



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR

Ciências

Optimização de Branqueadores Ópticos na Colagem Superficial

Guida Cristina da Silva Ramos

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

Orientadora: Profª Doutora Ana Maria Ramos

Covilhã, Outubro de 2010

Agradecimentos

Agradeço à Professora Doutora Ana Ramos por me ter sugerido este tema e ter sido minha orientadora. Tenho de agradecer todas as horas que perdeu comigo em especial no laboratório. Agradeço também a ajuda na elaboração da escrita desta tese uma vez que nem sempre foi fácil ter acesso a material desta temática.

Agradeço à Dr.^a Sónia Sousa (“Soninha”) toda a ajuda que me deu, quer a nível moral quer a nível prático no laboratório.

Agradeço a todos os que faziam parte do Departamento de Ciências e Tecnologia do Papel por toda a simpatia que tiveram comigo durante este trabalho, em especial ao Eng.^o Nuno Gil que muitas vezes me apoiou a nível laboratorial.

Agradeço a todas as pessoas do Centro de Óptica em especial ao seu responsável, por me possibilitar a utilização de alguns dos equipamentos usados na fase inicial deste trabalho.

Agradeço às pessoas do Departamento de Ciências e Tecnologias Têxteis por me terem possibilitado o uso dos seus equipamentos, espectrofotometro e *size press*, em especial ao Professor Doutor José Lucas e ao Sr. Machado, que colaboraram na operação destes equipamentos sempre que foi necessário.

Agradeço ao grupo Portucel Soporcel pela ajuda prestada, sobretudo pelo fornecimento de algumas das matérias-primas indispensáveis à realização da parte experimental do trabalho, em especial ao Eng. Mendes de Sousa.

Agradeço a todos os anónimos que responderam aos meus contactos por e-mail e de uma forma ou de outra tentaram colaborar durante a pesquisa bibliográfica deste trabalho.

Agradeço ao Eng. Manuel Delgado, à Dra Angel Martinez, à Dra Noelia Caballero por me terem facultado as fichas técnicas de alguns dos produtos usados na parte experimental do trabalho.

Agradeço ao Sr. José Luís Reis responsável pela Biblioteca da Portucel Soporcel na fábrica de Setúbal pela maneira como me acolheu no seu local de trabalho e pelo esforço que fez para me tentar ajudar na pesquisa bibliográfica.

Agradeço ao meu irmão e ao meu namorado o apoio que sempre me deram, que em todos os momentos me animavam e me mantinham “viva” para conseguir concluir este trabalho.

Agradeço aos meus amigos pela forma como sempre me incentivaram neste projecto particularmente nos momentos em que as coisas não estavam a correr da melhor maneira.

Agradeço á minha família mais próxima, não é necessário enumerá-los, porque sem dúvida sabem quem são, todo o apoio que me deram durante este projecto e em especial ao longo da vida.

Por fim agradeço às colegas de trabalho que no decorrer deste período me deram alguma liberdade para poder fazer as minhas deslocações á Covilhã, assegurando sempre o meu posto de trabalho.

Obrigado a todos.

Resumo

A colagem superficial tem como principal objectivo melhorar as propriedades de superfície do papel, uma vez que a aparência do papel é um factor determinante no seu consumo. Uma das propriedades de superfície do papel com maior peso na sua comercialização é a brancura. Daí surgirem vários estudos no sentido de melhorar essa mesma propriedade óptica.

Um dos interesses que está continuamente na actualidade da investigação do papel de impressão é o de aumentar os valores de brancura, uma vez que, este é um dos parâmetros de venda mais importante. Uma das formas de abordar este assunto é usar determinados produtos químicos no tratamento de superfície da colagem superficial.

Um aumento da brancura do papel pode ser alcançado usando agentes branqueadores ópticos, vulgarmente denominados por OBA's. Esses branqueadores, para terem maior eficácia devem ser usados em conjunto com determinados polímeros, conhecidos por transportadores. Os transportadores têm como principal função fixar o OBA às suas longas cadeias poliméricas ao mesmo tempo que se fixam com maior eficácia à superfície da folha de papel, melhorando a sua brancura. Os transportadores usados com mais frequência são o Álcool polivinílico (PVA), a Carboximetilcelulose (CMC). O PVA é referido por muitos investigadores como sendo o mais eficiente de todos os transportadores estudados (Kuraray Specialities Europe , 2008).

O presente trabalho tem como objectivo principal estudar as variações de brancura do papel quando usados diferentes OBA's e também diferentes transportadores no tratamento de superfície. Pretendendo verificar quais os OBA's mais eficientes na colagem superficial, assim como, averiguar quais os melhores transportadores, isto é, aqueles que associados aos OBA's conseguem originar melhores níveis de brancura.

Os OBA's derivados do estilbeno, são os mais utilizados na indústria papeleira e estão divididos em três tipos; dissulfónicos, tetrassulfónicos e hexassulfónicos. Neste trabalho foram testados os vários tipos de OBA's usando sempre o mesmo papel base. O OBA do tipo dissulfónico testado foi o Tinopal UP, do tipo tetrassulfónico, foram usados o Tinopal ABP-Z e o Leucophor FTS, por último, do tipo hexassulfónico foram usados o Blankophor UWS e o Neucoblanc PSP. Verificou-se que o OBA que apresenta melhor desempenho na colagem superficial é do tipo hexassulfónico.

Posteriormente foram testados vários transportadores conjuntamente com os OBA's que produziram os papéis com melhores resultados de brancura após a colagem superficial. Os transportadores testados foram PVA, a CMC, o Agar e o Viviprint. Dos resultados obtidos com estes transportadores conclui-se que aquele que apresenta melhor eficiência na colagem superficial é o PVA. Pode

igualmente verificar-se a eficiência do Agar como transportador, mas apenas a baixas concentrações devido á sua elevada viscosidade.

Palavras-chave: Tratamento de superfície, colagem superficial, OBA's, transportadores, brançura.

Abstract

Surface sizing main objective is the paper surface properties improvement, as paper appearance is a key factor for its consumption. Whiteness is one of the most important paper surface properties for its marketing. Hence, various studies were made to improve this optical property.

One of the concerns continuously present in paper printing research is whiteness values increase, as this is one of the most important sales parameter. One way of addressing this is the use of certain chemicals in surface sizing treatment.

An increase in paper whiteness may be achieved using optical bleaching agents, commonly referred to as OBAs. These whiteners, in order to attain greater efficacy, should be used in conjunction with certain polymers known as carriers. The carriers have as its main function linking OBA to their long polymer chains while binding more effectively to the paper surface, thus improving its whiteness. The carriers most frequently used are polyvinyl alcohol (PVA) and carboxymethylcellulose (CMC). PVA is reported by many researchers as the most efficient amongst all the studied carriers (Kuraray Specialities Europe, 2008).

This work main goal is to study paper whiteness variations using different OBAs and also different carriers in surface treatment, in order to ascertain which OBAs are more efficient in surface sizing, as well as selecting what are the best carriers, i.e., those that when associated with the OBAs can lead to better brightness levels.

The stilbene derivatives OBAs are frequently used in paper industry and are divided in three main types: disulfonic, tetrasulfonic and hexasulfonic. In this work we tested different types of OBAs, using always the same base paper. Tinopal UP was tested for the disulfonic type OBA, Tinopal ABP-Z and Leucophores FTS were tested for the tetrasulfonic type and, finally, UWS Blankophor Neucoblanc PSP was used for the hexassulfonic type. It was found that the OBA that performs best in surface sizing is the hexassulfonic type.

Subsequently several carriers were tested with OBAs, which produced papers with the best whiteness results after surface sizing. The tested carriers were PVA, CMC, Agar and Viviprint. It was concluded, from the obtained results with these carriers, that the one showing better efficiency in surface sizing is PVA. Agar efficiency as a carrier was also tested, but only at low concentrations due to its high viscosity.

Keyword: Surface treatment, Surface sizing, OBA's, carriers, brightness.

Índice

Capítulo 1. Introdução	1
Capítulo 2. Colagem superficial	4
2.1 Introdução	4
2.2 Tecnologia da colagem tradicional	5
2.3 Tecnologia da colagem superficial actual	6
2.4 Produtos para colagem superficial	7
2.4.1 Colas ou ligantes	8
2.4.1.1 Amido	8
2.4.1.1.1 Composição Química	10
Amilose	10
Amilopectina	11
2.4.1.1.2 Fases de transformação do amido	11
Gelatinização	12
Retrogradação	13
2.4.1.1.3 Técnicas de conversão do amido	14
Hidrólise ácida	14
Conversão enzimática	14
Oxidação Química	15
2.4.1.2 Álcool polivinílico (PVA)	16
2.4.1.3 Carboximetilcelulose (CMC)	16
2.4.1.4 Agar	17
2.4.2 Pigmentos	18
2.4.3 Aditivos	18
Capítulo 3. Brancura/Branqueadores Ópticos	19
3.1 O conceito de Branco	19
3.2 Brancura	19
3.3 Branqueadores Ópticos	21
3.3.1 Perspectiva histórica do branqueador	21
3.3.2 Mecanismo de branqueamento óptico	24
3.3.3 Química dos branqueadores	26
Derivados do estilbeno	26

Isomerismo cis- trans.....	28
3.3.4 Transportadores.....	29
Capítulo 4. Materiais e Métodos.....	31
4.1 Papel base	31
4.2 Branqueadores	31
4.3 Transportadores	32
4.3.1 Preparação do amido.....	33
4.3.2 Preparação do PVA	34
4.3.3 Preparação da CMC	34
4.3.4 Preparação do agar.....	35
4.3.5 Preparação do viviprint.....	35
4.4 Manipulação das formulações.....	35
4.5 Medição da brancura.....	38
Capítulo 5. Análise de Resultados	40
5.1 Selecção do branqueador	40
5.2 OBA's versus transportadores.....	44
5.2.1 Resultados com Neucoblanc PSP	44
5.2.2 Resultados com Blankophor UWS.....	46
Capítulo 6. Conclusão.....	49
Referências Bibliográficas.....	51

Índice de Figuras

Figura 2.1 Posicionamento da Colagem Superficial no processo de fabrico de papel (KnowPap, 2010)	5
Figura 2.2 Diferentes configurações de colagem superficial (Roberts, 1996).....	6
Figura 2.3 <i>Film Sizer</i> (Holik, 2006)	7
Figura 2.4 Amido de: (a) batata, (b) milho, (c) trigo (Bruun, 2000).....	9
Figura 2.5 Estrutura química da amilose (Jonhed, 2006).....	10
Figura 2.6 Estrutura química da amilopectina (Jonhed, 2006)	11
Figura 2.7 Gelatinização do amido (a) grão amido (b) amido gelatinizado (Palma & al., 2000)	13
Figura 2.8 Retrogradação do amido (a) amido gelatinizado (b) amido retrogradado (Palma & al., 2000)	13
Figura 2.9 Estrutura molecular do PVA (Rich, 2009)	16
Figura 2.10 Estrutura molecular da CMC (Dipa, 2009)	17
Figura 2.11 Estrutura molecular do Agar (Agargel, 2003)	17
Figura 3.1 Ângulos padrões do observador (Hunterlab, 2008)	21
Figura 3.2 Estrutura molecular da esculina (Sarkar, 1971).....	22
Figura 3.3 Derivado diacilado do ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-dissulfônico (Costa, 1996)	22
Figura 3.4 Estrutura molecular do 4-carboximetil-7-hidroxycumarina (Sarkar, 1971)	22
Figura 3.5 Estrutura molecular dos triazinylestilbenos (Sarkar, 1971).....	22
Figura 3.6 Estrutura molecular: (a) bis(benzimidazola) (b) branqueador (Costa, 1996)	23
Figura 3.7 Estrutura molecular de bis(benzoxazolas) (Costa, 1996).....	23
Figura 3.8 Estrutura molecular: (a) pirazolinás (b) naftalimidás.....	23
Figura 3.9 Espectro de reflectância: (a) substância branca ideal (óxido de magnésio); (b) substrato não tratado; (c) substrato branqueado quimicamente; (d) substrato branqueado quimicamente e tratado com corante azul; (e) curva de fluorescência do branqueador; (f) substrato branqueado opticamente. (Costa, 1996).....	25
Figura 3.10 Estrutura molecular do DAS (Sarkar, 1971).....	26
Figura 3.11 (a) Estrutura básica do OBA e os respectivos grupos substituintes de R1 (Aparício, 2005)	27
Figura 3.12 Propriedades dos OBA's em função do número de grupos sulfônicos (Silva, 2009)	28
Figura 3.13 Brancura dos diferentes tipos de OBA's versus quantidade (Roberts, , 1996).	28

Figura 3.14 Eficiência dos transportadores ao nível da brancura versus quantidade (Kuraray Specialities Europe, 2008).	29
Figura 4.1 Balança de precisão.....	31
Figura 4.2 Espectrofotometro Helios Omega	32
Figura 4.3 Montagem de cozimento do amido.....	33
Figura 4.4 Amido após cozido	34
Figura 4.5 Size Press utilizada nos ensaios de colagem superficial.....	37
Figura 4.6 Pormenor dos rolos aplicadores da size press.	37
Figura 4.7 Secador laboratorial	38
Figura 4.8 Espectrofotometro Spectraflash SF300.....	38
Figura 5.1 Absorvâncias versus comprimento de onda dos OBA's.....	41
Figura 5.2 Brancura dos papéis em função da quantidade de OBA	42
Figura 5.3 Brancura Neucoblanc com PVA.....	45
Figura 5.4 Brancura versus transportadores com o branqueador Neucoblanc PSP	45
Figura 5.5 Brancuras versus transportador com o branqueador Blankophor UWS.....	47
Figura 5.6 Brancura dos papéis usando os dois branqueadores testados.	47

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 Factores que influenciam a colagem superficial (Klass, 1990) (Ramos, 2008).....	6
Tabela 2.2 Principais diferenças entre as <i>size press</i> (Ramos, 2008).....	7
Tabela 2.3 Características básicas de alguns amidos nativos (Bruun, 2000) (Franco & al, 2002).....	10
Tabela 2.4 Intervalos de temperatura de gelatinização de alguns amidos (Tapparelli, 2005). ..	12
Tabela 2.5 Variações do tamanho do grão e do grau de absorção de água de diferentes amidos (Tapparelli, 2005)	12
Tabela 3.1 Tipos de iluminantes CIE (Coralis, 2010)	20
Tabela 3.2 Valores de coordenadas cromáticas para diferentes iluminantes e observadores (Hunterlab,2008).....	21
Tabela 4.1 Branqueadores usados	31
Tabela 4.2 Formulações preparadas de Neucoblanc PSP	36
Tabela 4. 3 Formulações preparadas de Blankophor UWS.....	37
Tabela 4.4 Formulações preparadas de Leucophor e dos Tinopal	37
Tabela 5.1 Teor de Sólidos dos OBA's	40
Tabela 5.2 Brancura dos papéis em função da quantidade de OBA.....	42
Tabela 5.3 Brancuras dos OBA com os respectivos transportadores	44

Capítulo 1. Introdução

O papel como suporte para a escrita é o material mais usado nos dias de hoje (Sales, 2001), fazendo parte essencial na nossa civilização há pelo menos dois mil anos (Roberts, 1996).

Devido à frequência com que usamos papel, não se pensa nele como um material extremamente complexo (Roberts, 1996).

O papel passou de um material artesanal e raro para um objecto essencial à vida, com um elevado valor prático na comunicação, na educação, no meio artístico, na higiene, entre outras aplicações. Ninguém pode imaginar um mundo sem papel (Holik, 2006).

O papel é produzido para responder a determinadas necessidades específicas, podendo ser usado como material para embalagem, como absorvente, meio de filtração, e talvez a aplicação mais importante, seja a de continuar a ser um excelente meio de informação (jornais, revistas e escrita) (Holik, 2006) (Sousa, 2008).

O processo de fabrico do papel tem inumeras fases, entre elas destacam-se os tratamentos de superfície, exectudos no final do processo de produção.

Quando o papel sai da máquina de fabrico a sua superfície é bastante áspera e não homogénea e, para muitas aplicações, nomeadamente as que envolvem impressão e escrita é necessário melhorar as suas propriedades de superfície (Roberts, 1996).

Este melhoramento pode ser feito através do uso de tratamentos de superfície, estes tratamentos podem ser de natureza física, química ou uma associação de ambos (Fardim, 2002).

Exceptuando as propriedades físicas do papel, a sua aparência é o mais importante, especialmente para a impressão e para o leitor final (Aksoy, Joyce & Fleming, 2003).

A brancura do papel tem sido incontestavelmente uma das características básicas que determina o preço do papel no mercado (Makarenco, 1999) (Kuraray Specialities Europe , 2008).

Desde o princípio dos tempos que o Homem encara o branco como símbolo de pureza daí a sua constante procura por um branco cada vez mais puro. Expressões como “mais branco que o branco” podem ser invenções da nossa publicidade mas, de facto, representavam aspirações já na antiguidade:”Lava-me e serei mais branco que a neve”(Salmo L1,Verso 7) (Costa, 1996).

Devido à importância da brancura, tem havido um grande esforço por parte dos fabricantes de papel, no sentido de produzir papel com altos níveis de brancura. Este aumento começa com o branqueamento da pasta, no entanto devido a limitações existentes, ao nível das propriedades físicas, as brancuras mais elevadas só podem ser alcançadas com maior sucesso recorrendo ao uso de branqueadores ópticos (OBA's) (Aksoy, Joyce & Fleming, 2003).

A qualidade da pasta, a eficiência do branqueamento e o uso inteligente dos OBA's contribuem para um aumento da brancura, no entanto, essa brancura pode ser ainda mais elevada fazendo o uso de transportadores dos OBA's (Kuraray Specialities Europe, 2008). Estes transportadores são normalmente polímeros de cadeias longas às quais se fixam os OBA's; entre os polímeros mais usados como transportadores estão o amido, a CMC e o PVA (Holik, 2006).

