

JOSÉ VIEIRA MONTEIRO

**COLAGEM ALCALINA DE PAPÉIS PRODUZIDOS COM POLPAS
ECF E TCF DE EUCALIPTO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de “Magister Scientiae”.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2000

AGRADECIMENTO

À Universidade Federal de Viçosa, por intermédio do Departamento de Engenharia Florestal, que oportunizou a realização do curso de pós-graduação.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudo.

Ao professor Rubens Chaves de Oliveira, pelos ensinamentos durante todo o curso, pela orientação técnico-científica e, principalmente, pela amizade.

Aos professores Jorge Luiz Colodette, José Lívio Gomide e Cláudio Mudado Silva, pelos esclarecimentos, aconselhamentos e pelo apoio no desenvolver deste trabalho.

Ao professor Luiz Cláudio de Almeida Barbosa, do Departamento de Química, pelos esclarecimentos e pela orientação dispensada na condução deste trabalho.

À CENIBRA - Celulose Nipo-Brasileira S/A, pelo material cedido.

Ao colega Marcelo Moreira da Costa da Celulose Nipo-Brasileira S/A, pela grande ajuda e atenção.

À minha família e minha noiva Anna Paula, pelo apoio e incentivo.

Aos técnicos laboratoriais Cláudio Bittencourt, Célio Freitas, Ciro, Gustavo, Elias, Oldair, Carminha, Andréia, Carla e Ricardo do Departamento de Química, pela colaboração, atenção e pelo incentivo.

À todos os funcionários do Laboratório de Celulose e Papel, especialmente à secretária Dora, pela atenção e grande ajuda.

Aos demais professores, funcionários, colegas de curso e aqueles que, direta e indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

JOSÉ VIEIRA MONTEIRO, filho de José Rodrigues Monteiro e Virgínia Vieira Monteiro, nasceu em 8 de abril de 1971, no município de São Paulo-SP.

Em fevereiro de 1988, realizou o curso técnico, nível segundo grau, no Colégio Dr. José Coury, em Rio das Pedras-SP, finalizando-o em janeiro de 1991.

Ingressou, em março de 1992, na Universidade Federal de Viçosa-MG, no curso de Engenharia Florestal, concluindo-o em agosto de 1997.

Em agosto de 1997, iniciou o curso de Pós-Graduação em Ciência Florestal, na área de Tecnologia em Celulose e Papel, pelo Departamento de Engenharia Florestal - UFV, defendendo tese em novembro de 2000.

ÍNDICE

	Página
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1. Efeito do Branqueamento nos Carboidratos.....	3
2.2. Colagem Interna Alcalina com o Dímero de Alquil Ceteno (AKD)...	7
2.3. Carbonato de Cálcio como Carga Mineral.....	15
2.4. Amido.....	16
2.5. Envelhecimento Fotoquímico do Papel.....	19
2.6. Atividade de Água em Papéis.....	24
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	27
3.1. Material.....	27
3.2. Métodos.....	28
3.2.1. Branqueamento da Polpa Celulósica.....	29
3.2.1.1. Deslignificação com o Oxigênio em Duplo Estágio (OO)..	30
3.2.1.2. Estágios de Dioxidação (D ₀ , D ₁ e D ₂).....	30
3.2.1.3. Estágio de Quelação (Q).....	30

3.2.1.4. Estágio de Extração Oxidativa com Oxigênio e Peróxido de Hidrogênio (Eop).....	32
3.2.1.5. Estágio de Ozonização e Quelação (ZQ).....	32
3.2.1.6. Estágio com Peróxido de Hidrogênio Pressurizado (PO).....	32
3.2.2. Caracterização Física e Química da Polpa Celulósica Branqueada.....	33
3.2.3. Quantificação do Agente de Colagem AKD Retido Químico e Fisicamente no Papel.....	34
3.2.3.1. Determinação do AKD Retido Fisicamente (livre) no Papel.....	35
3.2.3.2. Determinação do AKD Retido Quimicamente no Papel.....	36
3.2.4. Consistência de Preparo da Massa.....	38
3.2.5. Consistência de Formação do Papel.....	39
3.2.6. Níveis de Dosagem do Agente de Colagem AKD.....	39
3.2.7. Envelhecimento Fotoquímico dos Papéis.....	40
3.2.8. Atividade de Água dos papéis.....	40
3.2.9. Reatividade dos Grupos Funcionais da Polpa Celulósica.....	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1. Caracterização Física e Química da Polpa Celulósica.....	43
4.2. Análise Cromatográfica do Agente de Colagem AKD Retido no Papel.....	46
4.3. Efeito da Consistência de Preparo da Massa.....	48
4.4. Efeito da Consistência de Formação do Papel.....	50
4.5. Efeito dos Níveis de Dosagem do Agente de Colagem AKD.....	53
4.6. Envelhecimento Fotoquímico dos Papéis.....	58
4.7. Atividade de Água dos Papéis.....	61
4.8. Reatividade dos Grupos Funcionais da Polpa celulósica.....	64
5. RESUMO E CONCLUSÕES.....	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

APÊNDICES.....	78
APÊNDICE A.....	79
APÊNDICE B.....	80
APÊNDICE C.....	82
APÊNDICE D.....	83

RESUMO

MONTEIRO, José Vieira, M.S., Universidade Federal de Viçosa, novembro de 2000. **Colagem alcalina de papéis produzidos com polpas ECF e TCF de eucalipto.** Orientador: Rubens Chaves de Oliveira. Conselheiros: José Lívio Gomide e Jorge Luiz Colodette.

O objetivo deste estudo foi avaliar o comportamento da colagem alcalina nas polpas ECF e TCF, bem como desenvolver a técnica de colagem alcalina em laboratório e uma metodologia para a quantificação do agente de colagem AKD retido no papel. Os estudos realizados na avaliação do comportamento da colagem alcalina foram: variação na consistência de preparo da massa (0,2%, 0,3% e 0,4%); variação na consistência de formação do papel (0,016%, 0,033%, 0,066% e 0,3%); variação no nível de dosagem do agente de colagem AKD (0,15%, 0,30%, 0,45%, 0,60% e 0,75% base polpa); envelhecimento fotoquímico dos papéis; atividade de água dos papéis e proteção dos grupos funcionais das polpas celulósicas. As polpas apresentaram características morfológicas de largura, ϕ do lúmen e espessura de parede da fibra celulósica, com diferenças significativas, enquanto o comprimento da fibra celulósica não apresentou. As características físicas como comprimento médio do material fibroso, número de fibras por grama e teor de finos não mostraram diferenças significativas entre as polpas. Já as características físicas

“coarseness” e o índice de retenção de água (WRV) apresentaram-se diferenciados. As duas polpas, estatisticamente, não diferiram entre si para as características químicas α , β e γ - celulose. A polpa TCF apresentou maiores teores de grupos carboxílicos. A metodologia ajustada para a quantificação do agente de colagem AKD retido no papel via cromatografia gasosa demonstrou ser eficaz e gerou resultados confiáveis. A consistência de preparo de massa 0,4% apresentou efeitos negativos na retenção da carga mineral e no desenvolvimento de colagem (teste de cobb₆₀). A retenção da carga mineral é reduzida à medida que a consistência de formação é elevada, mas com tendências à estabilização, enquanto o desenvolvimento da colagem é afetado significativamente em consistências inferiores a 0,1%. Em nível de laboratório, a retenção do agente de colagem AKD (retenção química + retenção física) não ultrapassou 36% e os papéis produzidos a partir da polpa TCF apresentaram retenção superior. As análises estatísticas, porém, demonstraram que os papéis das polpas ECF e TCF, dentro de um mesmo nível de dosagem do agente AKD, apresentaram o mesmo ganho de desenvolvimento de hidrofobicidade à fibra celulósica. Em laboratório, as polpas ECF e TCF não apresentaram desenvolvimento de colagem em dosagens abaixo de 0,3% base polpa. Os papéis ECF e TCF com colagem interna não sofreram influência do tempo exposto à luz ultravioleta. Dentre os papéis com colagem interna, os da polpa ECF apresentaram atividade de água superior, tanto os envelhecidos quanto os não-envelhecidos. Entretanto, nos papéis sem colagem interna, o TCF apresentou maior atividade de água. Dentre os modelos matemáticos testados, o que melhor se ajustou aos dados observados experimentalmente foi o modelo *G.A.B (Guggenheim-Anderson-de Boer)*. O efeito de proteção dos grupos hidroxílicos nas polpas foi menos expressivo na retenção química do agente AKD que os grupos carboxílicos. O efeito de proteção dos grupos carboxílicos na polpa TCF provocou forte decréscimo da retenção da carga mineral.

