



**Estudo de aditivos para melhorar o desempenho da  
reciclagem de uma pasta kraft crua de *Pinus  
sylvestris***

**Versão final após defesa**

**Zegri Moreno da Silva Vicente**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
**Química Industrial**  
2º ciclo de estudos

Orientadora: Doutora Joana Magalhães Gonçalves Costa Vieira  
Co-orientadora: Prof.<sup>a</sup> Doutora Maria Emília da Costa Cabral Amaral

**dezembro de 2023**

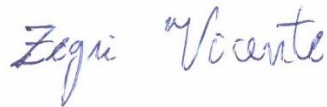


## **Declaração de Integridade**

Eu, Zegri Moreno da Silva Vicente, que abaixo assino, estudante com o número de inscrição M11225 do 2º Ciclo em Química Industrial da Faculdade de Ciências, declaro ter desenvolvido o presente trabalho e elaborado o presente texto em total consonância com o **Código de Integridades da Universidade da Beira Interior**.

Mais concretamente afirmo não ter incorrido em qualquer das variedades de Fraude Académica, e que aqui declaro conhecer, que em particular atendi à exigida referenciação de frases, extratos, imagens e outras formas de trabalho intelectual, e assumindo assim na íntegra as responsabilidades da autoria.

Universidade da Beira Interior, Covilhã 18 /12 /2023



---

(Zegri Moreno da Silva Vicente)



## **Dedicatória**

Dedico este trabalho aos meus irmãos e irmãs, aos meus queridos sobrinhos e sobrinhas, para que não deixem de acreditar que são capazes de concretizar os seus sonhos e objetivos de vida.

Dedico especialmente ao meu pai e à minha mãe, por serem as minhas maiores fontes de inspiração, vocês sim são os verdadeiros mestres para mim.



## **Agradecimentos**

Primeiramente agradeço à Deus, por ter me guiado até ao final desta meta, e pela concessão da saúde, resiliência e determinação durante a realização desse trabalho.

Agradeço aos meus pais (António Vicente e Rosa Chimuma Vicente), que nunca deixaram de acreditar em mim, por me mostrarem desde cedo o melhor caminho para seguir e pelo apoio que sempre me deram, e à minha querida namorada e noiva Janice Abrantes, pelo apoio e carinho demonstrado durante esses tempos.

Às minhas orientadoras, Joana Vieira e Maria Amaral pelos ensinamentos, pelo apoio e o tempo sempre disponível para a realização deste trabalho.



## **Resumo**

Esta dissertação teve como objetivo o estudo de aditivos para melhorar o desempenho da reciclagem de uma pasta kraft crua de *Pinus sylvestris*. Os aditivos em estudo neste trabalho foram o amido catiónico (C Bond 35806 amostra industrial), bórax e a carboximetilcelulose sódica. Primeiramente procedeu-se à desintegração da pasta crua para a produção folhas de papel laboratoriais sem adição de aditivos com uma gramagem de 60 g/m<sup>2</sup>, num total de 200 folhas iniciais. Uma parte das folhas foi submetida aos ensaios para a avaliação das suas propriedades físicas, as restantes foram novamente desintegradas para dar início aos ciclos de reciclagem cujo procedimento se repete ao longo de 5 ciclos. Em seguida iniciou-se o estudo de incorporação de aditivos, primeiro com bórax onde se considerou a percentagem de 1% e tempo de contacto com a suspensão fibrosa de 2h e 4h. De seguida prepararam-se o amido catiónico a 3% e carboximetilcelulose a 5% e 10% (cujas percentagens são relativas à massa seca de fibra celulósica). Depois de preparadas as soluções dos aditivos, foram incorporadas nas suspensões de forma individual e avaliadas as propriedades papeleiras. Com base nos resultados obtidos foram estudadas as misturas 1% bórax 4 h + 3% AC, 1 % bórax 4 h + 5% CMC e 5% CMC + 3% AC aplicadas nas suspensões fibrosas, produziram-se as folhas com os aditivos e realizaram-se os ensaios de avaliação das mesmas. Este estudo permitiu seleccionar dentre elas, qual a mistura com os melhores resultados nas propriedades finais do papel, sendo a mistura 5% CMC + 3% AC a seleccionada. Esta mistura foi incorporada nos dois últimos ciclos de reciclagem (4<sup>o</sup> e 5<sup>o</sup> ciclos), com o objetivo de avaliar e prolongar o número de ciclos de reciclagem da pasta kraft crua de *Pinus sylvestris*, por meio do aumento da resistência mecânica dos papéis produzidos.

## **Palavras-chave:**

Papel; reciclagem; amido catiónico; bórax; carboximetilcelulose; propriedades físicas do papel.



## **Abstract**

This dissertation aimed to study additives to improve the recycling performance of raw kraft pulp from *Pinus sylvestris*. The additives under study in this work were cationic starch (C Bond 35806 industrial sample), borax and sodium carboxymethylcellulose. Firstly, the raw pulp was disintegrated to produce laboratory paper sheets without the addition of additives with a grammage of 60 g/m<sup>2</sup>, in a total of 200 initial sheets. A portion of the leaves were subjected to tests to evaluate their physical properties, the remainder were disintegrated again to begin recycling cycles, the procedure being repeated over 5 cycles. Then the study of incorporating additives began, first with borax where a percentage of 1% and a contact time with the fibrous suspension of 2h and 4h were considered. Next, 3% cationic starch and 5% and 10% carboxymethylcellulose are prepared (the percentages of which are relative to the dry mass of cellulosic fiber). After the additive solutions were prepared, they were incorporated into the suspensions individually and the paper properties were evaluated. Based on the results obtained, mixtures of 1% borax 4 h + 3% AC, 1% borax 4 h + 5% CMC and 5% CMC + 3% AC applied to fibrous suspensions were studied, the sheets were produced with the additives and evaluation tests were carried out. This study made it possible to select, among them, the mixture with the best results in the final properties of the paper, with the mixture 5% CMC + 3% AC being selected. This mixture was incorporated into the last two recycling cycles (4th and 5th cycles), with the aim of evaluating and extending the number of recycling cycles of raw *Pinus sylvestris* kraft pulp, by increasing the mechanical resistance of the papers produced.

## **Keywords:**

Paper; recycling; Cationic starch; borax; carboxymethylcellulose; paper properties.



# Índice

1. Introdução .....	1
2. Revisão Bibliográfica .....	3
2.1 Matéria-prima .....	3
2.2 Composição química da madeira .....	4
2.2.1 Celulose .....	4
2.2.2 Hemiceluloses .....	6
2.2.3 Lenhina .....	8
2.3 Elementos Constituintes de uma Pasta ou Papel .....	8
2.3.1 Fibras .....	9
2.3.1.1 Fibras longas – Resinosas .....	9
2.3.1.2 Fibras curtas – Folhosas .....	10
2.3.2 Finos .....	11
2.4 Propriedades Morfológicas .....	13
2.4.2 <i>Coarseness</i> (massa linear) .....	13
2.4.3 Deformações .....	13
2.5 Produção das pastas virgens .....	14
2.5.1 Processos químicos .....	14
2.5.2 Processos mecânicos .....	16
2.6 Recuperação dos elementos fibrosos – Reciclagem .....	17
2.6.1 Hornificação .....	18
2.7 Aditivos .....	19
2.7.1 Amido .....	20
2.7.1.1 Caracterização do amido .....	20
2.7.1.2 Principais tipos de amido .....	21
2.7.1.2.1 Amido Catiónico .....	22
2.7.2 Bórax .....	22
2.7.3 Carboximetilcelulose .....	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	26
3.1 Preparação da pasta não branqueada .....	26
3.2 Reciclagem das folhas produzidas .....	28
3.3 Grau de Schopper-Riegler .....	28

3.4	Preparação dos aditivos .....	29
3.4.1	Preparação da solução de amido catiónico .....	29
3.4.2	Preparação da solução da carboximetilcelulose .....	29
3.5	Incorporação de aditivos na pasta .....	30
3.5.1	Incorporação do bórax <i>vs</i> tempo de contacto .....	31
3.5.2	Incorporação do amido catiónico .....	31
3.5.3	Incorporação da carboximetilcelulose .....	31
3.6	Adição de aditivos na pasta reciclada .....	31
3.7	Propriedades finais do papel .....	32
3.7.1	Gramagem .....	32
3.7.2	Espessura e <i>Bulk</i> .....	33
3.7.3	Índice de rebentamento .....	34
3.7.4	Resistência Intrínseca das Fibras - Zero Span .....	34
3.7.5	Índice a tração, Alongamento e Módulo de <i>Young</i> .....	35
4.	Resultados e Discussão .....	36
4.1	Propriedades morfológicas .....	36
4.2	Grau de <i>Schopper-Riegler</i> .....	36
4.3	Evolução das Propriedades finais do papel ao longo dos ciclos de reciclagem sem adição de aditivos .....	37
4.3.1	Gramagem e Espessura .....	37
4.3.2	Índice ao rebentamento .....	38
4.3.3	Zero Span .....	39
4.3.4	Índice à tração .....	39
4.3.5.	Alongamento .....	40
4.4	Estudo individual da incorporação dos aditivos .....	41
4.4.1	Gramagem e Espessura .....	41
4.4.2	Índice ao rebentamento .....	41
4.4.3	Zero Span .....	42

4.4.4 Alongamento .....	43
4.4.5 Índice à tração .....	44
4.4.6 Módulo de <i>Young</i> .....	45
4.5 Propriedades finais do papel com a incorporação das misturas dos aditivos .....	46
4.5.1 Gramagem e Espessura .....	46
4.5.2 Índice ao rebentamento .....	47
4.5.3 Zero Span .....	47
4.5.4 Alongamento .....	48
4.5.5 Índice à tração .....	48
4.5.6 Módulo de <i>Young</i> .....	48
4.6 Propriedades finais do papel com a adição das misturas dos aditivos nos ciclos de reciclagem .....	50
4.6.1 Gramagem e Espessura .....	50
4.6.2 Índice ao rebentamento .....	51
4.6.3 Zero Span .....	52
4.6.4 Alongamento .....	52
4.6.5 Índice à tração .....	53
4.6.6 Módulo de <i>Young</i> .....	54
5. Conclusão.....	56
6. Trabalhos Futuros .....	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	58
ANEXOS .....	64



# Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Estrutura química da celulose .....	5
<b>Figura 2.</b> Formação da molécula de celulose via eliminação de água, a partir da glucose .....	5
<b>Figura 3.</b> Estrutura de diferentes monómeros das hemiceluloses .....	7
<b>Figura 4.</b> Estruturas químicas das xilanas e das glucomananas, presentes nas folhosas e resinosas .....	7
<b>Figura 5.</b> Estrutura dos álcoois precursores da lenhina .....	8
<b>Figura 6.</b> Árvores de origem para obtenção das fibras longas. a) Pinheiro; b) Abeto .....	10
<b>Figura 7.</b> Plantação de eucaliptos (eucaliptal) para obtenção das fibras curtas .....	10
<b>Figura 8.</b> Fotografia do autor do analisador de fibras MorFi existente no laboratório de Tecnologia de pastas e do papel .....	12
<b>Figura 9.</b> a) Fibras sem deformação; b) Fibras que apresentam o <i>curl</i> ; c) Fibras com o <i>kink</i> .....	13
<b>Figura 10.</b> Representação esquemática de um processo químico de produção de pasta kraft .....	15
<b>Figura 11.</b> Amostras de pasta de madeira após diferentes tipos de processamento químico: a) pasta kraft não branqueada; b) sulfito não branqueado; c) pasta branqueada .....	16
<b>Figura 12.</b> Processos da reciclagem do papel .....	17
<b>Figura 13.</b> Efeito da reciclagem na formação da folha de uma pasta química e de uma pasta mecânica .....	18
<b>Figura 14.</b> Estrutura molecular da amilose .....	20
<b>Figura 15.</b> Estrutura molecular da amilopectina .....	21
<b>Figura 16.</b> Estruturas químicas dos derivados do amido: a) Amina terciária; b) Sal de amónia quaternária (R1, R2, R3 e R4 dependem dos reagentes catiónicos a utilizar).....	22

<b>Figura 17.</b> Estruturas químicas das moléculas de bórax: a) Bórax; b) Bórax decahidratado .....	23
<b>Figura 18.</b> Mecanismo de formação de ligação covalente entre o bórax e ão hidroxilo da celulose .....	23
<b>Figura 19.</b> Estrutura química da carboximetilcelulose .....	24
<b>Figura 20.</b> Estrutura das oito possíveis unidades repetitivas presentes nas cadeias da carboximetilcelulose .....	25
<b>Figura 21.</b> Imagens fotografadas pelo autor da amostra de pasta, dos equipamentos usados, e as folhas de papel laboratoriais .....	27
<b>Figura 22.</b> a) Diagrama de blocos representativo de um ciclo de reciclagem; b) Diagrama de blocos com os diferentes ciclos de reciclagens e o total de folhas produzidas em cada ciclo.....	28
<b>Figura 23.</b> Equipamento de Schopper-Riegler para medir o grau de drenagem de uma pasta .....	29
<b>Figura 24.</b> Esquema da adição de aditivos nos 4 <sup>a</sup> e 5 <sup>a</sup> ciclos de reciclagem .....	32
<b>Figura 25.</b> Balança analítica usada para pesar as folhas .....	33
<b>Figura 26.</b> Equipamento usado para a medição da espessura (micrómetro) .....	33
<b>Figura 27.</b> Equipamento, utilizado para medir o índice de rebentamento.....	34
<b>Figura 28.</b> Equipamento zero span .....	35
<b>Figura 29.</b> Equipamento usado para a determinação do índice a tração, alongamento e módulo de <i>Young</i> .....	35
<b>Figura 30.</b> Resultados do índice de rebentamento durante os ciclos de reciclagem .....	39
<b>Figura 31.</b> Resultados do zero span durante os ciclos de reciclagem .....	39
<b>Figura 32.</b> Resultados do Índice de tração durante os ciclos de reciclagem .....	40
<b>Figura 33.</b> Resultados do alongamento durante os ciclos de reciclagem .....	41
<b>Figura 34.</b> Resultados do índice de rebentamento durante a variação da adição de aditivos.....	42
<b>Figura 35.</b> Resultados do zero span durante a variação da adição de aditivos .....	43
<b>Figura 36.</b> Resultados do alongamento com a variação da adição de aditivos .....	44
<b>Figura 37.</b> Resultados do índice à tração com a variação da adição de aditivos .....	45

<b>Figura 38.</b> Resultados do módulo de <i>Young</i> com a variação da adição de aditivos .....	45
<b>Figura 39.</b> Resultados do índice de rebentamento com a adição das misturas de aditivos.....	47
<b>Figura 40.</b> Resultados do zero span com a adição das misturas de aditivos .....	48
<b>Figura 41.</b> Resultados do alongamento com a adição das misturas de aditivos .....	48
<b>Figura 42.</b> Resultados do índice à tração com a adição das misturas de aditivos .....	49
<b>Figura 43.</b> Resultados do módulo de <i>Young</i> com a adição das misturas de aditivos .....	50
<b>Figura 44.</b> Resultados do índice de rebentamento com a adição das misturas de aditivos nas reciclagens .....	51
<b>Figura 45.</b> Resultados do zero span com a adição das misturas de aditivos nas reciclagens.....	52
<b>Figura 46.</b> Resultados do alongamento com a adição das misturas de aditivos nas reciclagens .....	53
<b>Figura 47.</b> Resultados do índice à tração com a adição das misturas de aditivos nas reciclagens .....	54
<b>Figura 48.</b> Resultados do módulo de <i>Young</i> com a adição das misturas de aditivos nas reciclagens .....	55



# Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Composição química dos componentes majoritários da madeira de folhosas e de resinosas .....	4
<b>Tabela 2.</b> Resumo das Propriedades Morfológicas das Fibras no MorFi .....	12
<b>Tabela 3.</b> Resultados das propriedades morfológicas durante os ciclos de reciclagem .....	36
<b>Tabela 4.</b> Resultados do grau <i>Schopper-Riegler</i> ( $^{\circ}$ SR) para as diferentes suspensões .....	37
<b>Tabela 5.</b> Propriedades estruturais das folhas nos vários ciclos de reciclagem .....	38
<b>Tabela 6.</b> Propriedades estruturais das folhas com a variação da adição de aditivos .....	41
<b>Tabela 7.</b> Propriedades estruturais das folhas com a adição das misturas de aditivos .....	46
<b>Tabela 8.</b> Propriedades estruturais das folhas com a adição das misturas de aditivos nas reciclagens .....	50
<b>Tabela 9.</b> Resultados das médias dos valores da gramagem e da espessura das reciclagens sem aditivos e com aditivos .....	67
<b>Tabela 10.</b> Resultados das médias do índice de rebentamento das reciclagens sem aditivos e com aditivos.....	67
<b>Tabela 11.</b> Resultados das médias do zero span das reciclagens sem aditivos e com aditivos .....	68
<b>Tabela 12.</b> Resultados das médias do índice à tração das reciclagens sem aditivos ...	68
<b>Tabela 13.</b> Resultados das médias do módulo de <i>Young</i> e do alongamento das reciclagens sem aditivos e com aditivos .....	68



## Lista de Acrónimos

AC	Amido Catiónico
CMC	Carboximetilcelulose
°SR	Grau de <i>Schopper-Riegler</i>
mv	Massa Volúmica
HR	Humidade Relativa
WRV	Valor de retenção da água (do inglês <i>Water Retention Value</i> )



## 1. Introdução

A reciclagem é uma forma particular do reaproveitamento de matérias-primas, tais como: papel, plásticos, latas de alumínio e de aço, vidro, orgânicos e outros, a partir da qual é produzida uma nova quantidade de materiais que depois de reprocessados são comercializados (Sousa et al., 2016).

A indústria de pasta e do papel tem vindo a evoluir os seus processos de produção de forma competente tendo em vista a sustentabilidade e a economia circular (Balea et al., 2019). Atualmente, a nível mundial tem-se implementado a cultura de reciclar e a utilizar o papel reciclado, e estima-se que esta ideologia continuará a aumentar com o decorrer dos anos e a consciência de proteção do meio ambiente (Miranda et al., 2010).

De acordo com o Relatório de Monitorização do *European Paper Recycling Council* (2023), em 2021 cerca de 71,4% de todo o papel e cartão consumido na Europa foi reciclado. Dados apresentados pelo Sistema Integrado de Gestão de Resíduos de Embalagens, SIGRE (2023), revelam que no primeiro semestre do ano foram enviadas para reciclagem 36,6 mil toneladas de papel/cartão, quantidade superior a mais 9% do que no ano de 2022. O objetivo previsto pelo Plano Estratégico para os Resíduos Urbanos 2030 é de aumentar de 65% de 2022 para 85% até 2030, a preparação para a reutilização e reciclagem de papel. Segundo a Celpa (2020), em Portugal o reaproveitamento de papel usado tradicionalmente é equivalente à média europeia, representando cerca de 55% do total de papel consumido.

O papel sendo considerado o segundo tipo de resíduo sólido mais produzido e usado pelo ser humano é de grande importância reciclar, porque contribui muito para a preservação do meio ambiente. A reciclagem do papel, pela recuperação de uma alta quantidade de fibra, é preferível à sua combustão, pela baixa quantidade de energia produzida. O processo de reciclagem do papel não é isento de poluição, mas o uso deste tipo de papel reduz o uso de madeira proveniente de florestas, bem como o consumo de energia e água (Lopes, 2013).

Segundo a Resinorte (2020), estima-se que em cada tonelada de papel reciclado são poupadas aproximadamente 20 árvores. A reciclagem de papel provoca uma redução do consumo de energia na produção de papel e cartão de cerca de 23 – 74% e no consumo de água de 58% e, uma diminuição da poluição do ar cerca de 74%, da poluição da água em cerca de 35%.

O constante uso de fibras recuperadas (recicladas) e fibras virgens na produção do papel tem vantagens económicas e ambientais. Fazendo uma comparação em termos de resistência, os papéis reciclados apresentam menor resistência em relação aos papéis de fibras virgens. Segundo Foelkel & Barrichelo (1975), as propriedades do papel são influenciadas pelos seguintes fatores:

- ✓ **Morfológicos:** o teor de finos presente nas fibras exerce uma ação importante na formação da folha de papel favorecendo a ligação interfibras.
- ✓ **Físicos:** a resistência à tração do papel é cerca de 40-50% da resistência da fibra individualmente considerada.
- ✓ **Químicos:** branqueamentos feitos em vários estágios, usando cloritos e dióxidos de cloro, promovem brancuras na ordem dos 85-91% sem perda de propriedades de resistência.
- ✓ **Topoquímicos:** as pastas ao sulfito possuem um alto teor de hemiceluloses além do alto teor de lenhina, o que explica a menor resistência destas pastas em relação às pastas ao sulfato (pastas kraft com baixo teor de lenhina).
- ✓ **Físico-químicos:** a interligação das fibras fica danificada com o número de vezes que esta sofre secagem e conseqüentemente provoca uma perda de resistência nas folhas.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Matéria-prima**

As fibras quando se utilizam pela primeira vez têm o nome de fibras virgens e quando são recuperadas através de um processo de reciclagem denominam-se fibras recicladas. A maior parte das fibras virgens que constituem uma folha de papel, antes de serem deitadas para o lixo (biomassa, compostagem), são usadas repetidamente por reciclagem (Fišerová et al., 2013).