Este trabalho consiste no estudo da utilização e funcionamento destes produtos na colagem superficial do papel para impressão.

Este documento encontra-se dividido em 6 capítulos. No capítulo 1 é exposta uma nota introdutória do trabalho e respectivo enquadramento. Neste 1º capítulo é também apresentada a estrutura do trabalho.

A colagem superficial é o tema principal desta pesquisa, a sua abordagem é feita no capítulo 2, nele são apresentadas as tecnologias de funcionamento da colagem superficial tradicional e as razões que levaram ao surgimento da colagem superficial actual, e algumas diferenças entre ambas.

O papel pode ser caracterizado em termos de propriedades estruturais, ópticas e de superfície, no entanto, a propriedade em estudo neste trabalho é a brancura (propriedade óptica) que será desenvolvida com maior detalhe no capítulo 3.

Na colagem superficial são utilizados vários produtos químicos com o objectivo de melhorar as propriedades físicas e químicas da folha de papel. Um dos produtos mais usados é o amido, polímero de origem natural que pode ser aplicado quer em massa, durante a produção do papel, quer em superfície no tratamento superficial. Além do amido são usados outros produtos, entre os quais os se destacam os OBA's. Estes produtos químicos serão abordados no capítulo 3.

No capítulo 4 são descritos os materiais e métodos usados durante os ensaios laboratoriais que constituem a parte experimental deste trabalho.

A análise dos resultados experimentais é realizada no capítulo 5. Numa primeira fase são apresentados os resultados dos vários OBA's testados, verificando qual deles apresentou melhor

desempenho na colagem superficial, e posteriormente são apresentados os resultados dos branqueadores escolhidos anteriormente *quando* usados conjuntamente com os transportadores.

Por último, o capítulo 6 apresenta uma síntese das principais conclusões obtidas na realização deste trabalho e de algumas perspectivas futuras em relação a esta temática.

Capítulo 2. Colagem superficial

2.1 Introdução

A colagem superficial é um tratamento de superfície da folha de papel. Os tratamentos de superfície do papel têm como objectivo melhorar a sua aparência e lisura e, como consequência, a impressão, as propriedades ópticas e a resistência do papel. (Fardim, 2002).

Os tratamentos de superfície podem ser de natureza química ou física ou uma combinação de ambos. A colagem superficial é um tratamento de natureza química, uma vez que envolve aplicação de produtos químicos na superfície do papel (Fardim, 2002).

O processo de colagem superficial consiste na aplicação de um “banho” constituído por um polímero solúvel em água na superfície do papel base, o qual pode ser amido, álcool polivinílico, alginato de sódio, carboximetilcelulose, gelatinas ou outras colas (Fardim, 2002) (Inapa, 1997).

A colagem superficial aumenta a ligação entre as fibras pelo preenchimento dos espaços vazios na superfície da folha. A redução do raio desses poros confere à folha maior resistência mecânica superficial, aumentando simultaneamente a resistência à penetração de fluidos, incluindo a água e as tintas de impressão (Fardim, 2002) (Klass, 1990), acabando por lhe proporcionar também uma superfície mais regular em termos de rugosidade e porosidade (Inapa, 1997).

Consequentemente o processo de colagem superficial proporciona efeitos benéficos, especialmente a nível de características de impressão (Roberts, 1996).

Ao longo da última década, a variedade e a complexidade das operações de colagem superficial têm aumentado. Este desenvolvimento tem sido provocado por vários factores, entre eles estão (Biermann, 1996) (Klass, 1990):

- Maior importância dos papéis revestidos no mercado, sendo a colagem superficial um processo fundamental para o melhoramento dos papéis revestidos.
- Crescente procura por parte do mercado de novos papéis, invulgares e com novas características. Actualmente, são apresentados novos produtos (aditivos) para uso na colagem superficial (Biermann, 1996) (Klass, 1990).

A colagem superficial é realizada como parte integrante do fabrico do papel após a secagem da folha, como pode ser observado no exemplo mostrado na Figura 2.1 (Fardim, 2002) (Roberts, 1996).

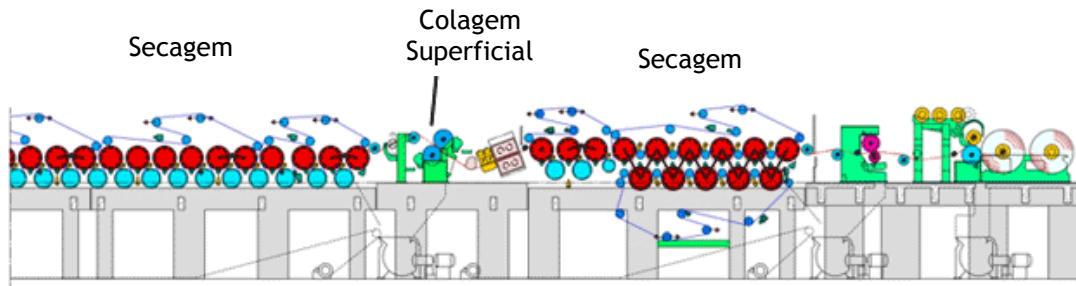


Figura 2.1 Posicionamento da Colagem Superficial no processo de fabrico de papel (KnowPap, 2010)

2.2 Tecnologia da colagem tradicional

A colagem superficial é o método mais comum de aplicação de tratamentos na superfície dos papéis. O papel de base passa normalmente entre dois rolos entre os quais se encontra a solução a aplicar. Ao equipamento de colagem superficial tradicional, dá-se o nome de *size press*, encontra-se localizado entre secadores e a aplicação da cola pode ser orientada na vertical, horizontal ou inclinada num ângulo de 45° , conforme documenta a Figura 2.2 (Biermann, 1996)(Inapa, 1997)(Roberts, 1996).

A configuração vertical, é a mais fácil de operar, dando no entanto origem a uma diferença na absorção em ambos os lados da folha de papel, porque o rolo inferior encontra-se em contacto directo com a solução a aplicar arrastando essa solução para a parte inferior da folha, enquanto que na parte superior da folha a aplicação é efectuada após a transferência da solução de colagem para a superfície do rolo. O papel absorve parte da solução sendo a restante eliminada. Após o tratamento superficial a folha volta a ser seca, sendo este processo de secagem um processo bastante dispendioso a nível energético (Biermann, 1996) (Roberts, 1996).

O problema de desigualdade da colagem nas duas faces do papel com esta configuração vertical foi resolvido recorrendo-se à configuração horizontal, no entanto, a introdução do papel na vertical torna mais difícil o funcionamento do sistema. A configuração inclinada é por isso, muitas vezes usada como alternativa (Roberts, 1996).

A colagem ideal é aquela em que a folha é revestida uniformemente em ambos os lados com a solução de colagem, não devendo haver muita absorção de água, de modo a reduzir o consumo de energia na secagem da folha após a operação de colagem (Roberts, 1996).

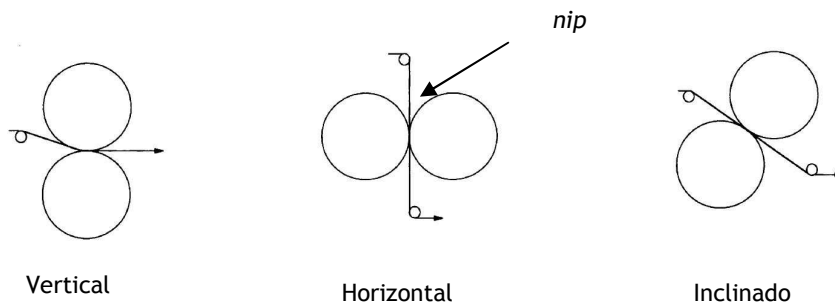


Figura 2.2 Diferentes configurações de colagem superficial (Roberts, 1996)

2.3 Tecnologia da colagem superficial actual

Como mencionado anteriormente o equipamento mais usado na colagem superficial era a *size press*, no entanto a *size press* convencional apresenta algumas limitações, nomeadamente, ao nível de velocidade de execução, ao nível da quantidade aplicada no papel base, etc. (Remmer & Eklund, 1992). Assim, o interesse noutros equipamentos para colagem superficial que ultrapassem estas dificuldades tem vindo a crescer, apesar do mecanismo de colagem superficial ter recebido pouca atenção na literatura (Remmer & Eklund, 1992).

Na Tabela 2.1 são apresentados os principais factores que influenciam a colagem superficial.

Tabela 2.1 Factores que influenciam a colagem superficial (Klass, 1990) (Ramos, 2008)

- **Características da folha**
Gramagem, densidade, lisura, estrutura capilar, etc
Nível de colagem interna
Teor de humidade
- **Solução de colagem**
Teor de sólidos
Temperatura
Viscosidade (fluidez)
Composição (tipo de amido, uso de aditivos)
- **Tecnologia de aplicação**
Velocidade da máquina
Profundidade do reservatório
Pressão no *nip*
Largura do *nip* (afectada pela dureza e diâmetro do rolo)

A *size press* actual mais utilizada é vulgarmente conhecida por *film sizer*, a Figura 2.3 representa um esquema desta tecnologia. Nesta tecnologia, um filme de amido é aplicado por *rods* rotativos na superfície de cada um dos rolos aplicadores, os quais transferem um filme de cola para o papel no *nip* formado pelos mesmos. A quantidade aplicada é determinada pela área aberta do perfil do *rod* e pelo revestimento do rolo, sendo afectada principalmente pela profundidade de ranhura dos *rods*, o módulo de elasticidade dos rolos (dureza) e a pressão do *rod*. Após secagem é menos dispendiosa no caso das *film sizers*, uma vez que, é possível operar com um maior teor de sólidos na formulação do amido (Rodrigues, 2009).

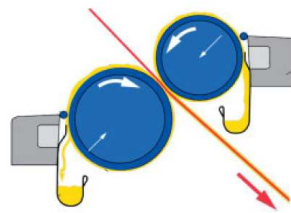


Figura 2.3 *Film Sizer* (Holik, 2006)

Na Tabela 2.2 são apresentadas as principais diferenças entre as *size press* tradicional e actual.

Tabela 2.2 Principais diferenças entre as *size press* (Ramos, 2008)

<i>Size Press</i>	
Tradicional	Actual
<ul style="list-style-type: none"> • Processo conhecido • Simplicidade de execução • Velocidade limitada (“splashing”) : 800 m/min. • Baixa consistência: re-humidificação • Elevada ocorrência de quebras • Impossível diferenciar a colagem em cada face • Controlo do “split off” 	<ul style="list-style-type: none"> • Maior velocidade (superior 1500m/min) e eficiência • Gramagem 8 a 15g/m² • Maior concentração (50 a 60%) • Maior viscosidade (1000 a 3000mPa.s) • Eliminação do “Splashing” • Eliminação de efeito casca laranja • Maior qualidade.

2.4 Produtos para colagem superficial

A escolha dos produtos usados na colagem superficial é muito importante para alcançar as propriedades desejadas no papel produzido a um custo competitivo (D’Almeida, 1988).

Os principais produtos utilizados na colagem superficial são: as colas ou ligantes, os aditivos e por vezes os pigmentos.

2.4.1 Colas ou ligantes

As colas ou ligantes são o maior constituinte da formulação de colagem superficial. A cola ideal deve possuir o máximo das características a seguir mencionadas (Lehtinen, 2000):

- Bom poder ligante,
- Boas propriedades de retenção de água,
- Facilidade em ser misturado ou dissolvido em água,
- Compatibilidade com os outros componentes da formulação,
- Efeito positivo na viscosidade da formulação,
- Durabilidade mecânica e química,
- Boas propriedades ópticas,
- Inofensivo para a saúde,
- Baixa tendência para formar espuma,
- Baixo custo.

Os ligantes podem ser classificados de acordo com a sua origem e a sua solubilidade em água. Existem ligantes de origem natural (como por exemplo os amidos) e de origem sintética (como por exemplo os látexes).

No grupo dos ligantes não solúveis em água encontram-se látexes como o estireno-butadieno, o estireno-acrilato e o acetato polivinílico. No grupo dos ligantes solúveis em água existem os de origem natural e alguns de origem sintética (Lehtinen, 2000) (Sousa, 2008).

Muitas vezes, não é aplicado um ligante individualmente, mas um sistema de ligantes. Normalmente, um sistema de ligantes consiste na combinação de dois ligantes; um ligante principal, responsável pela função de colagem e um co-ligante que tem como principal função ajustar as propriedades reológicas e de retenção de água da formulação (Lehtinen, 2000).

Na escolha de um ligante devem ter-se em conta critérios como o preço, o desempenho da formulação de colagem, o desempenho da camada de cola aplicada em termos de resistência, porosidade, propriedades ópticas e absorção das tintas (Lehtinen, 2000).

2.4.1.1 Amido

O amido é um hidrato de carbono que existe em grande abundância na maioria das plantas, sendo um polímero de ocorrência natural e de alto peso molecular (Jonhed, 2006).

O amido é sintetizado em estruturas vegetais denominadas plastídeos : cromoplastos das folhas e amiloplastos de órgãos de reserva, a partir da polimerização da glicose, resultante da fotossíntese (Wikipedia, 2009). Um amiloplasto pode conter um grão de amido (como na batata ou no milho) ou pode conter vários grãos (como no arroz) (Jonhed, 2006).

O grão de amido é composto principalmente por amilose e amilopectina. A amilose é um polímero de estrutura linear, enquanto que, a amilopectina é um polímero de estrutura ramificada (Jonhed, 2006).

A proporção entre a amilose e amilopectina, a forma e o tamanho do grão podem variar de acordo com a fonte de origem de cada amido (Franco & al, 2002).

Na Figura 2.4 são apresentados diferentes amidos, onde é possível observar a diferença entre os tamanhos e forma do grão de alguns dos amidos mais comuns.

A grande maioria dos amidos contém 20-30% de amilose e 70-80% de amilopectina, o que irá conferir características específicas à suspensão de amido (Franco & al, 2002).

É importante saber se o amido é proveniente de sementes de cereais (milho, trigo, etc.) ou de tubérculos (batata) e raízes (tapioca), dado que a quantidade de materiais associados a cada amido varia. Por exemplo, o nível de lípidos e proteínas é superior num amido de sementes de cereais; enquanto que, o fósforo se encontra no amido proveniente da batata (Bruun, 2000).

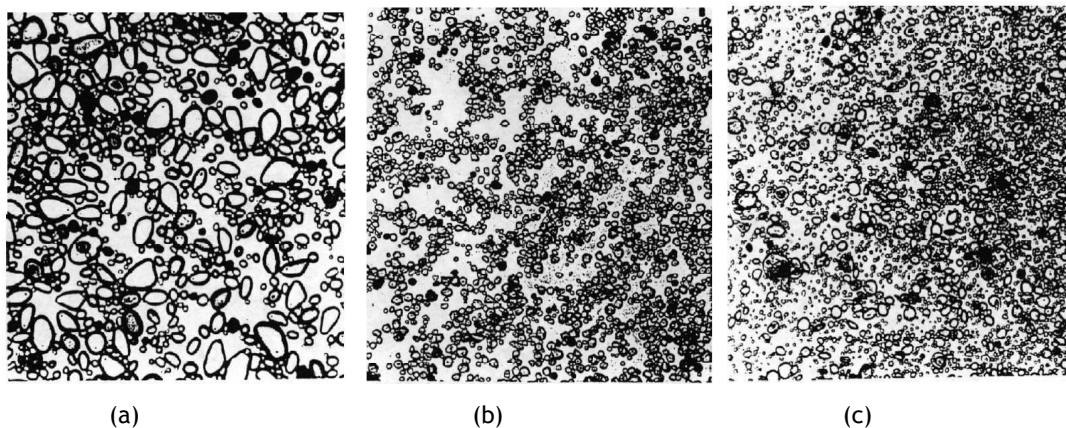


Figura 2.4 Amido de: (a) batata, (b) milho, (c) trigo (Bruun, 2000)

O grau de polimerização (DP) também depende da origem do amido; a fécula de batata tem maior DP, enquanto os amidos de sementes de cereais têm valores mais baixos (Lehtinen, 2000).

O amido extraído das plantas, sem alteração, denomina-se nativo ou natural, e tem uma vasta aplicação em vários sectores, tais como, as indústrias têxtil, papelreira, farmacêutica, siderúrgica, plástica e alimentar (Aplevicz, 2006).

As fontes mais comuns dos amidos utilizados na indústria de papel são o milho, o trigo, a batata e a tapioca, dependendo da área geográfica (Lehtinen, 2000).

Na Tabela 2.3 são apresentadas algumas características básicas de amidos nativos mais comuns.

Tabela 2.3 Características básicas de alguns amidos nativos (Bruun, 2000) (Franco & al, 2002)

Características	Batata (Tubérculo)	Milho (Grão)	Trigo (Grão)
Forma do grão	Oval Esférico	Redondo, Poligonal	Redondo, Lenticular
Diâmetro do grão (µm)	5-100	4-35	1-45
Humidade (%)	19-20	12-13	12-13
Temperatura de gelatinização (°C)	60-65	75-80	80-85
Proteínas (%)	0,05-0,1	0,3-0,5	0,3-0,5
Lípidos (%)	0,05	0,7	0,8
Fósforo (%)	0,08	0,02	0,06
Amilose (%)	25	25	30
Amilopectina (%)	75	75	70
Grau de polimerização:			
Amilose	600	260	---
Amilopectina	20000	30000	---

2.4.1.1.1 Composição Química

Amilose

A amilose é um polímero essencialmente linear formado por unidades de D-glucose ligadas entre si por ligações glicosídicas α 1,4, Figura 2.5. É um polímero de cadeia longa e de baixo grau de polimerização (DP). O DP da amilose pode variar entre 100 e 1000 (Biermann, 1996).

No entanto o seu DP é controverso e parece ser dependente do vegetal de origem e do estágio de crescimento. Alguns autores defendem que nos grãos de amido existem moléculas estritamente lineares e outras que apresentam ramificações, no entanto, estas amiloses apresentam comportamentos similares quando em solução (Franco & al, 2002).

