a hidroflicidade das fibras, ou seja, aumentar a capacidade de absorção de água por estas. Outro aspecto afetado pela polpação, é a formação dos finos, constituintes importantes na formação do papel. Nas polpas químicas, eles constituem menos de 10%, e são compostos por celulose, células parênquimas, hemiceluloses, lignina, extrativos e partes provenientes da parede celular. A presença de finos interfere também na absorção, pois sendo partículas pequenas e com grande área superficial, estas partículas podem atrair mais moléculas de água e também inchar mais que as fibras de celulose. (GULLICHSEN, 2000)

As polpas com menor coarseness apresentaram melhor eficiência de colagem. Isto está de acordo com Pozzobom (2006), que afirma ainda que fibras de menor coarseness sempre apresentarão melhor desempenho na colagem interna.

O aumento do pH influenciou negativamente na eficiência de colagem para o parâmetro de Edge Wicking água. Como o processo de colagem consiste na diminuição da energia superficial das fibras através da adição de agentes químicos, pode-se atribuir os maiores valores

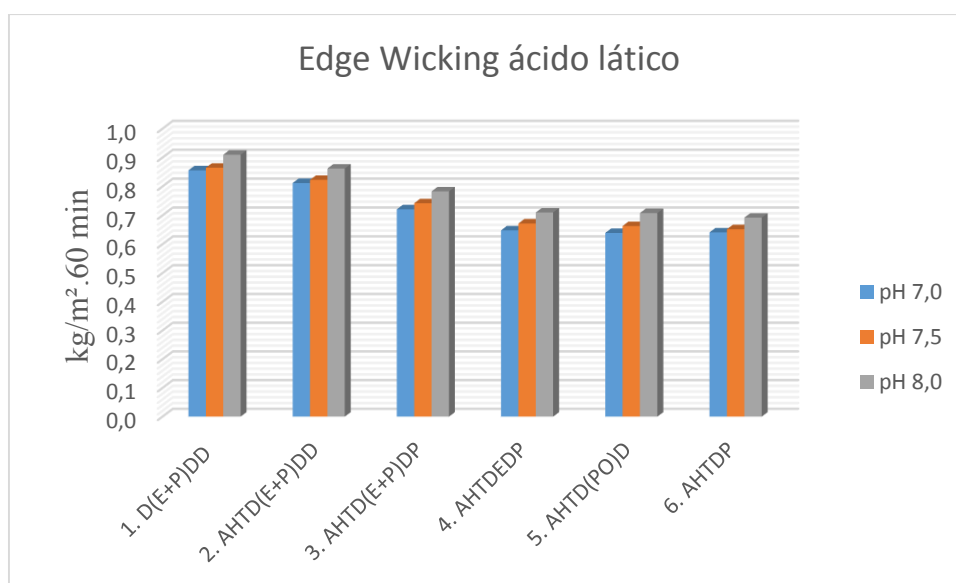
de absorção de peróxido de hidrogênio pelas bordas das amostras devido à menor retenção de agentes de colagem gerada em pH's mais elevados. Isto ocorre à maior formação de complexos entre o PAC e íons hidroxila e conseqüente perda do agente quelante da cola (REYNOLDS, 1989)

De acordo com Isogai *et al.* (1997); GESS e Lund (1991) e Patton (1991), os grupos carboxílicos presentes sobre as fibras e finos a partir de polpa celulósica contribuem de forma eficaz para colagem interna. O melhor resultado foi alcançado pela polpa (6) e o pior foi apresentada pela polpa (3).

Os resultados mostraram que quanto maior a viscosidade mais baixo o resultado de EWA. É suposto que quanto menos degradada é a fibra, mais ligações fazem entre elas e, portanto, menos sítios aniônicos exigem agentes de colagem. A água absorvida pela celulose depende do número de grupos hidroxilas (MONTEIRO, 2000).

A Figura 30 apresenta os resultados de Edge Wicking ácido láctico.