As fibras perdem propriedades intrínsecas durante os ciclos de reciclagem (5 a 7 vezes) que o papel sofre, os tratamentos químicos e físicos são os principais causadores destes fenômenos e provocam mudanças irreversíveis na estrutura e nas propriedades da fibra (Salvador et al., 2020; Simões et al., 2023). A principal alteração nas fibras com o processo de reciclagem traduz-se na perda de resistência mecânica, diminuição da drenagem da suspensão fibrosa na máquina de papel e o aparecimento do fenômeno de hornificação (Simões et al., 2023).

A pasta e o papel são materiais constituídos por fibras de origem vegetal, maioritariamente as resinosas (fibra longa) e as folhosas (fibra curta). As pastas para papel são obtidas a partir de matéria-prima lenhocelulósica submetida a processos químicos, mecânicos ou mistos que originam as designadas fibras virgens. Por outro lado, as fibras recicladas incorporadas na produção do papel, são provenientes da reciclagem do papel/cartão, prolongando o ciclo de vida das mesmas. A composição química das fibras que compõem a estrutura do papel, têm a celulose como o seu principal constituinte (Zakrajsek, 2008).

O constante uso de fibras recicladas e de outros componentes como as cargas, provocaram a diminuição das propriedades de resistência do papel produzido a partir destes materiais. Para a resolução deste problema, é muito comum adicionar diferentes aditivos de resistência, como o amido catiónico, álcool polivinílico, poliacrilamida modificada, resinas de epícloridrina, de poliamidaamina e a carboximetilcelulose (Ghasemiana et al., 2012).

## 2.2 Composição química da madeira

As paredes celulares de matérias vegetais da madeira são constituídas por componentes poliméricos, principalmente a celulose, hemiceluloses e a lenhina. Esses polímeros são os maioritários na composição da madeira, representam cerca de 95% do peso da madeira. Além destes há os constituintes poliméricos minoritários como pectinas e amido. Esses compostos orgânicos de baixo peso molecular são poucos frequentes e de diversa natureza química, como compostos alifáticos, terpenos, esteróis, compostos fenólicos, e são definidos como extratáveis, devido a sua facilidade de serem extraídos da madeira com solventes orgânicos, a sua composição na madeira é cerca de 0,4 e 4,7%. Além destes compostos, existe uma parte de compostos inorgânicos com percentagem entre 0,2 e 1%, chamados de cinzas (Fengel et al., 1989; Sjöström, 1993). Na Tabela 1, encontram-se representadas as composições dos componentes químicos maioritários das madeiras.

As propriedades do papel, consistem diretamente da composição química da madeira a ser usada, essas propriedades podem variar com o ato processo de preparação da madeira na produção da pasta de papel (Scott et al. 1995).

**Tabela 1.** Composição química dos componentes maioritários da madeira de folhosas e de resinosas (Sjöström, 1993).

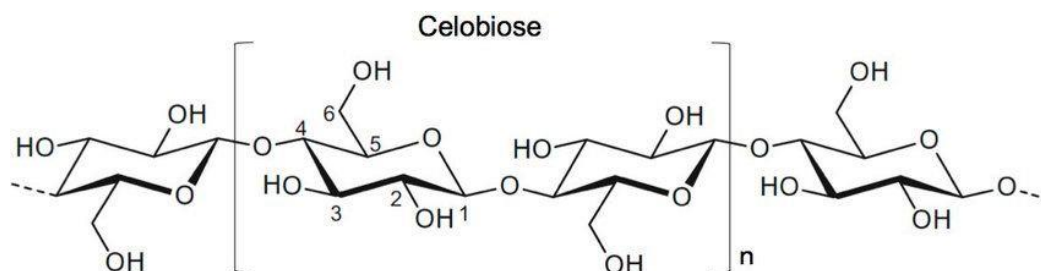
Componentes químicos	Resinosas	Folhosas
Celulose (%)	40 - 50	40 - 50
Hemiceluloses (%)	25 - 30	30 - 35
Lenhina (%)	26 - 32	20 - 28

### 2.2.1 Celulose

A celulose é o material estrutural do qual a fibra é constituída e é muito importante para as propriedades do papel, uma vez que é a principal fonte de ligação entre as fibras do papel. Constitui entre 40 a 50% da composição da madeira e cerca de 90% da pasta. É um polímero composto por unidades de  $\beta$ -D-glucopiranosose unidas através de ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas, formando estruturas lineares. Os grupos hidroxilo destas estruturas ligam-se por pontes de hidrogénio aos átomos de oxigénio de cadeias vizinhas, formando

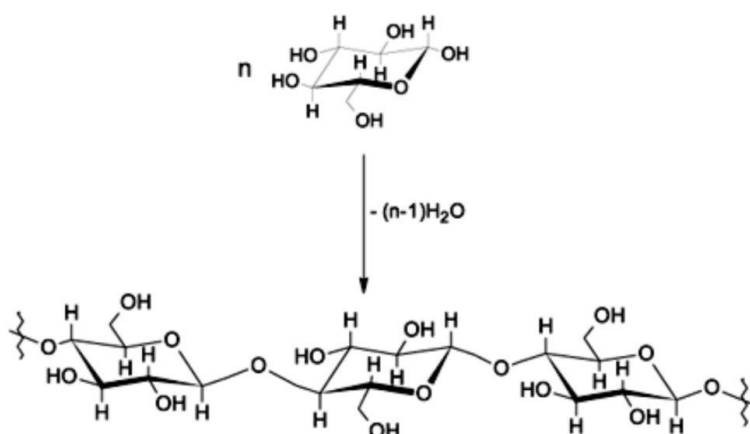
microfibras com uma elevada resistência à tração (Zakrajsek, 2008; Scott *et al.* 1995). Na Figura 1, encontra-se apresentada a estrutura do polímero de celulose.

A celobiose é um dissacarídeo composto por duas moléculas de glicose, e a unidade elementar que se repete na macromolécula de celulose, representando o número de moléculas de  $\beta$ -D-glucopiranosose presentes que determina o grau de polimerização da celulose. A sua fórmula geral é  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , e consoante o tipo, natureza e a camada da parede celular, a quantidade da unidade elementar varia, podendo atingir valores na ordem de 10000 nas fibras de madeira ou de 3000 nas fibras de pasta (Smook, 1989).



**Figura 1.** Estrutura química da celulose. Adaptado de (Heinze, 2015).

O grau de polimerização da celulose é representado pelo número de unidades de glucose,  $n$ , compreendendo-se entre 5.000 e 10.000 na celulose originada da madeira. A massa molecular relativa de cada unidade de glucose são 162, no caso da celulose é cerca de 800000-1600000 (Klemm, 1998). Na Figura 2, encontra-se representada a formação da celulose pela eliminação de molécula de água na glucose.



**Figura 2.** Formação da molécula de celulose via eliminação de água, a partir da glucose (Sjöström, 1993).

Na pasta, a celulose apresenta um grau de polimerização entre 2000 e 3000 enquanto as hemiceluloses e a lenhina, entre 50 a 200. Facto que as cadeias de celulosas são menos solúveis e mais resistentes às forças mecânicas relativamente as cadeias de lenhina e hemiceluloses (Zakrajsek, 2008; Kalia et al. 2011)

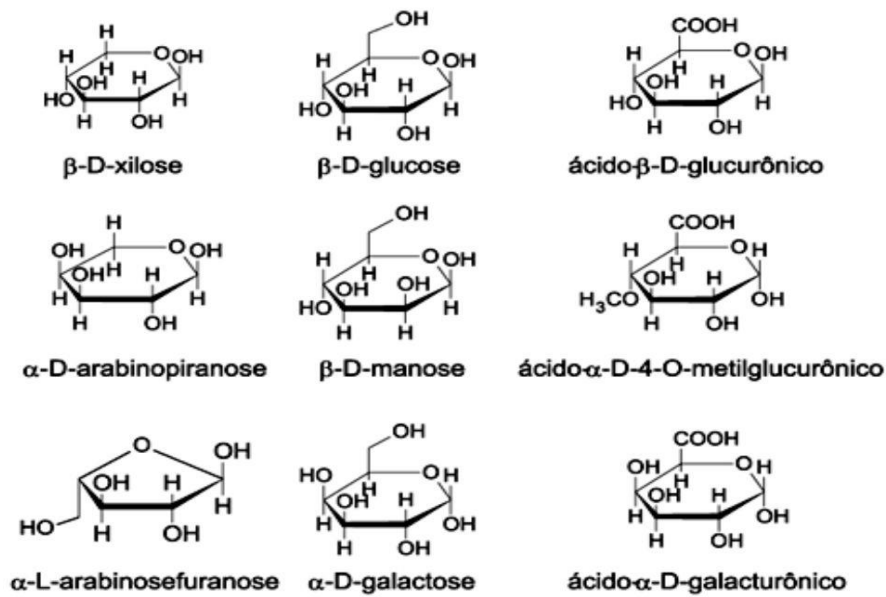
O grau de cristalinidade pode ser medido por difração de raios X, e à semelhança do grau de polimerização, é diferente consoante a espécie, o tipo e a idade dos tecidos, diferindo entre 50 e 70%. O cozimento tem a tendência de elevar o grau de cristalinidade, devido a eliminação do material amorfo, causando alterações consideráveis nas propriedades das fibras e, de certa forma a pasta e o papel são também afetadas (Fengel, 1984; Clark 1985).

Graus de polimerização abaixo de determinado valor, resultantes da degradação da cadeia de celulose, danificam a resistência intrínseca das fibras, os índices de cristalinidade reduzidos tornam as fibras menos densas, menos rígidas, e com menor resistência aos esforços mecânicos. Quando o grau de polimerização e o grau de cristalinidade são elevados, a celulose concede à fibra melhores resultados na resistência estrutural e torna sua flexibilidade, a reatividade química e a solubilidade sejam moderadas (Pinto, 2005).

### **2.2.2 Hemiceluloses**

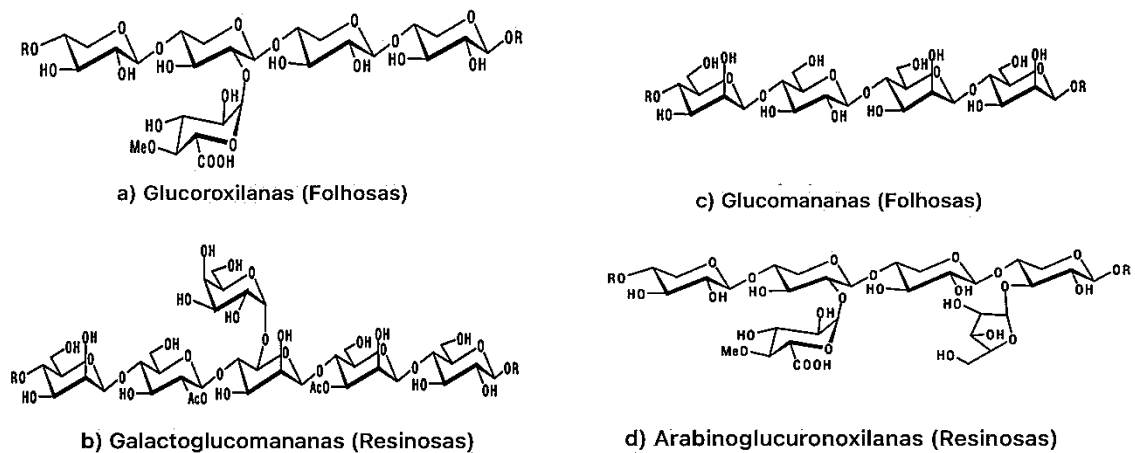
São polissacarídeos estruturais não celulósicos encontrados na madeira, possuindo um peso molecular menor que a celulose. Elas são responsáveis pela grande quantidade de grupos carboxílicos presentes na madeira, e apresentando um grau de polimerização entre as 50 e as 200 unidades (Sjöström, 1993).

As hemiceluloses são compostas por diferentes monómeros, como glucose, manose, galactose, xilose, arabinose e ácidos hexurónicos, como apresentada na Figura 3. Elas representam entre 25% e 35% da composição da madeira e cerca de 10% a 20% da composição da pasta (Wang et al. 2011).



**Figura 3.** Estrutura de diferentes monómeros das hemiceluloses (Fengel et al., 1989)

As hemiceluloses que se encontram nas folhosas diferem das que se encontram nas resinosas. No caso das resinosas, as hemiceluloses predominantes são as galactoglucomananas e arabinoglucuronoxilanas. Nas folhosas, as hemiceluloses predominantes são as glucomananas e glucoroxilanas (Ek et al., 2009). Na Figura 4, estão apresentadas as hemiceluloses presentes nas folhosas e resinosas.



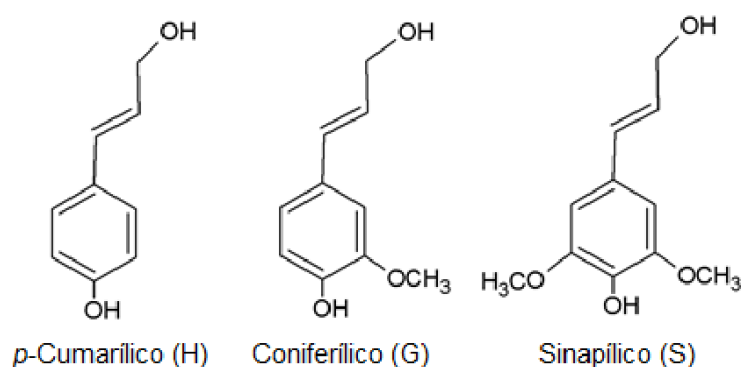
**Figura 4.** Estruturas químicas das xilanas e das glucomananas, presentes nas folhosas e resinosas. Adaptado de (Sixta, 2006).

As hemiceluloses presentes nas fibras possuem várias funções, como participar na hidratação das fibras, melhorando a refinação e as propriedades físico-mecânicas do papel. Pastas com maior teor destes polímeros tendem a reter mais água, o que é importante para evitar a hornificação da fibra durante a secagem (Duarte, 2015).

### 2.2.3 Lenhina

É um polímero no qual os monómeros são constituídos por unidades de álcoois derivados do 1-fenilpropano, sendo estes o álcool *p*-cumarílico, o álcool coniferílico e o álcool sinapílico (Figura 5), apresentando ligações alquilo-arilo, arilo-arilo e alquilo-alquilo. Nas pastas químicas apresentam um teor inferior a 0,5% e nas pastas mecânicas entre 15 a 25%. (Kalia et al. 2011).

As composições dos seus monómeros diferem de acordo as folhosas e resinosas. Na lenhina das folhosas, predominam as unidades de álcool coniferílico e o álcool sinapílico em quantidades idênticas. Já na lenhina de resinosas estão presentes em maiores quantidades, unidades de álcool coniferílico e uma pequena quantidade de álcool *p*-cumarílico (Ek et al., 2009).



**Figura 5.** Estrutura dos álcoois precursores da lenhina (Sjöström, 1993).

A lenhina, é um polímero amorfo, apresenta uma cadeia diferente à da celulose e das hemiceluloses. Apresenta uma rede amorfa, em que os monómeros se encontram ligados através de diferentes ligações éter (C-O-C) e ligações carbono-carbono (C-C), estas ligações encontram-se distribuídas de forma aleatória. A ligação  $\beta$ -O-4 é a mais predominante unidade de lenhina (Biermann, 1996).

Este polímero tem diversas funções biológicas, nomeadamente, garantindo a rigidez nas paredes celulares, ligação das diferentes células nos tecidos da madeira, concedendo hidrofobicidade à parede celular, e operando como agente protetor de modo a evitar a degradação da madeira (Ek et al., 2009).

### 2.3 Elementos Constituintes de uma Pasta ou Papel

A pasta para papel, apresenta na sua composição fibrosa principalmente fibras, tanto nas folhosas como nas resinosas, mas para além disso as folhosas apresentam vasos, como se descreve nos 2.3.1.1 e 2.3.1.2. Durante os diferentes tratamentos a que a pasta é

submetida, como é o caso da refinação, podem aparecer durante o processo de produção da folha de papel, para além destes elementos fibrosos os chamados “finos”, que são elementos de pequena dimensão. Estes elementos estão presentes também quando se fazem sucessivas etapas de reciclagem do papel. A suspensão fibrosa usada para produzir o papel, é sempre complementada com outros produtos na química do papel húmido (*wet-end chemistry*) como aditivos para aumentarem a resistência a húmido e a seco e, cargas minerais para incrementarem a opacidade, brancura, entre outras. Todos estes elementos podem interagir entre si e conseqüentemente influenciará a qualidade do papel produzido (Casey, 1980).

### **2.3.1 Fibras**

As características químicas das fibras, e o teor de finos que constituem uma determinada pasta são considerados parâmetros importantes tanto para o processo de produção do papel quanto para a sua qualidade final. A fibra é considerada o constituinte principal da pasta para a produção do papel. É também, conhecida como fibra celulósica, por apresentar maior quantidade de celulose, relativamente aos outros constituintes da pasta (Silva, 2010).

Para a produção da pasta de papel, são utilizadas diferentes madeiras, podem ser distinguidas pela estrutura da fibra, comprimento e largura. E com isto, podem ser classificadas em dois grupos: resinosas e as folhosas (Scott, 1996).

#### **2.3.1.1 Fibras longas – Resinosas**

As fibras de resinosas, também chamadas de “fibras longas” possuem maior comprimento, entre 2-7 mm, largura média de 46,75 µm e uma parede celular mais espessa, relativamente às fibras de folhosas, comumente chamadas de “fibras curtas”. As fibras de resinosas, utilizam-se com o objetivo de dar ao papel uma boa resistência mecânica, que se reflete na *runnability* da máquina de papel (Sjöström, 1993).

Alguns exemplos de espécies utilizadas para a obtenção deste tipo de fibras são: o pinheiro e o abeto (Figura 6).



a)



b)

**Figura 6.** Árvores de origem para obtenção das fibras longas. a) Pinheiro (disponível em <http://www.centralflorestal.com.br/2018/12/a-origem-do-uso-dos-pinheiros-como.html>); b) Abeto (disponível em [https://br.freepik.com/fotos-premium/cone-de-abeto-em-um-galho-de-uma-arvore-de-abeto-na-floresta-na-natureza\\_15762015.htm](https://br.freepik.com/fotos-premium/cone-de-abeto-em-um-galho-de-uma-arvore-de-abeto-na-floresta-na-natureza_15762015.htm)).

### 2.3.1.2 Fibras curtas – Folhosas

Os comprimentos dessas fibras variam entre os 0,5 e 0,85 mm, largura média de 20  $\mu\text{m}$  e são muito usadas em papel de impressão-escrita, no papel Tissue, onde são utilizadas em maior proporção que as fibras longas, devido à sua capacidade de conferir propriedades como a suavidade, a absorção, o *bulk* e a porosidade do papel (Foelkel, 2016).

As fibras curtas mais utilizadas são as de eucalipto, sendo as de *Eucalyptus globulus* as mais comuns e que apresentam características muito vantajosas que levam à obtenção de pastas de boa qualidade (Piralho et al., 2014). Na Figura 7, encontra-se representada uma plantação de eucaliptos.



**Figura 7.** Plantação de eucaliptos (eucaliptal) para obtenção das fibras curtas (disponível em <https://blog.verde.ag/pt/culturas/eucalipto/sintomas-deficiencia-de-enxofre-no-eucalipto/>).

### 2.3.2 Finos

São considerados finos, os elementos fibrosos que apresentam comprimentos menores que 0,2 mm, e têm uma grande influência na ligação entre as fibras. Os finos podem ser gerados ao longo do processo. Porém, com o tratamento mecânico da refinação, a pasta pode desenvolver mais finos devido ao corte das fibras e da remoção de fragmentos de suas paredes. Os fragmentos de menor dimensão, juntamente com outras partículas de pequenas dimensões, presentes em grande quantidade em madeira de fibra curta, dão origem aos finos (Silva, 2010).

Os finos também influenciam a capacidade de hidratação da folha, devido à sua capacidade de retenção de água e capacidade de intumescimento. As propriedades do papel de certa forma também são melhoradas com uma certa quantidade adequada de finos, diminuindo a necessidade do uso de aditivos para esta finalidade (Joselau et al. 2012). Segundo Scott (1996), os finos são classificados em:

- **Primários** - são aqueles presentes de forma natural na pasta;
- **Secundários** - são os finos gerados durante o tratamento de refinação da pasta e são fragmentos de microfibrilas na parede celular das fibras;
- **Terciários** - estão presentes nas águas brancas por não terem sido retidos na mesa de formação na máquina de papel.

### 2.4 Propriedades morfológicas

A análise das propriedades morfológicas, são maioritariamente realizadas nas fibras, tendo sido utilizado neste trabalho o equipamento MorFi, apresentado na Figura 8.



**Figura 8.** Fotografia do autor do analisador de fibras MorFi existente no laboratório de Tecnologia de pastas e do papel.

As propriedades morfológicas das fibras nas amostras, tais como, comprimento, largura, massa linear, entre outras, são medidas no MorFi por análise de imagem de uma suspensão diluída que flui numa câmara plana transparente que é continuamente observada por uma câmara digital, medindo mais de 8000 fibras por análise. Essas propriedades, apresentam grande relevância, devido à sua influência nas propriedades mecânicas do papel, contudo, dependendo dos tipos de fibras, e dos tratamentos aplicados, essas propriedades podem ser afetadas (Tourtollet *et al.*, 2003).