O peso molecular da amilose varia entre 15×10^3 e 15×10^4 g/mol, de acordo com a planta de origem e também com a forma de extração (Biermann, 1996) (Franco & al, 2002).

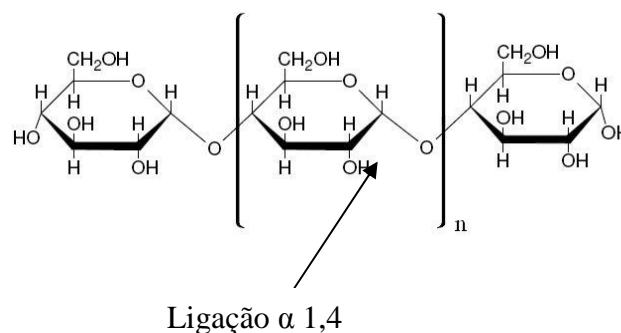


Figura 2.5 Estrutura química da amilose (Jonhed, 2006)

Devido à linearidade, mobilidade e aos grupos hidroxilo, as cadeias poliméricas de amilose têm tendência a orientar-se paralelamente. Este fenómeno de associação intermolecular tem o nome de retrogradação o qual pode dar origem a um gel irreversível (Jonhed, 2006).

Embora a amilose seja considerada um polímero linear, existe alguma ramificação sobre a molécula. Os poucos ramos existentes não influenciam o comportamento hidrodinâmico da amilose (Jonhed, 2006).

Amilopectina

A amilopectina é um polímero altamente ramificado constituído por unidades de D-glucose, com ligações glicosídicas do tipo α 1,4; no entanto, nos pontos de ramificação existem ligações glicosídicas α 1,6; constituindo cerca de 4% das ligações totais, Figura 2.6 (Jonhed, 2006) (Tapparelli, 2005).

A amilopectina apresenta um DP variável entre 10^4 e 10^5 , ao qual corresponde um peso molecular compreendido entre 50×10^6 e 500×10^6 g/mol sendo o comprimento das ramificações variável, no entanto, é comum apresentarem entre 20 a 30 unidades de glucose (Franco & al, 2002)(Jonhed, 2006).

A solução aquosa de amilopectina é caracterizada pela transparência e estabilidade de gelatinização, formando filmes flexíveis (Tapparelli, 2005).

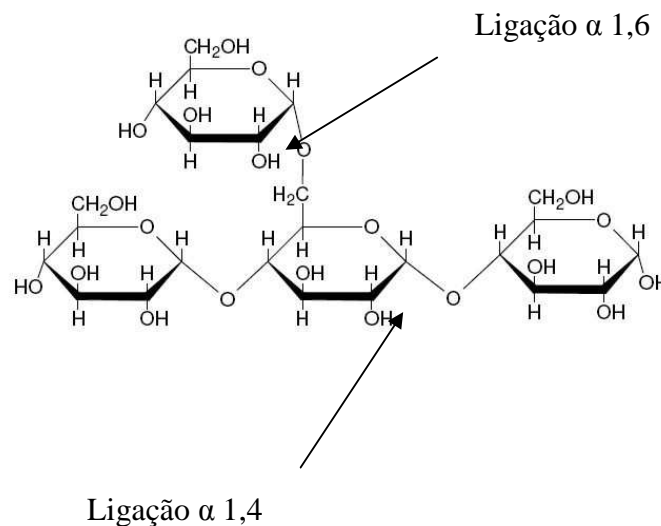


Figura 2.6 Estrutura química da amilopectina (Jonhed, 2006)

2.4.1.1.2 Fases de transformação do amido

O amido pode apresentar diferentes propriedades, dependendo da percentagem de amilose e de amilopectina que os constituem. As principais características do amido, que ajudam a determinar a sua aplicação industrial, são a gelatinização e a retrogradação (Tapparelli, 2005).

Gelatinização

Os grãos de amido nativo são insolúveis e têm uma capacidade limitada para absorver água fria. Esta característica do amido é função da sua estrutura organizada, principalmente nas regiões cristalinas, e pode ser alterada através do calor. Assim, quando se aquece uma suspensão de amido, inicia-se um processo de quebra das ligações por pontes de Hidrogénio que unem as cadeias de amilose e amilopectina. Os grupos hidroxilos das unidades de glucose, que participavam nas regiões cristalinas, absorvem água e incham, aumentando a viscosidade da suspensão. A quebra das pontes de hidrogénio e conseqüentemente o inchamento podem ser conseguidos por agentes químicos, tais como o hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de amónia (NH₄OH). O processo de inchamento dos grânulos do amido é designado por gelatinização do amido (Palma & al., 2000) (Tapparelli, 2005).

Devido às características individuais de cada amido, nem todos os grãos começam a inchar à mesma temperatura. Na Tabela 2.4 são apresentados os intervalos de temperatura de gelatinização para alguns amidos (Tapparelli, 2005).

Tabela 2.4 Intervalos de temperatura de gelatinização de alguns amidos (Tapparelli, 2005)

Origem do amido	Temperatura de Gelatinização (°C)
Batata (tubérculo)	56-66
Mandioca (raiz)	58-70
Milho (cereal)	62-72
Trigo (cereal)	52-63
Arroz	61-77

Em condições normais de ambiente, o grão de amido contém entre 10 a 20% de humidade, dependendo da sua origem; e absorve aproximadamente 30% do seu peso. Porém, numa atmosfera saturada de água, existe uma variação no diâmetro do grão de amido, este incha, como apresentado na Tabela 2.5, no entanto este inchamento é reversível com a secagem (Tapparelli, 2005).

Tabela 2.5 Variações do tamanho do grão e do grau de absorção de água de diferentes amidos (Tapparelli, 2005)

Tipo de amido	Aumento do diâmetro do grão de amido (%)	Absorção de água/100g de amido seco (g)
Batata	12,7	50,9
Milho	9,1	39,9
Tapioca	28,4	47,9

No processo de gelatinização do amido ocorre o rompimento das regiões cristalinas e parte da amilose, cujo peso molecular é menor que o da amilopectina, sai do grão de amido, passando à solução. A amilose em contacto com a água forma uma estrutura helicoidal, como apresentado na Figura 2.7 (Palma & al., 2000).

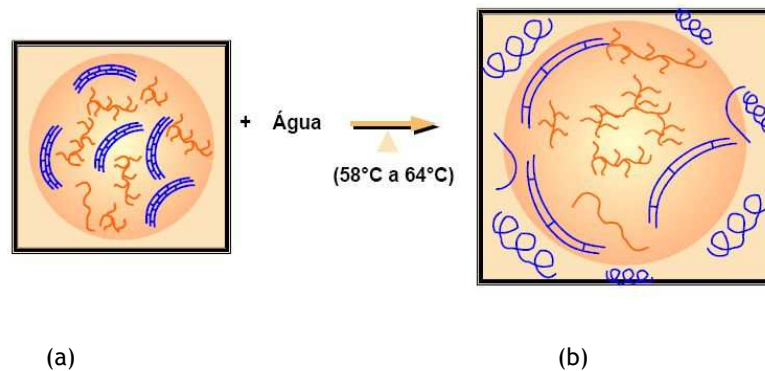


Figura 2.7 Gelatinização do amido (a) grão amido (b) amido gelatinizado (Palma & al., 2000)

Retrogradação

Quando a temperatura da suspensão diminui, inicia-se um processo de reorganização das cadeias de amilose e amilopectina ocorrendo o restabelecimento das regiões cristalinas e a consequente perda de água.

Ao restabelecimento destas novas regiões cristalinas dá-se o nome de retrogradação, este fenómeno pode ser observado na Figura 2.8. O processo de reorganização das moléculas de amilose é facilitado pela sua estrutura linear, enquanto que na amilopectina, cuja estrutura é ramificada, este processo ocorre mais lentamente (Palma & al., 2000).

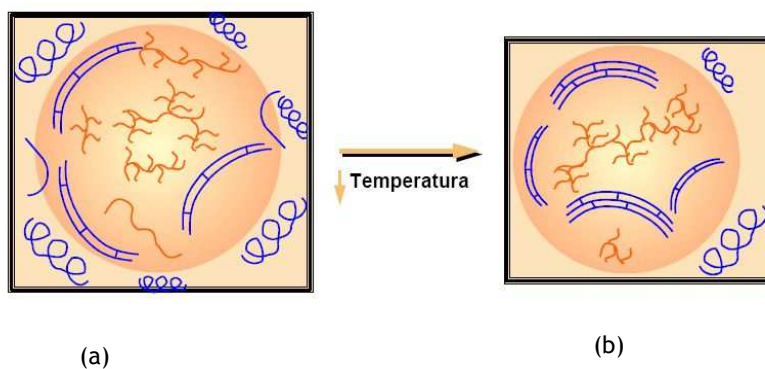


Figura 2.8 Retrogradação do amido (a) amido gelatinizado (b) amido retrogradado (Palma & al., 2000)

A taxa de retrogradação do amido depende de vários factores, entre eles destaca-se, a concentração, o grau de hidratação, o peso molecular, a concentração de sal, a temperatura, o tempo e o pH. A retrogradação não deve ser confundida com a separação das fases induzida pela interacção hidrofóbica de grupos funcionais. Essa separação de fases induzida pela interacção hidrofóbica é totalmente reversível, enquanto a retrogradação é um processo irreversível a evitar (Jonhed, 2006).

As mudanças estruturais como a retrogradação afectam negativamente a qualidade de alguns produtos com o tempo. Isto conduz à baixa estabilidade e à fraca resistência à tensão de corte, pH, pressão e mudanças de temperatura durante os processos tecnológicos, assim como no próprio produto final (Benica, 2008).

2.4.1.1.3 Técnicas de conversão do amido

O amido nativo dá origem a soluções muito viscosas e com grandes variações em termos de propriedades. A dispersão de amido na água não tem qualquer poder colante, para se conseguir esse poder, o amido tem de ser aquecido em água a uma temperatura superior à de gelatinização, no entanto, este valor de temperatura difere de amido para amido dependendo da sua origem (Makinen, 2000).

Todas as técnicas de conversão conduzem a uma diminuição no peso molecular do amido e consequentemente uma redução da sua viscosidade. Esta redução torna o amido mais fácil de processar, por exemplo, na sua aplicação na superfície do papel. É necessário reduzir a viscosidade do amido, no entanto esta redução provoca a redução do peso molecular do amido. Assim é necessária a existência de uma boa relação entre a viscosidade do amido e a solução de colagem (Holik, 2006).

O amido pode ser hidrolisado por via química (por exemplo hidrólise ácida ou oxidação química) ou por via enzimática (Surmely, 2003).

Hidrólise ácida

A hidrólise ácida é dos processos mais simples de hidrólise do amido. Neste processo é adicionado um ácido ao amido com concentração de cerca de 50% de massa seca.

Geralmente é usado o ácido clorídrico concentrado na proporção de 0,1 a 0,2% sobre o peso seco de amido. Esta solução é submetida à acção de calor por um período de tempo que depende do próprio processo. (Surmely, 2003)

Conversão enzimática

A conversão enzimática é o método mais usado na conversão do amido usado na colagem superficial, ocorre na presença de enzimas, sendo a amilase a enzima mais usada.

Este tipo de conversão tem duas vantagens em relação aos outros processos: a primeira é que o preço da enzima e do amido nativo é mais baixo do que o valor do amido já modificado e a segunda é que o amido pode ser transformado na própria indústria onde vai ser utilizado (Makinen, 2000).

As amilases têm diferentes aplicações industriais, como por exemplo, alimentar, detergentes, têxtil e papel. As amilases têm tomado o lugar dos ácidos no processamento industrial de amido hidrolisado. As amilases representam a maior parte do mercado de enzimas no mundo. A maior aplicação para a α -amilase está na produção de amido hidrolisado (Lacerda, 2006).

O uso de enzimas permite às indústrias usarem processos mais económicos, diminuindo o consumo de energia; são mais fiáveis e menos poluentes, quando comparado com a utilização de ácidos. Actualmente, as enzimas podem substituir muitos desses produtos químicos e permitir uma produtividade segura e ecológica (Lacerda, 2006).

A α -amilase actua sobre o amido, quebrando as ligações glicosídicas α , 1-4 em cadeias mais curtas, no entanto, as ligações α , 1-6 não são quebradas pela acção desta enzima (Lacerda, 2006). A α -amilase é utilizada para reduzir o peso molecular do amido cozido (Makinen, 2000).

Oxidação Química

A oxidação dos amidos pode ser feita em empresas próprias de produção de amido ou nas próprias indústrias papeleiras (Makinen, 2000).

O amido nativo pode ser tratado com uma grande variedade de agentes oxidantes, sendo o mais comum, o hipoclorito de sódio (NaClO). O hipoclorito de sódio decompõe-se muito rapidamente, liberando oxigénio, na forma de radicais livres, ou seja, O^{\cdot} . Isto significa que o hipoclorito é um forte oxidante quando comparado com oxigénio atmosférico. O Cloreto de sódio permanece na suspensão após a conclusão da reacção, sendo removido aquando da lavagem do amido com água (Benica, 2008) (Makinen, 2000).

O grau de oxidação do amido depende da utilização que lhe vai ser dada posteriormente. Os grupos carboxílicos mantêm as moléculas de amido oxidado de modo a que as cadeias de amilose não sofram tanta retrogradação como no amido nativo. Assim, o amido oxidado tem uma menor viscosidade e maior estabilidade, devido à transformação das moléculas de amido em cadeias curtas pelo agente oxidante (Makinen, 2000).

Na indústria de papel e cartão o amido oxidado é usado na fase de acabamento, formando filmes uniformes, fechando os poros de superfície e proporcionando melhor impressão, aumentando simultaneamente a resistência do papel (Cereda, Vilpoux, & Ivo Motin, 2003).

2.4.1.2 Álcool polivinílico (PVA)

O PVA, cuja estrutura química está apresentada na Figura 2.9, é um polímero sintético, solúvel em água. Foi obtido pela primeira vez em 1924, por Herrman e Haehnel, pela hidrólise do poliacetato de vinil, que é a forma de obtenção comercial utilizada até hoje (Aranha & Lucas, 2001).

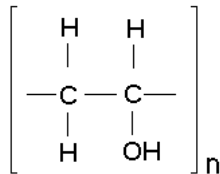


Figura 2.9 Estrutura molecular do PVA (Rich, 2009)

O PVA é o ligante sintético mais forte do mercado sendo cerca de quatro vezes mais eficiente que o amido (Henrysson, 2005) (Sousa, 2008). É caracterizado pelo seu peso molecular e pelo seu grau de hidrólise (Hentzschel, 2000). Estes dois factores são fundamentais no desempenho das propriedades do PVA. O peso molecular é uma medida do comprimento da cadeia polimérica (Celvol, 2009).

A viscosidade das soluções aquosas de PVA depende do seu peso molecular, da sua concentração, do grau de hidrólise e também da temperatura (Hentzschel, 2000). Sob condições definidas a viscosidade é usada como uma medida proporcional ao seu peso molecular (Hentzschel, 2000).

Para o mesmo grau de hidrólise, concentrações elevadas ou temperaturas baixas levam a um aumento na viscosidade da solução de PVA (Hentzschel, 2000).

As características mais importantes do PVA são a sua solubilidade em água, as suas excelentes propriedades de formação de filme e a sua afinidade para fibras e cargas. Estas razões fazem do PVA um produto bastante utilizado no tratamento superficial de papel e do cartão (Hentzschel, 2000).

2.4.1.3 Carboximetilcelulose (CMC)

A carboximetilcelulose de sódio (NaCMC ou apenas CMC) é um polietectrolito derivado da celulose (Kloow, 2000). A sua fórmula química é apresentada na Figura 2.10.

A CMC é um polímero de alta viscosidade com fortes características hidrofílicas, é um agente eficiente de retenção de água e possui boas propriedades reológicas quando usada em formulações de colagem (Kloow, 2000).

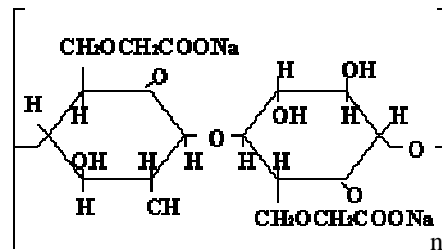


Figura 2.10 Estrutura molecular da CMC (Dipa, 2009)

A CMC usada nas formulações de colagem superficial promove a formação de um filme que lhe proporciona propriedades bastante atractivas para o uso na operação de colagem (Kloow, 2000).

A principal vantagem da CMC é a estabilidade da brancura quando exposta à luz. Apresenta um nível de brancura muito superior quando comparada com outros transportadores, esta vantagem está relacionada com a capacidade de retenção de água da CMC (Kloow, 2000).

2.4.1.4 Agar

O agar-agar, ou simplesmente agar como é vulgarmente referenciado, cuja estrutura química está representada na Figura 2.11, é um hidrocolóide extraído de algas marinhas e muito utilizado na indústria alimentícia. No seu estado natural, o agar ocorre como carboidrato estrutural da parede celular das algas agarófitas, existindo na forma de sais de cálcio ou em mistura de sais de cálcio e magnésio. É uma complexa mistura de polissacarídeos composta por duas fracções principais: a agarose, um polímero neutro, e a agarpectina, um polímero com carga sulfatada (Agargel, 2003).

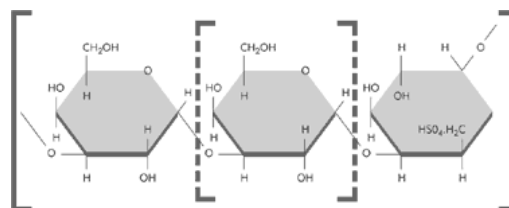


Figura 2.11 Estrutura molecular do Agar (Agargel, 2003)

A agarose, fracção gelificante, é uma molécula linear neutra, essencialmente livre de sulfatos, que consiste em cadeias repetidas de unidades alternadas β-1,3 D-galactose e α-1,4 3,6-anidro-L-galactose. A agarpectina, fracção não-gelificante, é um polissacarídeo sulfatado (3% a 10% de sulfato) composto por agarose, sulfatos éster, ácido D-glucurônico e pequenas quantidades de ácido

pirúvico. A proporção destes dois polímeros varia de acordo com a espécie da alga donde foi extraído, sendo que, a agarose compreende normalmente pelo menos dois terços do agar-agar natural (Agargel, 2003).