ABSTRACT

MONTEIRO, José Vieira, M.S., Universidade Federal de Viçosa, November 2000, **Alkaline Size of Papers produced with ECF and TCF Pulps of *Eucaliptus***. Adviser: Rubens Chaves de Oliveira, Committee Members: José Lívio Gomide and Jorge Luiz Colodette.

The objective of this study was to evaluate the behavior of alkaline size of ECF and TCF pulps, as well as develop a procedure for alkaline size in laboratory and the development of a methodology for the quantification of AKD alkaline size agent which is retained in the paper. The studies carried out in the evaluation of the behavior of the alkaline size were: variation in the furnish consistency (0,2%, 0,3% and 0,4%), variation in the paper formation consistency (0,016%, 0,033%, 0,066% and 0,3%), variation in the dosage of the AKD agent (0,15%, 0,30%, 0,45%, 0,60% and 0,75% based on pulp), photochemical aging of papers, water activity on papers and protection of pulp functional groups. The pulps showed significant differences in morphological characteristics, such as lumen diameter (ϕ) and fiber wall thickness, while no difference in fiber length were noticed. The physical characteristic, such as average length of the fibrous material, number of fibers per gram and fines content did not show significant differences among the pulps studied. On the other hand, characteristics such as coarseness and water retention

value (WRV) showed significant differences. Both pulps (ECF and TCF) do not differ significantly as far as the chemical characteristics of α , β e γ - cellulose is concerned. The TCF pulp showed higher content of carboxylic groups. The methodology adjusted for the quantification of the AKD coating agent retained in the paper through gas chromatography, showed to be efficient with good results. Then consistency of furnish preparation of 0,4 % showed negative effects in the retention of mineral charge of mineral fillers and in the alkaline size development (Cobb test). The retention of mineral fillers is reduced as the formation consistency is increased but with tendency to stabilize, while the alkaline size development is significantly affected at furnishes consistencies below 0,1%. At laboratory level, the retention of the AKD alkaline size agent (retention chemical plus physical) did not surpass 36% and papers produced with TCF pulp presenting higher retention. On the other hand, statistical analysis demonstrated those papers from ECF and TCF pulps, within the same dosage level of AKD agent, showed the same development gain of hydrophobicity to the cellulose fiber. Also, at laboratory level, the ECF and TCF pulps did not show alkaline size development with dosages below 0,3% (based on pulp). ECF and TCF papers with internal sizing did not suffer influence by the length of exposure to UV-light. Among the papers with internal sizing, those of ECF pulp showed water activity, both for aged and non-aged papers. However, in the papers without internal sizing, the TCF paper showed higher water activity. Among the mathematical models, which were tested, the one that was adjusted to the experimentally observed data was the so-called G.A.B (Guggenheim-Anderson de Boer). The effect of hydroxyl groups in the pulp was less impressive in the retention of the AKD agent than the carboxylic groups. The effect of protection of carboxylic groups the TCF pulp showed a strong reduction in the retention of mineral charge.

1. INTRODUÇÃO

Na produção de papel, a colagem é feita em condições ácidas, neutras ou alcalinas com produtos químicos apropriados, cuja finalidade é gerar resistência à penetração e difusão de líquidos no papel (água, solventes de tinta, leite etc.). Uma desvantagem em produzir papéis sob condições ácidas é que o principal mecanismo de degradação das propriedades físicas e ópticas do papel é a hidrólise ácida, causando amarelamento e redução de suas propriedades de resistência.

Nos tempos atuais, o processo de colagem interna do papel em condições alcalinas tem sido a tecnologia mais empregada, tanto em países europeus quanto na América do Norte. E, nos últimos seis anos, essa tecnologia tem passado por um processo de avaliação na Ásia e América Latina.

O movimento da indústria papeleira nacional de conversão das condições ácidas para alcalinas na fabricação de papel ganhou ímpeto nos últimos quatro anos. Em suma, o que impulsionou os fabricantes de papel a optar pela colagem em condições alcalinas foi a realidade econômica dos anos 90. A produção brasileira de papéis alcalinos de imprimir e escrever já é superior a 1.300.000 t/ano, sendo praticado atualmente por quatro grupos e seis grandes fábricas de papel. Além da competitividade no mercado mundial, o Brasil busca na colagem

alcalina melhores características do papel, como alto brilho e opacidade, melhor fixação de tinta e maior teor de carga mineral, porém, sem que haja perdas de suas propriedades mecânicas.

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

As tecnologias mais comuns de branqueamento ECF e TCF produzem polpas com diferentes intensidades de degradação e talvez com vários tipos e quantidades disponíveis de sítios de ligação para o agente de colagem. Estas situações, provavelmente, conduzem a uma retenção e eficiência diferenciada do agente de colagem. Por exemplo, os grupos carboxílicos formados nas unidades de glicose da molécula de celulose e os seus próprios grupos hidroxílicos são sítios potenciais diferenciados de retenção da cola.

Os objetivos deste estudo foram investigar o comportamento da colagem alcalina de polpas comerciais branqueadas por tecnologias ECF e TCF. Os estudos foram conduzidos através de tratamentos experimentais para avaliar os efeitos da consistência de preparo de massa e da consistência de formação do papel; dos níveis de dosagem do agente de colagem AKD; do envelhecimento dos papéis; da atividade de água dos papéis; da reatividade dos grupos funcionais da celulose sobre a retenção do agente de colagem AKD e o desenvolvimento de uma metodologia de quantificação cromatográfica do agente de colagem AKD retido no papel.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Efeitos do Branqueamento nos Carboidratos

Segundo SILVA et al. (1997), o potencial de resistência da fibra celulósica não é completamente utilizado, em razão de alterações em sua estrutura no decorrer do processamento, particularmente, nas etapas de cozimento e branqueamento. Isto ocorre mais intensamente quando se consideram as novas tecnologias de branqueamento, ou seja, as desenvolvidas à base de compostos derivados de oxigênio, os quais são menos seletivos para a preservação da qualidade da fibra celulósica.

Nos últimos anos, a crescente preocupação com o impacto ambiental causado por indústrias de celulose, em particular pela etapa de branqueamento, tem conduzido a grandes modificações no processo. A geração de compostos organoclorados tem sido alvo de estudos com vistas à sua redução. Uma das alternativas para minimização destes compostos é a não utilização do cloro elementar, substituindo-o em seqüências de branqueamento pelo dióxido de cloro, seqüências estas denominadas ECF (livre de cloro elementar). Ou a não utilização dos reagentes cloro elementar e dióxido de cloro, substituindo-os em seqüências de branqueamento por oxidantes menos poluentes, tais como ozônio e

peróxido de hidrogênio, sequências estas denominadas TCF (totalmente livre de cloro), (MENDIRATTA e CAWLFIELD, 1994). A substituição de compostos derivados de cloro por compostos derivados de oxigênio tem sido uma alternativa viável, porém, traz prejuízos à qualidade da fibra celulósica e influências em algumas variáveis do processo de fabricação do papel, como exemplo a dificuldade de refino que, talvez, possam afetar positivamente ou negativamente o grau de colagem em sistemas alcalinos.