Na Tabela 2, estão representadas as propriedades morfológicas das fibras estudadas nesta dissertação.

**Tabela 2.** Resumo das Propriedades Morfológicas das Fibras no MorFi.

PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS das FIBRAS
Comprimento médio ponderado em comprimento ( $\mu\text{m}$ )
Largura ( $\mu\text{m}$ )
Massa linear ou <i>Coarseness</i> (mg/m)
Fibras dobradas ou <i>Kinks</i> (%)
Fibras cortadas ou <i>Broken Ends</i> (%)
Comprimento dos finos ( $\mu\text{m}$ )
Finos em área (%)

### 2.4.1 Comprimento das fibras

A qualidade e as propriedades finais do papel, são influenciadas pelo comprimento que as fibras apresentam. As fibras com maiores comprimentos apresentam mais pontos de ligação, e garantem ligações mais fortes entre as fibras. Deste modo as propriedades de resistência do papel são melhoradas (Joselau, 2012).

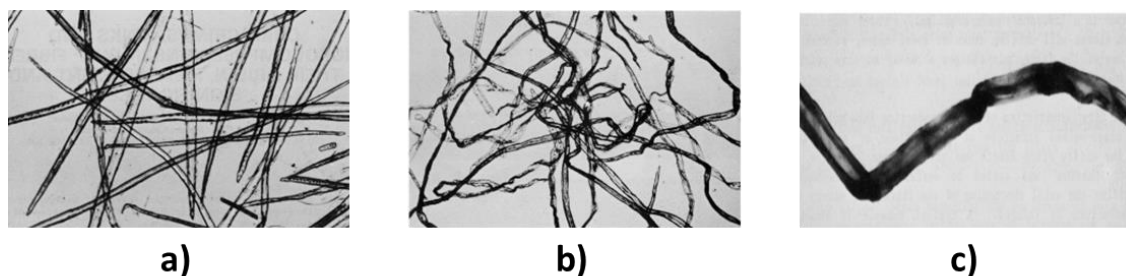
As fibras longas, por apresentarem maiores comprimentos são capazes de formar flocos, algo não muito desejado durante a formação do papel. Ao contrário, as fibras curtas não garantem um bom desenvolvimento nas propriedades de resistência, mas por apresentarem dimensões menores, garantem folhas mais homogêneas, contribuindo para a produção de folhas mais suaves (Joustsimo, 2005).

### 2.4.2 Coarseness (massa linear)

É representado como o peso por unidade de comprimento da fibra, é expresso em miligrama por 100 metros. É influenciado pela largura, densidade e a espessura da parede da fibra. As fibras com paredes mais espessas, apresentam valores de *coarseness* altos, sendo mais rígidas. O *coarseness* interfere na flexibilidade das fibras, afeta o número de fibras na suspensão da pasta. Apresenta tendências na deformação das fibras, que de certo modo influencia na sua flexibilidade (Kerekes, 1995).

### 2.4.3 Deformações

Durante o processo de produção da pasta, as fibras apresentam várias deformações, como os *kinks* e o *curl*. O *curl* é a curvatura contínua que a fibra apresenta, reflete-se no desvio linear da fibra. Os *kinks* são apresentados como alteração na curvatura da fibra, e o seu cálculo é com base no número de dobras na rede fibrosa (Foelkel, 2016). Na Figura 9, encontram-se representadas imagens relacionadas com as formas das fibras.



**Figura 9.** a) Fibras sem deformação; b) Fibras que apresentam o curl; c) Fibras com o kink (adaptado de Page et al., 1985).

As fibras adquirem estas deformações quando submetidas ao tratamento mecânico, e espera-se que elas aumentem ao longo do processo. O seu aumento garante uma rede fibrosa mais aberta, havendo também menos ligações entre fibras, e com isto há uma menor resistência à tração (Milanez, 2005).

## **2.5 Produção das pastas virgens**

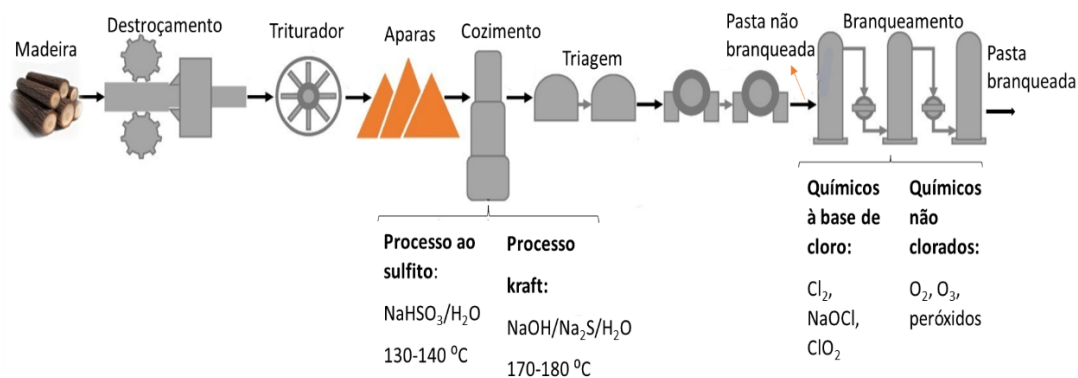
Para a produção de pastas virgens, existem diferentes processos e dividem-se em: mecânicos, químicos e mistos. Para a produção de pastas, geralmente são usados os processos de cozimento químico (Biermann, 1996).

A principal fonte de matéria-prima para a indústria de papel são as árvores, e a madeira extraída das árvores é composta por fibras celulósicas, ligadas entre si por um agente aglutinante (lenhina), e são fundamentais no processo de produção de pasta para proceder à separação destas fibras (Figueiredo, 2008)

Os processos usados para a produção das pastas, apresentam vantagens e desvantagens, e durante a produção das pastas de fibras virgens, e são escolhidos de acordo com o tipo e a qualidade do papel que se deseja obter (Duarte, 2015).

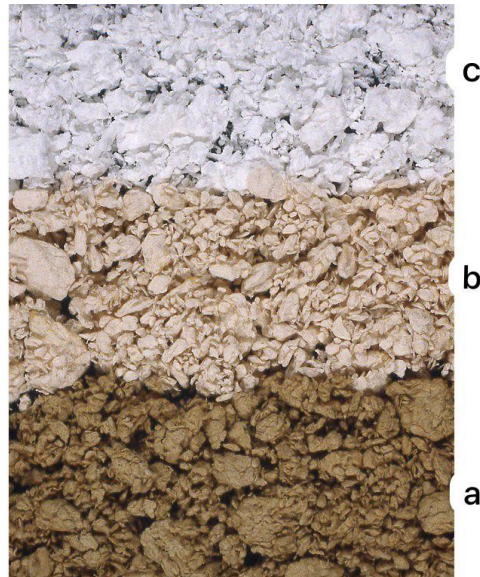
### **2.5.1 Processos químicos**

Nestes processos as aparas de madeiras são cozidas na presença de produtos químicos (licor de cozimento) a altas temperaturas e pressões em digestores fechados. Durante o processo de cozimento, a lenhina que une as fibras na madeira torna-se mole e fica parcialmente dissolvida no licor de cozimento, consoante a carga química aplicada. A fragmentação da pasta do digestor ocorre no tanque de expansão acoplado à este, o que facilita a desagregação das aparas em fibras (Scott et al., 1995). Na Figura 10, está representada a sequência de processos químicos de produção de pasta mais usuais, a obtenção de pasta ao sulfato ou Kraft e a pasta ao (bis)sulfito. Além destas, também foi incluída a etapa de branqueamento com os principais agentes de branqueio usados industrialmente.



**Figura 10.** Representação esquemática de um processo químico de produção de pasta kraft (adaptado de Klemm et al. 1998; Rahman et al. 2020).

Os processos mais usados para a deslenhificação podem ser classificados em alcalinos e ácidos, sendo os primeiros subdivididos em processos kraft (ou sulfato) e soda, e os segundos subdivididos em processos sulfito e bissulfito. Entre eles existem diferenças relacionadas com as características das pastas obtidas, bem como o licor de cozimento resultante (Scott et al., 1995). Esta primeira etapa de produção de pasta, o cozimento, dá origem à denominada pasta crua de cor acastanhada. Uma segunda etapa pode ser adicionada ao processo de produção de pasta, o branqueamento, que por sua vez origina uma pasta branqueada de cor branca. A Figura 11, apresenta as pastas antes e depois do processo de branqueamento.



**Figura 11.** Amostras de pasta de madeira após diferentes tipos de processamento químico: a) pasta kraft não branqueada; b) sulfito não branqueado; c) pasta branqueada (Brückle, 2009).

As pastas resultantes destes processos apresentam características diferentes que lhes confere um leque variado de aplicações. As pastas obtidas por processos alcalinos, maioritariamente kraft, são usadas para a produção de papéis de alta resistência e embalagens (pasta crua) até papéis finos com fins de escrita e impressão e *tissue* (pasta branqueada). As pastas obtidas por processos ácidos são atualmente usadas na produção de derivados celulósicos (acetatos, nitratos, rayon, etc.) (Duarte, 2015).

### **2.5.2 Processos mecânicos**

No processo mecânico clássico as aparas de madeira são prensadas, reduzindo-se a uma pasta fibrosa denominada de pasta mecânica. Esta pasta apresenta baixa resistência físico mecânica, são utilizadas para produtos que exigem pouca resistência, tais como papel de jornal e papel ondulado (papel menos nobre), e apresenta um elevado rendimento de 90 a 95%. As principais características destas pastas são uma folha de papel com boa opacidade, brilho, volume, um papel mais suave e baixo custo (Scott et al., 1995; Pettersson et al., 2006).

## 2.6 Recuperação dos elementos fibrosos - Reciclagem

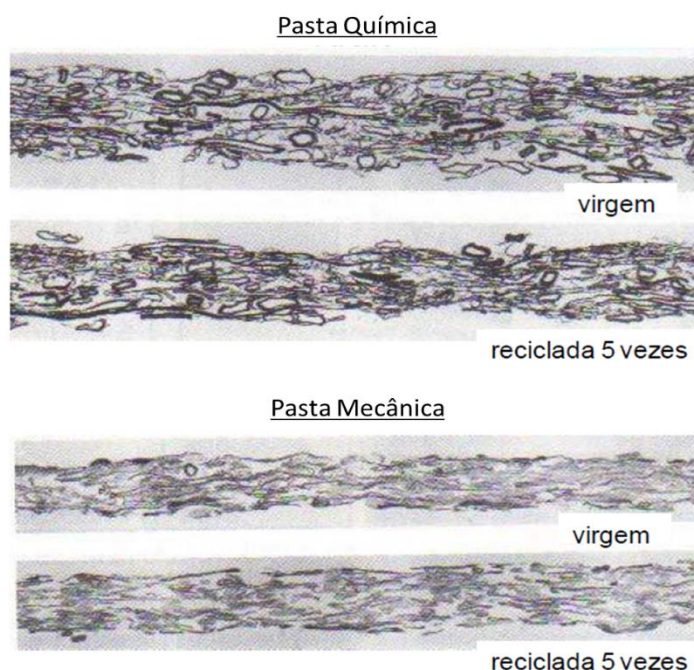
Durante a reciclagem o papel passa por diferentes processos, tais como: a hidratação e desagregação do papel recuperado, a destintagem, a refinação, a mistura de fibras, a incorporação de aditivos e a drenagem e secagem. De acordo com o tipo de papel que se deseja obter, alguns destes processos referidos podem não ser realizados (Manfredi, 2010; Smook, 1989). Na Figura 12, encontra-se representada o ciclo do processo da reciclagem do papel simplificado.



**Figura 12.** Ciclo do processo da reciclagem do papel simplificado (adaptado de Sara, 2016).

A reciclagem afeta negativamente o potencial de ligação das fibras e a diminuição da resistência das mesmas. Deste modo, com aumento dos ciclos de reciclagens os papéis formados apresentam diminuição na sua resistência à tração, ao rebentamento, ao alongamento e noutras propriedades dependentes das ligações entre as fibras (Devisetti, 1999).

Na Figura 13, está representada o efeito da reciclagem na formação da folha para uma pasta química e uma pasta mecânica.



**Figura 13.** Efeito da reciclagem na formação da folha de uma pasta química e de uma pasta mecânica (Howard et Bichard, 1992).

Os ciclos de reciclagem podem aumentar com a incorporação de aditivos na suspensão fibrosa, pois pretende-se que garantam uma evolução das propriedades de resistência do papel, como a resistência à tração, ao rebentamento, ao alongamento (Liang et al., 2020).

### **2.6.1 Hornificação**

A hornificação pode ser considerada como um fenómeno físico-químico que acontece nas pastas químicas, induzida pela remoção de água das paredes das fibras da celulose (Weise et al., 1996). A hornificação provoca alterações na estrutura das fibras, deixando as fibras mais rígidas, a diminuindo o intumescimento da parede da fibra, fibrilação interna e externa e uma flexibilidade reduzida em comparação com uma pasta virgem. Esses efeitos de hornificação provocam uma redução na capacidade das fibras da pasta de formar ligações fibra-fibra, resultando numa menor resistência do papel (Sjöstrand et al., 2023).

A diminuição da capacidade de as fibras absorverem água é um processo irreversível, isto é, quando as fibras são mergulhadas em água, a sua forma original não permanece. Este fenómeno deve-se ao facto dos grupos hidroxilos (-OH) das fibrilas da celulose se ligarem por pontes de hidrogénio às fibrilas vizinhas, devido à remoção de água causada pelos rearranjos estruturais diferentes, beneficiando o contacto entre as fibrilas. O fenómeno de hornificação leva sempre à redução dos grupos hidroxilo livres, pois estes deixam de estar acessíveis (Santos, 2020).

As pastas que apresentam um alto rendimento, nas quais grande parte da matriz de lenhina e hemiceluloses permanecem, é pouco provável que sofram o fenômeno da hornificação, pois estes polímeros agem como espaçadores, impedindo o contato direto entre celulose-celulose e, desta forma impedindo a associação entre as microfibrilas (Sellman *et al.*, 2023).

## **2.7 Aditivos**

As propriedades mecânicas do papel podem ser melhoradas através do uso de processos mecânicos, nomeadamente, a refinação na qual ocorre uma maior fibrilação tanto interna quanto externa. Isso resulta em um aumento no número de ligações que podem ser formadas entre as fibras. Além disso, a resistência pode ser aprimorada pela modificação da composição da suspensão, incluindo uma quantidade maior de fibras longas, tratamento enzimático, reduzindo a quantidade de cargas minerais ou adicionando agentes de resistência (Liang et al. 2020; Ketola et Andersson, 1999).

Denominados também como agentes de resistência a seco, os aditivos podem ser provenientes de materiais fósseis, tal como a poliamida, a poliamina, epiclorigrina e poliacrilamida ou derivados de produtos naturais, como os polissacarídeos. Estes últimos são mais benéficos, por serem biodegradáveis, de baixo custo, fontes renováveis, recicláveis e com ampla variedade de matérias-primas (Liang et al. 2020).

A resistência a seco é uma característica natural do papel, que é resultado da formação de ligações entre as fibras durante o processo de fabricação e secagem. A resistência de uma folha de papel depende da resistência das fibras, das ligações entre as fibras, da quantidade de ligações e da distribuição das fibras e ligações. Além disso, a resistência também pode ser afetada pela interação entre os aditivos auxiliares e as fibras. Os aditivos de resistência, de um modo geral são solúveis em água, são hidrofílicos, podendo ser naturais ou sintéticos (Ketola et Andersson, 1999).

O uso de aditivos químicos, quando incorporados na suspensão fibrosa contribui para a melhoria de um ou de mais fatores, como a ligações entre fibras, drenagem na teia e distribuição das fibras na suspensão, o que é vantajoso para garantir um bom desempenho na parte húmida no processo de produção de papel e conseqüentemente um papel de boa qualidade (Liang et al. 2020).

Do grande leque de aditivos químicos que existem com mais ou menos frequência de utilização na indústria papelreira , saliento particularmente o amido catiónico (AC), o

bórax e a carboximetilcelulose sódica (CMC), pois foram os selecionados neste trabalho para incorporar na suspensão de fibras recicladas.

### 2.7.1 Amido

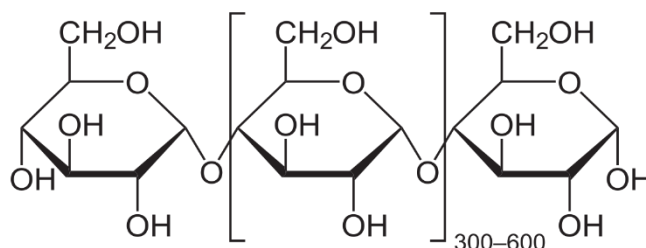
O amido é o principal polissacarídeo de reserva energética presente em sementes, caules e raízes (Sabadini, 2007).

O amido é um dos polissacarídeos naturais mais abundantes, podendo ser utilizado como agente de reforço do papel, mas a sua modificação é necessária para melhorar o desempenho devido à sua baixa solubilidade (Wang et al. 2017). Portanto, os seus derivados são mais amplamente aplicados na indústria papelreira com a finalidade principal de melhorar as propriedades físicas do papel. Além disto, o uso de amido modificado contribui significativamente para melhorar a retenção e drenagem no sistema de produção, e conseqüentemente aumentar a *runnability* da máquina de produção do papel (ABTCP, 1995).

#### 2.7.1.1 Caracterização do amido

O amido é um composto formado por dois tipos de macromoléculas, chamadas de amilose e amilopectina, que são polímeros da glicose. A proporção entre essas moléculas está diretamente relacionada com a funcionalidade do amido (Feltrin, 2012).

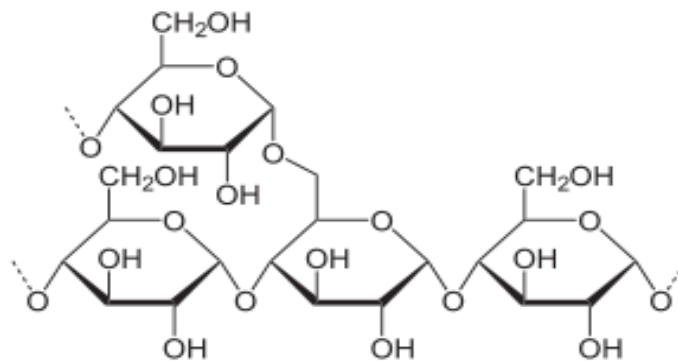
A amilose apresenta uma estrutura linear, e é formada por monómeros de glicose (Figura 14), com grau de polimerização de 1000 a 5000 unidades, onde os monómeros são ligados por ligações  $\alpha$ -1,4-glicosídicas (Kossmann et al., 2000).



**Figura 14.** Estrutura molecular da amilose (adaptado de Kossmann *et al.*, 2000).

A amilopectina é uma molécula altamente ramificada e de alto peso molecular, composta por  $\alpha$ -1,4-glicanos, arranjada em grupos e intercaladas por  $\alpha$ -1,6-glicanos (Kossmann et al., 2000).

Na Figura 15, está ilustrada a estrutura molecular da amilopectina.



**Figura 15.** Estrutura molecular da amilopectina (adaptado de Kossmann et al., 2000).

A celulose e os dois componentes do amido são polímeros formados por glicose e a principal diferença entre eles está apenas na forma de ligação entre os monómeros de glicose. Na celulose a união é linear, já no amido a ligação é ramificada, o que facilita a quebra da cadeia de monómeros e explica porque o amido é mais degradável que a celulose (Silva, 2010).

### **2.7.1.2 Principais tipos de amido**

Os amidos podem ser classificados como não modificado ou modificado. Os amidos não modificados, podem ser denominados também por amido "in natura" são gerados do próprio cereal ou raiz através de processo de extração específico, os quais não alteram as suas características físico-químicas originais (Wurzburg, 1986).

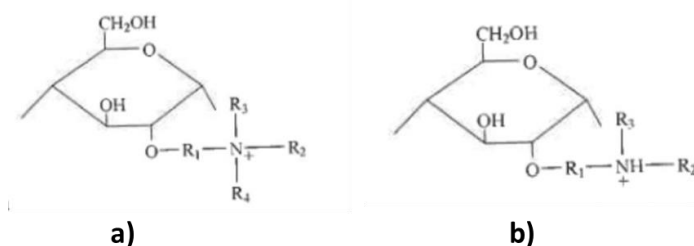
Os amidos modificados foram desenvolvidos para suprir uma ou mais ausências das propriedades dos amidos não modificados, com o objetivo de aumentar a utilização do amido nas indústrias. O amido pode ser modificado por reações físicas, enzimáticas e químicas com introdução de grupos químicos substituintes na molécula do amido, onde a estrutura química de pelo menos uma unidade de D-glicose é alterada (Wurzburg, 1986). Devido à disponibilidade de um elevado número de radicais hidroxilos existentes nas moléculas de amido, é possível efetuar várias modificações dependendo da aplicação industrial pretendida (Feltrin, 2012).

Os amidos modificados são utilizados em diversos segmentos da indústria como a alimentar, a papelaria, a têxtil, a mineração, a cosmética, a química entre outras. Na indústria do papel o amido catiónico é o mais utilizados (Feltrin, 2012).