Entre as principais propriedades destacam-se o seu alto poder gelificante, elevada força de gel a baixas concentrações, baixa viscosidade em solução, alta transparência, gel termo-reversível e temperaturas de fusão/gelificação bem definidas (Agargel, 2003)

O agar-agar é também utilizado em menor escala em diversas aplicações de outros sectores industriais, nomeadamente, indústria médica e farmacêutica (Agargel, 2003), assim como na indústria papelreira e têxteis, em colagem superficial de papel e seda, entre outros (Sigma-aldrich, 1996).

2.4.2 Pigmentos

Na colagem superficial, a junção de um baixo teor de pigmentos melhora as propriedades de superfície do papel, nomeadamente a lisura, a brancura, a opacidade e faz diminuir a porosidade (Sousa, 2008) (Turunen, 1993).

Os pigmentos são caracterizados tendo em conta os seguintes parâmetros: dimensão e distribuição granulométrica das partículas, forma da partícula, densidade, índice de refração, brancura, etc. (Lehtinen, 2000) (Ramos, 2001) (Sousa, 2008).

Existe uma grande variedade de pigmentos que podem ser utilizados na colagem superficial, entre os mais comuns estão o caulino, o carbonato de cálcio, a sílica e o dióxido de titânio (Lehtinen, 2000) (Ramos, 2001) (Sousa, 2008).

2.4.3 Aditivos

Dos aditivos mais utilizados na colagem superficial incluem-se os OBA's e os agentes fixadores de corantes (Svanholm, 2007). Os OBA's têm como principal função aumentar a brancura do papel, enquanto que, os agentes fixadores de corantes, tal como o próprio nome indica, são usados para fixar os corantes das tintas na superfície do papel (Roberts,, 1996) (Sousa, 2008).

Capítulo 3. Brancura/Branqueadores Ópticos

3.1 O conceito de Branco

O termo “branco” é usado para descrever uma cor neutra. Em termos físicos o branco ideal é representado por uma substância que exiba 100% de reflectância (Costa, 1996).

3.2 Brancura

As propriedades mais importantes do papel são de natureza física e são excelentes para a qualificação do material. Existem propriedades estruturais, ópticas e de superfície (Ramos, 2001).

O papel pode ser caracterizado em termos ópticos através das seguintes propriedades: brancura, opacidade, brilho e cor (Ramos, 2001). Neste trabalho a propriedade abordada será apenas a brancura.

Como referido anteriormente, os OBA's aumentam os níveis de brancura da folha de papel, ao absorverem energia na zona dos ultra-violeta emitindo-a na zona do visível do espectro electromagnético, este fenómeno é conhecido como fluorescência. Como a brancura também depende da quantidade de radiação ultra-violeta presente na luz incidente, os índices de brancura medidos dependem de um cuidadoso controle da quantidade de radiação UV da fonte de luz usada no espectrofotómetro (Datacolor, 2010).

Os dois índices de brancura mais comuns são a Brancura Ganz-Griesser (usada na indústria têxtil) e a Brancura CIE (usadas na indústria de papel e celulose) (Datacolor, 2010).

A CIE (*Comission Internationale de l'Eclairage* ou Comissão Internacional de Iluminação) foi fundada em 1913 por um grupo de investigadores internacionais autónomos com o objectivo de promover um fórum para a troca de ideias e informações, de forma a padronizarem todos os termos relativos à iluminação devido à enorme variedade de fontes de luz. Os elementos chave do modelo CIE são as definições dos *iluminantes padrões* e as especificações para o *observador padrão*.

Os iluminantes padrão são fontes de luz com curvas espectrais determinadas e o observador padrão é resultante da experimentação aos triestímulos (vermelho, verde e azul) por um grupo constituído por 15 a 20 pessoas (Boscarol, 2007) (Leão, Souza, & Araújo, 2007).

O método de avaliação do grau de brancura que foi acordado internacionalmente no âmbito da CIE em 1983, permite o cálculo de um valor de calorimetria para o grau de brancura e outro para a tonalidade (Roberts, 1996).

A fórmula standard para a brancura CIE (Whiteness), é descrita pela expressão apresentada em (1) (Puebla, 2003):

$$W_{CIE} = Y + 800 (x_0-x) + 1700 (y_0-y) \quad (1)$$

Onde

W_{CIE} - Whiteness CIE, medida da quantidade de luz reflectida difusamente em todos os comprimentos de onda no visível.

Y - é o valor do triestímulo Y ou a luminância relativa

(x,y) - são as coordenadas cromáticas no espaço de cor CIE

(x_0, y_0) - são as coordenadas cromáticas de um difusor perfeito.

Esta equação da brancura tem sido usada também com distintos iluminantes, tendo cada um deles coeficientes próprios (Puebla, 2003).

Existem vários iluminantes padrões CIE que podem ser utilizados, estes foram especificados em 1931 aquando do surgimento dos primeiros modelos matemáticos de especificação numérica das cores (Coralis, 2010). São classificados conforme documenta a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Tipos de iluminantes CIE (Coralis, 2010)

Iluminante	Tipo de luz
A	Incandescente
C	Luz do Sol
D50	D50 Luz do dia - Red Shade
D65	D65 Luz do dia - Neutra
D75	D75 Luz do dia - Blue Shade
F2	F2 Fluorescente Cool White
F7	F7 Fluorescente Broad Band White
F11	F11 Fluorescente TL84
F12	F12 Fluorescente Ultralume 3000

Uma vez que a cor depende do observador, tornou-se necessário padronizar este elemento. Em 1931, a CIE criou o observador padrão 2° e em 1964, criou o observador 10°, os quais são apresentados na Figura 3.1. O Observador reappresenta a sensibilidade do olho humano com a mistura das três cores primárias: vermelho, verde e azul, de onde resulta o triestímulo referenciado anteriormente (Oliveira 2006).

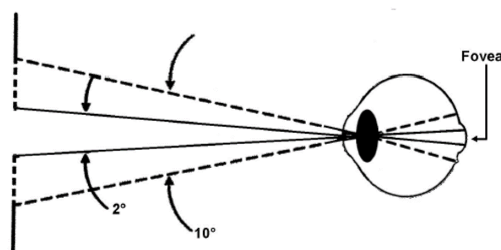


Figura 3.1 Ângulos padrões do observador (Hunterlab, 2008)

Na Tabela 3.2 são apresentados valores das diferentes coordenadas cromáticas, dependendo do tipo de iluminante e do ângulo do observador.

Tabela 3.2 Valores de coordenadas cromáticas para diferentes iluminantes e observadores (Hunterlab,2008)

Valor	C/2°	D50/2°	D65/2°	C/10°	D50/10°	D65/10°
x_0	0,3101	0,3457	0,3127	0,3104	0,3477	0,3138
y_0	0,3161	0,3585	0,3290	0,3191	0,3595	0,3310

Um ponto muito importante para se entender os iluminantes CIE, é percebermos a diferença entre luz e iluminante (Coralis, 2010).

Segundo Billmeyer e Saltzman, uma fonte de luz é uma luz física, ou seja, depende de alguma fonte energética para gerar luz. Um iluminante, por outro lado, é uma luz que foi definida pela sua distribuição de energia espectral, que na verdade pode não existir (Coralis, 2010).

3.3 Branqueadores Ópticos

3.3.1 Perspectiva histórica do branqueador

Em 1852, Stokes estudou a fluorescência como fenômeno científico (Colour Chronicle, 2006) (Sarkar, 1971), definindo as leis da fluorescência (Costa, 1996); e Lagorio, em 1921, verificou que o teor da cor branca poderia ser reforçado usando agentes fluorescentes, estes agentes reflectiam mais luz no visível do que absorviam (Costa, 1996) (Sarkar, 1971).

Após estas descobertas, em 1929, Kraus levou a cabo uma experiência onde o tom amarelado de um tecido de viscose e linho branqueado com cloro desapareceu. Isto aconteceu quando Kraus banhou este tecido numa solução aquosa de esculina (glicósido natural da 6,7-dihidroxicumarina), Figura 3.2 (Colour Chronicle, 2006) (Costa, 1996). Contudo, a esculina saía facilmente por lavagem dos tecidos e amarelecia por exposição à luz solar. Este composto nunca foi adoptado industrialmente no entanto abriu caminho à descoberta de novos produtos (Costa, 1996).

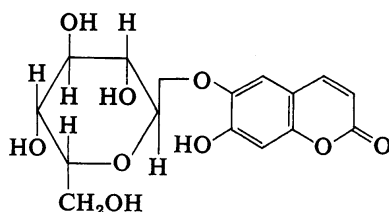


Figura 3.2 Estrutura molecular da esculina (Sarkar, 1971)

Em 1934 foi patenteado pela firma inglesa Imperial Chemical Industries o primeiro branqueador óptico sintético para têxteis e papel, o derivado diacilado do ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-dissulfônico, Figura 3.3 (Aparicio, 2005)(Colour Chronicle, 2006)(Costa, 1996)(Messier, 2000) (Sarkar, 1971).

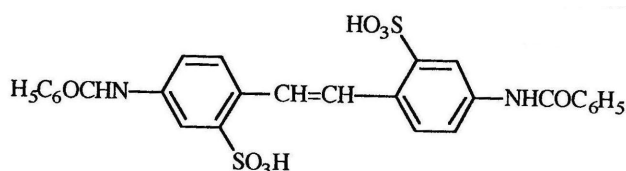


Figura 3.3 Derivado diacilado do ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-dissulfônico (Costa, 1996)

Em 1936, a empresa Hoffmannsche Stärkefabrik Ultracell GmbH testou e patenteou um produto natural: a 4-carboximetil-7-hidroxicumarina, cuja estrutura química está representada na Figura 3.4, sendo vulgarmente conhecido por ácido umbelifenoacético (Costa, 1996) (Sarkar, 1971).

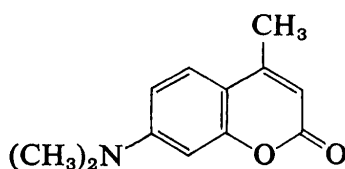


Figura 3.4 Estrutura molecular do 4-carboximetil-7-hidroxicumarina (Sarkar, 1971)

Em 1940, Brunio Went et al encontraram os triazinylestilbenos com a estrutura molecular apresentada na Figura 3.5, os quais poderiam ser utilizados em detergentes ou em banhos alcalinos para a celulose têxtil (Aparicio, 2005) (Sarkar, 1971).

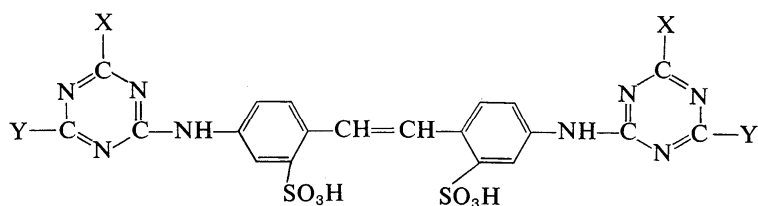


Figura 3.5 Estrutura molecular dos triazinylestilbenos (Sarkar, 1971)

Desta forma estavam descobertos dois sistemas básicos (o estilbeno e a cumerina) nos quais assentou o posterior desenvolvimento dos OBA's, que ainda hoje são utilizados, modificados e substituídos das mais diversas formas, para corresponder aos requisitos cada vez mais exigentes da indústria actual dos branqueadores (Costa, 1996).

Em 1942, a Ciba iniciou a comercialização de produtos branqueadores baseados na bis(benzimidazola), Figura 3.6 (a), apropriados para algodão e poliamida, e um ano depois, produziu uma paleta de branqueadores Figura 3.6(b) baseados no ácido diaminoestilbenodissulfónico (Costa, 1996)(Messier, 2000).

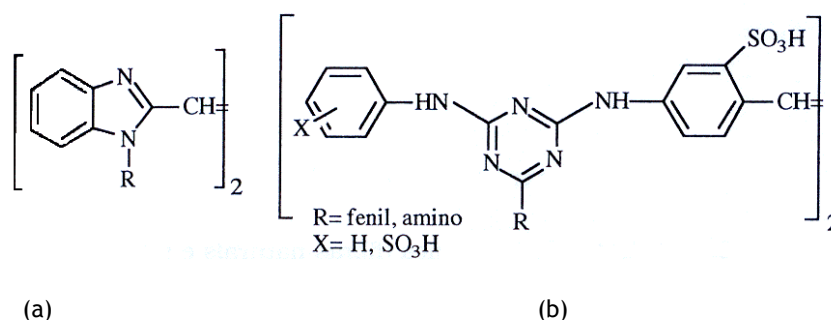


Figura 3.6 Estrutura molecular: (a) bis(benzimidazola) (b) branqueador (Costa, 1996)

Estes compostos são solúveis em água, têm grande afinidade pelas fibras celulósicas, possuem excelentes propriedades branqueadoras e são bastante estáveis (Costa, 1996).

Após a 1^a Guerra Mundial, houve um desenvolvimento muito rápido de novos produtos branqueadores partindo dos sistemas fluorescentes. Em 1945, foram introduzidos derivados de bis(benzoxazolas), Figura 3.7, para aplicação em plásticos e em fibras sintéticas, e as 7-aminocumarinas, para aplicação em lã e na poliamida (Costa, 1996).

As pirazolininas, Figura 3.8 (a), descobertas em 1949, revelaram-se apropriadas para a poliamida e para o poliacrilonitrilo; e as naftalimididas, Figura 3.8 (b), introduzidas pela BASF em 1952, utilizavam-se no tratamento de algodão (Costa, 1996).

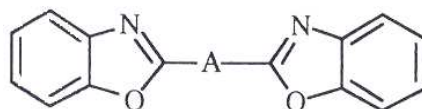


Figura 3.7 Estrutura molecular de bis(benzoxazolas) (Costa, 1996)

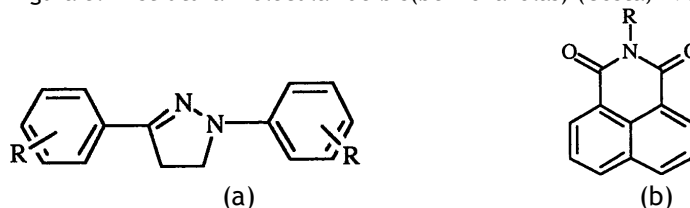


Figura 3.8 Estrutura molecular: (a) pirazolininas (b) naftalimididas

Em 1950 surge a utilização de OBA's nos papéis fotográficos (Messier, 2000).

Hoje em dia, os OBA's representam 10% da produção e comercialização de corantes, existindo mais de 2500 marcas baseadas em 15 tipos estruturais (Costa, 1996).

A utilização de OBA's tem alargado a sua utilização a várias áreas, para além da indústria do papel (30%), salienta-se a indústria de detergentes (40%), indústria têxtil (25%) e dos plásticos (5%) (Panda & Panda, 2000).

3.3.2 Mecanismo de branqueamento óptico

Os substratos de cor branca (fibras naturais e sintéticas) podiam apresentar um certo tom amarelado, o qual era eliminado por processo químicos de branqueamento e por tratamento com pequenas quantidades de corante azuis, como já foi referido anteriormente. O branqueamento químico com cloro ou peróxidos baseava-se na destruição, por oxidação ou redução, dos compostos responsáveis pela cor amarelada (impurezas, sujidade ou produtos de degradação). Contudo, verificava-se sempre um maior ou menor grau de degradação e enfraquecimento das fibras (Costa, 1996) (Sarkar, 1971).

Este problema foi ultrapassado após a descoberta dos branqueadores ópticos, usando compostos fluorescentes que são aplicados aos diferentes substratos, de maneira semelhante à dos corantes convencionais. Alguns autores consideram os OBA's como corantes incolores fluorescentes. Os compostos aplicados a determinados substratos para influenciar directamente a sua cor por processos ópticos chamam-se corantes, daí que, por vezes se use o termo "corante" para os OBA's, independentemente de o corante agir por subtracção ou adição de luz (Costa, 1996).

Em termos físicos, o substrato branco ideal deveria exibir 100% de reflectância em toda a região visível do espectro electromagnético, Figura 3.9 (a). No entanto os substratos brancos exibem uma banda de absorção forte na região ultravioleta a qual se prolonga até à região visível, Figura 3.9 (b). Esta fraca absorção de luz azul leva ao aparecimento do tom amarelado, devido ao excesso de luz amarela reflectida. A ideia fundamental do branqueamento químico era aumentar a reflectância na região azul, Figura 3.9 (c), em vez de diminuir a reflectância na região do amarelo com o uso de corantes azuis, Figura 3.9 (d).

O OBA vai absorver fortemente na região ultravioleta (não absorvendo no visível) e transformar essa energia em radiação visível na região azul-violeta, sob a forma de fluorescência, Figura 3.9 (e).

A sobreposição da fluorescência do OBA à luz amarela reflectida produz uma sensação de brancura acrescida, Figura 3.9 (f) (Costa, 1996).