Figura 30 – Edge Wicking ácido láctico para as seis sequências de branqueamento



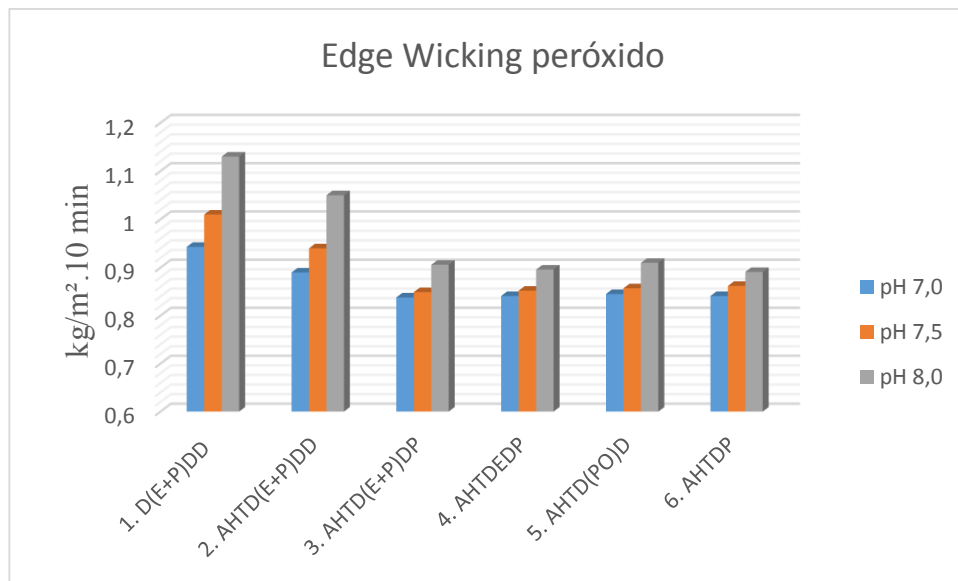
O teste de Edge Wicking ácido láctico é feito para garantir que as embalagens (produtos finais) contendo leite e suco são resistentes à penetração de líquidos (LARSSON, 2008). Os resultados mostraram o contrário do teste de Edge Wicking água. Isto pode ser explicado utilizando o exemplo de Larson (2008), que testou AKD em diferentes condições. Uma densidade mais elevada significa maior grau de polimerização e a hidrólise ácida é melhor nestas condições.

Supõe-se que produtos à base de breu não fornecem resistência de Edge Wicking ácido láctico, mas os níveis entre 0,5 e 0,6 são aceitos pelas indústrias.

A variação com relação ao pH foi de perda de eficiência com o aumento da variável. A explicação é a mesma que a do parâmetro Edge Wicking água e Edge Wicking peróxido.

A Figura 31 apresenta os resultados de Edge Wicking peróxido de hidrogênio.

Figura 31 – Resultados de edge wicking peróxido de hidrogênio



A Figura 31 mostra que as polpas (4), (5) e (6) apresentaram Edge Wicking peróxido entre 0,8 e 0,9. A colagem com derivados de breu é adotada para fornecer este parâmetro. Para examinar a colagem interna de papel de cartão há uma série de testes, que são realizados no laboratório antes do produto ser transportada para o cliente. O Edge Wicking peróxido é um parâmetro importante, não apenas para o produto final, mas também na máquina. O peróxido de hidrogênio é usado para esterilizar a embalagem antes de encher e durante este processo o líquido pode penetrar nas bordas. Alto Edge Wicking da embalagem pode levar à ruptura do tubo durante o enchimento. A profundidade do banho de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> corresponde a uma pressão sobre a placa de 0,15 bares, o que é a razão para a medição de Edge Wicking pressurizado

## 5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados encontrados no desenvolvimento deste trabalho é possível apresentar as seguintes conclusões:

O Edge Wicking é melhor para polpas que apresentam menor coarseness.

Em geral, as polpas com estágio Aht apresentaram melhor desempenho de colagem do que a polpa referência.

As sequências  $A_{HT}DEDP$ ;  $A_{HT}D(PO)D$  e  $A_{HT}DP$  apresentaram melhores resultados no que diz respeito a todos os parâmetros de colagem.