### 2.7.1.2.1 Amido Catiônico

Antes de serem utilizados como aditivos na indústria, os amidos catiônicos eram preparados a partir de reações com compostos químicos de baixo custo e alto rendimento de processo (Feltrin, 2012).

Geralmente a modificação do amido para a derivação do amido catiônico acontece na sua estrutura, nos grupos hidroxilos, por reações de oxidação, esterificação ou pela formação de éteres, sendo estes últimos mais estáveis (Wurzberg, 1986). Normalmente, e de acordo com as regras, para essas reações é comum utilizar um reagente que contenha uma função amina com carga positiva, que é usado em conjunto com um grupo reativo que permite a ligação ao amido. Os principais modificadores catiônicos comerciais são monómeros de aminas terciárias ou um sal de amônia quaternária que resultam na formação dos derivados de amido como se apresenta na Figura 16 (Eklund, Lindström 1991).



**Figura 16.** Estruturas químicas dos derivados do amido: a) Amina terciária; b) Sal de amônia quaternária (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> e R<sub>4</sub> dependem dos reagentes catiônicos a utilizar (adaptado de Eklund, Lindström 1991).

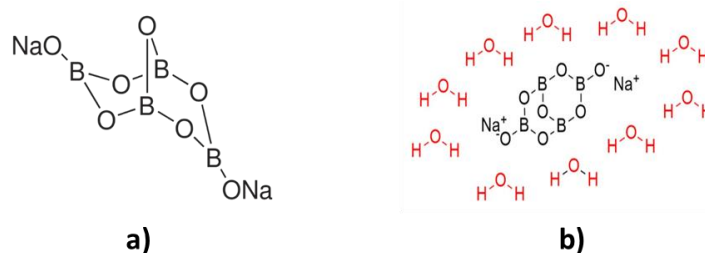
O amido catiônico na produção do papel, proporciona melhorias na resistência mecânica, drenagem mais rápida na mesa de formação, melhor retenção de finos e cargas, redução da poluição das águas residuais. As cargas catiônicas no amido promovem uma forte adsorção nas fibras, nos finos e nas cargas através da atração eletrostática pelos grupos aniônicos na superfície das fibras e das partículas (Pettersson et al., 2006; Wurzberg, 1986).

Vários estudos relataram que o uso do amido catiônico proporciona melhorias nas propriedades mecânicas de pastas virgens (Ghasemiana, et al. 2012).

### 2.7.2 Bórax

O bórax é um composto proveniente do boro. Na natureza podemos encontrar o boro na forma de sais de boro ou ácido bórico. A nível comercial, os principais compostos do boro

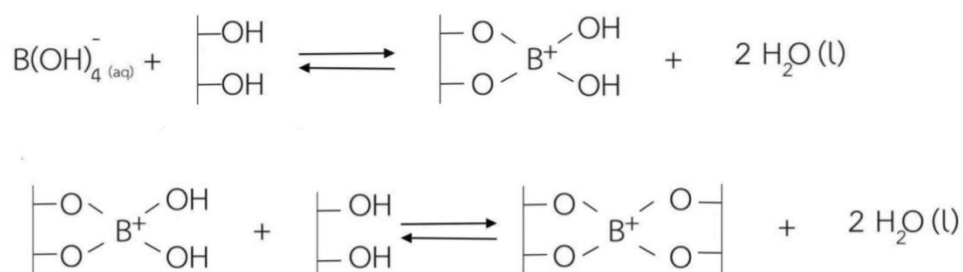
são, os perboratos ( $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), o ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), hidratos de bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) e o bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ). Os compostos de boro são usados em mais de 100 indústrias para a produção de vidro borossilicato, esmaltes, couro, detergentes, cosméticos, fibras isolantes e têxteis, retardadores de chama, fertilizantes artificiais, inseticidas, desinfetantes, medicamentos e na indústria de papel (Özdemir, et al. 2010). Na Figura 17, encontram apresentados dois tipos de bórax.



**Figura 17.** Estruturas químicas das moléculas de bórax: a) Bórax; b) Bórax decahidratado (disponível em [https://www.softschools.com/formulas/chemistry/borax\\_formula/403/](https://www.softschools.com/formulas/chemistry/borax_formula/403/)).

Alguns compostos do boro, como boratos, bórax e outros, são usados como aditivos em pastas para a produção de folhas de papel e têm resultados positivos para o melhoramento das propriedades mecânicas do papel. O Bórax tem a capacidade de criar pontes entre as fibras de celulose, devido às ligações covalentes que forma com o íon hidroxilo presente na celulose (Devisetti, 1999).

Na solução aquosa, o bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) dissocia-se em ácido bórico trigonal ( $\text{B}(\text{OH})_3$ ) e íon tetrahidroxiborato ( $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ). Essas substâncias podem reagir com os grupos funcionais dos polímeros, resultando na formação de uma reticulação do diol, por meio de ligações covalentes ou de hidrogénio, como é ilustrado na Figura 18 (Tanpichai et al., 2022).

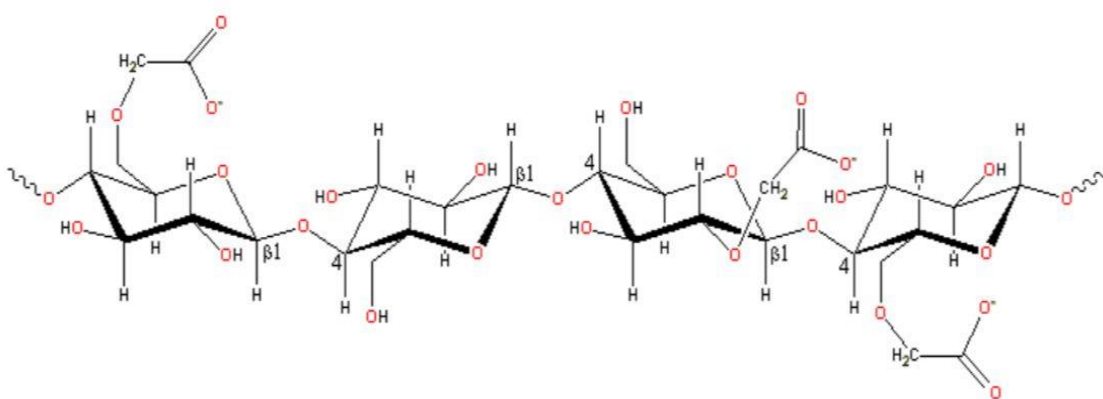


**Figura 18.** Mecanismo de formação de ligação covalente entre o bórax e íon hidroxilo da celulose (adaptado de Tanpichai et al., 2022).

Em termos ambientais, é um produto que contribui beneficemente para o meio ambiente. Garante uma produção favorável no que diz respeito a estratégias ecológicas e gestão ambiental sustentável (Bayatkashkoli, et al. 2018).

### 2.7.3 Carboximetilcelulose

A carboximetilcelulose (CMC) é um derivado aniônico da celulose e solúvel em água, é também um polissacarídeo linear de anidroglicose. Apresentam unidades repetidas que fazem ligações  $\beta$ -1,4- ligações glicosídicas (Figura 19). São utilizadas em vários sectores industriais como o biomédico, farmacêutico, têxtil, alimentar, cosméticos, petróleo e papel (Rahman, et al. 2021).

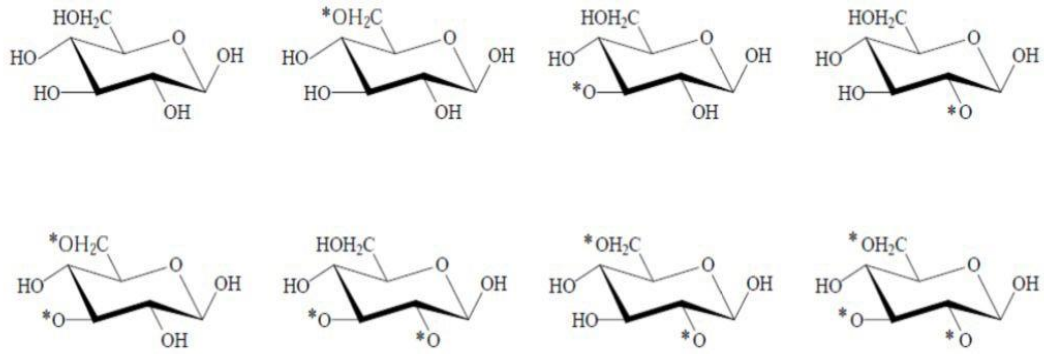


**Figura 19.** Estrutura química da carboximetilcelulose (adaptado de Kaistner 1996).

A reação de transformação da celulose em CMC (reação de Williamson) inclui a introdução do grupo carboximetil ( $-\text{CH}_2\text{-COOH}$ ) no anel de glicopirranose, através da substituição dos hidroxilos ligadas aos carbonos 2, 3 e 6 (Caraschi; Campana, 1999). A presença de substituintes com grupos ( $-\text{CH}_2\text{-COO}^-$ ) na cadeia de celulose produz um afastamento das cadeias poliméricas e permite uma maior penetração de água, conferindo à CMC, solubilidade em água a frio (Rohr et al., 2007).

É um dos produtos derivados da celulose, mais importante, devido o seu lado económico, por ser espessante, agente de ligação e por apresentar várias utilidades (Ergun, 2016).

Em geral, as amostras de carboximetilcelulose obtidas através da reação em meio heterogéneo são constituídas por cadeias que podem conter até oito unidades repetitivas diferentes, conforme a Figura 20 (Caraschi; Campana, 1999).



**Figura 20.** Estrutura das oito possíveis unidades repetitivas presentes nas cadeias de carboximetilcelulose (Caraschi; Campana, 1999).

As propriedades físico-químicas da CMC dependem do grau de substituição, grau de polimerização, da uniformidade da substituição dos grupos hidroxilo pelos grupos carboximetil ao longo da cadeia polimérica e da pureza do produto. O seu grau de polimerização é representado pelo número médio de unidades monoméricas ao longo da cadeia polimérica, com isso, quanto maior o grau de polimerização, maior a massa molar média e a viscosidade do polímero (Caraschi; Campana, 1999).

A CMC na indústria do papel, é utilizada como um aditivo durante a produção do papel com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas e tornar a folha de papel mais uniforme, devido à sua funcionalidade de dispersar as fibras, minimizando o mecanismo de floculação destas (Liimatainen, et al. 2009). Contudo, a utilização da CMC apresenta como consequência, a diminuição da remoção de água livre na pasta e o aumento da quantidade de água ligada na superfície das fibras (Joutjärvi, 2004). Assim, a CMC tem a capacidade de aumentar o valor de retenção de água (WRV – *Water Retention Value*) nas fibras e consequentemente a força das ligações internas do papel. A adição de CMC nas fibras, resulta num melhoramento nas propriedades de resistência. Este efeito é causado devido ao aumento da resistência das ligações fibra-fibra (Jardim et al., 2011).

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

A matéria-prima usada neste estudo foi uma pasta kraft não branqueada de *Pinus sylvestris* (fibra longa). Foram utilizados também aditivos químicos, como o amido catiónico (C Bond 35806 amostra industrial), bórax e a carboximetilcelulose sódica.

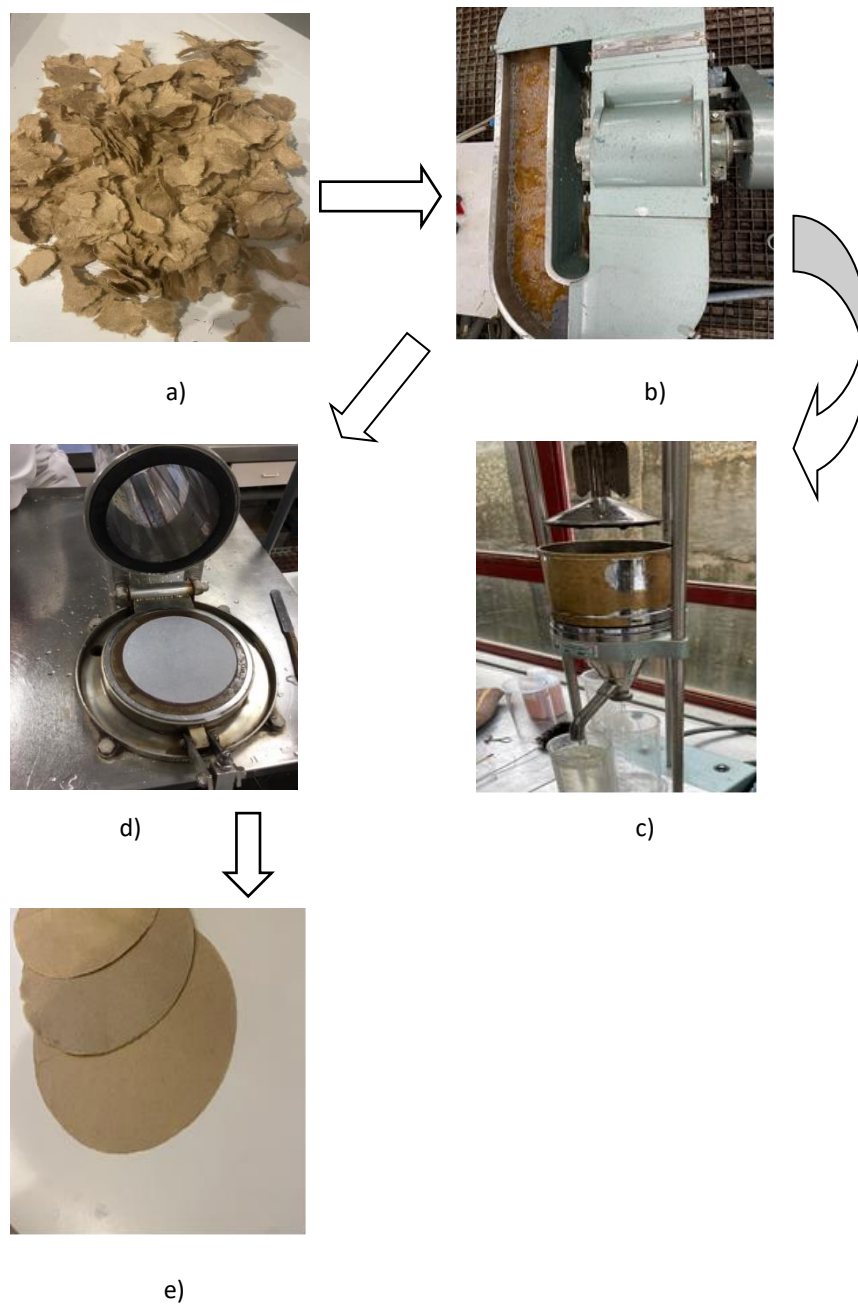
#### **3.1 Preparação da pasta não branqueada**

Para se iniciar a desintegração da pasta, a folha do fardo de pasta crua foi rasgada em pequenas frações, que se colocaram num copo previamente pesado, até completar a quantidade desejada de pasta seca, ou seja, 360 g de massa seca. Esta quantidade colocou-se num copo com 4 L de água desmineralizada, durante 24 h para ser humedecida. De seguida, no refinador/desintegrador *Valley*, foram colocados a 16 L de água desmineralizada, e o equipamento foi ligado de modo a iniciarmos a desintegração da pasta. Assim a amostra de pasta contida no copo juntamente com água foi adicionada sucessivamente no *Valley*, no final adicionou-se a restante água desmineralizada para perfazer um total de 23 L. A amostra foi desintegrada durante 30 minutos, obtendo-se uma suspensão fibrosa homogênea tendo em conta a norma ISO 5264-1.

Posteriormente mediram-se 2 L desta suspensão, e colocou-se num balde juntamente com 8 L de água desmineralizada em agitação mecânica, para manter a suspensão fibrosa homogênea. Desta suspensão retirou-se uma amostra para determinar a consistência da suspensão, da qual se obteve um valor de 7,8 %, de acordo com a norma ISO 5263-1 (2004). O valor obtido serviu para calcular a toma de suspensão para determinar, de acordo com a norma ISO 5267-1 (1999), o grau de drenagem ou grau *Schooper Riegler* (°SR). Para esta amostra de pasta o valor obtido foi de 13 °SR. Para produzir folhas de papel laboratoriais com uma gramagem de 60 g/m<sup>2</sup>, foi usada a norma ISO 5269-1. O mesmo procedimento de formação das folhas de papel foi feito para a totalidade da suspensão contida no *Valley*, o que representou um total de 200 folhas de papel laboratoriais.

Depois das folhas serem produzidas foram mantidas em ambiente condicionado, a uma temperatura de  $23 \pm 1$  °C e com uma humidade relativa do ar de  $50 \pm 2\%$ , de acordo com a norma ISO 187 (2017). Posteriormente, uma parte das folhas foi submetida aos ensaios para a avaliação das suas propriedades físicas (descritas no item 3.6) e tendo por base a norma ISO 5270.

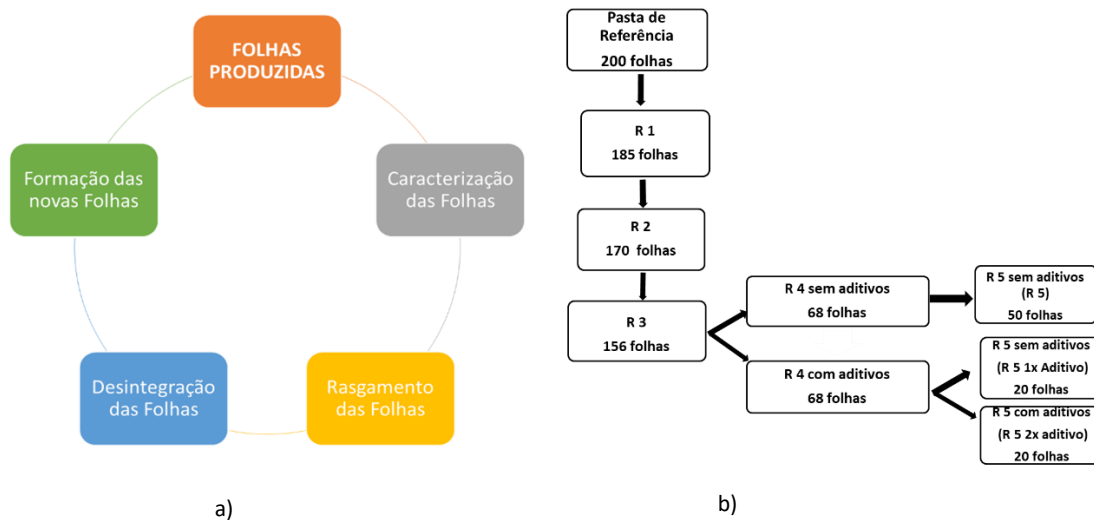
Na Figura 21, ilustra-se o processo desde o rasgar da pasta até à formação da folha (a) amostra de pasta crua seca; b) desintegrador/refinador *Valley*; c) equipamento de determinação do grau *Schopper Riegler*; d) formador de folhas; e) folhas produzidas depois de prensadas e secas nos anéis.



**Figura 21.** Imagens fotografadas pelo autor da amostra de pasta, dos equipamentos usados, e as folhas de papel laboratoriais

### 3.2 Reciclagem das folhas produzidas

Para o estudo da reciclagem tendo em conta o número de ciclos aplicados neste processo, engloba o mesmo procedimento para a produção das folhas realizada anteriormente, de acordo com o diagrama apresentado na Figura 22. Foi efetuado um total de 5 ciclos de reciclagem (5 ciclos sem a adição de aditivos). Após a realização de cada ciclo de reciclagem, as folhas produzidas foram sujeitas aos mesmos testes de avaliação das suas propriedades.



**Figura 22.** a) Diagrama de blocos representativo de um ciclo de reciclagem; b) Diagrama de blocos com os diferentes ciclos de reciclagem e o total de folhas produzidas em cada ciclo.

### 3.3 Grau de Schopper-Riegler

O grau *Schopper Riegler* é um indicador de resistência à drenabilidade da suspensão de pasta. Antes da produção das folhas, foram determinados o grau *Schopper-Riegler* das pastas correspondentes às produções sem aditivos, desde a reciclagem 0 (R0) à reciclagem 5 (R5). Estas medições foram realizadas de acordo com a norma ISO 5267-1 (1999).



**Figura 23.** Equipamento de Schopper-Riegler para medir o grau de drenagem de uma pasta.

### **3.4 Preparação dos aditivos**

O estudo dos aditivos foi iniciado numa primeira fase adicionando-os à pasta de referência (pasta *Kraft* crua). Foram usados três tipos de aditivos com o objetivo de estudar o desempenho destes no aumento da resistência mecânica para prolongar o número de ciclos de reciclagem. Estes foram o bórax, o amido catiónico e a carboximetilcelulose, mas estes dois últimos tiveram de ser previamente preparados antes de serem incorporados na suspensão, conforme a descrição nos itens em baixo.

#### **3.4.1. Preparação da solução de amido catiónico**

A solução de amido catiónico (AC) usada, foi preparada pesando para um copo de precipitação 1 g do amido, ao qual se adicionou 20 mL de água destilada e aqueceu-se a mistura a 95 °C, numa placa de aquecimento com agitação contínua, mantendo essa temperatura durante 30 minutos até a gelatinização da solução. Após a gelatinização, esta solução foi diluída com 80 mL de água destilada, ficando a solução pronta para o uso. Esta quantidade de AC representa 3% em relação à massa seca de fibra.