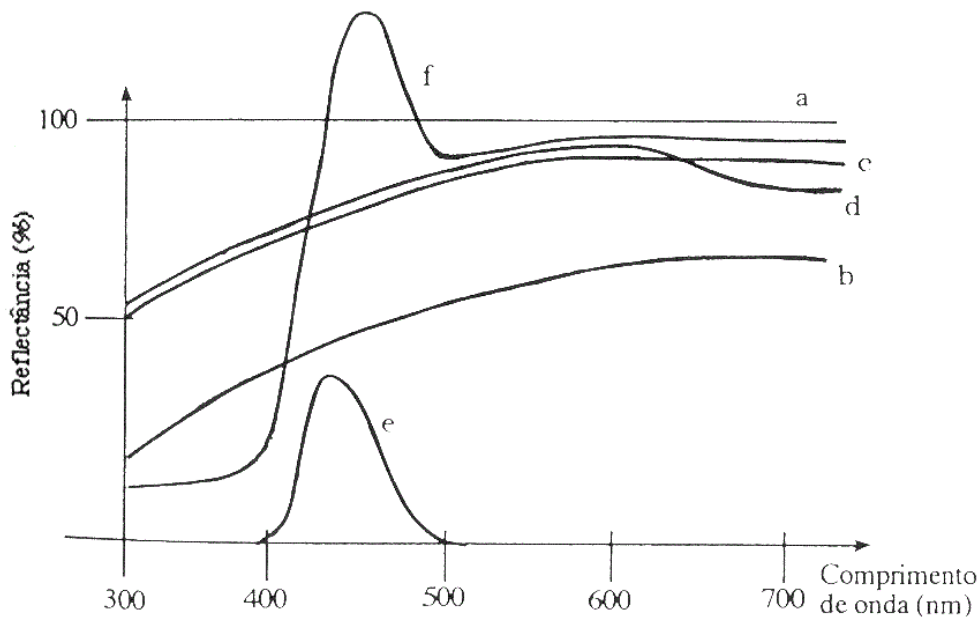


Figura 3.9 Espectro de reflectância: (a) substância branca ideal (óxido de magnésio); (b) substrato não tratado; (c) substrato branqueado quimicamente; (d) substrato branqueado quimicamente e tratado com corante azul; (e) curva de fluorescência do branqueador; (f) substrato branqueado opticamente. (Costa, 1996)

O efeito final percebido é o de um substrato mais branco e também mais brilhante devido à quantidade de luz adicional (Costa, 1996).

À luz das lâmpadas incandescentes, em que a componente ultravioleta é insignificante, o efeito do OBA é mínimo. Quando exposto a uma lâmpada UV, o substrato tratado com OBA emite mais luz azul, suficiente para dar efeito de branco, de maneira que, o que se observa é uma sobrecompensação da luz amarela e o substrato adquire a cor azul da fluorescência (Costa, 1996).

A brancura final é no entanto influenciada pelas características ópticas dos materiais tratados, assim como, a capacidade de absorção e reflexão da luz incidente, especialmente na região UV onde o branqueador é excitado (Costa, 1996).

Todos os branqueadores apresentam um nível máximo de brancura. A partir deste limite a adição de mais branqueador à formulação não vai produzir qualquer efeito na sua brancura. A este ponto dá-se o nome de ponto de saturação - esverdeamento (Aparicio, 2005) (Colour Chronicle, 2006).

Assim, pode concluir-se que os OBA's funcionam através de absorção de luz ultravioleta, ocorrendo a emissão dessa energia no visível entre os 400-500 nm (Roberts, 1996).

3.3.3 Química dos branqueadores

Os compostos orgânicos fluorescentes surgem com alguma abundância na natureza, no entanto poucos são os de origem natural apropriados para o branqueamento óptico, fazendo com que a maioria dos OBA's seja de origem sintética (Costa, 1996).

A fluorescência e a brancura de uma série de compostos aromáticos e heterocíclicos têm vindo a ser estudadas nos tempos mais recentes, resultando em inúmeras patentes e opiniões diversas sobre o assunto (Sarkar, 1971).

Os OBA's baseiam-se exclusivamente em estruturas aromáticas e heteroaromáticas e estão divididos em várias classes estruturais: estilbenos, cumarinas e quinolonas, 1,3-difenilpirazolinas, naftalimidias, benzazolas e sistemas aromáticos de 5 membros (Costa, 1996) (Sarkar, 1971).

Alguns destes compostos tornaram-se bastante importantes a nível comercial (Sarkar, 1971), em seguida apresentam-se os branqueadores derivados do estilbeno por serem os mais usados na indústria papeleira (Colour Chronicle, 2006) (Roberts, 1996), e também por serem a base experimental deste trabalho.

Derivados do estilbeno

A maior parte dos derivados do estilbeno são derivados do ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-dissulfônico, muitas vezes referido como DAS, Figura 3.10 (Sarkar, 1971).

Os derivados do DAS são os branqueadores que têm revelado maior eficiência, além de serem de fácil síntese. São solúveis em água e apresentam uma grande afinidade para as fibras celulósicas. Recentemente tiveram grande importância no mercado, como OBA's para celulose e poliamida, derivados bi-substituídos com anéis triazina (Sarkar, 1971).

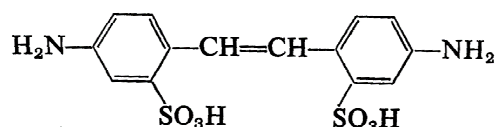


Figura 3.10 Estrutura molecular do DAS (Sarkar, 1971)

Os OBA's derivados do estilbeno diferenciam-se pelo número de grupos sulfônicos (grupo $-SO_3H$) existentes na sua estrutura molecular, a estrutura química básica destes OBA's é apresentada na Figura 3.11. Estes derivados do estilbeno podem ser do tipo di, tetra ou hexassulfônicos (Colour Chronicle, 2006).

Os dissulfônicos possuem dois grupos sulfônico, são caracterizados por apresentarem uma elevada afinidade pelas fibras, e uma baixa estabilidade aos ácidos e ao alumínio (Colour Chronicle, 2006).

Possuem uma boa estabilidade à luz e são utilizados exclusivamente em massa no fabrico do papel (Aparicio, 2005).

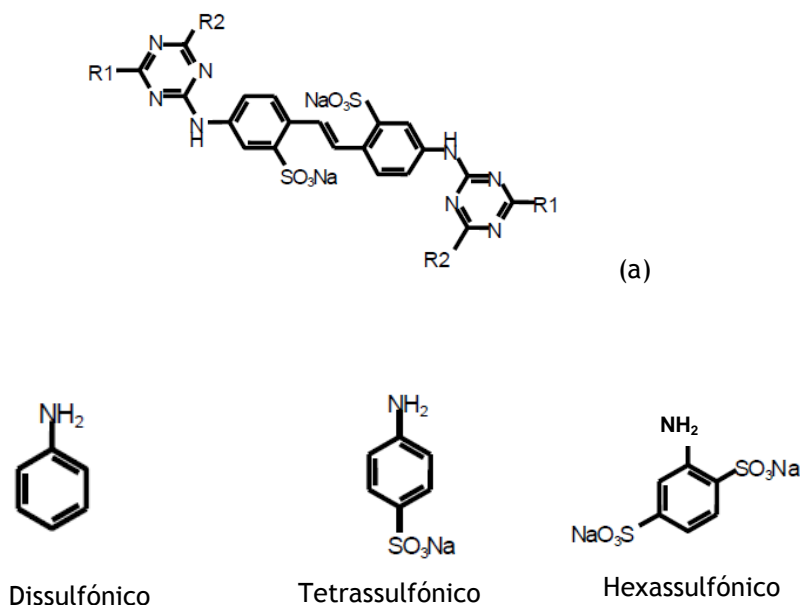


Figura 3.11 (a) Estrutura básica do OBA e os respectivos grupos substituintes de R1 (Aparicio, 2005)

Os OBA's que possuem 4 grupos sulfônicos, chamam-se tetrassulfônicos, apresentam uma boa afinidade pelas fibras, boa estabilidade com ácidos, boa solubilidade em água e em coligantes, como por exemplo em amido. É considerado o grupo universal dos branqueadores (Colour Chronicle, 2006) uma vez que pode ser utilizado quer em massa quer na superfície do papel (Aparicio, 2005) (Roberts, 1996).

Os OBA's hexassulfônicos não apresentam qualquer afinidade pelas fibras celulósicas, utilizando-se exclusivamente na superfície do papel, apresentam boa solubilidade em água, boa resistência aos ácidos e possuem um limite elevado de saturação - esverdeamento (Aparicio, 2005) (Brander, 1997) (Colour Chronicle, 2006) (Silva, 2009).

Usados na superfície, estes são os branqueadores que originam níveis elevados de brilho. De uma forma geral, quanto maior o número de grupos sulfônicos presentes no OBA maior será a sua solubilidade, maior será a sua estabilidade a baixo pH, e maior será o seu limite de saturação-esverdeamento, Figura 3.12 (Colour Chronicle, 2006) (Silva, 2009).

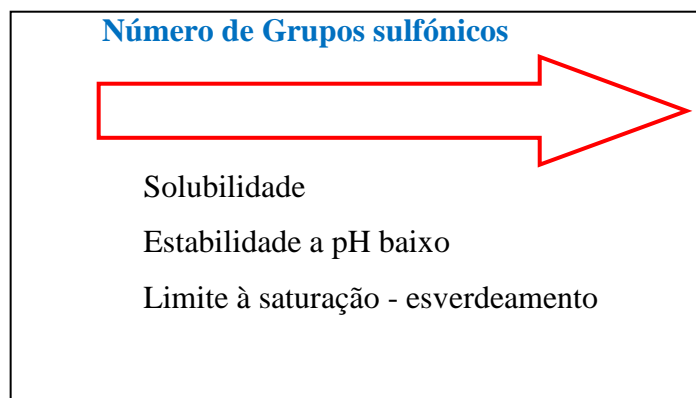


Figura 3.12 Propriedades dos OBA's em função do número de grupos sulfônicos (Silva, 2009)

Na Figura 3.13 é possível observar as diferenças de brancura produzida pelos vários tipos de branqueadores usados na colagem superficial. O branqueador com melhor desempenho é o hexassulfônico, como mencionado anteriormente, e aquele que apresenta menor desempenho é o dissulfônico, como aliás é previsível, uma vez que é indicado para uso em massa e não para superfície.

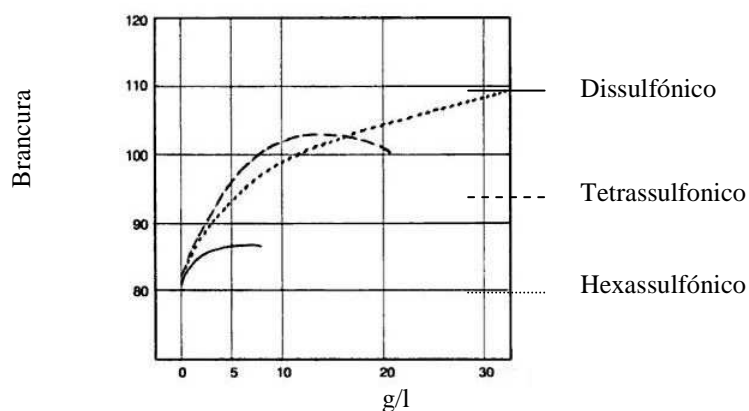


Figura 3.13 Brancura dos diferentes tipos de OBA's versus quantidade (Roberts, , 1996).

Isomerismo cis- trans

Todos os branqueadores ópticos comerciais estão disponíveis em moléculas na forma trans, com baixa energia, a única forma em que um OBA está activo. Se o nível energético do OBA é suficientemente elevado pela irradiação da luz, a molécula, eventualmente pode ser transformada, passando da posição trans para a cis, tornando-se inactiva em termos de fluorescência. Assim, se uma molécula é convertida para posição cis o OBA deixa de estar activo (Colour Chronicle, 2006).

3.3.4 Transportadores

Os transportadores são polímeros de longas cadeias aos quais se ligam as moléculas de OBA favorecendo a sua fixação à folha de papel promovendo o aumento da sua brancura. Um bom transportador é linear e contém grupos OH⁻ ou outros grupos hidrofílicos. A linearidade do transportador promove o seu contacto com as moléculas de OBA através de ligações intermoleculares, estas ligações podem ser formadas entre o OBA e os grupos hidrofílicos do transportador (Holik, 2006).

Os transportadores mais comuns em revestimento e colagem superficial são: o amido, o PVA, a CMC, entre outros (Holik, 2006).

A CMC é um bom transportador de OBA, a sua eficácia baseia-se na quantidade aplicada e não no tipo de CMC usada. No entanto, a razão entre o OBA e a CMC é importante e favorece situações de baixo peso molecular, se a quantidade de OBA for elevada (Kloow, 2000).

O PVA é também um excelente transportador do OBA, comparado com outros co-ligantes usados na colagem superficial como por exemplo a CMC, conforme apresentado na Figura 3.14 (Hentzschel, 2000).

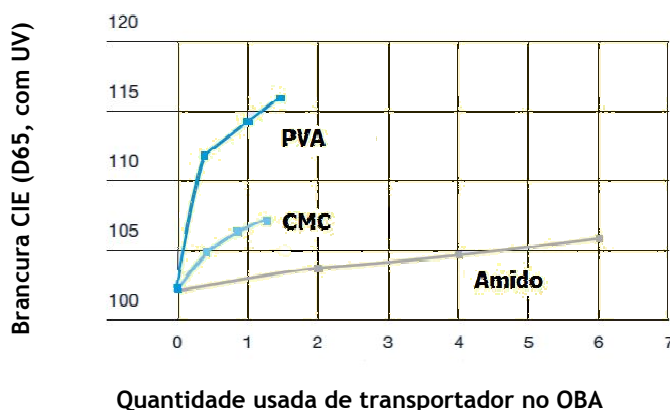


Figura 3.14 Eficiência dos transportadores ao nível da brancura versus quantidade (Kuraray Specialities Europe, 2008).

Quando se adiciona qualquer um destes produtos à formulação de colagem não se aumenta apenas a brancura, pode também ser alcançado maior brilho.

É sabido que a exposição aos raios UV provoca um amarelecimento do papel colorido, no entanto, um bom transportador aumenta a estabilidade à luz. Além disso, o transportador tem também uma influência sobre a migração do OBA, um transportador eficiente melhora a resistência à migração do OBA aumentando a sua eficiência (Holik, 2006).

A eficácia dos branquadores ópticos em superfície numa formulação de amido com CMC e PVA, etc, depende de muitos factores. Um dos parametros que mais pode afectar o grau de brancura é um baixo valor e pH do papel base (Igar, 2006).

Capítulo 4. Materiais e Métodos

Este capítulo é dedicado á descrição da metodologia utilizada para a preparação das diferentes formulações a utilizar na colagem superficial a aplicar na folha de papel base, e posteriormente os valores da brancura.

4.1 Papel base

O papel base usado na execução deste trabalho foi previamente pesado folha a folha, numa balança, Figura 4.1, com o objectivo de determinar com maior rigor a quantidade de formulação aplicada na superfície. A gramagem média do papel é de 78,56 g/m².

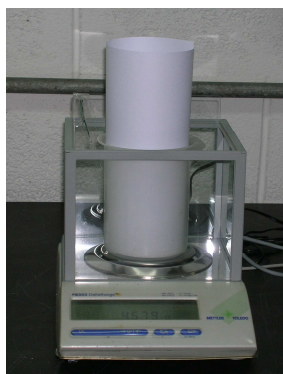


Figura 4.1 Balança de precisão

4.2 Branqueadores

Neste trabalho foram testados vários branqueadores ópticos comerciais, sendo cada um deles proveniente de fabricantes diferentes. Na Tabela 4.1 são apresentados os OBA's usados: o nome comercial, o fornecedor e o carácter sulfónico.

Tabela 4.1 Branqueadores usados

Branqueador óptico	Fornecedor	Tipo
Blankophor UWS	Kemira	Hexassulfónico
Leucophor FTS	Clariant	Tetrassulfónico
Neucoblanc PSP	Igcar	Hexassulfónico
Tinopal ABP-Z	Ciba	Tetrassulfónico
Tinopal UP líquido	Ciba	Dissulfónico

A selecção dos branqueadores foi feita após uma pesquisa na Web dos principais fabricantes deste produto com aplicação na indústria do papel. Escolheram-se os mais indicados para colagem superficial do papel para impressão e escrita. Incluiu-se também, como parâmetro de selecção o número de grupos sulfónicos substituintes, isto é, a composição química.

Para a sua caracterização foram medidos os teores de sólidos (TS) e as absorvâncias de cada um dos branqueadores.

Dado que não possuímos as normas de determinação do teor de humidade de cada um dos produtos usados, decidiu-se seguir a norma usada na determinação da humidade no papel a norma ISO 287:2009.

Com base nos resultados dos TS procedeu-se à diluição dos OBA's para uma concentração de 0,1%, de forma a normalizar a concentração dos mesmos, obtendo simultaneamente soluções pouco concentradas com aspecto mais transparente para maior visibilidade. A medição da absorvância foi levada a cabo no espectrofotómetro Helios Ómega apresentado na Figura 4.2.



Figura 4.2 Espectrofotómetro Helios Ómega

4.3 Transportadores

Os transportadores têm como principal função fixar os OBA's como foi mencionado no capítulo 3. Os OBA's funcionam melhor quando fixados a um transportador. (Holik, 2006)

Os transportadores utilizados foram escolhidos com base numa pesquisa bibliográfica. Os transportadores mais comumente usados em colagem superficial são o amido, o PVA e a CMC. Foram utilizados estes transportadores por serem de fácil acesso a nível comercial e por serem usados na área dos tratamentos superficiais do papel, nomeadamente colagem e revestimento.

No entanto, decidiu-se testar outros dois polímeros, o Agar, e o Viviprint. Estes produtos químicos são polímeros que têm como principal característica possuírem cadeias poliméricas muito longas e um elevado peso molecular. O Agar foi seleccionado por ser um polímero de baixo custo e com alguma abundância no mercado, contrastando com todos os outros polímeros usados, com excepção do amido.

O Viviprint foi escolhido com base nos resultados obtidos em trabalhos de investigação em papéis para impressão, onde se mostrou a sua eficiência ao nível da fixação das tintas.

4.3.1 Preparação do amido

Neste trabalho optou-se pela utilização de amido nativo, o qual foi preparado usando o método de conversão enzimática.