Segundo McDONOUGH (1996), o problema de seletividade surge da tendência natural do oxigênio formar radicais livres de alta reatividade, que podem atacar a celulose e outros carboidratos, além da lignina.

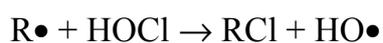
A celulose apresenta em sua estrutura átomos de carbono parcialmente carregados positivamente e que são sítios de ataque nucleofílico. Estes sítios surgirão caso a celulose seja oxidada. Mesmo com a presença destes sítios de ataque, os nucleófilos utilizados no branqueamento não possuem poder de oxidação suficiente para causar degradação nos carboidratos. A degradação dos carboidratos durante o branqueamento dá-se via ataque eletrofílico por radicais de alto poder de oxidação, sendo estes radicais capazes de abstrair um hidrogênio na molécula de celulose, dando início às reações de degradação.

Cloração (Cl₂)

Durante o processo de branqueamento com cloro elementar, um átomo de hidrogênio é abstraído dos compostos orgânicos através do cloro formando os radicais Cl• (SJONSTRON 1993), assim representados:



Juntamente com os radicais cloro, os radicais hidroxil também podem ser formados durante a cloração na presença de ácido hipocloroso (DENCE, 1996):



De forma que estes radicais formados, junto com a espécie ativa Cl⁺, são responsáveis pelas possíveis reações de degradação dos carboidratos. O cloro pode atacar as ligações glicosídicas das cadeias de polissacarídeos, resultando na

clivagem da cadeia nesta posição e na formação de aldose e ácido aldônico. Estas reações levam à redução do grau de polimerização, ou seja, ao fracionamento da cadeia de celulose em fragmentos de tamanhos menores que podem ser solubilizados.

Um outro tipo de reação que acontece durante o estágio de cloração é a oxidação dos álcoois primários e secundários para aldeído e cetona, respectivamente.

Dióxido de Cloro (ClO₂)

A adoção quase universal do ClO₂ para o branqueamento pode ser atribuída à mais alta seletividade do reagente em destruir a lignina, sem causar degradação dos carboidratos, preservando a resistência da polpa (RAPSON e STRUMILA, 1979).

O cloro presente na solução de ClO₂ e o cloro gerado da reação de oxidação do material orgânico são responsáveis pela degradação dos carboidratos durante o tratamento com dióxido, uma vez que o dióxido é seletivo em degradar a lignina. Em adição, o dióxido de cloro é usado em condições ácidas e alguma hidrólise ácida também pode ocorrer (RAPSON e STRUMILA, 1979).

Oxigênio (O₂)

A oxidação de grupos alcoólicos em carboidratos requer oxidantes de alto poder de oxidação, como é o caso do radical hidroxil, que é capaz de oxidar tais estruturas em temperaturas ambientes (SJOSTRON, 1975).

Durante a pré-deslignificação com oxigênio pode ocorrer o processo de quebra da cadeia envolvendo a oxidação do grupo carbonila. O enol ionizado, formado na unidade carbonila da estrutura, resulta numa reação de eliminação, quebrando a ligação glicosídica sem, no entanto, afetar o restante da cadeia de celulose.

Numa seqüência de branqueamento, em que o último estágio é com oxigênio, conseqüentemente haverá formação de ácido carboxílico nos grupos terminais que permanecerão na polpa, facilitando a etapa de colagem interna do

papel, pois, segundo ISOGAI et al. (1997), a retenção dos agentes de colagem se dá através da presença de grupos carboxílicos e grupos hidroxílicos na cadeia de carboidratos.

Ozônio (O₃)

As reações do ozônio com materiais lignocelulósicos consistem em ataque simultâneo à lignina e carboidratos, sendo considerado um reagente de baixa seletividade, em virtude das reações de degradação dos carboidratos pelo ozônio e por radicais livres, uma vez que, durante o processo, são gerados radicais de altíssimo potencial de oxidação.

A formação desses radicais livres envolve quatro mecanismos:

- 1- via decomposição do ozônio em água;
- 2- via decomposição do ozônio por metais de transição;
- 3- via decomposição de peróxidos orgânicos, que são gerados durante a ozonólise de compostos fenólicos e não-fenólicos, catalisados por metais de transição; e
- 4- via estrutura de lignina.

A reação do ozônio com os carboidratos ocorre pela inserção 1,3 dipolar, que oxida grupamentos aldeídos, ligações acetais e álcoois primários, reduzindo o grau de polimerização e formação de carbonila, tornando a molécula sensível ao meio alcalino.

Peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

Os carboidratos também estão sujeitos a ataque nucleofílico. Entretanto, o peróxido de hidrogênio é pouco reativo com carboidratos, pois estes últimos apresentam carga parcial negativa e, como o peróxido se trata de um nucleófilo, a reação ocorrerá na estrutura da lignina já oxidada.

Embora as reações entre peróxido de hidrogênio e carboidratos não levem à quebra da cadeia de celulose, os radicais gerados da decomposição do peróxido podem atacar os carboidratos, degradando-os. O peróxido reage através de reações de adição às duplas ligações. A fragmentação inicia-se pelo grupo

hidroxil (OH^-) do peróxido que ataca o carbono que contém o grupo carbonil e este induz à quebra da ligação carbono-carbono, levando a formação de dois fragmentos de ácido carboxílico.

Os radicais hidroxil são gerados da decomposição do peróxido em presença de metais, como: Fe, Cu e Mn.

2.2. Colagem Interna Alcalina com o Dímero de Alquil Ceteno (AKD)

Atualmente, tem sido relatado que o aproveitamento do agente AKD durante o processo de colagem do papel é baixo, pois, para determinada quantidade adicionada na mistura da massa, somente 50% são retidas na folha de papel formado. Os outros 50% são agregados à água branca, gerando fontes para depósitos. Dos 50% retidos na folha de papel, somente 25% permanecem ligados à estrutura molecular dos carboidratos. Os outros 75% restantes, embora não ligados aos carboidratos, também permanecem na folha (AU e MORGAN, 1998).

Alguns autores acreditam que essa parcela não reagida possa contribuir para o processo de colagem. Geralmente, os níveis de adição de cola são de 0,05% a 0,7% base peso seco de polpa, gerando uma colagem suficiente em folhas de testes laboratoriais.

O agente de colagem AKD, quando aplicado em meio aquoso, reage com a celulose, formando um éster de celulose (β -ceto); porém, parte do AKD é susceptível à hidrólise pela água, formando cetona e CO_2 (Figura 1).

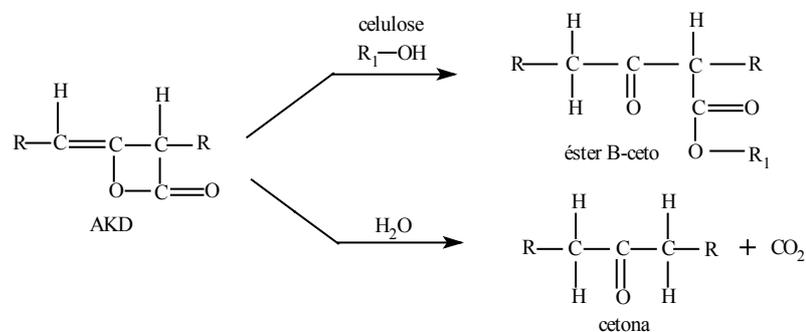


Figura 1 - Reação do agente de colagem AKD com a celulose e com a água (WALKDEN, 1996).