#### **3.4.2. Preparação da solução da carboximetilcelulose**

Para a preparação da solução, pesaram-se 3 g da carboximetilcelulose (CMC) a qual foi colocada num copo de precipitação. Adicionou-se 500 mL de água destilada no mesmo copo e aquecendo a mistura a 60 °C, numa placa de aquecimento em agitação contínua até a dissolução da carboximetilcelulose. Esta quantidade de CMC representa 5% e 10% em relação à massa seca de fibra.

### **3.5 Incorporação de aditivos na pasta**

Numa primeira etapa todos os aditivos (amido catiónico, bórax, carboximetilcelulose) foram incorporados na suspensão individualmente. Para o bórax considerou-se a percentagem de 1% (de massa seca de fibra) *versus* o efeito do tempo de contacto (2 h ou 4 h), o valor desta percentagem tem por base o trabalho de Devisetti, (1999).

Para o amido catiónico (AC), considerou-se 3% de acordo com o trabalho realizado por Gaiolas, (2004) sobre a aplicação deste amido catiónico, e os melhores resultados foram para esta percentagem. Para a carboximetilcelulose usaram-se 5% e 10% como percentagens, valores estipulados por mim e pelas minhas orientadoras.

Depois de analisados os resultados obtidos com estas diferentes incorporações para cada aditivo, seleccionámos dentre eles os melhores resultados e foram testadas diferentes misturas dos aditivos tal como se enuncia:

\* 1% bórax 4 h + 3% AC ;

\* 1 % bórax 4 h + 5% CMC ;

\* 5% CMC + 3% AC

Estas diferentes combinações visaram encontrar qual a melhor mistura de aditivos que garantissem um papel com melhores propriedades mecânicas e um prolongamento do tempo de vida de reciclagem da folha de papel produzida a partir da pasta kraft crua de fibra longa, i.e., mais ciclos de reciclagem.

#### **3.5.1 Incorporação do bórax vs tempo de contacto**

Da amostra inicial contida no refinador/desintegrador *Valley*, foi retirada uma toma de 2 L, que foi colocada num balde e perfez-se com 8 L de água desmineralizada. Foi incorporado na suspensão fibrosa o bórax a 1%, e iniciou-se o tempo de contagem até ser aplicado um tempo de contacto de 2 horas, com agitação contínua. No final deste tempo, retiraram-se do balde 12 tomas para serem produzidas folhas de 60 g/m<sup>2</sup>. A restante suspensão que ficou no balde permaneceu em contacto com o bórax até completar de 4 horas, sempre em agitação. No final, usou-se toda a suspensão para produzir as outras folhas, que foram prensadas, secas em anéis de acordo com a norma referida anteriormente.

Para a mistura com os outros aditivos, utilizou-se o procedimento do bórax a 4h, por apresentar melhores resultados.

### **3.5.2. Incorporação do amido catiónico**

Primeiramente retirou-se 2 L da pasta inicial do refinador/desintegrador *Valley*, colocou-se num balde, juntou-se 8 L de água e a suspensão foi posta sob agitação mecânica. A solução de amido catiónico a 3%, preparada como se referiu no item 3.4.1 foi adicionada no balde, e deixada em agitação durante 20 minutos. Findo este tempo produziram-se as folhas com o mesmo procedimento.

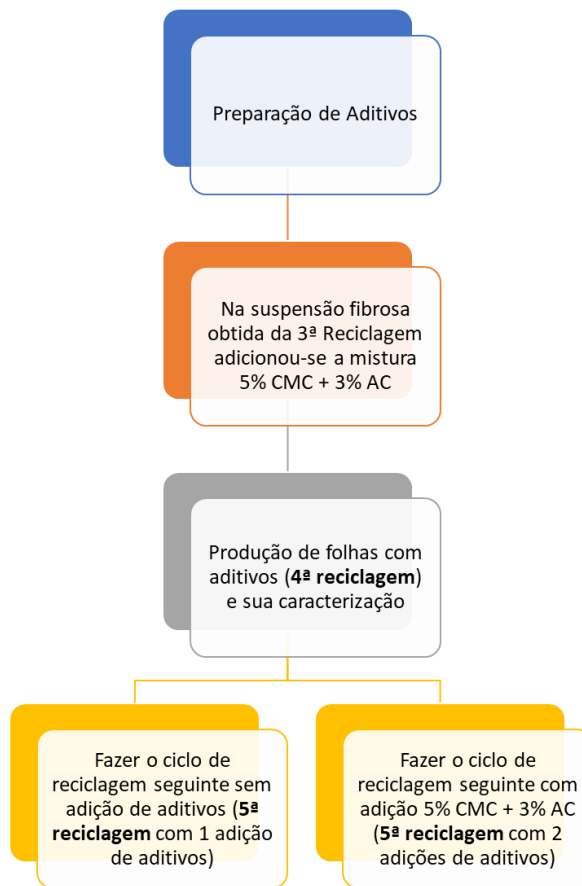
### **3.5.3 Incorporação da carboximetilcelulose**

Usando 2 L da pasta inicial proveniente do refinador/desintegrador *Valley*, foi colocada num balde com 8 L de água desmineralizada sob agitação mecânica. A solução de CMC 5% foi adicionada no balde com a suspensão, durante 10 minutos em agitação e seguidamente produziram-se as folhas cumprindo os requisitos necessários até a realização dos ensaios físicos nas folhas. A solução de CMC a 10 % seguiu o mesmo procedimento.

Para a mistura com os outros aditivos, utilizou-se o procedimento do CMC 5% pois a diferença entre 5% e 10% não foi relevante, optando-se pela solução que apresenta menor quantidade de aditivos (solução mais económica).

## **3.6 Adição de aditivos na pasta reciclada**

Depois de estudado o efeito dos aditivos individuais e as misturas na pasta de referência, foi escolhida a melhor solução (5% CMC + 3% AC) para ser aplicada às amostras dos últimos ciclos de reciclagem, isto é, 4º e 5º ciclos (R4 e R5). Na Figura 24, está apresentado o esquema de adição de aditivos nos dois últimos ciclos de reciclagem.



**Figura 24.** Esquema da adição de aditivos nos 4<sup>a</sup> e 5<sup>a</sup> ciclos de reciclagem.

### 3.7 Propriedades finais do papel

Todos os ensaios foram realizados num laboratório devidamente controlado a nível de temperatura e humidade relativa, respetivamente  $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  e  $50\% \pm 2\%$  HR, segundo a norma ISO 187:1990.

#### 3.7.1 Gramagem

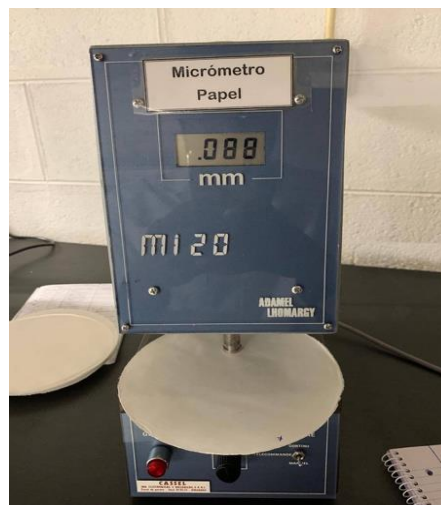
A gramagem foi determinada através do quociente entre a massa média de dez folhas, em gramas e a área das folhas ( $0,02138 \text{ m}^2$ ), e é expressa em gramas por metro quadrado ( $\text{g}/\text{m}^2$ ), ISO 536 (2019). Na Figura 25 é apresentada a foto da balança analítica utilizada para efetuar as devidas pesagens das folhas laboratoriais.



**Figura 25.** Balança analítica usada para pesar as folhas.

### 3.7.2 Espessura e Bulk

A espessura é medida com auxílio de um micrómetro para papel (ver Figura 26) e que corresponde à distância entre as duas faces do papel e é expressa na unidade  $\mu\text{m}$  (micrómetro), e determinada em cinco pontos diferentes de cada folha, de acordo com a norma ISO 534 (2011).



**Figura 26.** Equipamento usado para a medição da espessura (micrómetro).

Os valores da espessura juntamente com os valores da gramagem foram usados para calcular o *bulk* (ISO 534 (2011)), que é o inverso da massa volúmica (*mv*) de acordo com a equação 1,

$$mv = \frac{W(\frac{g}{m^2})}{E(\mu m)} = g/cm^3$$

Equação (1)

### 3.7.3 Índice de rebentamento

Para o teste de rebentamento foi utilizada uma amostra de papel produzido, e submetida no equipamento apresentado na Figura 27. Usou-se uma pressão hidrostática requerida para romper a amostra de papel quando deformada numa membrana de 30,5 mm de diâmetro, por aplicação de uma força constante perpendicular ao plano da amostra, segundo a ISO 2758 (2014).



**Figura 27.** Equipamento, utilizado para medir o índice de rebentamento.

### 3.7.4 Resistência Intrínseca das Fibras - Zero Span

O ensaio zero span foi utilizado para quantificar a resistência intrínseca das fibras no estado seco das amostras de papel quando submetidas a uma carga de tração com afastamento zero, de acordo com o equipamento apresentado na Figura 28, e segundo a norma ISO 15361 (2000).



**Figura 28.** Equipamento zero span.

### **3.7.5 Índice a tração, Alongamento e Módulo de *Young***

Estas propriedades de resistência mecânica foram analisadas de acordo a ISO 1924-2 (2008). Utilizou-se uma máquina universal de ensaios mecânicos, apresentada na Figura 29, onde foram colocadas amostras dos papéis entre duas garras com um afastamento de 100 mm, alinhadas na mesma direção para que não haja erros nos resultados. Quando as amostras quebram os resultados são processados no equipamento.



**Figura 29.** Equipamento usado para a determinação do índice a tração, alongamento e módulo de *Young*.

## 4. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão representados e discutidos os resultados obtidos durante os procedimentos experimentais realizados neste estudo, desde as reciclagens das folhas até à adição dos aditivos nas reciclagens.

### 4.1 Propriedades morfológicas

Relativamente às características morfológicas ao longo dos ciclos de reciclagem, foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Resultados das propriedades morfológicas durante os ciclos de reciclagem.

	<b>Comprimento médio ponderado em comprimento das fibras (mm)</b>	<b>Largura da Fibra (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Fibras dobradas (%)</b>
<b>Suspensão</b>	Média	Média	Média
R0	2,45	26,2	50,7
R1	2,01	26,8	42,8
R2	2,41	27,6	40,7
R3	2,42	29,3	38,3
R4	2,54	28,8	35,0
R5	2,47	28,6	34,8
	<b>Fibras cortadas (%)</b>	<b>Comprimento dos finos (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Finos em área (%)</b>
	Média	Média	Média
R0	31,7	51,7	0,69
R1	32,5	41,3	3,11
R2	32,9	55,3	0,70
R3	38,3	47,0	0,69
R4	37,1	51,3	0,54
R5	37,0	35,2	0,52

Das propriedades morfológicas apresentadas na Tabela 3, verifica-se que as mais afetadas pelos ciclos de reciclagem são as fibras dobradas (%) com uma diminuição de cerca de 31,4% e as fibras cortadas (%) com um aumento de cerca de 16,7%.

## 4.2 Grau de Schopper-Riegler

O grau *Schopper-Riegler* (°SR), representa o grau de drenabilidade das pastas celulósicas, e é influenciado pela capacidade de conformabilidade das fibras, pelo teor de finos na pasta e a fibrilação externa das fibras. Quanto maior é o valor do °SR, menor é a drenabilidade da água na pasta (Sabino, 2020).

Este parâmetro foi analisado para avaliar os valores da drenabilidade da água, nas pastas dos processos de reciclagem sem adição de aditivos. Na Tabela 4, encontram-se ilustrados os resultados dos graus *Schopper-Riegler* (°SR) das pastas.

**Tabela 4.** Resultados do grau *Schopper-Riegler* (°SR) para as diferentes suspensões.

Suspensões	Grau <i>Schopper-Riegler</i> (°SR)
Reciclagem 0	13
Reciclagem 1	12
Reciclagem 2	12
Reciclagem 3	11
Reciclagem 4	11
Reciclagem 5	9

Como apresentado na Tabela 4, constata-se que os valores de °SR apresentados para as diferentes pastas, diminuem durante a reciclagem de 13 °SR para 9 °SR. Esta diminuição pode estar relacionada com o ligeiro efeito de hornificação das fibras, resultado concordante com os autores (Simões et al., 2023).

## 4.3 Evolução das Propriedades finais do papel ao longo dos ciclos de reciclagem sem adição de aditivos

### 4.3.1 Gramagem e Espessura

Os resultados da gramagem e da espessura, obtidos bem como os valores para o *bulk* calculados encontram-se apresentados na Tabela 5. Usando a equação 2 descrita em Henriksson *et al.* (2008) pode calcular-se a porosidade aparente de estruturas fibrosas, também apresentada na Tabela 5.

$$\text{Porosidade aparente (\%)} = 100 \times \left(1 - \left(\frac{\text{densidade da amostra}}{\text{densidade da celulose}}\right)\right) \quad \text{Equação (2)}$$

Onde: densidade da amostra, g/cm<sup>3</sup> e densidade da celulose (assume ser 1,6 g/cm<sup>3</sup>).

**Tabela 5.** Propriedades estruturais das folhas nos vários ciclos de reciclagem.

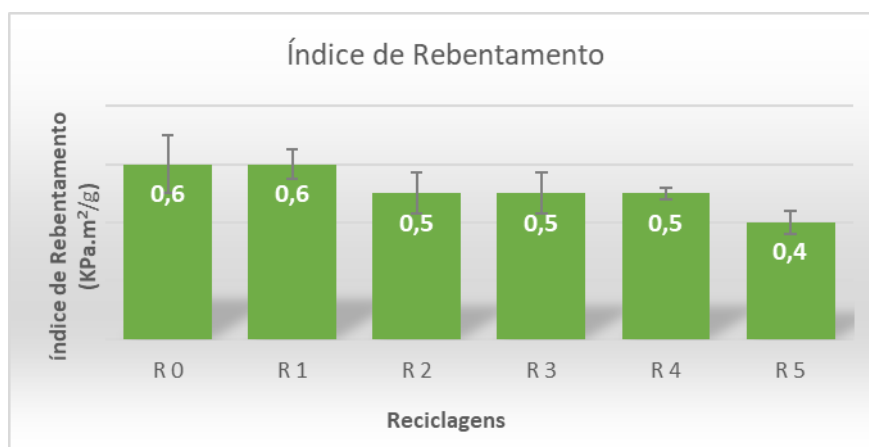
	Gramagem (g/m <sup>2</sup> )		Espessura (μm)		Bulk (cm <sup>3</sup> /g)	Porosidade Aparente (%)
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão		
R 0	69,4	2,27	152	5,0	2,19	71
R 1	59,6	3,13	137	8,0	2,30	73
R 2	59,9	2,44	136	5,0	2,27	72
R 3	58,6	2,42	128	8,0	2,18	71
R 4	63,4	1,47	140	4,0	2,21	72
R 5	65,4	2,79	138	7,0	2,11	70

Uma vez que não foram conseguidos valores de gramagem aproximados ao valor pretendido de 60 g/m<sup>2</sup>, não se consegue tirar nenhuma conclusão em relação a tendências de evolução destas propriedades estruturais com os ciclos de reciclagem.

A evolução do *bulk* da folha laboratorial de celulose mostra que o efeito mais importante ocorre nos dois primeiros ciclos de reciclagem. Após o aumento inicial do *bulk*, ocorreu uma ligeira diminuição seguida de um aumento e nova diminuição final do volume. O perfil do volume reflete a forte contribuição da hornificação das fibras e provavelmente alguma contribuição do conteúdo de elementos finos, resultado concordante com os autores (Simões et al., 2023).

#### 4.3.2 Índice ao rebentamento

Na Figura 30, encontram-se apresentados os resultados do índice de rebentamento ao longo da reciclagem.

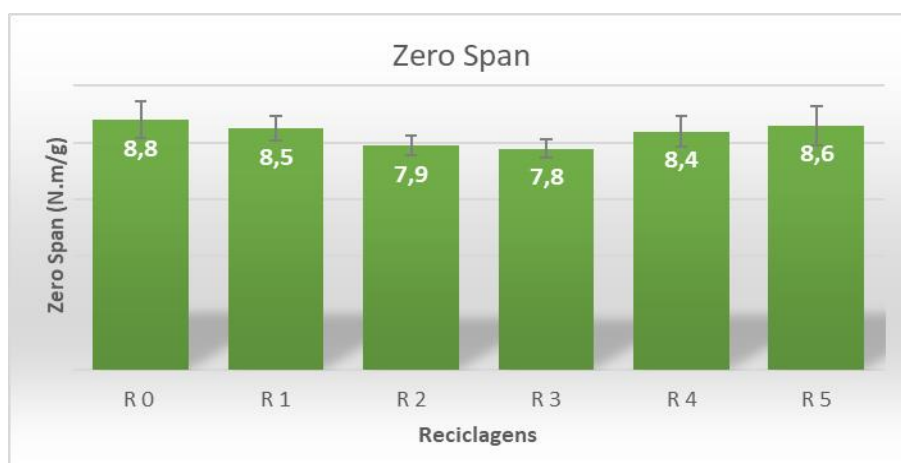


**Figura 30.** Resultados do índice de rebentamento durante os ciclos de reciclagem.

Esta propriedade tem a tendência de apresentar uma diminuição durante os ciclos de reciclagem. Esta diminuição deve-se a algumas razões como: uma menor resistência intrínseca da fibra, à fraca fibrilação externa da pasta de fibra longa devido ao baixo valor de drenagem inicial, à perda de elementos finos, e a outras características físico-químicas destas fibras (Simões et al., 2023).

#### 4.3.3 Zero Span

Na Figura 31, encontram-se apresentados os resultados da resistência à tração à distância zero (zero span) durante os ciclos de reciclagem.

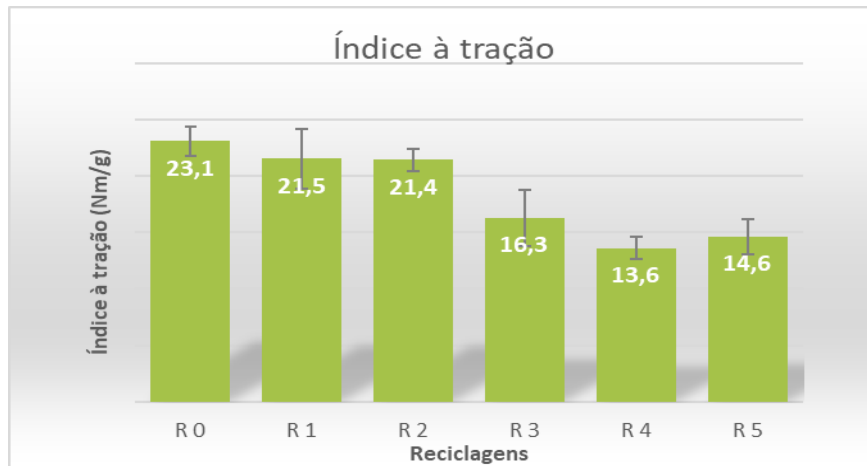


**Figura 31.** Resultados do zero span durante os ciclos de reciclagem.

Como se pode verificar, os valores são muito similares, estando dentro dos limites do desvio padrão uns dos outros. Assim, o possível efeito de hornificação no qual as fibras criariam menos ligações entre elas com as sucessivas reciclagens, não é traduzido pelos valores obtidos neste ensaio. Um dos ensaios que se iniciou com a pasta virgem (R0) foi o WRV, a partir do qual poderia ter sido calculado a percentagem de hornificação, no entanto devido à avaria do equipamento, não foi possível concluir a análise deste parâmetro.

#### 4.3.4. Índice à tração

Os resultados do índice de tração encontram-se apresentados na Figura 32, e apresentam uma diminuição com os ciclos de reciclagem.

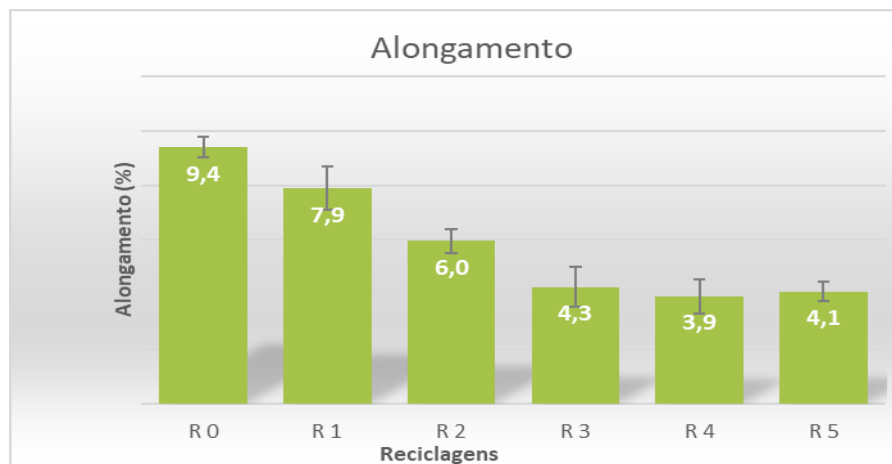


**Figura 32.** Resultados do Índice de tração durante os ciclos de reciclagem.

De acordo os resultados apresentados na Figura 32, constata-se uma diminuição do índice à tração, e isto vai de acordo ao esperado. Durante os ciclos de reciclagem, as fibras sofrem alterações na sua estrutura, causando a formação de uma rede fibrosa menos coesa e deste modo o papel perde resistência quando é sujeito aos ciclos de reciclagem seguintes. Estes resultados são concordantes com os obtido por Simões et al. (2023), para uma pasta *kraft* crua de fibra longa. Também pode ser observado, a perda de resistência mais acentuada é do 2º para o 3º ciclo de reciclagem, ou seja, uma diminuição de cerca de 23,8%.