A preparação foi levada a cabo utilizando um banho termoestabilizado e as suspensões de amido foram preparadas com um teor de sólidos de aproximadamente 20%.

O procedimento é descrito nas etapas seguintes, podendo ser observado na Figura 4.3:

- Aqueceu-se o banho e simultaneamente a água para a suspensão de amido até se atingir a temperatura de 60°C.
- Obtida esta temperatura adicionou-se o amido sempre com agitação bastante forte, para garantir a uniformização na dispersão e a hidratação do amido.
- Seguidamente colocou-se a enzima Irisol (α -amilase) e aumentou-se gradualmente a temperatura até atingir 80°C, mantendo-se a agitação.
- Manteve-se esta temperatura durante 10 a 15 minutos para assegurar o cozimento e transformação do amido. Por último adicionou-se 10 ml de uma solução de sulfato de zinco para parar a actividade da enzima.



Figura 4.3 Montagem de cozimento do amido

- Manteve-se a suspensão sob agitação durante um período de 10 minutos para manter a sua homogeneização durante o arrefecimento.
- A suspensão de amido preparada de acordo com o procedimento descrito anteriormente e posteriormente usada nas formulações de colagem superficial encontra-se apresentado na Figura 4.4.

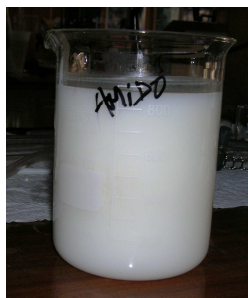


Figura 4.4 Amido após cozido

O teor de sólidos do amido usado em colagem superficial deve ser próximo de 12% de (Sousa, 2008). Assim, as soluções de amido preparadas foram diluídas com água destilada de forma a obter o teor de sólidos pretendido.

4.3.2 Preparação do PVA

Preparou-se o álcool polivinílico com aproximadamente 30% de teor de sólidos de acordo com o seguinte procedimento (Lee, Joyce, & Fleming, 2005) e cuja montagem experimental é semelhante é apresentada na Figura 4.3.

- Adicionou-se a quantidade necessária de PVA (E05/99) em água fria a um valor de pH alcalino entre 9 e 10 com agitação forte.
- Após a dissolução do PVA e mantendo a agitação, colocou-se a solução num banho de aquecimento termostaticado até ser atingida a temperatura de 84°C Este valor foi mantido durante 40 minutos, para assegurar a hidratação e o cozimento completo do PVA.

O teor de sólidos de PVA na colagem superficial deve ser de 13% (Sousa, 2008), assim, as soluções de PVA preparadas foram diluídas com água destilada de forma a obter o teor de sólidos pretendido.

4.3.3 Preparação da CMC

A preparação da CMC foi feita á semelhança do PVA, no entanto, como a CMC é muito mais viscosa do que o PVA, teve de ter-se especial atenção à temperatura de cozimento e o teor de sólidos. O teor de sólidos tem de ser bastante mais baixo para se conseguir aplicar no papel base e evitar problemas na transferência da formulação no *nip* da *size press*.

A preparação da CMC foi feita de acordo com o seguinte procedimento, a montagem utilizada encontra-se representada na Figura 4.3:

- Adicionou-se a quantidade necessária de CMC em água fria alcalina (pH 9-10) sob agitação forte.
- Após a dissolução do CMC e mantendo a agitação, colocou-se a solução num banho de aquecimento termostaticado até ser atingida a temperatura de 95°C, Atingidos os 95°C manteve-se esta temperatura durante 10 minutos para assegurar a dissolução e hidratação da CMC.
- Após os 10 minutos foi-se diminuindo gradualmente a temperatura mantendo a agitação forte para garantir a homogeneização até atingir a temperatura ambiente

O TS da CMC obtida foi cerca de 10%, devido à elevada viscosidade, fizeram-se diluições das soluções para obter um TS mais baixo, de modo a facilitar a aplicação da formulações com CMC.

4.3.4 Preparação do agar

O Agar é um polímero muito semelhante á gelatina usada vulgarmente em culinária. Dada a dificuldade em encontrar um procedimento de preparação para a utilização em *size press*, decidiu-se prepara-lo da seguinte forma:

- Preparou-se o Agar (1%) como se prepara uma gelatina, adicionou-se em água a ferver, e deixou-se arrefecer um pouco até aos 80°C, temperatura à qual terminava o cozimento do amido.

4.3.5 Preparação do viviprint

O Viviprint é um polímero comercializado em solução, por isso já se encontrava preparado, sendo apenas necessário controlar o teor de sólidos para preparação das formulações e posteriormente ser usado na *size press*.

O teor de sólidos de Viviprint preparada tinha um TS de aproximadamente 10%, no entanto ainda apresentava uma viscosidade mais elevada, fez-se uma diluição para baixar o valor do TS de 8%.

4.4 Manipulação das formulações

Após alguns testes laboratoriais, achou-se que seria mais adequado colocar primeiro o amido seguido do OBA, nas formulações constituídas apenas por OBA's e amido. Esta etapa foi realizada com agitação moderada durante um período de tempo fixo para todas as formulações e aproximadamente à mesma temperatura, na tentativa de trabalhar sempre nas mesmas condições. Quando se passou a usar os transportadores, optou-se por uma situação um pouco diferente. Adicionou-se primeiro o OBA ao transportador, e em seguida o amido, para assim permitir que as moléculas de OBA se fixassem aos transportadores.

Todas as formulações preparadas foram submetidas a agitação durante 10 minutos aproximadamente, tentando evitar a formação de espuma. A temperatura de trabalho das formulações foi de 25°C sendo posteriormente aplicadas.

A escolha das formulações foi baseada em alguns registos bibliográficos e experiências laboratoriais executadas previamente tendo como objectivo principal a análise da propriedade a brancura.

Determinou-se o teor de sólidos dos diferentes OBA's e de todos os outros produtos usados, para se poder ter uma ideia exacta do seu valor e assim proceder aos cálculos para as diferentes misturas a ensaiar.

Após algumas pesquisas bibliográficas e informação técnica de cada um dos produtos achou-se que a concentração mais adequada dos OBA's nas formulações deveria estar compreendida entre 0,1 e 1,5%, relativamente ao amido.

Para se poder ter uma ideia mais concisa na análise de resultados experimentais optou-se por manter constante o teor de sólidos das formulações no valor recomendado para a aplicação em *size press*, isto é, aproximadamente 12%. Nas Tabelas 4.2, 4.3 e 4.5 são apresentadas as várias formulações preparadas com os diferentes OBA's para aplicação no papel base na *size press*.

Tabela 4.2 Formulações preparadas de Neucoblanc PSP

Neucoblanc PSP
<ul style="list-style-type: none"> • OBA 0,1% + amido 12% • OBA 0,1% + 10 partes amido 12 %+ 2 partes PVA 13% • OBA 0,1% + 8 partes amido 12 %+ 4 partes PVA 13% • OBA 0,1% + 10 partes amido 12 %+ 2 partes CMC 6% • OBA 0,5% + amido 12% • OBA 0,5% + 10 partes amido 12 %+ 2 partes PVA 13% • OBA 0,5% + 8 partes amido 12 %+ 4 partes PVA 13% • OBA 0,5% + 10 partes amido 12 %+ 2 partes CMC 6% • OBA 1,0% + amido 12% • OBA 1,0% + 10 partes amido 12 %+ 2 partes PVA 13% • OBA 1,0% + 8 partes amido 12 %+ 4 partes PVA 13% • OBA 1,0% + 6 partes amido 12 %+ 6 partes PVA 13% • OBA 1,0% + 10 partes amido 12 %+ 2 partes Agar 1% • OBA 1,0% + 10 partes amido 12 %+ 2 partes Viviprint 8% • OBA 1,5% + amido 12%

Tabela 4. 3 Formulações preparadas de Blankophor UWS

Blankophor UWS
<ul style="list-style-type: none"> • OBA 0,1% + amido 12% • OBA 0,1% + 8 partes amido 12 %+ 4 partes PVA 13% • OBA 0,1% + 10 partes amido 12 %+ 2 partes CMC 2%
<ul style="list-style-type: none"> • OBA 0,5% + amido 12% • OBA 0,5% + 8 partes amido 12 %+ 4 partes PVA 13% • OBA 0,5% + 10 partes amido 12 %+ 2 partes CMC 2%
<ul style="list-style-type: none"> • OBA 1,0% + amido 12% • OBA 1,0% + 10 partes amido 12 %+ 2 partes PVA 13% • OBA 1,0% + 8 partes amido 12 %+ 4 partes PVA 13% • OBA 1,0% + 10 partes amido 12 %+ 2 partes Agar 1%
<ul style="list-style-type: none"> • OBA 1,5% + amido 12%

Tabela 4.4 Formulações preparadas de Leucophor e dos Tinopal

Leucophor FTS	Tinopal ABP-Z	Tinopal UP
<ul style="list-style-type: none"> • OBA 0,1% + amido 12% • OBA 0,5% + amido 12% • OBA 1,0% + amido 12% • OBA 1,5% + amido 12% 	<ul style="list-style-type: none"> • OBA 0,1% + amido 12% • OBA 0,5% + amido 12% • OBA 1,0% + amido 12% • OBA 1,5% + amido 12% 	<ul style="list-style-type: none"> • OBA 0,1% + amido 12% • OBA 0,5% + amido 12% • OBA 1,0% + amido 12% • OBA 1,5% + amido 12%

As várias formulações foram aplicadas à temperatura ambiente numa *size press* com configuração horizontal (Mathis Tipo HVF), conforme reporta a Figura 4.5.

A folha a tratar é impregnada pela formulação a qual está colocada entre os dois rolos aplicadores, passando de seguida pelo *nip*, como é mostrado nas Figuras 4.5 e 4.6. As condições técnicas de operação da *size press* foram: pressão de 3 bar e velocidade de 4 m/min. Neste tipo de configuração a aplicação da formulação no papel é feita em ambas as faces simultaneamente.

Anteriormente à aplicação das formulações da colagem, foi sempre realizado um ensaio em branco com água destilada; este ensaio foi executado nas mesmas condições técnicas de colagem superficial.

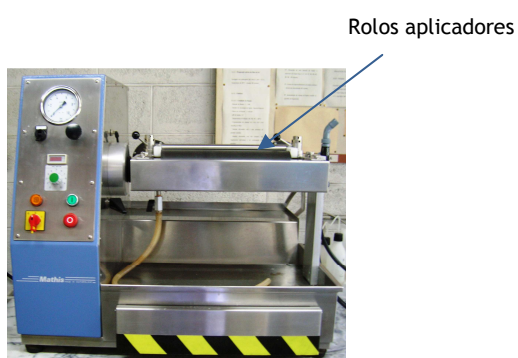


Figura 4.5 Size Press utilizada nos ensaios de colagem superficial

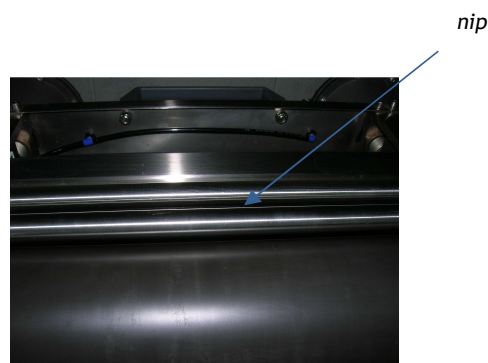


Figura 4.6 Pormenor dos rolos aplicadores da size press.

O objectivo deste ensaio foi o de ficar a conhecer possíveis alterações do papel devido à molhagem ou impregnação (Sousa, 2008).

Após a aplicação das formulações as folhas tratadas foram secas num secador laboratorial representado na Figura 4.7 durante um período de 5 minutos á temperatura de 125°C.



Figura 4.7 Secador laboratorial

Após a secagem, as folhas foram acondicionadas em laboratório durante cerca de 24 horas em condições de 50% humidade relativa e 25 ° C de temperatura. Devido à instabilidade da temperatura e humidade no laboratório, foi sempre medido o teor de humidade no papel, antes e após o tratamento, para posteriormente ser corrigido e se poderem analisar os resultados de gramagem aplicada em iguais condições. Os valores da humidade no papel variaram entre os 4,5 e os 6,5 %. Após este procedimento foi determinada a gramagem pela diferença de massa das folhas antes e após aplicação, dividida pela área da folha e por 2 faces.

4.5 Medição da brancura

Os ensaios de brancura foram executados num espectrofotometro Spectraflash SF300, Figura4.8 , disponível no laboratório do Departamento de Ciência e Tecnologia Têxtil.



Local fixação da amostra

Figura 4.8 Espectrofotometro Spectraflash SF300

A folha é colocada e fixada com um suporte contra a abertura da área de medição do instrumento, tal como mostra a Figura 4.8. A reflectância é medida em todos os comprimento de onda do espectro visível.

O iluminante utilizado foi o D65/10°, seguindo a norma ISO 11475:2004.

Capítulo 5. Análise de Resultados

Este capítulo encontra-se dividido em duas partes. Na primeira parte analisam-se os resultados de brancura obtidos com todos os branqueadores ópticos utilizados. Estes resultados permitiram fazer a escolha do OBA com melhor desempenho na colagem superficial. Na segunda parte são avaliados os resultados de brancura dos papéis tratados com as formulações constituídas pelos OBA's escolhidos na primeira parte e que serviram de base ao estudo dos transportadores seleccionados para este trabalho.

5.1 Selecção do branqueador

Na Tabela 5.1 são apresentados os resultados do Teor de Sólidos (TS) dos OBA's, foi necessário determinar previamente estes valores para posterior análise do espectro de absorvâncias apresentado na Figura 5.1. Nesta análise espectrofotométrica não foi analisado um dos OBA's uma vez que nesta etapa ainda não tínhamos disponível a amostra. No entanto, como o OBA em questão é do mesmo tipo do Tinopal ABP-Z, possivelmente, apresentará um comportamento muito semelhante.

Tabela 5.1 Teor de Sólidos dos OBA's

Branqueador	Teor de Sólidos (%)
Neucoblanc PSP	24,14
Blankophor UWS	19,30
Tinopal ABP-Z	25,00
Tinopal UP	35,05

Observando os valores apresentados na Tabela 5.1 pode verificar-se que o OBA mais concentrado é o Tinopal UP. Como descrito anteriormente no procedimento experimental, fez-se a diluição de cada um dos OBA's para 0,1% de forma a uniformizar este parâmetro para a execução do espectro de absorvâncias.

Como pode observar-se na Figura 5.1 o OBA com o maior pico de absorvância é o Tinopal UP, podendo assim pensar-se que os papéis tratados com formulações contendo este branqueador teriam bons resultados de brancura na colagem superficial, no entanto, isto não se verificou.

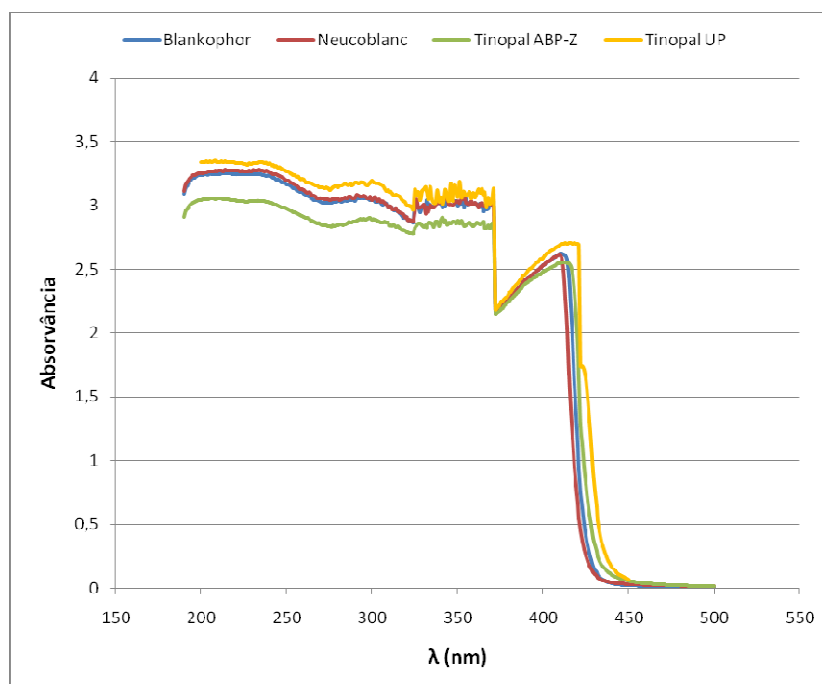


Figura 5.1 Absorvâncias versus comprimento de onda dos OBA's

Pode também observar-se que o OBA com menor absorvância no ultra violeta é o Tinopal ABP-Z, conseqüentemente será aquele que reflecte menos na zona do visível. Assim, provavelmente, deveria apresentar os piores resultados de brancura, no entanto isso não aconteceu.

Esta diferença e contradição nos resultados esperados para estes dois OBAs pode ser justificada pelo número de grupos sulfónicos que cada um deles possui.

Na Tabela 5.2 na Figura 5.2 estão apresentados os resultados de brancura em função da quantidade de OBA para os cinco produtos testados.

Pode observar-se que para a menor concentração de OBA estudada, isto é, 0,1%, o valor da brancura dos papéis tratados não varia muito para os diferentes OBA's estudados, estando os valores de brancura situados entre 136,9 - 139,2. Podendo então concluir-se que para baixas concentrações de OBA não se verificam grandes alterações nos valores da brancura qualquer que seja o tipo de OBA usado, assim, o número de grupos sulfónicos parece não ser importante quando se usam pequenas percentagens de OBA.

Como referido anteriormente, todos os branqueadores tem um ponto de saturação - esverdeamento, ponto a partir do qual a quantidade de OBA não produz efeito significativo no valor da brancura, isto é, o valor da brancura mantêm-se constante apesar de se aumentar a concentração de OBA. Este facto é visível na Figura 5.2 apenas para os branqueadores Neucoblanc PSP, Blankophor UWS e Leucophor FTS, já que, os branqueadores, Tinopal ABP-Z e UP mostraram um acentuado declínio na brancura dos papéis após a primeira concentração ensaiada.