A lactona do AKD reage com os grupos hidroxilas (possivelmente com o grupo hidroxil terciário) da polpa, conforme reação apresentada na Figura 2.

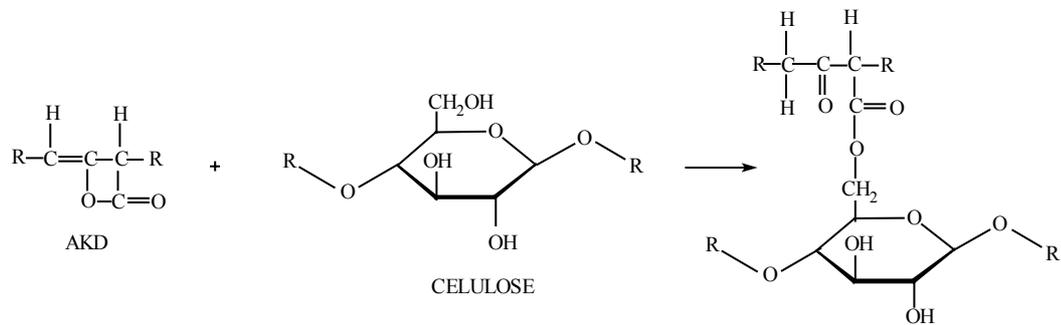


Figura 2 - Reação do agente de colagem AKD com o grupo hidroxílico na celulose (WALKDEN, 1996).

Pelo exposto na Figura 2, acredita-se que a retenção do agente de colagem AKD pela celulose ocorre durante a formação da folha, na parte úmida da máquina. Isto pode acontecer por meio de dois mecanismos de floculação: heterofloculação e homofloculação. A heterofloculação envolve a floculação (adsorção) individual das partículas da emulsão de cola AKD na superfície da celulose, enquanto a homofloculação envolve a floculação (coagulação) das partículas do agente de colagem AKD dispersos, formando um grande agregado antes da adsorção na superfície da celulose. Isto pode ser facilmente visualizado quando a homofloculação é o mecanismo dominante, conseguindo-se, assim, boa retenção e melhor distribuição das partículas do agente de colagem AKD. Entretanto, quando a heterofloculação for o mecanismo dominante, haverá pobre retenção e baixa distribuição. Portanto, acredita-se que os agregados do agente de colagem AKD não reagidos sejam largamente responsáveis pela baixa eficiência de colagem e limpeza da máquina (AU e MORGAN, 1998), pois esta fração hidrolisada não contribui com a colagem interna do papel. SITHOLÉ et al. (1995) e BOBU e CIMPOESU (1993) relatam que, embora parte do agente AKD (não-hidrolisado) possa estar retido na matriz da folha, o mesmo pode não estar ligado aos carboidratos.

A estrutura química do agente de colagem AKD pode ser generalizada, como mostrado na Figura 1. O agente de colagem AKD é uma graxa sólida, com ponto de fusão de 55 °C. Usualmente, é comercializada na forma de emulsões, com conteúdo de sólidos de aproximadamente 5 a 15%, e a fração ativa do agente de colagem compreende cerca de 30 - 50% do teor de sólidos (BOBU e CIMPOESU, 1993). Seu processo de produção constitui basicamente na dimerização de ácidos alifáticos, que tem usualmente como principal composição o ácido esteárico comercial. Em virtude deste fato, existe uma variedade de outros ácidos graxos que se apresentam como impurezas no ácido esteárico comercial. Essas impurezas podem ter cadeias de comprimento que variam de 14 a 20 carbonos, como mostrado no Quadro 1 (SITHOLÉ et al., 1995).

Quadro 1 - Constituição química da mistura comercial de ácidos graxos utilizada no preparo do agente de colagem AKD (SITHOLÉ et al., 1995).

Fórmula	Ácido Graxo	% do Total
$\text{CH}_3 [\text{CH}_2]_{13} \text{COOH}$	Ácido mirístico	0 – 5
$\text{CH}_3 [\text{CH}_2]_{14} \text{COOH}$	Ácido palmítico	3 – 40
$\text{CH}_3 [\text{CH}_2]_{16} \text{COOH}$	Ácido esteárico	55 – 96
$\text{CH}_3 [\text{CH}_2]_{18} \text{COOH}$	Ácido araquídico	0 - 3

Atualmente, os estudos para elucidação dos mecanismos de retenção do agente de colagem AKD têm sido direcionados para os sítios de retenção nas fibras ou finos da polpa, especialmente para os grupos carboxílicos na polpa (GESS e LUND, 1991; PATTON, 1991).

Para ISOGAI (1997), os mecanismos de retenção do agente de colagem AKD foram estudados, considerando-se a fração de finos presentes em polpas, da adição de resina poliamida-amina epiclóridrina (PAE) e do conteúdo do agente de colagem AKD, os quais foram determinados por cromatografia gasosa - pirólise (CG – PIRÓLISE).

O mesmo autor em seus estudos, demonstrou que a maioria do agente de colagem AKD adicionada foi adsorvida pelos finos da polpa. A efetiva retenção do agente de colagem AKD pelo PAE foi observada não somente em polpas normalmente refinadas, mas também em polpas livres de finos. Portanto, pode-se inferir que a alta retenção do agente de colagem AKD pela adição do polímero catiônico PAE não é explicada somente pela participação dos finos, em que a maioria das partículas da emulsão do agente de colagem AKD é adsorvida. O comportamento de coagulação das partículas da emulsão da cola AKD, observado através de microscopia óptica e pelas mudanças no potencial Zeta da emulsão de AKD, de acordo com a variação do pH, indica que a emulsão catiônica originalmente venha a ter cargas superficiais anfotéricas em sistemas diluídos, tal como suspensão de polpa. Portanto, a retenção efetiva do agente AKD pela molécula de PAE ocorre em razão do aumento de cargas superficiais nas partículas da emulsão de AKD na suspensão de polpa, e em virtude da molécula de PAE ser adsorvida sobre os sítios aniônicos das partículas anfotéricas da emulsão de AKD.

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

1. Na polpa, embora ocorram com mais frequência grupos hidroxílicos do que carboxílicos, os grupos carboxílicos podem ser os principais responsáveis pelas cargas aniônicas reativas nas superfícies das fibras e dos finos. Esses grupos carboxílicos também participam como sítios de retenção de outros aditivos catiônicos.
2. A grande quantidade de grupos hidroxílicos permite que eles participem da retenção do AKD, embora apresentem baixo grau de dissociação.
3. A floculação das partículas da emulsão de AKD pode ocorrer na polpa em suspensão e flocos são retidos na folha, em virtude da filtração, sem que ocorra a interação iônica entre os finos ou as fibras, com os respectivos flocos da polpa.

LINDSTRÖM e SODERBERG (1986) estudaram vários aspectos da eficiência de colagem com o agente AKD, usando algumas técnicas analíticas, como marcação do agente AKD com ^{14}C , espectroscopia no infravermelho (FTIR), tratamento da celulose e alguns modelos experimentais. Recentemente, Bottorff, citado por ISOGAI (1997), relata que a marcação do agente AKD com ^{13}C utilizando ressonância magnética nuclear (RMN), indica que β ceto ésteres são formados entre a celulose e o AKD na folha durante o tratamento de cura.