#### 4.3.5. Alongamento

Os resultados do alongamento encontram-se apresentados na Figura 33, e apresentam uma diminuição com os ciclos de reciclagem, assim como o índice de tração. Geralmente, estas duas propriedades seguem a mesma tendência, como era de esperar.



**Figura 33.** Resultados do alongamento durante os ciclos de reciclagem.

Também pode ser observado, que nos dois primeiros ciclos de reciclagem esta diminuição é mais abrupta traduzindo-se numa perda de alongamento de cerca de 36,2%.

## 4.4. Estudo individual da incorporação dos aditivos

### 4.4.1 Gramagem e Espessura

Os resultados da gramagem e da espessura dos papéis formados a partir da adição de forma individual dos aditivos e a sua comparação com a pasta de referência, encontram-se apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Propriedades estruturais das folhas com a variação da adição de aditivos.

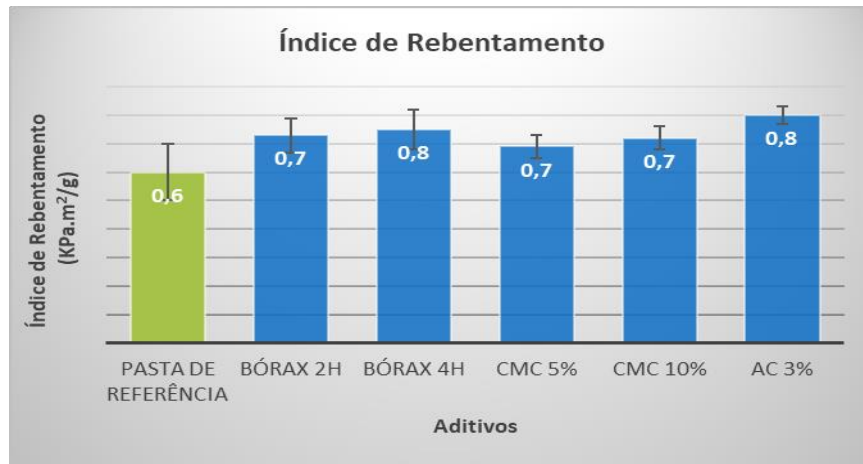
	Gramagem (g/m <sup>2</sup> )		Espessura (μm)		<b>Bulk (cm<sup>3</sup>/g)</b>
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	
Pasta de Referência	69,4	2,3	152	5,0	2,20
Bórax 2H	59,4	2,1	130	6,0	2,19
Bórax 4H	62,3	2,0	130	7,0	2,08
CMC 5%	67,6	2,2	140	7,0	2,07
CMC 10%	67,7	1,6	140	3,0	2,06
Amido catiónico 3%	62,1	3,4	130	6,0	2,09

Uma vez que não foram alcançados valores de gramagem aproximados ao valor pretendido de 60 g/m<sup>2</sup>, não se consegue tirar nenhuma conclusão em relação à incorporação destes aditivos nas propriedades estruturais.

Com a adição dos aditivos nas folhas laboratoriais de celulose, verificou-se uma diminuição do *bulk* nessas folhas, apresentado valores inferiores ao das folhas da pasta de referência. Esta diminuição deve-se também à forte contribuição da hornificação das fibras e provavelmente alguma contribuição do conteúdo de elementos finos, resultado concordante com os autores (Simões et al., 2023).

### 4.4.2 Índice ao rebentamento

Os resultados do índice de rebentamento dos papéis formados a partir da adição de forma individual dos aditivos e a sua comparação com a pasta de referência, encontram-se apresentados na Figura 34.



**Figura 34.** Resultados do índice de rebentamento durante a variação da adição de aditivos.

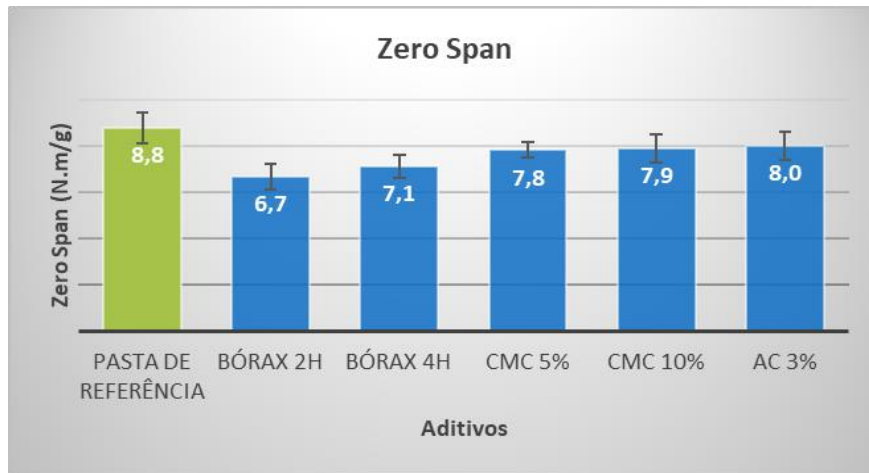
Os resultados apresentados na Figura 34, mostram que os aditivos aumentam ligeiramente o índice de rebentamento do papel, comparados com a pasta de referência.

O índice de rebentamento sendo uma das propriedades dependentes da ligação entre fibras e da resistência intrínseca das fibras, pode ver-se que a incorporação de aditivos aumenta ligeiramente as ligações entre estas, garantindo um melhoramento no rebentamento.

De entre os aditivos usados, o AC 3% e o bórax 4H, apresentaram os melhores resultados.

#### 4.3.3 Zero Span

Os resultados do zero span dos papéis produzidos com a adição de forma individual dos aditivos e a sua comparação com a pasta de referência, encontram-se apresentados na Figura 35.



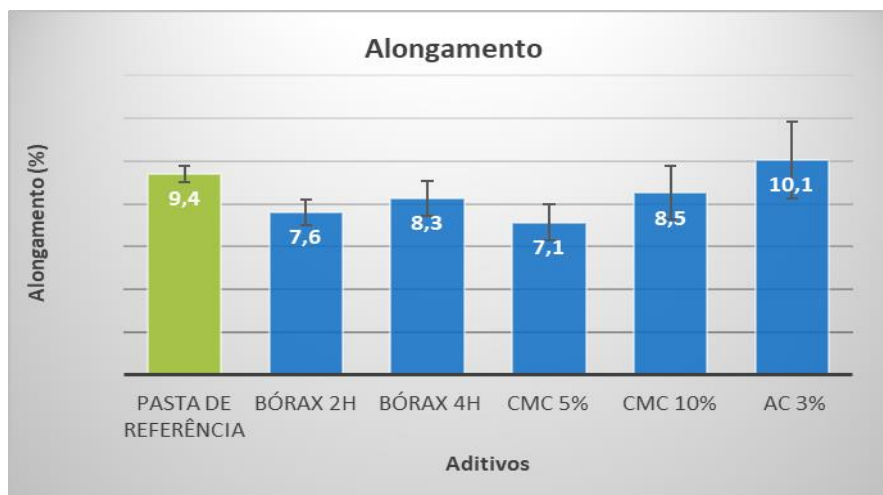
**Figura 35.** Resultados do zero span durante a variação da adição de aditivos.

De acordo os resultados apresentados na Figura 35, observa-se que os aditivos não tiveram influência nesta propriedade em relação à pasta de referência. O bórax a 2H e 4H, apresentando valores mais baixos, relativamente à pasta de referência e aos outros aditivos, mostrando um efeito negativo na resistência intrínseca das fibras.

#### 4.3.4 Alongamento

O alongamento é definido como a capacidade da rede de fibras se alongar sobre o efeito de uma carga sem quebrar, e é uma boa medida da resistência do papel. É determinado pelo alongamento das fibras e pela distorção da rede fibrosa (Ghasemiana et al., 2012).

Os resultados do alongamento dos papéis formados a partir da adição de forma individual dos aditivos e a sua comparação com a pasta de referência, encontram-se apresentados na Figura 36.

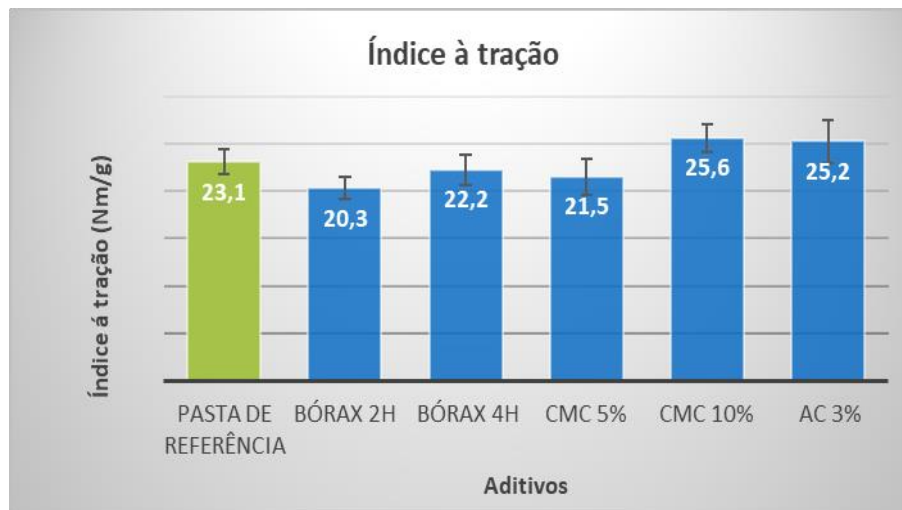


**Figura 36.** Resultados do alongamento com a variação da adição de aditivos.

A incorporação dos aditivos diminuiu os valores do alongamento em relação a pasta de referência, com a exceção do amido catiónico. Segundo Ghasemiana et al. (2012), o alongamento é influenciado pelas propriedades morfológicas, e as propriedades químicas não contribuem significativamente para a evolução do alongamento. Podendo concluir-se que o uso do amido catiónico 3%, melhora as propriedades a nível estrutural das fibras, sendo um bom agente de ligação entre as fibras na estrutura do papel.

#### 4.3.5 Índice à tração

Os resultados para o índice à tração dos papéis formados a partir da incorporação de forma individual dos aditivos e a sua comparação com a pasta de referência, encontram-se apresentados na Figura 37.

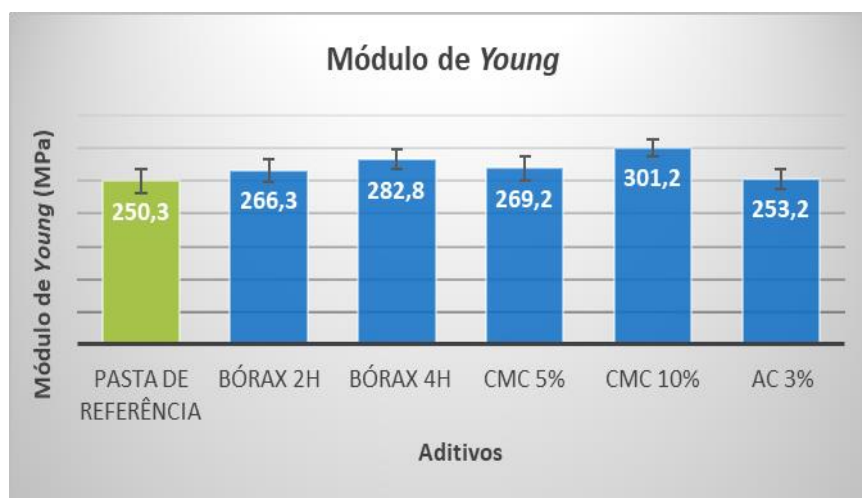


**Figura 37.** Resultados do índice à tração com a variação da adição de aditivos.

Como apresentado na Figura 37, entre os aditivos utilizados, o AC 3% e o CMC 10% são os que apresentaram resultados superiores em relação à pasta de referência. Com estes resultados observou-se que com o AC 3% e o CMC 10% houve uma melhoria das propriedades de ligação entre as fibras e conseqüentemente o índice à tração como seria de esperar, e conforme referido em Pettersson (2006).

#### 4.3.6. Módulo de Young

Os resultados do módulo de *Young* dos papéis formados a partir da adição de forma individual dos aditivos e a sua comparação com a pasta de referência, encontram-se apresentados na Figura 38.



**Figura 38.** Resultados do módulo de *Young* com a variação da adição de aditivos.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 38, todos os aditivos apresentaram um aumento do módulo de *Young* relativamente à pasta de referência. A incorporação de CMC 10%, destaca-se por apresentar o maior aumento da rigidez da folha. Por outro lado, a incorporação do AC 3% foi o aditivo que ficou mais próximo da pasta de referência o que seria mais desejável uma vez que o objetivo é aumentar a resistência à tração e não a rigidez.

## 4.5. Propriedades finais do papel com a incorporação das misturas dos aditivos

Após o estudo individual da incorporação dos aditivos na pasta, misturaram-se os aditivos e adicionaram-se na pasta com o objetivo de estudar quais as vantagens que poderiam trazer a misturas de aditivos nos ciclos de reciclagem.

### 4.5.1 Gramagem e Espessura

Os resultados da gramagem e da espessura dos papéis formados a partir da adição das misturas de aditivos e a sua comparação com a pasta de referência, encontram-se apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Propriedades estruturais das folhas com a adição das misturas de aditivos.

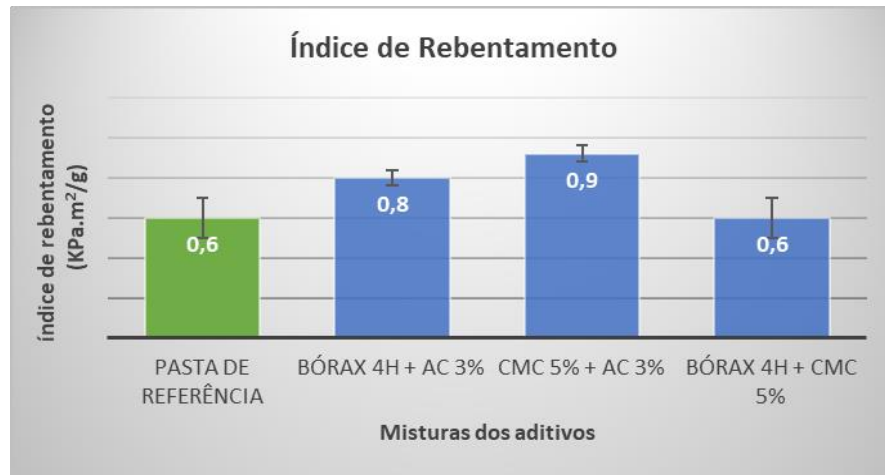
	Gramagem (g/m <sup>2</sup> )		Espessura (µm)		<i>Bulk</i> (cm <sup>3</sup> /g)
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	
Pasta de Referência	69,4	2,27	152	5,0	2,20
Bórax 4H + Amido Cat. 3%	62,4	3,87	140	10,0	2,24
CMC 5% + Amido Cat. 3%	59,7	1,52	120	3,0	2,01
Bórax 4H + CMC 5%	63,8	1,35	130	4,0	2,03

Uma vez que não foram alcançados valores de gramagem aproximados ao valor pretendido de 60 g/m<sup>2</sup>, não se consegue tirar nenhuma conclusão em relação à incorporação destas misturas de aditivos nas propriedades estruturais.

Com a adição das misturas dos aditivos nas folhas laboratoriais de celulose, verificou-se de modo geral uma diminuição do *bulk* nessas folhas, apresentando valores inferiores ao das folhas da pasta de referência, o mesmo caso da adição dos aditivos de forma individual.

#### 4.5.2 Índice ao rebenamento

Os resultados do índice de rebenamento dos papéis formados a partir da adição das misturas dos aditivos e a sua comparação com a pasta de referência, encontram-se apresentados na Figura 39.

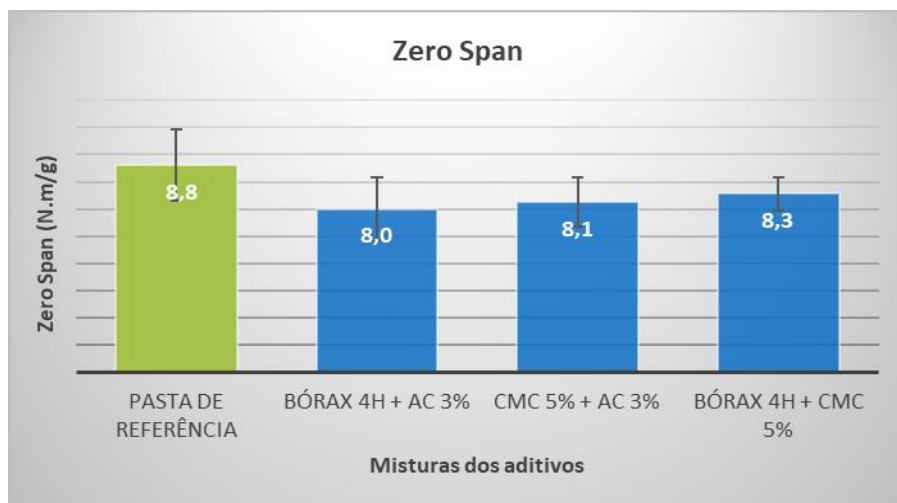


**Figura 39.** Resultados do índice de rebenamento com a adição das misturas de aditivos.

Da observação da Figura 39 pode concluir-se que o melhor resultado foi para a mistura CMC 5% + AC 3%, e que a junção destes amplificou o valor do índice de rebenamento em relação a cada um deles individualmente. Por outro lado, a mistura de bórax 4H + CMC 5% foi a que apresentou o menor valor, diminuindo o valor desta propriedade em relação a cada um deles individualmente.

#### 4.5.3 Zero Span

Os resultados do zero span dos papéis formados a partir da adição das misturas dos aditivos e a sua comparação com a pasta de referência, encontram-se apresentados na Figura 40.

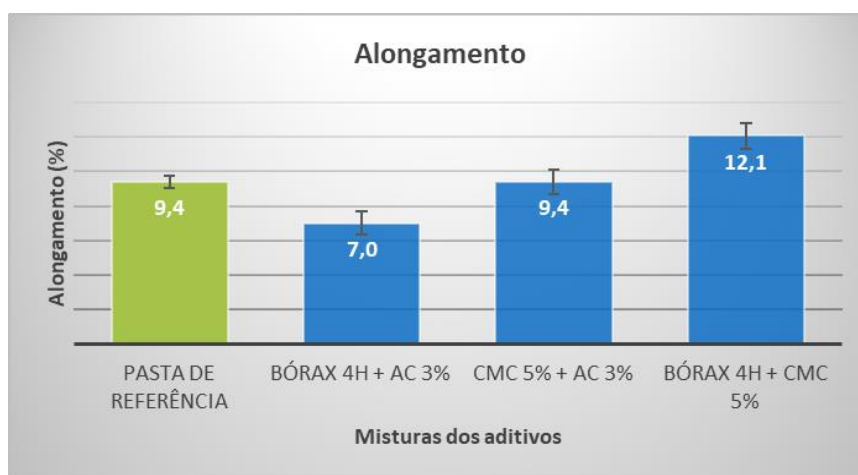


**Figura 40.** Resultados do zero span com a adição das misturas de aditivos.

De acordo os resultados apresentados na Figura 40, para a resistência intrínseca das fibras, observou-se que as misturas de aditivos não tiveram influência nesta propriedade em relação à pasta de referência, como também foi verificado para estes aditivos individualmente.

#### 4.5.4 Alongamento

Os resultados do alongamento dos papéis formados a partir da adição das misturas dos aditivos e a sua comparação com a pasta de referência, encontram-se apresentados na Figura 41.



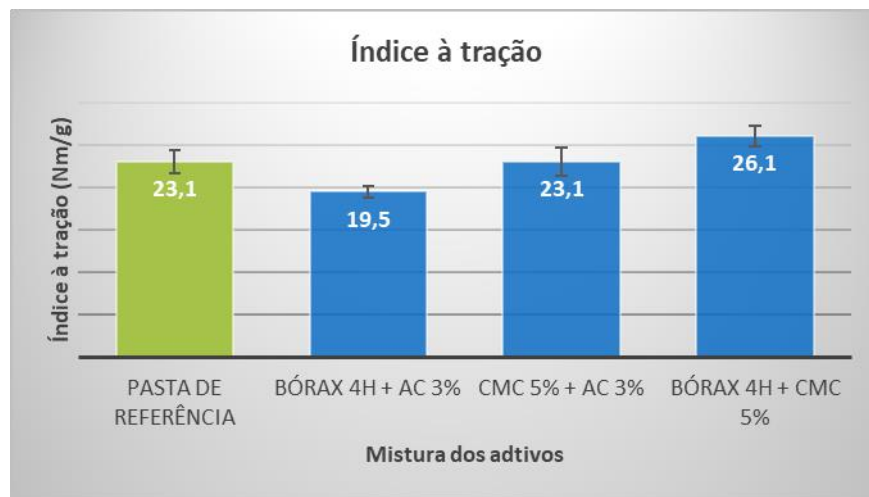
**Figura 41.** Resultados do alongamento com a adição das misturas de aditivos.