As sequências que apresentaram maior degradação devido a utilização de peróxido de hidrogênio apresentaram melhor desempenho de colagem que as demais.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZEVEDO, M. A. B. **Diferentes processos de branqueamento da celulose e seus efeitos nas propriedades físicas e cristalinidade**. 2011. 158 f. Tese (Doutorado em Ciências - Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, Belo Horizonte, 2011. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1843/SFSA-95JVPB>>. Acesso em: 31 jul. 2015.

BARNA, J.; COLODETTE, J.L.; SALVADOR, E.; MAIA, E. R. P. Full Bleaching of eucalyptus Kraft-O pulp with peracids and pressurized H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1996, Nashville. **Proceedings**... Nashville: TAPPI, 1996. p. 949-956.

BASTA, J.; WANE, G.; MUELLER, L. New aspects of ECF bleaching on eucalyptus pulps. In: PULP AND PAPER ANNUAL MEETING, 28, 1995, São Paulo. **Anais**...São Paulo: ABTCP, 1995. p. 115-133.

BIERMANN, C. J. **Handbook of pulping and papermaking**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 1996. 754 p.

BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; PILÓ-VELOSO, D. A utilização de perácidos no branqueamento e na deslignificação de polpa kraft. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 819-829, 2001.

BROGDON, B. N. Optimization of elemental chlorine-free bleaching for a softwood kraft pulp – Part 1: impact of oxidative extraction on chlorine dioxide stoichiometry. **Tappi Journal**, Atlanta, p. 27-35, ago. 2010.

BROWNING, H. P.; PASHIN, A. J.; FORSAITH, C. C. **Textbook of wood technology**. New York: Mac Graw Hill, 1967. 783 p.

CASTANHO, C. G. **Utilização de rejeito fibroso industrial da polpação kraft de eucalipto para produção de papéis**. 2002. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2002.

COLODETTE, J. L. **Utilização do peróxido de hidrogênio no branqueamento de polpa kraft de eucalipto**. 1981. 87 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1981.

COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. **Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado**. Viçosa, MG: Ed. UFV, 2015. 816 p.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L. Efeito da composição química da polpa Kraft O2 na sua branqueabilidade. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 34. , 2001, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2001. p. 1-17.

D'ALMEIDA, M. L. O. (Ed.). Composição química dos materiais lignocelulósicos. In: \_\_\_\_\_. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2.ed., São Paulo: IPT, 1988. v.1. p.45-106.

DAHLMAN, O. B.; REIMANN, A. K.; DTROMBERG, L.M.; MORCK, R. E. High-molecular-weight effluent materials from modern ECF and TCF bleaching. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 78, n. 12, p. 99-109, 1995.

DANILAS, R. M. Branqueamento de pastas celulósicas. In: D'ALMEIDA, M. L. O. (Ed.). **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2. ed. São Paulo: SENAI/IPT, 1988. v. 1, p. 427-512.

DENCE, C. W.; REEVE, D. W. (Ed). **Pulp bleaching: principles and practice**. Atlanta: Tappi Press. c1996. 868 p.

EIRAS, K. M. M. **Otimização do estágio de branqueamento de polpa kraft de eucalipto com dióxido de cloro em alta temperatura**. 2002. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2002.

EIRAS K. M. M.; COLODETTE, J. L.; SILVA, V. L.; BARBOSA, L. C. A. New Insights on brightness stability of eucalyptus kraft pulp. **Nord. Pulp Pap. Res. J.**, v. 23, n.1 p. 102-107, 2008.



FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989. 613 p. Disponível em: <<http://www.cabdirect.org/abstracts/19840693951.html>>. Acesso em: 20 abr. 2014

GELLERSTEDT, G.; LINDFORS, E. L. On the structure and reactivity of residual lignin in kraft pulp fibres. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1991, Stockholm. **Proceedings...** Stockholm, 1991. p. 73.

GERMGÄRD, U. Technical consequence of new knowledge on pre-bleaching with fraction of chlorine dioxide. **Tappi J.**, Atlanta, v. 65, n. 12, p. 81-83, 1982.