Recentemente, YANO et al. (1992) relataram a possibilidade de se determinar por cromatografia gasosa (CG) do teor dos agentes AKD, ASA e cola à base de breu, em amostras laboratoriais. Entretanto, os mecanismos da colagem com a cola AKD, nas condições práticas de produção de papel, continuam até o momento desconhecidos, e a formação do β -ceto éster, em condições industriais de fabricação do papel, é um ponto incerto.

ISOGAI et al. (1997) também relataram que o efeito da adição de sulfato de alumínio na colagem com a cola AKD é prejudicial em condições de preparo de massa com pH 6,0. No entanto, quando são empregados 2,0% de sulfato de alumínio, após a adição da cola AKD e da resina poliamida-amina epiclоридrina (PAE), há melhores benefícios de colagem. Neste caso, os papéis apresentaram alta retenção do agente de colagem AKD. Assim, o efeito do sulfato de alumínio depende da ordem da adição e da dosagem, as quais afetam a retenção do agente de colagem AKD na parte úmida da máquina de papel.

É conhecido que a adição de polímeros catiônicos, por exemplo PAE, como aditivo de resistência a úmido, numa suspensão de polpa contendo emulsão de AKD, gera características de colagem.

MARTON (1991) cita em um de seus trabalhos que alto nível de dosagem do agente AKD era usado em indústrias para manter o requerimento de colagem. Porém, análises indicavam que a maioria do agente de colagem AKD adicionado era hidrolisada. Somente 20% do agente de colagem AKD retido foram extraídos com clorofórmio (CHCl_3) ou outros solventes. Acredita-se que a parte não extraída seja aquela que reagiu com a celulose.

Na literatura, tem sido descrito que a celulose não pode reagir com mais de 0,07% de AKD. No entanto, as análises indicam que o excesso do agente de colagem AKD retido está presente, em sua maioria, na forma inerte (cetona). Essa cetona mostra pequena contribuição na performance da colagem (Marton, 1990, citado por MARTON, 1991).

Estudos desenvolvidos em laboratório por Lindstrom (1986), citado por MARTON (1991), mostraram que o grau do agente de colagem AKD usualmente esterificado não ultrapassa 50%.

De acordo com estudos realizados anteriormente por MARTON (1990), a porção do agente de colagem AKD hidrolisado é o principal contribuinte para reduzir o coeficiente de fricção do papel, embora o grau (HST - Hércules Size Tester) de colagem não aumente substancialmente. As análises dos sólidos contidos na água de drenagem da seção de formação do papel indicaram que os finos e as cargas não retidos detêm grande porção do agente de colagem AKD aplicado. Esses sólidos são enriquecidos por alumínio e amido catiônico adsorvidos e, quando expostos ao calor durante a recirculação da água de drenagem, podem ajudar a explicar porque o agente de colagem AKD retido no papel perde a reatividade original de grupos diceteno, pois, pelo que se conhece, o calor acelera a reação de hidrólise do agente de colagem. Em vários estudos, tem-se buscado minimizar a hidrólise na parte úmida da máquina de papel e aumentar a retenção do agente de colagem AKD, conseguindo-se, assim, uma eficiente utilização da cola na máquina.

MARTON (1991) relata que para uma boa colagem e eficiente ligação do agente de colagem com a celulose é necessário que a ligação seja forte o bastante para resistir às forças de cisalhamento na massa em bombeamento e após o bombeamento. O jarro de Britt, quando usado em alta velocidade, pode ser uma excelente alternativa para testar a resistência dessas ligações, em condições de laboratório.

Uma outra alternativa em potencial, apesar de os resultados serem duvidosos, é a alta velocidade de mistura e bombeamento da cola no preparo da massa (MARTON, 1990). Este conceito é baseado na hipótese de que o efeito da

alta velocidade de mistura aumenta a deposição do polímero ao longo da fibra em situações de baixa consistência e, até mesmo, na caixa de entrada da máquina de papel (Van de Vem, 1989, citado por MARTON, 1990).

Um grande problema enfrentado pelas indústrias ao utilizarem a cola AKD com PCC (carbonato de cálcio precipitado) é um fenômeno denominado reversão da colagem, também conhecido como colagem fugaz. Esta reversão de colagem nada mais é do que a perda de repelência da água com o passar do tempo. Embora o papel pareça apresentar eficiente colagem, com o tempo de sua produção, ela pode se reverter em semanas ou meses, perdendo a eficiência de repelência da água. Este fracasso pode ocorrer durante a conversão de operações de impressão em gráficas ou durante o processo de colagem ou no uso final do papel (BARTZ et al., 1994).

Dentre as propriedades desejadas, a colagem deve ser uniforme e permanente. A retenção, distribuição, orientação e ligação do agente de colagem com os carboidratos têm sido descritas em numerosos artigos como os principais mecanismos responsáveis para se conseguir uma colagem eficiente. Para o dímero de alquil ceteno (AKD), a principal preocupação tem sido a retenção e ligação (reação) na fibra celulósica. Entretanto, em outros estudos tem sido enfatizado que o agente de colagem AKD embora retido e reagido, a colagem não é desenvolvida ou desenvolvida por um curto período de tempo (Moyers 1984, citado por MOYERS 1992).

Colasurdo e Thorn, citados por BARTZ et al. (1994), relataram que os papéis podem ter diferentes perdas de colagem com o passar do tempo, apesar de serem colados com o mesmo nível de cola. Segundo estes autores, a reversão de colagem é grande para papéis que continham alta fração do agente de colagem AKD associado com finos e cargas minerais do que com as fibras. O pH da suspensão de PCC é maior que 8,0. Já o GCC produzido a partir do calcário apresenta suspensão com pH 7,0. Em seus trabalhos, as partículas de CaCO_3 tratadas com CO_2 geram em água uma suspensão com pH 7,0 e, conseqüentemente, elimina a alcalinidade, fazendo com que a taxa de hidrólise do agente de colagem AKD torne-se lenta. Mostraram, ainda, que a concentração

de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na suspensão de PCC em água resulta com o passar do tempo em um aumento de seu pH. Eles postularam que esse aumento da alcalinidade pode causar, em etapas posteriores à hidrólise da fração do agente de colagem AKD que não reagiu no papel, concomitante perda da colagem.

Para BARTZ et al. (1994) e de acordo com outros pesquisadores (MOYERS, 1991; COLASURDO E THORN, 1992), a perda de colagem com o passar do tempo tem sido atribuída a uma interferência de aditivos e contaminantes na parte úmida da máquina de papel, das interações do agente de colagem AKD e pigmentos e os efeitos dos produtos de hidrólise do agente de colagem AKD. Na literatura, alguns autores descrevem que o agente de colagem AKD não reagido com a celulose contribui para a repelência de água no papel. Outros autores relatam que a maioria do agente de colagem AKD em papéis com carbonato de cálcio como carga mineral forma cetonas que contribuem para colagem, após a adsorção física na superfície de fibras e cargas minerais. No entanto, a reversão de colagem pode ocorrer se esta contribuição não for permanente.

Tem sido relatado em estudos que a interação de carbonato de cálcio precipitado (PCC), de amido da colagem superficial, de aditivos e de contaminantes com a molécula do agente de colagem AKD pode causar desvantagem no efeito da colagem. Para o sucesso da operação de fabricação de papel em sistema alcalino, todos os componentes devem funcionar harmoniosamente. Se houver uma seleção e controle dos produtos químicos requeridos no processo, o sistema pode ser balanceado com boa precisão.