Tabela 5.2 Brancura dos papéis em função da quantidade de OBA

		Branqueador				
		Neucoblanc PSP	Blankophor UWS	Leucophor FTS	Tinopal ABP-Z	Tinopal UP
Concentração (%)	0	134,6	134,6	134,6	134,6	134,6
	0,1	138,0	139,4	136,9	139,3	138,2
	0,5	142,9	143,3	137,3	139,2	137,6
	1,0	144,6	144,1	137,6	134,3	131,3
	1,5	145,4	143,9	139,0	129,6	127,3

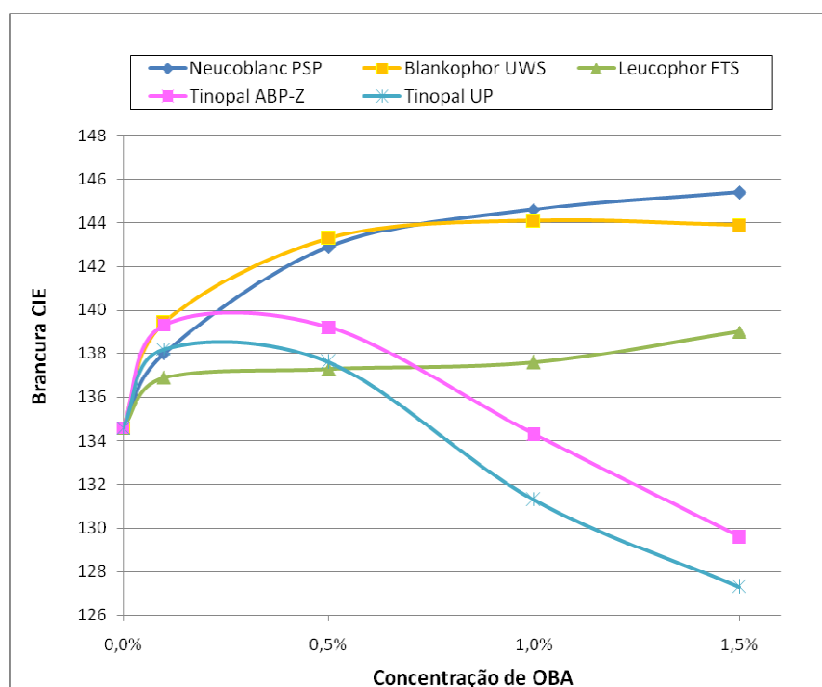


Figura 5.2 Brancura dos papéis em função da quantidade de OBA

Pode ainda observar-se que os OBA's com melhor desempenho na brancura foram os hexassulfônicos, isto é, Blankophor UWS e o Neucoblanc PSP. Os dois branqueadores apresentam resultados muito semelhantes, havendo um aumento substancial do valor de brancura para concentrações do OBA inferiores a 0,5%. Para concentrações superiores o Neucoblanc PSP mantém um aumento na brancura do papel proporcional ao aumento da concentração de OBA, mas de forma pouco acentuada. Nos papéis tratados com concentrações superiores a 0,5% de Blankophor UWS os valores de brancura mantêm-se praticamente constantes, com um valor de aproximado de 144 %. Estes resultados estão de acordo com as curvas de absorvância registadas na Figura 5.1, ambos os branqueadores apresentam valores de absorvância praticamente iguais, portanto, seria de esperar que os resultados de brancura fossem também semelhantes.

Quanto aos resultados obtidos com os restantes branqueadores pode observar-se um comportamento semelhante entre o Tinopal ABP-Z e o Tinopal UP embora o primeiro apresente valores de brancura superiores. Estes OBA's mostram pouca eficiência de brancura em colagem superficial e os melhores resultados surgem quando se usam pequenas dosagens relativamente ao amido, isto é, para valores entre 0,1 e 0,25%. Para valores superiores a esta concentração o valor de brancura começa a decrescer abruptamente atingindo valores inferiores ao do próprio papel base. Sabendo que os OBA's perdem a sua eficiência quando o isómero está na configuração cis, podemos considerar que a reversão na brancura pode dever-se à interconversão da forma trans para a forma cis.

Por último, o branqueador Leucophor FTS apresenta-se o menos eficiente de todos para percentagens inferiores a 0,5 %, no entanto mantém o valor de brancura constante para percentagens superiores, mostrando uma ténue tendência de aumento de brancura para as maiores percentagens usadas.

Em síntese, pode dizer-se que o branqueador óptico Tinopal UP foi o OBA com pior desempenho na colagem superficial, isto já era previsível, uma vez que, este OBA é do tipo dissulfónico e apresenta elevada afinidade pelas fibras no processo de produção de papel, não tendo necessariamente os mesmos resultados no tratamento de superfície. Assim revelou-se pouco adequado para este tipo de tratamento.

Em relação aos branqueados ópticos Leucophor FTS e Tinopal ABP-Z são ambos do tipo tetrassulfónico, sendo por isso considerados OBA's universais, podendo ser usados, quer em massa quer em superfície. No entanto, com base nos resultados obtidos, pode afirmar-se que o Tinopal ABP-Z é mais adequado para uso em massa, uma vez que apresenta um comportamento semelhante ao Tinopal UP (tipo dissulfónico) como pode ser observado na Figura 5.2.

Ainda relativamente ao branqueador Leucophor FTS, apesar de ser do mesmo tipo Tinopal ABP-Z apresenta um comportamento diferente. Enquanto o Tinopal ABP-Z tem um ponto máximo de brancura e desce bruscamente tal como acontece com o Tinopal UP, o Leucophor FTS mantém um comportamento quase constante qualquer que seja a sua concentração na formulação, ficando os resultados obtidos muito aquém daquilo que era esperado.

Por último, os branqueadores ópticos do tipo hexassulfónico, isto é, o Neucoblanc PSP e o Blankophor UWS revelaram-se os OBA's com melhores resultados na colagem superficial. Estes resultados estão de acordo com o esperado, uma vez que este tipo de OBA's é o recomendado para o tratamento de superfície do papel.

Pode então concluir-se que os OBA's com melhor desempenho na colagem superficial são o Neucoblanc PSP e do Blankophor UWS. Apesar do OBA com melhor eficácia ser o Neucoblanc PSP e por isso ter ser escolhido para dar continuidade à parte experimental deste trabalho, decidiu-se

usar também o Blankophor em algumas situações para ter uma comparação dos dois OBA's de tipo hexassulfônico na sua utilização conjunta com os transportadores.

5.2 OBA's versus transportadores

Na Tabela 5.3 estão apresentados os resultados globais das brancuras dos papéis tratados com as formulações constituídas pelos OBA's seleccionados e os vários transportadores usados nestes ensaios experimentais.

Na Tabela 5.3 os números apresentados imediatamente abaixo dos transportadores referem-se às proporções usadas relativamente ao amido. Por exemplo, 2 de PVA, significa que a formulação é constituída por 2 partes de PVA e 10 partes de amido, enquanto 4 de PVA, significa que a formulação é constituída por 4 partes de PVA e 8 partes de amido, mantendo assim o teor de sólidos de 12% da formulação a ser aplicada.

Tabela 5.3 Brancuras dos OBA com os respectivos transportadores

	Concentração (%)	PVA			CMC	Agar	Viviprint
		2	4	6	2	2	2
Neucoblanc PSP	0,1	140,6	139,9	-	139,1	-	-
	0,5	144,0	145,0	-	144,0	-	-
	1,0	145,9	147,3	148,9	-	145,1	142,2
	1,5	-	-	-	-	-	-
Blankophor UWS	0,1	-	139,3	-	137,4	-	-
	0,5	-	144,5	-	142,2	-	-
	1,0	147,1	148,1	-	-	145,5	-
	1,5	-	-	-	-	-	-

5.2.1 Resultados com Neucoblanc PSP

Na Tabela 5.3 são apresentados resultados parciais para os valores da brancura em função da concentração do branqueador Neucoblanc PSP, para diferentes quantidades do transportador PVA. Analisando o gráfico da Figura 5.3 confirma-se que aumentando a concentração de OBA aumenta o nível de brancura dos papéis tratados. Este resultado mantém-se quer esteja ou não presente o transportador na formulação aplicada. No entanto, pode destacar-se que quando se usa o

transportador PVA os valores de brancura aumentam qualquer que seja a concentração de OBA usada, verificando-se um incremento médio de aproximadamente 2% a 3% nos valores da brancura.

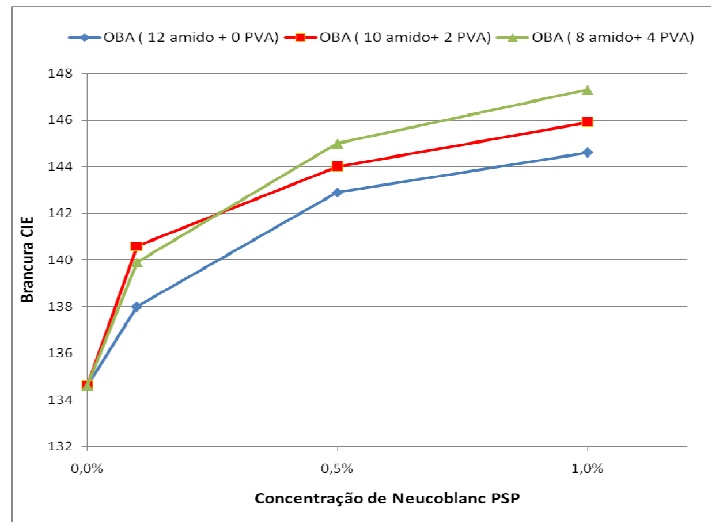


Figura 5.3 Brancura Neucoblanc com PVA

Na Figura 5.4 são igualmente apresentados resultados parciais. Em (a) podem observar-se os valores de brancura dos papéis tratados com duas concentrações distintas, 0,1% e 0,5% de branqueador Neucoblanc PSP, simultaneamente com transportador PVA e CMC (2 partes). No gráfico (b) apresentam-se os valores de brancura dos papéis igualmente tratados com o Neucoblanc PSP, para uma concentração de 1% em conjunto com cada um dos três dos transportadores seleccionados, respectivamente PVA, Agar e Viviprint, todos na menor proporção usada (2 partes).

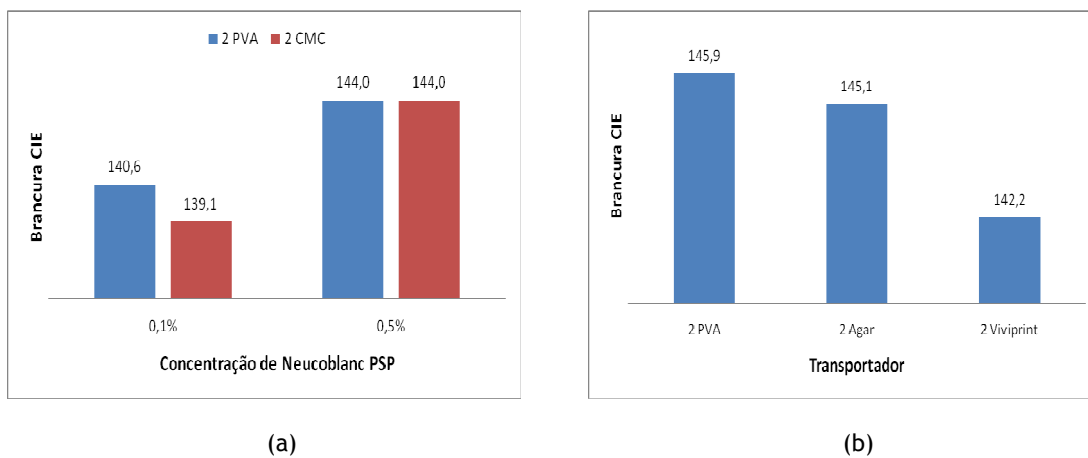


Figura 5.4 Brancura versus transportadores com o branqueador Neucoblanc PSP
(a) PVA e CMC (b) PVA, Agar e Viviprint

Analisando a Figura 5.4 (a), verifica-se que para uma concentração 0,1 % de OBA o PVA tem melhor desempenho na brancura comparativamente à CMC, no entanto, para a concentração de 0,5% de OBA o valor de brancura é exactamente o mesmo. Dado que o valor de brancura é igual, pode dizer-se que para uma concentração 0,5% de OBA a CMC será mais eficaz como transportador do que o PVA.

Relativamente à Figura 5.4 (b) pode concluir-se que o transportador que apresenta melhores resultados de brancura é o PVA. No entanto, o Agar apresenta igualmente um valor muito próximo ao obtido com o PVA. Os papéis tratados com a formulação contendo o transportador Viviprint apresentam um valor de brancura inferior. Contudo, não podemos concluir com este resultado que este transportador é o menos eficaz, já que, como referimos anteriormente esta formulação foi preparada com um teor de sólidos inferior às outras formulações, logo certamente menor quantidade aplicada na superfície do papel.

5.2.2 Resultados com Blankophor UWS

Como mencionado anteriormente o branqueador com melhor desempenho na colagem superficial foi o Neucoblanc PSP, no entanto, decidiu-se testar igualmente o Blankophor UWS, uma vez que, sendo um OBA do mesmo tipo poderia servir de termo de comparação e simultaneamente verificar tendências no comportamento de OBA's do mesmo tipo com os transportadores.

Na Figura 5.5 estão apresentados os resultados de brancura obtidos para os papéis tratados com as formulações contendo o branqueador Blankophor UWS e cada um dos diferentes transportadores. Como o branqueador Blankophor UWS foi testado apenas para comparação com o Neucoblanc PSP, foram feitos somente ensaios laboratoriais com os transportadores PVA e Agar em algumas concentrações. A escolha destes dois transportadores é devida às seguintes razões: o PVA revelou-se ser um óptimo transportador com enorme eficiência na colagem superficial, enquanto o Agar era o desafio do desconhecido, uma vez que não existia qualquer trabalho publicado e não está documentada qualquer informação sobre o seu uso em colagem superficial.

Na Figura 5.5 (a) podem observar-se os resultados de brancura dos papéis tratados com as formulações de Blankophor UWS em três concentrações diferentes e com 4 partes do transportador PVA. Regista-se um aumento nos valores de brancura quer com ou sem o transportador quando se aumenta a concentração de branqueador. No entanto, este aumento de brancura é mais acentuado quando na formulação existe o transportador PVA, como seria de esperar.

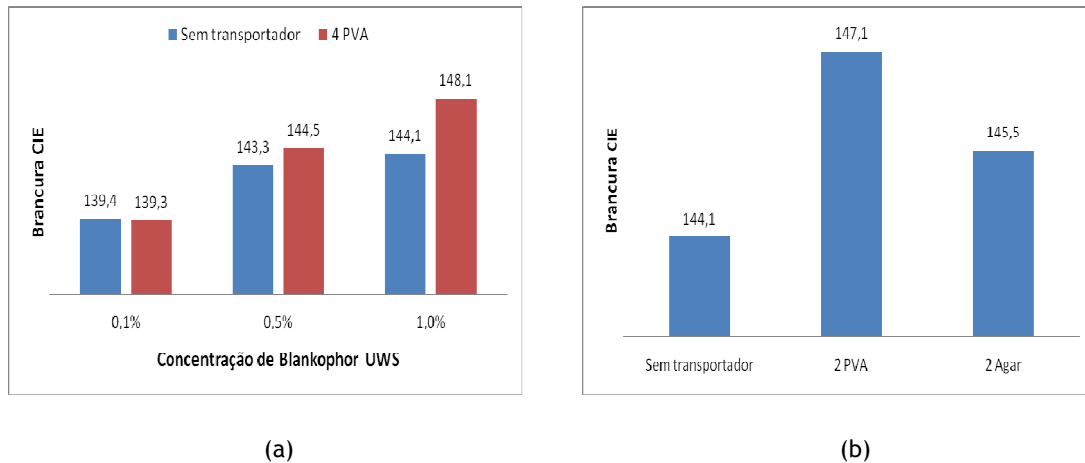


Figura 5.5 Brancuras versus transportador com o branqueador Blankophor UWS. (a) 4 p de PVA e (b) 2 p PVA e Agar

Na Figura 5.5 (b) são apresentados os valores de brancura dos papéis tratados com formulações contendo 1,0% de Blankophor UWS e os dois transportadores, PVA e Agar. Observando este gráfico verifica-se que quando se usa o transportador há um aumento no valor da brancura, qualquer que seja o transportador, no entanto, dos dois transportadores testados o PVA é o que proporciona melhores resultados.

Com base nos resultados apresentados anteriormente pode concluir-se que o PVA é o transportador com melhor eficiência no desenvolvimento da brancura dos OBA's.

A Figura 5.6 documenta os resultados de brancura obtidos com os dois OBA's seleccionados, o Neucoblanc PSP e o Blankophor UWS.

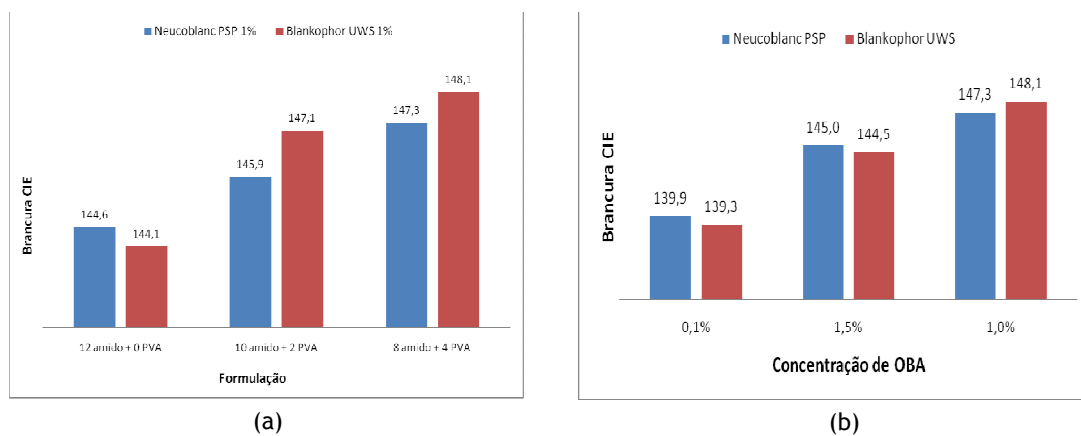


Figura 5.6 Brancura dos papéis usando os dois branqueadores testados. (a) OBA's com concentração 1% e diferentes % de PVA e (b) OBA's com Concentrações 0,1%, 1,5% e 1% e a mesma quantidade de PVA (4 p)

Por análise da Figura 5.6 (a) verifica-se um aumento da brancura nos papéis tratados com os dois OBA's, este resultado é melhorado quando se aumenta a quantidade de PVA comparativamente aos papéis tratados com formulações sem o uso de PVA.