GOMES, C. M. **Tratabilidade dos efluentes de branqueamento de polpa Kraft de eucalipto com tecnologias de hidrólise ácida/dióxido de cloro à quente**. 2006. 170 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2006.

GULLISHEN, J., AND PAULAPURO, H. **Paper Physics**, book 16, Henlink University of Technology, Finland, 2000.

IKEDA, T.; TOMIMURA, Y.; MAGARA, K.; ISHIHARA, M.; HOSOYA, S. Sulfuric acid bleaching of Kraft pulp III: reactivity of Kraft pulping-resistant structures under acidic conditions. **J. Wood Sci.**, v. 45, n. 5, p. 417-424, 1999.

ISOGAI, A., KITAOKA, C., ONABE, F. Effects of carboxyl groups in pulp on retention of alkylketene dimer. **J. Pulp Pap. Sci.**, Montreal, v.23, n.5, p. 215 - 219, 1997.

JIANG, Z.; LIEROP, B. V.; BERRY, R. Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry, **Tappi J.**, Atlanta, v. 83, n. 1, p. 167, 2000.

KRAMER, J. D. Bleaching eucalyptus pulp: a review. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 32, 1999. São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1999. 1 CD-ROM.

LEMUNE, S.; JAMEEL, H.; CHANG, H.-M.; KADLA, J.F. Effects of ozone and chlorine dioxide on the chemical properties of cellulose fibers. **J. Appl. Polym Sci.**, New York, v. 93, p. 1219–1223, 2004.

LI, J.; SHI, C.; LINDSTRÖM, M.; HENRIKSSON, G. O grupo metóxi do ácido 4-Ometil-glucurônico é fundamental para a formação de ácido hexenurônico durante a polpação Kraft. **O Papel**, São Paulo, v. 72, n. 1, p. 54-65, jan. 2011.

LIEBERGOTT, N.; VAN LIEROP, B.; NOLIN, A.; FAUBERT M.; LAFLAMME, J. Modifying the bleaching process to decrease AOX formation. **Pulp Pap.-Canadá**, Westmount, v. 92, n. 3, p. 84-89, 1991.

LONGUE JÚNIOR, D.; COLODETTE, J. L. Remoção de hemiceluloses da madeira por tratamento de auto-hidrólise. **Ciênc. Florest.**, Santa Maria, v. 21, n. 3, p. 541-550, 2011.

LOUREIRO, P. E. G.; ANTUNES, J. M. C.; FERREIRA, L. M. G. A.; EVTUGUIN, D. V.; CARVALHO, M. G. V. S. Comparação das cinéticas de branqueamento no estágio final de peróxido de hidrogênio das sequências de branqueamento DE<sub>OP</sub>DP e OQ (PO) DP. **O Papel**, São Paulo, v. 70, p. 56-68, 2009.

McDONOUGH, T. J. Oxygen bleaching process. **Tappi J.**, Atlanta, v. 69, n.6, p. 46-52, 1996.

MONTEIRO, J. V. Colagem alcalina de papéis produzidos com polpas EFC e TCF de eucalipto. 2001.

NAVARRO, R. M. S. **Estudo dos diferentes tipos de processos de branqueamento de celulose objetivando a comparação entre seus métodos e a geração do potencial de poluentes em seus respectivos efluentes.** 2004. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2004.

PARTHASARATHY, V. R.; COLODETTE, J. L. Influence of final bleaching stage on ECF brightness development, refineability and pulp properties. In: COLÓQUIO

INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO, 3., 2007, Viçosa, MG. **Anais...** Viçosa, MG, 2007. 1 CD-ROM

PEREIRA, E. R. **Branqueamento de polpa kraft de eucalipto com perácidos e peróxido pressurizado**. Universidade Federal de Viçosa, 1995. 70 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1995.

PESSOTI, J. P.; COLODETTE, J. L.; ARAÚJO, G. A. T. Otimização da seqüência O/ODED(PO)D de um processo industrial de branqueamento de polpa kraft de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 30., 1997, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1997. p. 149 – 159

PIRES, E.C.; SPRINGER, A.; HAND, V. Remoção eletrolítica de cor: sim, não ou talvez? In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 26., 1993, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1993.