2.3. Carbonato de Cálcio como Carga Mineral

Encontra-se na literatura extensiva aplicação do carbonato de cálcio (CaCO_3) como carga mineral no processo alcalino de fabricação de papel. A sua presença incrementa as propriedades ópticas do papel, além de gerar maior volume específico, formação e durabilidade. Um incentivo econômico para o uso de CaCO_3 como carga mineral é que ele pode substituir a fibra de celulose no

papel. O seu custo de produção relativo à polpa é baixo e pode ser proveniente de unidades satélites de produção de carbonato de cálcio precipitado (PCC) construídas dentro das indústrias de papel e celulose.

Ambos, CaCO_3 natural moído (GCC) e o CaCO_3 precipitado (PCC) são usados como carga mineral em papéis. Devido à forma irregular da partícula e a baixa área superficial, o GCC, como carga mineral no papel, oferece menor alvura, menor opacidade, menor volume específico, entretanto, oferece melhor drenagem que papéis contendo PCC como carga mineral.

O PCC pode ter diferentes estruturas cristalinas, dependendo da maneira como foi produzido. As formas mais comuns são a calcita romboédrica, calcita escalenoédrica e a aragonita. A forma escalenoédrica da calcita proporciona maior opacidade e volume específico à folha de papel, devido ao elevado volume de vazios em sua microporosidade interna. No entanto, grande quantidade dessas partículas diminui significativamente a drenagem da parte úmida da máquina e, conseqüentemente, decresce a taxa de produção da máquina de papel. O uso da calcita de forma romboédrica é uma tentativa para reduzir o impacto de perda de drenagem da folha (PANG et al. 1998).

O PCC é usado extensivamente como carga em papéis alcalinos, devido à sua alta habilidade em gerar opacidade, alvura e volume específico ao papel (Omya 1987, citado por FAIRCHILD 1992).

O pH influencia fortemente a solubilidade do CaCO_3 . A mudança de pH das condições alcalinas para ácidas causa incremento em sua solubilidade de várias ordens de magnitude. Em condições alcalinas, o CaCO_3 apresenta pequena solubilidade, porém, podendo gerar escurecimento da polpa. Deduz-se, contudo, que, as condições de pH, ao utilizar CaCO_3 na fabricação de papel, impõem limitações.

FAIRCHILD (1992), trabalhando com PCC como carga em papéis alcalinos, relata que os níveis de carga podem ser aumentados pela seletividade da aplicação de diferentes morfologias de partículas PCC. Em geral, os fabricantes de papel utilizam a morfologia escalenoédrica. Entretanto, seu uso pode ser otimizado pela escolha de partículas com maior distribuição de

tamanhos ou através de mistura de diferentes PCCs. O teor de carga pode ser incrementado pela substituição por um PCC de partícula sólida, tal como o PCC prismático ou o PCC prismático agrupado. Essas partículas, por sua vez, são responsáveis por excelentes características de desaguamento e baixa demanda de cola, mesmo em níveis mais elevados de aplicação de carga. Finalmente, a mistura de PCCs na forma escalenoédrica e prismática pode ser otimizada para atingir maior teor de carga em substituição de fibras, sem prejuízo às propriedades ópticas, de resistências e de colagem dos papéis.

2.4. Amido

Quimicamente, o amido apresenta dois tipos de cadeia: a amilose e a amilopectina, ambas polímeros de glicose. A principal diferença entre elas é que a amilose é linear, enquanto a amilopectina é ramificada. A massa molecular do amido varia entre 60.000 u e 1.000.000 u (u - unidade atômica).

Como se sabe, a celulose e os dois componentes do amido são polímeros formados por glicose. A principal diferença entre eles está apenas na forma de união entre os monômeros de glicose. No caso da celulose, a união é “oblíqua”, no amido, ela é linear, o que facilita a quebra da cadeia de monômeros. Isto explica porque o amido é mais degradável que a celulose. Em todos os casos, os produtos da reação são moléculas de glicose, alimento muito apreciável pelos microrganismos, especialmente se se considerar que todo amido comercial não cozido tem 0,3% de proteínas como contaminante químico, que, além de favorecer o crescimento microbiano, são fontes de depósitos (RANDRUP, 1991).

O amido quando bruto ou não modificado, após fervura, apresenta-se viscoso e com tendência a gelificar ou retrogradar (endurecer), ainda que não esfrie. Isto pode ser evitado, usando-se 100% de amilopectina, porém com perdas de potencial de colagem, pois a amilose é considerada de melhor performance (formadora de um filme na estrutura do papel).

O amido oxidado, ou aquele adequadamente aquecido para causar suave quebra nas cadeias, apresenta menor viscosidade e maior resistência à

retrogradação que o amido original. Se ocorrer sua conversão enzimática do amido a viscosidade final é menor, sem afetar a capacidade de formação de filme nem apresentar tendência à retrogradação.

O amido catiônico é extensivamente usado como aditivo no preparo de massa durante a fabricação do papel. Em geral, objetiva-se com seu uso o desenvolvimento de propriedades de resistência, de retenção de finos e cargas e desaguamento durante a produção de papéis (Hofreiter, 1981; Unbehend Britt, 1981, citados por HEDBORG, 1993).

Os amidos catiônicos são regulares “in natura”, tratados quimicamente com reagentes que possuem um íon carregado positivamente. A ligação pode ser um éster ou um éter, embora a ligação éter seja a mais preferida, por ser mais estável. Os reagentes típicos usados para a preparação destes produtos são os sais quaternário de amônio. A configuração básica do amido catiônico é mostrada a seguir:

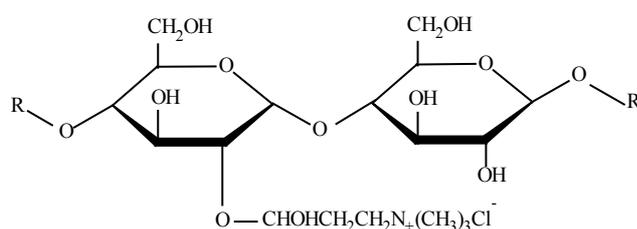


Figura 3 - Amido derivatizado com sal quaternário de amônio (RANDRUP, 1991).

Amidos catiônicos são amplamente utilizados na produção alcalina de papéis, de forma que os benefícios econômicos do uso de grande quantidade de cargas podem ser facilmente realizados. Embora existam várias informações em literatura que relatam a adsorção de amido catiônico em fibras celulósicas (HEDBORG, 1993), apenas algumas investigações foram desenvolvidas para a interação entre amido catiônico e CaCO_3 . HEDBORG (1993) reporta que Noik (1982), estudando a adsorção de amilose catiônica de amido de batata e amilopectina catiônica de amido de milho em calcita pura, encontrou que a alta

densidade de carga e o baixo peso molecular (através de hidrólise) da amilopectina são responsáveis pela redução da quantidade de amilopectina adsorvida. A amilopectina e a amilose não modificadas foram encontradas adsorvidas em maior extensão do que os derivados catiônicos.

No caso da colagem alcalina, MAHER (1983) cita que a cola ASA emulsificada é aniônica e requer um promotor catiônico, para que a cola possa ser atraída eletrostaticamente para a fibra na parte úmida da máquina de papel. O amido derivatizado com sal quaternário de amônio (amido catiônico) tem se demonstrado uma excelente fonte de cationicidade. Se o amido catiônico é emulsificado com a cola, forma uma emulsão estável. Se um polímero sintético é usado para promover a carga catiônica, experiências indicaram que o polímero não pode ser emulsificado com a cola. Várias indústrias observaram que a adição de pequenas quantidades de ambos, amido catiônico e outro promotor catiônico, faz com que o custo efetivo seja um pouco aumentado, porém, conduz a uma melhor “maquinabilidade”.