Anteriormente tinha-se apontado o Neucoblanc PSP como o OBA com melhor eficiência, embora, de um modo geral tenham valores muito próximos. Contudo, com base nos resultados apresentados pode verificar-se que quando se usa nas formulações o PVA como transportador em conjunto com cada um dos OBA's, Figura 5.6 (a), verifica-se que os papéis tratados com Blankophor UWS apresentam valores ligeiramente mais elevados de brancura que os papéis tratados com Neucoblanc PSP. Esta conclusão pode ser fundamentada por observação dos resultados de brancura obtidos entre os papéis tratados com a formulação de Neucoblanc e 4 PVA (147,3) e os papéis tratados com a formulação de Blankophor e 2 PVA (147,1), na qual foi obtido um valor de brancura semelhante, mas, usando apenas metade da quantidade de PVA.

Das observações anteriores pode concluir-se que o branqueador óptico Blankophor UWS quando usado sem transportador é menos eficiente do que o branqueador óptico Neucoblanc PSP, no entanto quando usado com PVA torna-se mais eficiente do que este.

Na Figura 5.6 (b) são apresentados os resultados da brancura com os dois OBA's, em diferentes concentrações, mantendo-se constante a quantidade de PVA, 4 partes.

Verifica-se que aumentando a concentração de OBA ocorre um aumento proporcional nos valores de brancura.

Os valores de brancura obtidos para os papéis tratados com ambos os branqueadores são muito semelhantes para as concentrações de 0,1 e 0,5%, mantendo-se ligeiramente superiores para os papéis tratados com o Neucoblanc PSP. Contudo, para a concentração de 1% em OBA o melhor desempenho é obtido para os papéis tratados com o Blankophor UWS. Deve no entanto salientar-se que a diferença de valores é muito pouco significativa não chegando a 1%.

Em síntese, pode concluir-se que o Neucoblanc PSP e o Blankophor UWS, usados com 4 partes de PVA têm valores de brancura bastante semelhantes provavelmente porque os dois branqueadores são do tipo hexassufónico. Aumentando gradualmente a quantidade de OBA verifica-se que os valores de brancura aumentam cerca de 5 %.

Capítulo 6. Conclusão

Este trabalho teve como principal objectivo estudar as variações na brancura de papéis tratados em *size press* com diferentes formulações.

Na primeira parte experimental deste trabalho averiguou-se o desempenho na colagem superficial de diferentes tipos de branqueadores ópticos. Para executar esta tarefa foram testados vários tipos de OBA's e em diferentes concentrações. Após a análise, dos espectros de absorvância e dos valores de brancura, conclui-se que os diferentes OBA's possuíam desempenhos diferentes ao nível da brancura dos papéis. Esta análise permitiu-nos seleccionar os OBA's com melhor desempenho na colagem superficial.

De acordo com trabalhos publicados seria previsível que o OBA com melhor desempenho fosse do tipo hexassulfónico, pois é o indicado para este tipo de aplicação. No entanto, os OBA's de tipo tetrassulfónicos poderiam igualmente apresentar resultados favoráveis, uma vez que, são adequados quer para uso em massa, quer em superfície, contudo isso não se verificou.

Assim, como era esperado, verificou-se que o tipo de OBA com melhores resultados na colagem superficial é o do tipo hexassulfónico, neste caso os branqueadores Neucoblanc PSP e o Blankphor UWS. Observou-se também que o OBA com pior desempenho foi o Tinopal UP, como já era esperado, uma vez que é um branqueador do tipo dissulfónico e como tal mais indicado para o uso em massa.

Na segunda parte experimental deste trabalho estudou-se o efeito dos transportadores. Este estudo foi fundamentado através das variações dos valores de brancura quando incorporado o transportador ao branqueador.

Os transportadores ensaiados foram o PVA, CMC, Viviprint e Agar, estes produtos foram adicionados aos branqueadores do tipo hexassulfónico seleccionados na primeira fase do trabalho, isto é, aqueles que conduziram aos melhores resultados de brancura.

Foi possível verificar em todos os ensaios que o uso de transportador conduz ao aumento dos valores da brancura dos papéis, comparativamente aos valores de brancura dos mesmos tratados com as formulações contendo apenas o OBA.

De entre os transportadores usados aquele que apresentou melhores resultados de brancura foi o PVA.

Era pretensão deste estudo averiguar mais pormenorizadamente o comportamento dos OBA's, e assim conseguir explicar com fundamentação alguns dos resultados obtidos. No entanto, não foi possível fazer qualquer estudo a nível químico, uma vez que, apesar dos pedidos efectuados perante

os fabricantes para nos facultarem a composição química dos OBA's utilizados, a mesma não nos foi fornecida.

PRESPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO

Em termos de trabalho futuro, seria interessante fazer a caracterização química dos OBA's em especial dos hexassulfónicos com o principal objectivo de saber quais as diferenças químicas entre eles para posteriormente perceber o seu comportamento.

A análise qualitativa da superfície dos papéis tratados com os OBA's hexassulfónicos com ou sem o transportador, nomeadamente o PVA que foi o transportador com melhores resultados é também um aspecto interessante para a continuidade deste trabalho. Por último, dado que a maioria dos papéis com colagem superficial se destina à impressão e sendo a cor uma das propriedades de impressão de maior interesse na actualidade, seria igualmente interessante verificar o comportamento destes papéis à impressão, com o objectivo de averiguar o efeito dos tratamentos de superfície sobre a cor dos papéis impressos,

Referências Bibliográficas

Agargel; “Agar”; 2003. Acedido em 07 de Março de 2010 em <http://www.agargel.com.br/agar.html>

Aksoy, Burak; Joyce, Margaret K.; Fleming; Paul D.; “*Exploring Myths of Measured and Perceived Whiteness*”; TAPPI J; 2003.

Aparicio, G. (2005). “*Química de la parte humeda - blanqueantes optico*”, Información pública; Clariant; Espanha; 2005.

Aplevicz, K. “*Caracterização de produtos panificados à base de féculas de mandioca nativas e modificadas*”; Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos; Universidade Estadual de Ponta Grossa; Ponta Grossa; 2006.

Aranha, Isabele B.; Lucas, Elizabete F.; “*Poli(Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo*”; Artigo Técnico Científico; UFRJ; 2001.

Benica, C.; “*Emprego de Técnicas Termoanalíticas na análise de amidos nativos e quimicamente modificados de diferentes fontes botânicas*”; Dissertação apresentada para a obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos; Universidade Estadual de Ponta Grossa; Ponta Grossa; Brasil; 2008.

Biermann, C. J.; “*Handbook of Pulping and Papermaking*”; Elsevier Science & Technology Books; 1996.

Boscarol, Mauro; “*Iluminantes estándares CIE*”, 2007. Acedido em 23 de Julho de 2010 em http://www.gusgsm.com/iluminantes_estandares_cie

Brander, James; Thorn, Ian; “*Surface application of paper chemicals*”; Blackie Academic&Professional; Chapman & Hall; 1997.

Bruun, S.E.; “*Starch*” em “*Papermaking Science and Technology: Pigment coating and surface sizing paper*”; ed. Joan Gullichensen e Hannu Paulapuro; Cap 16; Vol. 11; Tappi Press; Helsínquia; Finlândia; 2000.

Celvol, P. a.; "Celvol Polynivyl alcohol...The optical brightener carrier of choice in paper/paperboard coatings",2009. Acedido em 25 de Janeiro de 2009, de Sekisui Specialty Chemicals America, LLC. Polyvinyl Alcohol: <http://www.sekisui-sc.com/index/home.htm>

Cereda, M. P., Vilpoux, O., & Ivo Motin, D.; " *Amidos Modificados*" em " *Tecnologias, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas*"; série Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas; ed.Fundação Cargill ; Cap.12; Vol.3; 2003.

Colour Chronicle; "*Brighter Performance*" ; Clariant; India; 2006.

Coralis; " *O que é o CRI ou o IRC de uma fonte luminosa*"; 2010. Acedido em 23 de Agosto de 2010 em <http://www.coralis.com.br/artigos.php?v=1&ida=6>

Costa, S. P.; "*Compostos Heterocíclicos Para Aplicações Ópticas*"; Dissertação submetida para obtenção do Grau de Doutor em Ciências; Departamento de Química; Universidade do Minho;1996.

D'almeida, M. L.;" *Celulose e Papel - Tecnologia de Fabricação do Papel* "; 2ª ed.; Vol. II ; Instituto de Pesquisas Tecnológicas; São Paulo; Brasil; 1988.

Datacolor, "*Calibração UV e Brancura (Perguntas Frequentes)* ". Acedido a 20 de Fevereiro de 2010, em <http://knowledgebase.datacolor.com/article-517.html>

Dipa; "*CarboxiMetil Celulose Sódio*"; 2009. Acedido em 20 de Junho de 2009, Distribuidora Industrial Paranaense Ltda: <http://www.dipaquimica.com.br/>

Fardim, P.; "*Papel e Química da Superfície Parte II - Revestimento e Printabilidade*"; Tappi J.; 2002.

Ferreira, Paulo; "*Propriedades do Papel*", Ciência e Tecnologia da Pasta e do Papel, Departamento de Engenharia Química - Faculdade de Ciências e Tecnologia Universidade de Coimbra; Coimbra; 2008. Acedido em Setembro de 2008 em <https://woc.uc.pt/deq/getFile.do?tipo=4&id=56>

Franco, C. M., & al; "*Propriedades gerais do amido*"; série Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas; ed.Fundação Cargill ; Vol.1; 2002.

Hentzschel, P.; "*Polyvinyl alcohol*" em "*Papermaking Science and Technology:Pigment coating and surface sizing paper* ";ed. Joan Gullichensen e Hannu Paulapuro; Cap 19; Vol. 11; Tappi Press; Helsínquia; Finlândia; 2000.

Holik, H.; " *Handbook of Paper and Board*" ; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co; 6^a ed.; 2006.

Hunterlab;" *Tint Indices*"; Vol.19; nº2. Acedido a 21 de Outubro de 2010 em www.hunterlab.com

Hunterlab;" *CIE standard observers*"; Vol.19; nº10. Acedido a 21 de Outubro de 2010 em www.hunterlab.com

Ilgcar Produtos Químicos, S.L.; Boletim Técnico do Neucoblanc PS Líquido; Barcelona; 17/03/2006.

Inapa, Papeis SA;" *Manual do Fabrico de Papel*"; Centro de Formação Profissional; 1997.

Jonhed, A.;"*Properties of Modified Starches and Their Use in the Surface Treatment of Paper*"; Karlstad University Faculty of Technology and Science Chemical Engineering; Karlstad; Suécia; 2006.

Klass, C. P.; " *Trends and Developments in Size Press Technology*"; Tappi J.; 1990.

Kloow, G.; " *Carboxy methyl cellulose*" em " *Papermaking Science and Technology: Pigment coating and surface sizing paper* ";ed. Joan Gullichensen e Hannu Paulapuro; Cap 18; Vol. 11; Tappi Press; Helsínquia; Finlândia; 2000.

KnowPap - e-Learning Environment for Papermaking and Automation;" *Finishing Demo*", 2010
acedido em 13 de Junho de 2010, em
http://www.knowpap.com/www_demo/english/paper_technology/general/6_finishing/frame.htm

Kuraray Specialities Europe; 2009. Acedido em 21 de Janeiro de 2009 em www.kuraray-am.com.

Lacerda, L. G.; " *Uso de técnicas termoanalíticas na caracterização da hidrólise enzimática parcial de amidos e de matérias- primas tropicais*"; Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos; Universidade Estadual de Ponta Grossa; Ponta Grossa; 2006.

Leão, Alexandre Cruz; Souza, Luiz Antônio Cruz; Araújo, Arnaldo de Albuquerque; " *Gerenciamento de Cores - Ferramenta Fundamental para a Documentação Digital de Bens Culturais*"; Revista Brasileira de Arqueometria Restauração Conservação; Volume 1,Nº4; AERPA Editora; 2007.

Lee, H. L., Joyce, M. K., & Fleming, P. D;" *Influence of pigment particle size and pigment ratio on printability of glossy inkjet paper coatings*"; *JIST*; 2005.

Lehtinen, E.; "Coating binders - general" em "Papermaking Science and Technology:Pigment coating and surface sizing paper "; ed. Joan Gullichensen e Hannu Paulapuro; Cap 13; Vol. 11; Tappi Press; Helsínquia; Finlândia; 2000

Makarenco, A., Shaykevich, I.A.; " Dependence of the Whiteness of Paper on Surface Roughness and Illumination Conditions" em Color: Research and applications; ed. Wiley InterScience ; Vol. 25;2000

Makinen, M.; "Coating Color Preparation" em "Papermaking Science and Technology:Pigment coating and surface sizing paper "; ed. Joan Gullichensen e Hannu Paulapuro; Cap 22; Vol. 11; Tappi Press; Helsínquia; Finlândia; 2000

Messier, P.; "A methodology for dating photographs relative to 1950"; 2000. Acedido em 21 de Janeiro 2009 em <http://paulmessier.com/pm/docs/dating.pdf>

Metalurgica Regente Ltda.; 2007 . Acedido em 07 de Abril de 2009, de <http://www.metalurgicaregente.com.br/Calandra.html>

Oliveira, Danielle Ferreira;" Fundamentos da Calorimetria" em "Confiabilidade Metrológica e Validação de Procedimentos Espectroradiométricos para Medição de Fontes Luminosas"; Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Metrologia da PUC-Rio; Pontifícia Universidade Católica de do Rio de Janeiro; Rio de Janeiro; Maio de 2006.

Palma, E., & al., e; " Emulsificantes em Panificação"; 2000. Acedido em 08 de Janeiro de 2009 em Oxiteno S/A Indústria e Comércio; <http://www.oxiteno.com.br/>

Pauler, Nils; "Paper Optics"; AB Lorentzen & Wettre, Kista, Sweden, 1998.

Panda, H., & Panda, R. ;"Fluorescent brighteners and optical whitening agents". Science Tech Entrepreneur ; 2000.

Puebla, Dr. Claudio; "Whiteness Assessment: A Primer - Concepts, Determination and Control of Perceived Whiteness"; Axiphos GmbH; Alemanha; 2003

Ramos, A. M. ;"Estudo da contribuição do revestimento nas propriedades dos papeis revestidos". Universidade da Beira Interior; Covilhã; 2001.

Ramos, Ana; "Tratamentos de Superfície" em "Processo de Produção de Papel" da Universidade da Beira Interior e Tecnicelpa; Covilhã; 2008.

Remmer, Jens K.; Eklund, Dan E.; “*Absorption of starch during surface sizing with different methods*” em *Surface Sizing*; Tappi Journal; Janeiro de 1992.

Rich, Brian W.; “*How to Make SLIME*”; 2009. Acedido em 17 de Julho de 2010, em <http://www.west.net/~science/slime.htm>

Roberts, J.C.;” *The Chemistry of Paper*”; The Royal Society of Chemistry; Reino Unido; 1996.

Roberts, J.C; ” *Paper Chemistry*”; Blakie Academic & Professional; 2º Ed; Reino Unido; 1996.

Rodrigues, António; ”*Tecnologia dos Tratamentos de Superfície na Máquina de Papel*” no Curso Intensivo “*Processo de Produção de Papel*” da Universidade da Beira Interior; Ed Tecnicelpa; Covilhã; 2009.

Sales, R. ; “*Nosso papel* “; Maio de 2001. Acedido em 4 de Maio de 2009 em <http://robertosales.br.tripod.com/>

Sarkar, A. K. ;” *Fluorescent Whitening Agent*”; Watford; Inglaterra: Mellow Publishings Co. Ltd; 1971.

Sigma-aldrich, “*Agar*”, 1996. Acedido em 01 de Setembro de 2009 em http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/SigmaAldrich/Product_Information_Sheet/a7002pis.Par.0001.File.tmp/a7002pis.pdf

Silva, Carlos; “*Aditivos*” no Curso Intensivo “*Processo de Produção de Papel*” da Universidade da Beira Interior; Ed Tecnicelpa; Covilhã; 2009.

Sousa, Sónia; “*Estudo da qualidade de impressão inkjet em papéis com diferentes tratamentos de superfície*”; Universidade da Beira Interior; Covilhã; 2008.

Sumerly, &. al. “ *Hidrólise do amido*” em ” *Tecnologias, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas*”; série Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas; ed.Fundação Cargill ; Cap.15; Vol.3; 2003.

Svanholm, E.;” *Printability and ink-coating interactions in inkjet printing*”;Ed. Karlstad; University; Karlstad, Suécia; 2007.

Tapparelli, J. R.;" *Modificação Química do Amido de Mandioca e Estudo da Sua Aplicação em Revestimento Couché*"; Universidade Estadual de Campinas; Campinas, São Paulo , 2005.

Turunen, R. ; "*Pigmenting and soft calendaring of printing paper*"; Tappi J;1993.

Wikipedia; "Amido";2009. Acedido em 25 de Janeiro de 2009, em <http://pt.wikipedia.org/wiki/Amido>