POZZOBOM, A. P. B. **Estudo e padronização do teste de Edge Soaking**. 2006. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Florianópolis, 2006.

RATNIEKS, E.; FOELKEL, C.; SACON, V.; SAUER, M. Improved pulp bleachability via high temperature acid extraction. In: INTERNATIONAL EMERGING TECHNOLOGIES CONFERENCE AND EXHIBITION, 1997, Orlando. **Anais...** San Francisco: Miller Freeman, 1997. p. 1-8.

ROBLES, Y. A. M.; SOUZA L. C.; FILHO, C. L. Avaliação de diferentes tecnologias de branqueamento para obtenção de polpa *kraft* de eucalipto. **O Papel**, São Paulo, v.67, n. 7, p. 62-78, 2006.

SANTOS, C. P.; REIS, I. N.; MOREIRA, J. E. B.; BRASILEIRO, L. B. Papel: como se fabrica? **Quim. Nova**. Esc. São Paulo, v. 14, Novembro de 2001

SILTALA, M.; WINBERG, K.; ALENIUS, M.; HENREICSON, K.; LONNBERG, B.; KESKINEN, N. Mill Scale application for selective hydrolysis of hexenuronic acid groups in

TCFz bleaching of kraft pulp. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1998, HELSINKI. **Proceedings...** Helsinki: Finnish Pulp and Paper Research Institute, 1998. p. 279-287

SILVA, M. R. DA. **Estudo laboratorial e industrial no estágio ácido no branqueamento de polpa Kraft de eucalipto**. 2001. 120f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2001.

SIQUEIRA, J. L.; SILVA, L. L. Branqueamento de polpa Kraft de eucalipto – o papel do peróxido de hidrogênio. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO, 1., 2003, Viçosa, MG. **Anais...** Viçosa, MG, 2003. 1 CD-ROM.

SJOSTROM, E. **Wood chemistry fundamentals and applications**, New York: Academic Press, 1993. 293p.

SPENGLER, D. B.; BICKNELL, B.; ANDERSON, D. L. F.; SMITH, M.; BODIEN, D. G. A comparison of chlorinated phenolic compound concentrations and loadings in bleach-plant and treatment-system samples at eight mills. **Tappi J.**, Atlanta, v. 77, n. 11, p. 155-166, 1994.

SUSS, H. U.; SCHMIDT, K.; DEL GROSSO, M.; MAHAGAONKAR, M. Peroxide application in ECF sequences a description of the state of the art. **Appita J.**, v. 53, p. 116-121, 2000.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE AMERICAN PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. **Test methods**. Atlanta, 1994 - 1995. Não paginado

TELEMAN, A.; HARJUNPAA, V.; BUCHERT, J.; VUORINEN, T.; Characterization of hexenuronic acid attached to xylan in pine kraft pulp and pulping liquor spectroscopy. **Carbohydr. Res.**, v. 280, p.55-71, 1995.

VENTORIM, G.; CARASCHI, J.C.; COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L. A influência dos ácidos HexA's no rendimento e na branqueabilidade da polpa kraft. **Quím. Nova**, v. 32, n. 2, p. 373-377, 2009.

VENTORIM, G.; COLODETTE, J. L.; EIRAS, K. M. M. O destino de espécies de cloro durante o branqueamento com dióxido de cloro a altas temperaturas. **O Papel**, v. 70, p. 39-50, 2009.

VENTORIM G.; OLIVEIRA, K. D.; COLODETTE, J. L.; COSTA, M. M. Influência do número kappa, dos ácidos HexA's e da lignina no desempenho da deslignificação com oxigênio. **Sci. For.**, Piracicaba, n. 71, p. 87-97, 2006.

VUORINEN, T.; BURCHERT, J.; TELEMAN, A.; TENKANEN, M.; FAGERSTROM, P. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE. 1996, Washington, DC. **Proceedings...** Washington, D. C.: Tappi, 1996. p. 43-51.