Na Figura 41, a mistura que se revelou mais promissora foi bórax 4H + CMC 5%, contrariamente aos resultados destes aditivos individualmente. O AC que se tinha revelado

o melhor individualmente quando junto com o CMC 5% igualou o valor da pasta de referência, não sendo um resultado negativo, não era o esperado.

#### 4.5.5 Índice à tração

Os resultados para o índice à tração dos papéis formados a partir da incorporação das misturas dos aditivos e a sua comparação com a pasta de referência, encontram-se apresentados na Figura 42.

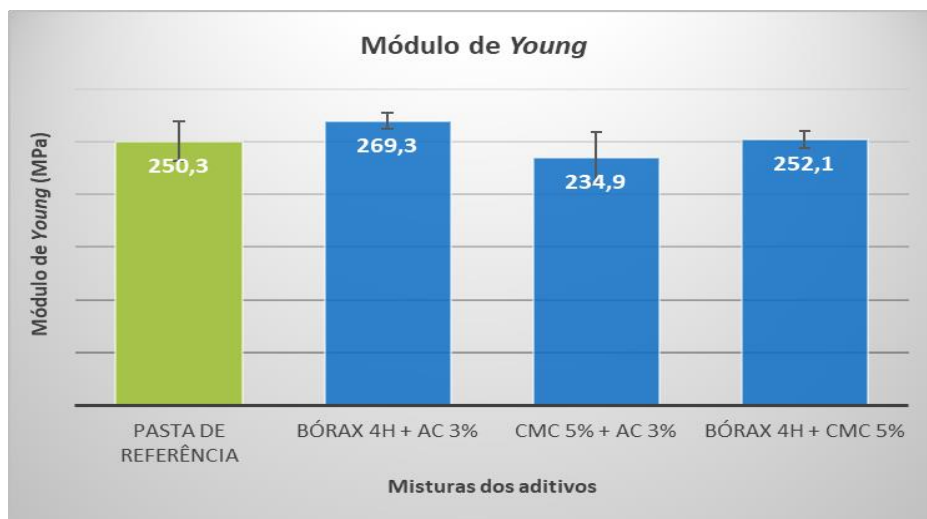


**Figura 42.** Resultados do índice à tração com a adição das misturas de aditivos.

Na Figura 42, a mistura que se revelou mais promissora foi bórax 4H + CMC 5%, contrariamente aos resultados destes aditivos individualmente. O AC que se tinha revelado o segundo melhor individualmente quando junto com o CMC 5% igualou o valor da pasta de referência, não sendo um resultado negativo, não era o esperado.

#### 4.5.6 Módulo de Young

Os resultados do módulo de *Young* dos papéis formados a partir da adição das misturas dos aditivos e a sua comparação com a pasta de referência, encontram-se apresentados na Figura 43.



**Figura 43.** Resultados do módulo de *Young* com a adição das misturas de aditivos.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 43, todos os aditivos apresentaram um aumento do módulo de *Young* relativamente à pasta de referência, com exceção da mistura de CMC 5% + AC 3%. Assim, a incorporação da mistura CMC 5% + AC 3% aumentou a elasticidade da folha pois apresentou um valor inferior ao da pasta de referência.

## 4.6. Propriedades finais do papel com a adição das misturas dos aditivos nos ciclos de reciclagem

### 4.6.1 Gramagem e Espessura

Os resultados da gramagem e da espessura dos papéis formados a partir da adição da mistura de aditivos CMC 5% + AC 3%, nos ciclos de reciclagem (R4 e R5) e a sua comparação com a pasta de referência, encontram-se apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Propriedades estruturais das folhas com a adição das misturas de aditivos nas reciclagens.

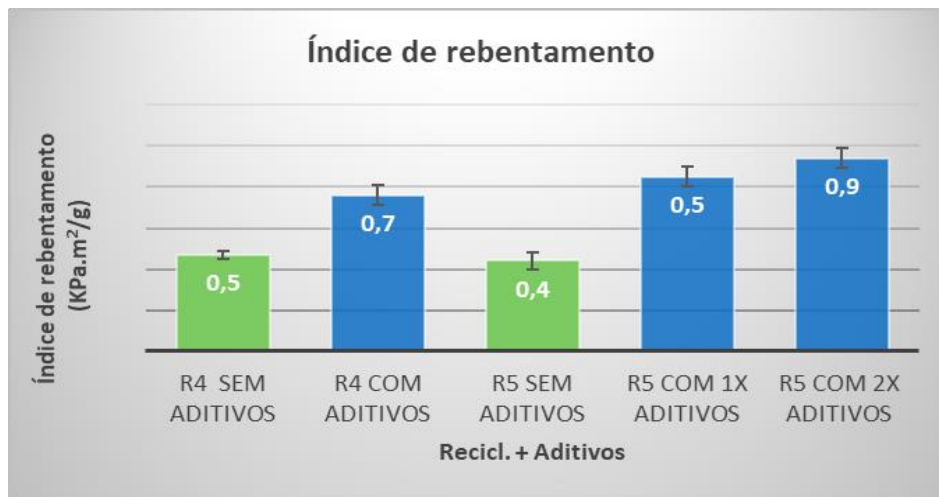
	Gramagem (g/m <sup>2</sup> )		Espessura (µm)		Bulk (cm <sup>3</sup> /g)
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	
Pasta de Referência	69,4	2,27	152	5,0	2,20
R 4 com aditivos	61,0	0,67	130	10,0	2,13
R 5 com aditivos 1x	77,9	4,18	120	5,0	1,54
R5 com aditivos 2x	57,4	1,54	160	10,0	2,78

Uma vez que não foram alcançados valores de gramagem aproximados ao valor pretendido de 60 g/m<sup>2</sup>, não se consegue tirar nenhuma conclusão em relação à incorporação destas misturas de aditivos nas propriedades estruturais.

Com a adição das misturas dos aditivos nas folhas laboratoriais de celulose nos ciclos de reciclagens estudados, verificou-se de modo geral uma diminuição do *bulk* nessas folhas, apresentando valores inferiores ao das folhas da pasta de referência, o mesmo caso da adição de forma individual e pelas misturas, e desta forma constata-se que os aditivos não beneficiam o *bulk*.

#### 4.6.2 Índice ao rebenamento

Os resultados do índice de rebenamento dos papéis formados a partir da adição da mistura dos aditivos CMC 5% + AC 3%, nos ciclos de reciclagem (R4 e R5), encontram-se apresentados na Figura 44.

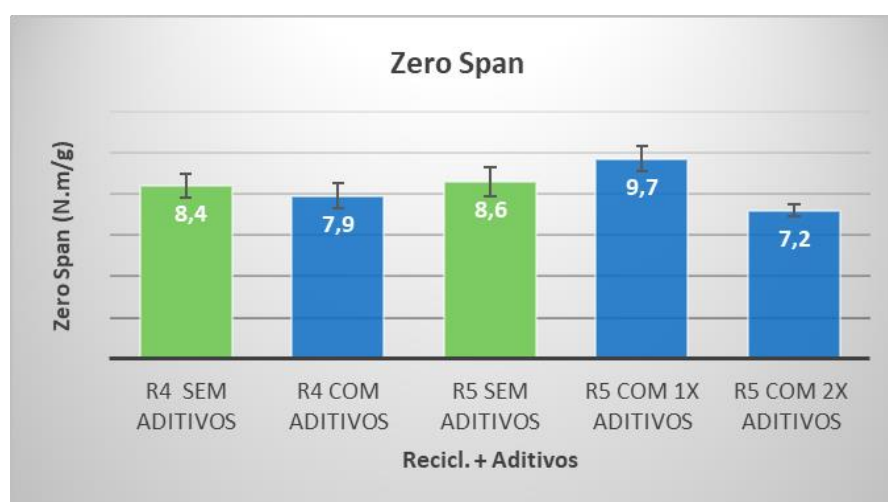


**Figura 44.** Resultados do índice de rebenamento com a adição das misturas de aditivos nas reciclagens.

Com base nos resultados apresentados na Figura 44, de um modo geral todos os valores do índice de rebenamento são superiores à pasta de referência e conseqüentemente maiores que qualquer ciclo de reciclagem (ver figura 31). Em relação ao resultado da reciclagem R5 com aditivo 1x, que é a reciclagem das folhas R4 aditivadas sem nova incorporação de aditivos, este apresentou um resultado superior a R4 com aditivo, o que se traduz numa reativação dos aditivos já existentes nas folhas a reciclar. Como seria de esperar a amostra R5 aditivos 2x apresenta o valor mais elevado para esta propriedade.

### 4.6.3 Zero Span

Os resultados para a resistência intrínseca das fibras dos papéis formados a partir da adição da mistura dos aditivos CMC 5% + AC 3%, nos ciclos de reciclagem (R4 e R5), encontram-se apresentados na Figura 45.

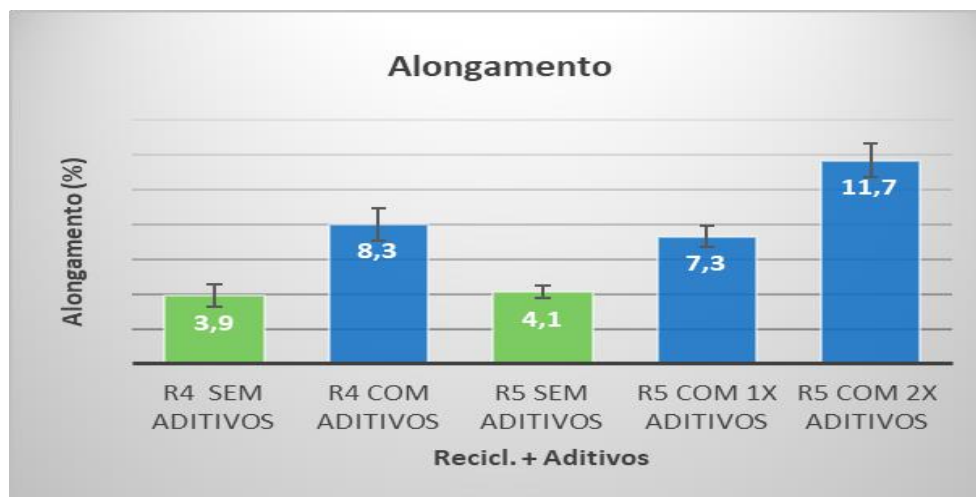


**Figura 45.** Resultados do zero span com a adição das misturas de aditivos nas reciclagens.

Com base nos resultados apresentados na Figura 45 de um modo geral todos os valores do zero-span são inferiores à pasta de referência, exceto para R5 com aditivo 1x. Em relação ao resultado da reciclagem R5 com aditivo 1x, que é a reciclagem das folhas R4 aditivadas sem nova incorporação de aditivos, este apresentou um resultado superior a R4 com aditivo, o que se traduz numa reativação dos aditivos já existentes nas folhas a reciclar. A amostra R5 aditivos 2x apresenta o valor mais baixo para esta propriedade, dado que a segunda adição de aditivos compromete as ligações entre fibras.

### 4.6.4 Alongamento

Os resultados para o alongamento dos papéis formados a partir da adição da mistura dos aditivos CMC 5% + AC 3%, nos ciclos de reciclagem (R4 e R5), encontram-se apresentados na Figura 46.

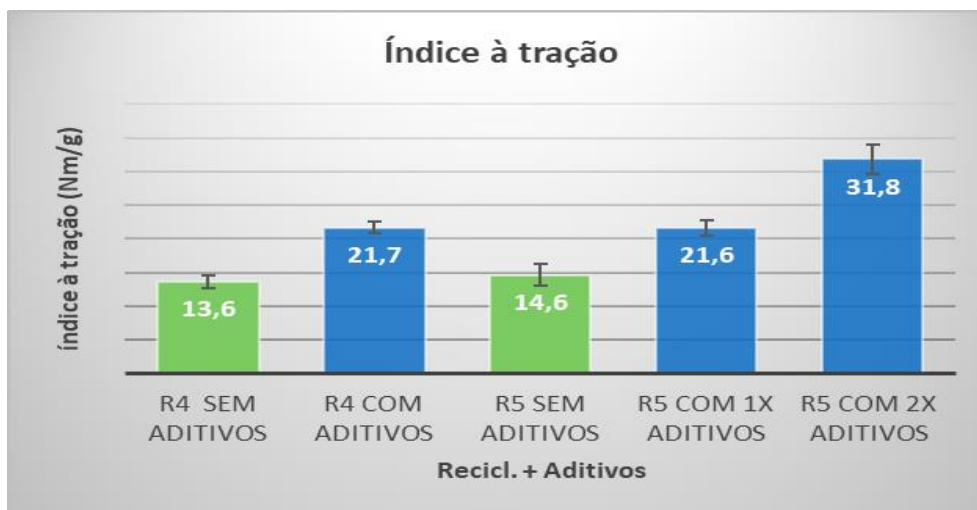


**Figura 46.** Resultados do alongamento com a adição das misturas de aditivos nas reciclagens.

Com base nos resultados apresentados na Figura 46 de um modo geral todos os valores do alongamento são inferiores à pasta de referência, exceto para R5 com aditivo 2x. A amostra R5 aditivos 2x apresenta o valor mais elevado para esta propriedade, uma vez que de acordo com o zero-span há um comprometimento das ligações fibra-fibra, que se traduz num “escorregamento” entre elas.

#### 4.6.5 Índice à tração

Os resultados para o índice de tração dos papéis formados a partir da adição da mistura dos aditivos CMC 5% + AC 3%, nos ciclos de reciclagem (R4 e R5) e a sua comparação com a pasta de referência, encontram-se apresentados na Figura 47.

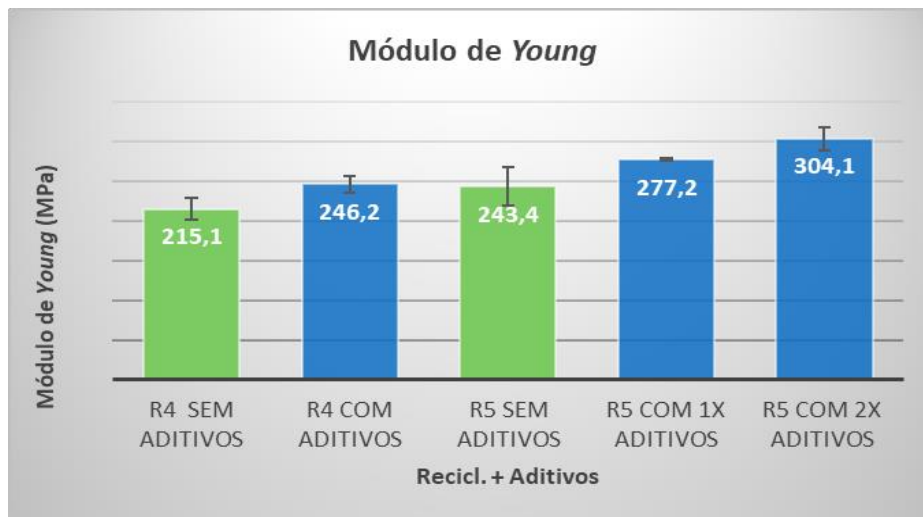


**Figura 47.** Resultados do índice à tração com a adição das misturas de aditivos nas reciclagens.

Com base nos resultados apresentados na Figura 47, de um modo geral todos os valores do índice de tração são superiores à R4 sem aditivos (13,6 N.m/g). A amostra R5 aditivos 2x apresenta o valor mais elevado para esta propriedade em relação a R4 e à pasta de referência. Em qualquer uma das três situações conseguiu-se um elevado ganho da resistência do papel o que se traduz num bom processo para aplicar e prolongar os ciclos de reciclagem.

#### 4.6.6 Módulo de *Young*

Os resultados para o módulo de *Young* dos papéis formados a partir da adição da mistura dos aditivos CMC 5% + AC 3%, nos ciclos de reciclagem (R4 e R5), encontram-se apresentados na Figura 48.



**Figura 48.** Resultados do módulo de *Young* com a adição das misturas de aditivos nas reciclagens.

De um modo geral, com base nos resultados apresentados na Figura 48, com a adição da mistura de aditivos ocorreu um aumento na rigidez das folhas. Em relação ao resultado da reciclagem R5 com aditivo 1x, que é a reciclagem das folhas R4 aditivadas sem nova incorporação de aditivos, este apresentou um resultado superior a R4 com aditivo, o que se traduz numa reativação dos aditivos já existentes nas folhas a reciclar.

## 5. Conclusão

Para a realização do tema em estudo, primeiramente foi estudada a evolução das propriedades finais do papel ao longo dos ciclos de reciclagem sem adição de aditivos. Os resultados obtidos mostraram que as propriedades mecânicas foram diminuindo ao longo dos 5 ciclos de reciclagem, sendo as mais afetadas o índice de tração e o alongamento.

Os aditivos usados no presente trabalho para melhorar o desempenho da reciclagem de uma pasta kraft crua de *Pinus sylvestris*, de um modo geral apresentaram resultados positivos nas propriedades do papel a partir de fibra virgem. Esses aditivos foram incorporados nas suspensões de forma individual e em misturas dos mesmos em suspensões fibrosas para serem comparadas com a pasta de referência. Com a incorporação dos aditivos de forma individual nas suspensões, verificou-se que no caso do índice de rebentamento, as incorporações dos aditivos melhoram o índice de rebentamento do papel, sendo o AC 3% e o 1% bórax 4H aqueles que apresentaram os melhores resultados. Por outro lado, o alongamento não apresentou melhorias com as incorporações dos aditivos, com exceção do amido catiónico 3%, apresentando um valor mais alto. A incorporação dos aditivos apresentou melhorias no índice à tração, somente AC 3% e o CMC 10%, que são os aditivos que apresentaram resultados superiores em relação à pasta de referência. Para o módulo de *Young*, todos os aditivos apresentaram melhorias nesta propriedade a incorporação do CMC 10%, e a incorporação do AC 3% foi o aditivo que ficou mais próximo da pasta de referência o que é o mais desejável. Com a incorporação das misturas dos aditivos nas pastas, verificou-se que para o índice de rebentamento o melhor resultado foi para a mistura CMC 5% + AC 3%, e a mistura de bórax 4H + CMC 5% foi a mistura que apresentou o menor valor. Para o alongamento, o bórax 4H + CMC 5% foi a mistura que apresentou melhores resultados. Para o índice à tração, a mistura que apresentou melhores resultados, foi igualmente o bórax 4H + CMC 5%, ao contrário dos seus resultados de forma individual. O AC 3% + CMC 5% apresentou um, valor igual ao da pasta de referência. Para o módulo de *Young*, as misturas apresentaram um aumento relativamente à pasta de referência, com exceção da mistura de CMC 5% + AC 3%, sendo assim a incorporação desta mistura, melhorou a elasticidade da folha devido ao seu um valor inferior ao da pasta de referência.

Com a adição da mistura CMC 5% + AC 3% nos ciclos de reciclagem, verificou-se que para o índice de rebentamento houve um aumento com a incorporação destes durante os ciclos de reciclagem. Os valores do alongamento de um modo geral são inferiores à pasta de referência. Verifica-se que todos os valores do índice de tração são superiores à R4

sem aditivos, o que traduz um aumento de resistência mecânica como era pretendido com este trabalho. Relativamente, ao módulo de *Young*, para todos os ciclos de reciclagem houve um aumento da rigidez.

Com os diferentes estudos apresentados, e com o objetivo de melhorar o desempenho da reciclagem de uma pasta kraft crua de *Pinus sylvestris*, pode concluir-se que a incorporação dos aditivos nas suspensões fibrosas, de um modo geral, fomenta o desempenho das propriedades de resistência mecânica do papel. A mistura CMC 5% + AC 3% foi a que revelou ser a melhor opção para aumentar a resistência mecânica das folhas produzidas prolongando o número de ciclos de reciclagem à custa do aumento da rigidez.

## **6. Trabalhos Futuros**

Pretende-se concluir o estudo já iniciado de avaliação %WRV (*water retention value*), e que não foi concluído, devido a avaria do equipamento, logo os resultados não foram introduzidos na dissertação. Como consequência do ensaio anterior, seria interessante avaliar também o grau de hornificação das pastas recicladas.

Repetir o trabalho com maior número de folhas iniciais, de modo a se poder prolongar o número de ciclos de reciclagem e, com isso, conseguir aprofundar o estudo da incorporação dos aditivos em ciclos consecutivos ou não.

Testar outros tipos de aditivos para este fim e analisar o desempenho desta pasta com a incorporação deles.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel - ABTCP. (1995). Aplicação de amido no "wet end". São Paulo.

Balea, A., Salvador, J., Monte, M., Merayo, N., Negro, C., Blanco, A. (2019). In Situ Production and Application of Cellulose Nanofibers to Improve Recycled Paper Production. *Molecules*, [S. l.], pp. 2-13.

Bayatkashkoli, A., Ramazani, O., et al. (2018). Investigation on the production possibilities of high pressure laminate from borax and recycled papers as a cleaner product. *Journal of Cleaner Production*. Volume 192, pp. 775-781.