Quando somente amido catiônico é utilizado na emulsificação da cola, emprega-se uma dosagem de 2,0 kg de amido/kg de cola. Se um outro promotor catiônico é também usado, a taxa de amido/cola pode ser geralmente reduzida à 1/1. Normalmente, 0,450 kg a 0,910 kg do promotor catiônico pode ser adicionado em qualquer ponto conveniente na máquina de papel (MAHER, 1983).

WALKDEN (1996) relata que os tipos de amido empregados nas indústrias de papel são variados. Um amido de alto grau de substituição de nitrogênio (0,28 – 0,35) é o que mais preserva seu caráter catiônico em condições de pH neutro, tendo se mostrado como o mais eficiente na retenção e fixação de químicos sobre a fibra. O grau de substituição pode ser classificado em baixo, médio e alto, sendo esta classificação realizada através de quantificação do número de moles de nitrogênio presente na molécula de amido, após a cationização, pois o reagente usado (sal quaternário de amônio) na cationização contém um mol de nitrogênio em sua estrutura.

O pH ideal de conversão da solução de amido é 8,0 – 8,5, na temperatura de 85 °C, evitando-se choque térmico de água fria ao diluí-lo, para que não haja precipitação de amilose (RANDRUP, 1991).

2.5. Envelhecimento do Papel

A permanência e a durabilidade do papel foram abordadas em 1926 por HALL. Permanência, basicamente é a estabilidade química do papel, enquanto durabilidade vai depender da performance do papel; é uma medida da estabilidade das propriedades físicas e mecânicas. Já um papel que é produzido por um tratamento brusco (inacabado) pode ter durabilidade por um período muito curto. Um papel que necessita de permanência por um longo período (aproximadamente 50 anos) precisa apresentar compostos para sua estabilidade química. A estabilidade química pode ser melhorada com o armazenamento do papel à baixa temperatura; a uma baixa e constante umidade relativa do ar; na ausência de luz e numa atmosfera livre de poluentes. Obviamente, a permanência e a durabilidade estão relacionadas. Essa relação é estabelecida, pelo fato de a durabilidade ou a estabilidade das propriedades mecânicas é um ótimo indicador de sua permanência ou estabilidade química.

Entender as propriedades mecânicas do papel em termos fundamentais é uma tarefa difícil, e no entanto, foram conduzidos intensos estudos em todo o mundo, para se conhecer melhor esta área. A efetividade de procedimentos, em que se almejam avaliar a vida do papel, não é direta. As reações de degradação da celulose são extremamente lentas para os padrões de laboratório. Papéis de boa qualidade podem durar de décadas a séculos. Por essa razão, é fundamental que as metodologias empregadas na simulação do envelhecimento de papéis sejam mais realistas possível.

Wilson e Hebert (1969), citados por CAULFIELD e GUNDERSON (1990), descrevem que resultados de várias pesquisas indicam que o

envelhecimento a 105 °C, durante 72 horas, corresponde aproximadamente ao envelhecimento natural de 25 anos.

Considerando que, normalmente, não é possível descrever um ambiente de envelhecimento perfeitamente natural, a TAPPI propôs dois métodos que simulam ambientes de envelhecimentos diferentes. A metodologia TAPPI T-453 descreve o procedimento para avaliar o efeito do calor a seco, e a metodologia TAPPI T-544, para avaliar o efeito do calor a úmido nas propriedades do papel. O conhecimento do ambiente no qual o papel seria armazenado provavelmente ajudaria na seleção da metodologia mais apropriada ao papel que será submetido ao envelhecimento. É conhecido que umidade excessiva acelera o envelhecimento do papel, mas a taxa a qual este aumento acontece varia com o tipo de papel. Portanto, o envelhecimento com calor a seco envelhece o papel em grau menor, se comparado com o calor a úmido. Porém, o calor a seco é consideravelmente mais fácil de se realizar. Em geral, no método de calor a seco utiliza-se uma estufa de ventilação forçada a 105 °C e as amostras de teste precisam ser protegidas da radiação direta dos elementos de aquecimento. No método de calor a úmido utiliza-se um aparato de laboratório, inventado por Graminski, que mantém um ambiente de $90 \pm 0,5$ °C e uma umidade relativa de $25 \pm 1\%$ (CAULFIELD e GUNDERSON 1990).

Dois indicadores indiretos de mudanças químicas responsáveis pela falta de permanência são a descoloração do papel e a perda de propriedades de resistência. As razões para perda na resistência com o envelhecimento não são completamente conhecidas, mas presume-se que há relação direta com alterações químicas e, ou estruturais dos componentes do papel em nível molecular. A seguir são abordados alguns fatores considerados importantes e responsáveis pelo envelhecimento de papéis:

Luz

A luz do ambiente é um fator importante. O prejuízo causado por ela pode ser reproduzido em laboratório (Feler; Lee e Bogaard, citados por ERHARDT,

1990), e o envelhecimento pode ser acelerado pelo uso de altos níveis de luz. A luz é capaz de causar ou aumentar a velocidade de muitas reações, as quais contribuem para a degradação do papel.

Oxigênio

O oxigênio participa efetivamente em algumas reações de degradação do papel (Arney and Jacobs, citados por ERHARDT, 1990) e tem sido uma das causas primárias do amarelecimento, quando os cromóforos são produtos finais do processo de oxidação. O oxigênio pode também funcionar como um agente de branqueamento, pela oxidação das duplas ligações responsáveis pela absorção de luz. Embora, muitas vezes os grupos funcionais resultantes reagem para formar mais grupos cromóforos, com conseqüente reversão da alvura.

A interdependência do oxigênio com outros fatores como acidez e temperatura foi investigada por diversos pesquisadores e, de acordo com evidências, o oxigênio está envolvido em complexos processos, os quais estão relacionados com outros fatores do ambiente. Por exemplo, a oxidação pode formar peróxidos, os quais são ativados termicamente ou pela presença de luz. A oxidação da celulose pode resultar em ácidos carboxílicos, que podem catalisar reações de hidrólise.

Outras reações

Os efeitos imediatos da concentração normal de poluentes são mínimos e podem ser usualmente ignorados por um curto período de exposição. Entretanto, por longos períodos de exposição, mesmo em baixas concentrações, os poluentes presentes na atmosfera, podem gerar prejuízos acumulativos, por exemplo: nitrogênio, óxido de enxofre, sulfeto de hidrogênio, ácido hidroclorídrico, ácido acético, ácido fórmico, amônia, bem como vários hidrocarbonetos, ésteres, cetonas, aldeídos e álcoois. Embora seus efeitos não sejam bem conhecidos, a oxidação da celulose conduz ao amarelecimento. A oxidação resulta na formação de compostos ácidos, os quais, juntamente com outros ácidos, podem causar hidrólise e enfraquecimento do papel. Poluentes como o óxido de enxofre podem

formar ácido sulfúrico, que, por não ser volátil, permanece no papel indefinidamente.

Segundo ERHARDT (1990), se o papel contém cargas alcalinas como cálcio, magnésio ou carbonato de zinco podem neutralizar os poluentes citados anteriormente. No entanto, a neutralização dos poluentes ácidos poderá causar problemas, pois muitos dos sais resultantes são prejudiciais aos papéis.

Para BARNETT et al. (1995), a fotorreversão ocorre em temperatura ambiente e por vias diferentes das reações de reversão térmica e é dependente do comprimento de onda da fonte de luz, intensidade, tempo de exposição, temperatura, da presença de oxigênio e da umidade relativa do ar.

Íons de metais de transição podem catalisar as reações envolvidas na reversão ou criar pigmentação pela formação de sais coloridos, causando amarelecimento. Um pré-tratamento da polpa com dietilenotriaminapenta acetato de sódio (DTPA) atenua este efeito através da remoção dos íons metálicos de transição pela quelação.