Blog Verde. (2022). Disponível em: <<https://blog.verde.ag/pt/culturas/eucalipto/sintomas-deficiencia-de-enxofre-no-eucalipto/>>. Acedido em: 30 jul. de 2023.

Biermann, C.J. (1996) *Handbook of Pulping and Papermaking*. 2nd Edition, Academic Press Limited, London.

Brückle, I. (2009). Bleaching in Paper Production versus Conservation. *Restaurator-international Journal for The Preservation of Library and Archival Material*.

Caraschi, J. C., Campana, S. P. F. (1999). Influência do Grau de Substituição e da Distribuição de Substituintes Sobre as Propriedades de Equilíbrio de Carboximetilcelulose em Solução Aquosa. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, pp. 70-77.

Casey, J. P. (1980). *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*, 3rd Edition. Wiley Interscience, New York, pp. 1593-1607.

Celpa. (2020). Reciclagem. Disponível em: <<https://www.celpa.pt/reciclagem/>>. Acedido em: 19 ago. de 2023.

Central Florestal. (2018). Disponível em: <<http://www.centralflorestal.com.br/2018/12/a-origem-do-uso-dos-pinheiros-como.html>>. Acedido em: 01 de set. de 2023.

Devisetti, S. K. (1999). Borax as a Strength Additive in Recycling. *Masters Theses*. 4936. Disponível em: <[https://scholarworks.wmich.edu/masters\\_theses/4936](https://scholarworks.wmich.edu/masters_theses/4936)>. Acedido em: 30 de jul. de 2023.

Duarte, C. S. (2015). Branqueamento de desperdício colorido da fábrica de papel tissue. *Dissertação de Mestrado*. Departamento de Química. Universidade de Aveiro.

Ek, M., Gellerstedt, G., Henriksson, G. (2009). *Wood Chemistry and Wood Biotechnology*. *Pulp and Paper Chemistry and Technology*, Vol.1, Walter de Gruyter.

Eklund, H. et Lindstrom, T. (1991). *Paper Chemistry: An Introduction*. DT Paper Science Publications, Grankulla.

Ergun, R., Guo, J., Huebner-Keese, B. (2016). Cellulose. Encyclopedia of Food and Health, pp. 694-702. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00127-6>>. Acedido em: 12 de set. De 2023

Fengel, D., Wegener, G. (1989). Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter, Berlin. New York. 613, 1960-1982.

Feltrin, S. B. (2012). Aplicação de amido na fabricação de papel: Vantagens e variáveis da aplicação de amido na fabricação de papel. Trabalho Pós-graduação. Universidade Presbiteriana Mackenzie. São Paulo.

Figueiredo, A. F. B. (2008). Produção de celulose microcristalina a partir de pasta sulfito ácido. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química. Universidade de Aveiro.

Fišerová, M., Illa, A., Boháček, Š., Kasajová, M. Handsheet. (2013). Properties of recovered and virgin fibre blends. Wood Research, [s. L.], Page 57-66.

Freepik. (2015). Disponível em: <[https://br.freepik.com/fotos-premium/cone-de-abeto-em-um-galho-de-uma-arvore-de-abeto-na-floresta-na-natureza\\_15762015.htm](https://br.freepik.com/fotos-premium/cone-de-abeto-em-um-galho-de-uma-arvore-de-abeto-na-floresta-na-natureza_15762015.htm)>. Acedido em: 30 de jul. de 2023.

Foelkel, C., Barrichelo, L. (1975). Tecnologia de Celulose e Papel. Universidade de São Paulo.

Foelkel, C. (2016). As Fibras Celulósicas de Eucaliptos na Produção de Papéis Tissue de Elevados Níveis de Maciez e Absorção Introdução, Eucalyptus Newsletter.

Ghasemiana, A., Ghaffari, M., Ashori, A. (2012) Strength-enhancing effect of cationic starch on mixed recycled and virgin pulps, Carbohydrate Polymers, Vol. 87, pp. 1269-1274.

Heinze, T. (2015). Cellulose: Structure and properties. In: ROJAS, J. Orlando (Ed.). Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, nanocelluloses and advanced materials.

Howard, R. C., Bichard, W. (1992). The Basi-c Effects of Recycling on Pulp Properties. MRS Proceedings, 266, 195. Disponível em: <<https://doi.org/10.1557/PROC-266-195>>. Acedido em: 07 de set. De 2023.

ISO 187. (2017). ISO 287:2017 Paper and board—Determination of moisture content of a lot—Oven-drying method, International Standard Organization, Geneve, Switzerland.

ISO 534. (2011). ISO 534:2011 Paper and board—Determination of thickness, density and specific volume, International Standard Organization, Geneve, Switzerland.

ISO 536. (2019). ISO 536:2019(en), Paper and board—Determination of grammage, International Standard Organization, Geneve, Switzerland.

ISO 15361. (2000). ISO 15361: 2000 Pulps—Determination of zero-span tensile strength, wet or dry, International Standard Organization, Geneve, Switzerland.

ISO 1924-2. (2008). ISO 1924-2:2008 Paper and board—Determination of tensile properties—Part 2: Constant rate of elongation method (20 mm/min), International Standard Organization, Geneve, Switzerland.

ISO 2758. (2014). ISO 2758:2014(en), Paper—Determination of bursting strength, International Standard Organization, Geneva, Switzerland.

ISO 5263-1. (2004). ISO 5263-1:2004 Pulps—Laboratory wet disintegration—Part 1: Disintegration of chemical pulps, International Standard Organization, Geneva, Switzerland.

ISO 5264-1. (1979). ISO 5264-1:1979 Pulps—Laboratory beating—Part 1: Valley beater method, International Standard Organization, Geneva, Switzerland.

ISO 5267-1. (1999). ISO 5267-1:1999 Pulps—Determination of drainability—Part 1: Schopper-Riegler method, International Standard Organization, Geneva, Switzerland.

Jardim, C. M., Batalha, L. A., de Oliveira, R. C., Colodette, J. L. (2011). Impacts of the carboxymethylcellulose adsorption onto eucalyptus bleached fibers and their effects on paper properties. In 5th International Colloquium on Eucalyptus Pulp. Porto Seguro, Bahia, Brazil.

Joseleau, JP., Chevalier-Billosta, V., Ruel, K. (2012). Interaction between microfibrillar cellulose fines and fibers: influence on pulp qualities and paper sheet properties. *Cellulose* 19, 769–777.

Joutjärvi, S. (2004). Effect of Carboxymethyl Cellulose on Pulp Dispersing and Dewatering, Licentiate Thesis, University of Jyväskylä, Finland.

Joutsimo, O., Wathén, R., Tamminen, T. (2005). Effects of fiber deformations on pulp sheet properties and fiber strength. *Paperi ja Puu/Paper and Timber*. pp.87.

Kalia, S., Kaith, B. S., Kaur, I. (2011). *Cellulose Fibers: Bio-and Nano-Polymer Composites*, SpringerVerlag: Berlin.

Kaistner, U.; Hoffmann, H.; Donges, R.; Hilbig, J. (1996). Structure and solution properties of sodium carboxymethyl cellulose, *Colloids Surfaces A: Physicochem*, Vol. 123-124, pp. 307-328.

Kerekes, R., Schell, C. (1995). Effects of fiber length and coarseness on pulp flocculation. 78. pp. 133-139.

Ketola, H., and Andersson, T. (1999). "Dry-strength additives," In: Neimo, L. (ed.), *Papermaking Chemistry, Papermaking Science and Technology Book 4*, Fapet Oy, Jyväskylä, pp. 268-287.

Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W. (1998). *Comprehensive Cellulose Chemistry, Vol. 1: Fundamentals and Analytical Methods*. Wiley-VCH Verlagsgmbh, Weinheim, Germany.

Kossmann J., Lloyd J. Understanding and influencing starch biochemistry. *Crit Rev Biochem Mol Biol*. 2000;35(3):141-96. PMID: 10907795.

Liang, S., Fu, Q., Liu, Q., Dun, X., Yao, C. (2020). Improving mechanical properties of recycled paper via surface spraying carboxymethyl starch-grafted-polyacrylamide. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 35(3). 400-407. Disponível em: <<https://doi.org/10.1515/npprj-2019-0101>>. Acedido em: 27 de jul. de 2023.

Liimatainen, H., Haviasto, S., Haapala, A., Niinimäki, J. (2009). Influence of adsorbed and dissolved carboxymethyl cellulose on fibre suspension dispersing, dewaterability, and fines retention. *Bioresources*, 4, 321-340.

Lopes, R. H. (2013). Comparação de tipos de misturas de fibras destinadas a produção de papel reciclado. Dissertação de Mestrado. Universidade de Curitiba, 39.

Manfredi, M. (2010). Desenvolvimento de propriedades de papéis reciclados por tratamento ultrassônico e adição de xilanas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa.

Miranda, R., Bobu, E., Grossmann, H., Stawicki, B., Blanco, A. (2010). Factors influencing a higher use of recovered paper in the european paper industry. *Cellul., Chem., Technol.* 44, 419– 430.

Özdemir, M., Kıpçak, I. (2010). Recovery of boron from borax sludge of boron industry. *Minerals Engineering*. Volume 23, Issue 9, pp. 685-690.

Page, D.H., Seth, R.S., Jordan, B.D., Barbe, M.C. (1985). Curl, crimps, kinks and microcompressions in pulp fibres – their origin, measurement and significance. In *Papermaking Raw Materials*, Trans. of the VIIIth Fund. Res. Symp. Oxford.

Pettersson, G., Høglund, H. et Wågberg, L. (2006). The use of polyelectrolyte multilayers of cationic starch and CMC to enhance strength properties of papers formed from mixtures of unbleached chemical pulp and CTMP. Part I. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*.

Pinto, P. (2005). Influência da estrutura química dos componentes da madeira no seu desempenho nos processos de produção de pastas celulósicas. Estudo comparativo entre *Eucalyptus globulus* e outras folhosas. Tese doutoramento. Departamento de Química. Universidade de Aveiro. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10773/3169>>. Acedido em: 11 de set. de 2023.

Pirralho, M., Flores, D., Sousa, B.V., et al. (2014). Evaluation on paper making potential of nine *Eucalyptus* species based on wood anatomical features, *Industrial Crops & Products*, Vol. 54, Elsevier, pp. 327–334.

Rahman, M., Avelin, A., Kyprianidis, K. (2020). A Review on the Modeling, Control and Diagnostics of Continuous Pulp Digesters. *Processes*, 8, 1231.

Rahman, M., Hasan, M.S., Nitai, A.S., Nam, S., Karmakar, A.K., Ahsan, M.S., Shiddiky, M.J.A., Ahmed, M.B. (2021). Recent Developments of Carboxymethyl Cellulose. *Polymers*, 13, 1345.

Relatório de Monitorização do European Paper Recycling Council. (2023). Disponível em: <<https://florestas.pt/noticias-e-agenda/reciclagem-de-papel-que-as-fibras-florestais-que-podem-ser-recicladas-mais-vezes/#:~:text=Em%202021%2C%2071%2C4,hom%C3%B3logo%20de%202022>>. Acedido em: 01 de set. de 2023.

Resinorte. Curiosidades. (2020). Disponível em: <<http://www.resinorte.pt/pages/paginas/171>>. Acedido em: 20 de jul. de 2023.

Rhor, T.G. (2007). Estudo Reológico da mistura carboximetilcelulose/amido e sua utilização como veículo de inoculação bacteriano. Dissertação Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

Sabadini, A. C. (2007). Eletrólitos poliméricos a partir de amidos de mandioca modificados (catiônico, eterificado e oxidado). Dissertação Mestrado em Ciência Físico-Química. Universidade de São Paulo, São Carlos. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-14042008-110130.htm>. Acedido em: 23 de ago. de 2023.

Sabino, F. D. (2020). Aditivos para desenvolvimento das propriedades dos papéis tissue. Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro.

Santos, P. I. M. (2020). Estudo de modificação de pastas celulósicas para aplicações não papaleiras. Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro.

Sara. (2016). Disponível em: <<https://2.bp.blogspot.com/-FhUpHwNMwlc/VpfmvazRuBI/AAAAAAAAAPE/VdiWZWbb74U/s1600/rec3.png>>. Acedido em: 30 e set. de 2023.

Scott, W. E.; Abbott, J. C. (1995). Properties of Paper: An introduction, Second Edition; Tappi press: Atlanta, Georgia.

Silva, D. J. (2010). Química da parteem processo de fabricação húmida em processo de fabricação de papel - interações em interfaces sólido-líquido. Tese Doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Simões, R., Ferreira, C., Pires, F., et al. (2023). Recycling performance of softwood and hardwood unbleached kraft pulps for packaging papers. TAPPI J.22(2): 73. Disponível em: <<https://doi.org/10.32964/TJ22.2.73>>. Acedido em: 24 de jul. de 2023.

Sistema Integrado de Gestão de Resíduos de Embalagens, SIGRE. (2023). Disponível em: <<https://florestas.pt/noticias-e-agenda/reciclagem-de-papel-quais-as-fibras-florestais-que-podem-ser-recicladas-mais-vezes/#:~:text=Em%202021%2C%2071%2C4,hom%C3%B3logo%20de%202022>>. Acedido em: 07 de set. de 2023.

Sixta H. (2006). Handbook of Pulp. Wiley-VCH. 1st Ed, Chemical Pulping, 4-Chemical Pulping Proc, pp. 28.

Sjöstrand, B., Karlsson, C.-A., Barbier, C., and Henriksson, G. (2023). Hornification in commercial chemical pulps: Dependence on water removal and hornification mechanisms, BioResources 18(2), 3856-3869.

Sjöström, E. (1993). Wood Chemistry: Fundamentals and Applications, Second Edition; Academic Press, San Diego.

Smook, G. A. (1989). Overview of the pulp and paper industry from a chemical industry perspective. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 45(1), pp. 15–27. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/jctb.280450104>>. Acedido em: 27 de jul. de 2023.

Softschools. (2020). Disponível em:

<[https://www.softschools.com/formulas/chemistry/borax\\_formula/403/](https://www.softschools.com/formulas/chemistry/borax_formula/403/)>. Acedido em: 20 de set. de 2023.

Sousa, D., Matos, L., Araújo, M., Lima, E. (2016). A importância da reciclagem do papel na melhoria da qualidade do meio ambiente. Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 16, João Pessoa, Brasil.

Tanpichai, S., Phoothong, F. & Boonmahitthisud, A. (2002). Superabsorbent cellulose-based hydrogels cross-linked with borax. *Sci Rep* 12, 8920. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-022-12688-2>>. Acedido em: 23 de set. de 2023.

Tourtollet, G., Cottin, F., Cochaux, A., & Petit-Conil, M. (2003). The use of MorFi analyser to characterise mechanical pulps. 225–232.

Wang, H. H., (2011). Cellulose and pulp: Forests and Forest Plants; Encyclopedia of Life Support Systems: Pingtung, Taiwan.

Weise, U.; Maloney, T.; Paulapuro H. (1996). Quantification of water in different states of interaction with wood pulp fibres”. *Cellulose*. Laboratory of Paper Technology, Helsinki University.

Wurzburg, O. B. (1986). Modified starches: properties and uses. Florida, Cap. 8, pp. 113-129.

Zakrajšek, N. (2008). Influence of pulp properties on the adsorption of cationic starch. *Tappi Journal*. 7. 23-27.

## ANEXOS

### A - Cálculos

#### 1- Determinação da consistência da pasta inicial no refinador/desintegrador *Valley*:

Inicialmente rasgou-se pequenas frações da pasta seca da fibra até completar a quantidade desejada de pasta seca ou seja 360 g. Esta quantidade colocou-se num copo com 4 L de água desmineralizada, durante 24 h para ser hidratada. De seguida no refinador/desintegrador *Valley*, foram colocados a 16 L de água desmineralizada, e o equipamento foi ligado de modo a iniciarmos a desintegração da pasta. Assim a amostra de pasta contida no copo juntamente com água foi adicionada sucessivamente no *Valley*, no final adicionou-se a restante água para perfazer um total de 23 L. A amostra foi desintegrada durante 30 minutos, obtendo-se uma suspensão fibrosa homogénea. Retirou-se 2 L dessa suspensão, e colocou-se num balde juntamente com 8 L de água desmineralizada em agitação mecânica, para manter a suspensão fibrosa homogénea. Desta suspensão retirou-se uma amostra para determinar a consistência da suspensão, com base na norma ISO 5263-1 (2004).

Consistência pasta no Valley:

360 g da pasta seca ----- 23.000 mL

X ----- 500 mL

X = 7,8 %, em 1 L = 15,6 g/L

#### 2- Determinação da quantidade de amostra da pasta para determinar o grau de Schopper-Riegler °SR:

1,240 g ----- 500 mL

2 g ----- X

X = 806,5 mL (quantidade de amostra da suspensão pasta para determinar o Grau de *Schopper-Riegler* °SR).

1,240 g - massa da folha formada com a suspensão de cada pasta.

2g - massa da pasta.

Retirar uma amostra com a quantidade calculada da suspensão da pasta e posteriormente colocar no aparelho para determinar o Grau de Schopper-Riegler °SR da pasta. Este cálculo é feito para determinar o Grau de *Schopper-Riegler* °SR de todas as pastas.

Para a primeira pasta, obteve-se um valor de 13 °SR.

3- Determinação da quantidade de amostra da pasta para determinar a morfologia das fibras:

$$1,240 \text{ g} \text{ ----- } 500 \text{ mL}$$

$$2 \text{ g} \text{ ----- } X$$

X = 186 mL (quantidade de amostra da suspensão pasta para determinar a morfologia da fibra).

1,240 g - massa da folha formada com a suspensão de cada pasta.

2g - massa da pasta.

Retirar uma amostra com a quantidade calculada da suspensão da pasta e posteriormente colocar no aparelho MORFI para a determinação das propriedades morfológicas das fibras. Este cálculo é feito para determinar as propriedades morfológicas das fibras de todas as pastas.

4- Determinação da gramagem das folhas produzidas:

A gramagem foi determinada através do quociente entre a massa média de dez folhas pela área das folhas, como apresenta a equação, e é expressa em gramas por metro quadrado (g/m<sup>2</sup>).

$$G = \frac{m}{A}$$

m - peso das folhas, em g

A - área das folhas, em m<sup>2</sup>

5 – Determinação do Zero Span:

O teste ao zero span, foi determinado com o auxílio de um equipamento, o equipamento apresenta os resultados e esse resultado é aplicado na seguinte fórmula:

$$(P - P_0) \times 0,38 = \text{Kgf} / 15 \text{ mm}$$

$$\text{ou, Zero Span} = \frac{(P-P_0) \times 0,38 \times 9,81}{15}$$

Onde, P = resultado apresentado pelo aparelho em função da amostra da folha; P<sub>0</sub> = 1,9 (valor normalizado do equipamento).

O resultado obtido pelo pela fórmula, é considerado o valor do zero span, e terá de ser representado em N.m/g.

## B – Tabelas dos resultados das reciclagens sem aditivos e com aditivos.

**Tabela 9.** Resultados das médias dos valores da gramagem e da espessura das reciclagens sem aditivos e com aditivos.

Reciclagens	Gramagem (g/m <sup>2</sup> )		Espessura (µm)	
	Sem aditivos	Com aditivos	Sem aditivos	Com aditivos
R 0	69,4	59,7	150	120
R 1	59,6	-	140	-
R 2	59,9	-	140	-
R 3	58,6	-	130	-
R 4	63,4	61,0	140	130
R 5	65,4	77,8	140	160
R 5 c/ 2x aditivo	-	57,4	-	120

**Tabela 10.** Resultados das médias do índice de rebentamento das reciclagens sem aditivos e com aditivos.

Reciclagens	Índice de Rebentamento (kPa.m <sup>2</sup> /g)	
	Sem aditivos	Com aditivos
R 0	0,6	0,9
R 1	0,6	-
R 2	0,5	-
R 3	0,5	-
R 4	0,5	0,7
R 5	0,4	0,8
R 5 c/ 2x aditivo	-	0,9

**Tabela 11.** Resultados das médias do zero span das reciclagens sem aditivos e com aditivos.

Reciclagens	Zero Span (N.m/g)	
	Sem aditivos	Com aditivos
R 0	8,8	8,1
R 1	8,5	-
R 2	7,9	-
R 3	7,8	-
R 4	8,4	7,9
R 5	8,6	9,7
R 5 c/ 2x aditivo	-	7,2

**Tabela 12.** Resultados das médias do índice à tração das reciclagens sem aditivos e com aditivos.

Reciclagens	Índice à tração (Nm/g)	
	Sem aditivos	Com aditivos
R 0	17,2	26,1
R 1	16,1	-
R 2	4,8	-
R 3	3,6	-
R 4	13,6	21,7
R 5	14,6	21,6
R 5 c/ 2x aditivo	-	31,8

**Tabela 13.** Resultados das médias do módulo de *Young* e do alongamento das reciclagens sem aditivos e com aditivos.

Reciclagens	Módulo de <i>Young</i> (MPa)		Alongamento %	
	Sem aditivos	Com aditivos	Sem aditivos	Com aditivos
R 0	230,5	252,2	6,4	12,1
R 1	219,9	-	5,4	-
R 2	234,9	-	1,2	-
R 3	220,1	-	0,9	-
R 4	215,1	246,2	3,9	8,3
R 5	243,4	277,2	4,1	7,3
R 5 c/ 2x aditivo	-	304,1	-	11,7