Ainda segundo ERHARDT (1990), é importante saber se o papel se tornará amarelo, frágil, ou perderá sua resistência com o passar do tempo. Porém, estes testes não fornecem informações apropriadas sobre as causas das mudanças de propriedades. Já os testes que envolvem análises químicas e de espectroscopia fornecem maiores informações sobre a natureza do processo de degradação que acontece no papel. Por exemplo, o pH do papel tem pequeno efeito em seu uso imediato, mas, provavelmente, é o indicador mais importante de permanência. A taxa de hidrólise da celulose é muito sensível a pH, e sabe-se que papéis altamente ácidos tendem a degradar mais rapidamente quando comparados aos neutros ou alcalinos. Outras propriedades como massa molecular, número de cobre e absorção no infravermelho podem fornecer informações sobre os tipos específicos de reações que acontecem.

Variando o tempo de envelhecimento é possível mensurar as taxas de mudanças de propriedades. Quando determinadas em temperaturas diferentes, elas poderiam ser extrapoladas à temperatura ambiente para prever a vida absolutamente útil do papel.

Segundo BARNETT et al. (1995), existem atualmente três fontes de luz que podem ser utilizadas para causar fotorreversão do papel:

1. Uma fonte de luz artificial do dia, denominada simulador de luz;
2. Uma fonte de luz ultravioleta (UV) para produzir o fotoamarelecimento, mas necessitando, porém, de uma região espectral natural de fotobranqueamento;
3. Lâmpadas ultravioleta também conhecidas como representante natural da luz, mas que também produzam calor.

O mesmo autor, trabalhando com essas fontes de luz para a fotorreversão do papel, relata que as lâmpadas de UV induzem a uma reversão do papel quase da mesma forma quando se realiza o envelhecimento natural, mas a lâmpada ultravioleta apresenta similaridade superior.

2.6. Atividade de Água em Papéis

Define-se umidade de equilíbrio como sendo o teor de umidade de um material higroscópico exposto em um ambiente com condições de temperatura e umidade relativas controladas, por um período prolongado. Pode-se dizer, ainda, que o material se encontra higroscopicamente em equilíbrio quando a sua pressão de vapor d'água corresponde à pressão de vapor d'água do ambiente.

A importância da obtenção de dados experimentais de equilíbrio higroscópico da madeira e seus derivados é reconhecida. Tendo em vista a importância deste conceito na secagem, na armazenagem, no manuseio e nas aplicações dos produtos celulósicos, têm-se empregado esforços para obterem equações que expressem o teor de umidade de equilíbrio de cada produto.

O teor de umidade de equilíbrio de um material higroscópico depende do condicionamento (absorção ou dessorção) utilizado para atingir o equilíbrio. Assim, para uma mesma umidade relativa, pode haver duas isotermas: de absorção e de dessorção, as quais são obtidas de acordo com as condições experimentais iniciais. As isotermas têm formato sigmoidal, sendo de dessorção com valores de umidade de equilíbrio superiores ao da isoterma de absorção

(Figura 4). A diferença entre as duas isotermas está associada ao fenômeno denominado histerese.

A absorção de água pela celulose depende, do número de hidroxilas presentes.

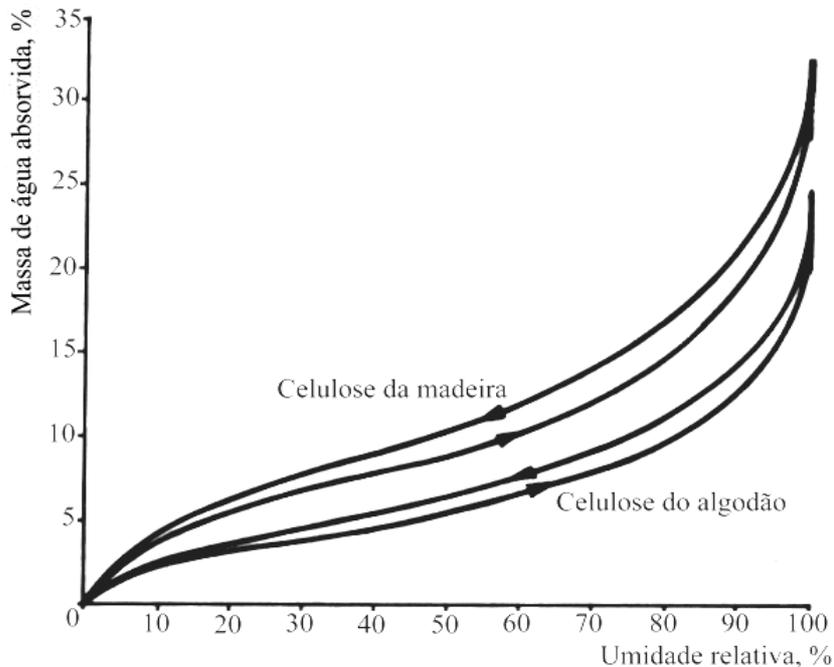


Figura 4 - Isothermas de absorção e dessorção (20 °C) para a celulose de madeira e de algodão.

A água contida no papel pode se apresentar em diferentes formas, de acordo com as ligações químicas entre os componentes da matéria seca e as moléculas de água, determinando assim os vários níveis de hidratação.

A água pode existir no interior das cavidades celulares da madeira como água higroscópica, na forma líquida ou de vapor. A água na forma líquida é normalmente denominada "água livre". A energia necessária para a sua remoção é aproximadamente igual à energia que se precisa para evaporar determinada massa de água contida num recipiente aberto para a atmosfera. A água contida no interior das paredes celulares requer maior quantidade de energia para a sua remoção, pois as moléculas de água se encontram unidas por ligações de hidrogênio aos grupos hidroxilas da cadeia celulósica.

No papel, há ocorrências de certas quantidades de água na forma de camadas monomoleculares, que se agregam em camadas polimoleculares. As monomoleculares, que compõem as polimoleculares, são ligadas à matéria por meio de ligações eletrostáticas. Além disso, outro tipo de água pode também ser mantida nos espaços correspondentes aos poros existentes no papel por forças capilares. Este tipo de água é denominado água de impregnação ou água livre. Esta água é mantida no papel mecanicamente. As moléculas adsorvedoras das paredes celulares não são afetadas, apenas agem como estrutura de suporte. A presença de água livre no papel torna-o inadequado para o armazenamento, por ser um ambiente propício ao desenvolvimento de fungos e bactérias.

Em geral, o termo sorção é usado para denotar a interação água-substância adsorvedora. Os termos adsorção e dessorção são usados especialmente para denotar o processo de ganhar ou perder água por sorção.

Tem se observado que a classificação dos tipos de água presentes no papel é meramente uma colocação em categorias usuais. Importante é ter em mente que em sistemas coloidais, constituídos de várias substâncias e que possuem uma estrutura organizada, ocorrem muitos tipos de água, entre a água livre e aquela quimicamente ligada.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

Neste estudo, utilizou-se polpa kraft industrial de eucalipto proveniente da unidade fabril de Belo Oriente - MG, Celulose Nipo-Brasileira S/A - CENIBRA. As amostras foram coletadas na saída do segundo filtro lavador de polpa não branqueada, da linha 2 de fibra, acondicionadas em sacos plásticos e imediatamente transportadas para o Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa. No laboratório, a polpa foi desagregada em “hydrapulper” durante 5 minutos e desaguada em centrífuga até obter uma consistência de aproximadamente 30%. Posteriormente, para condução dos estudos, foram acondicionadas em sacos plásticos e estocadas sob refrigeração a 4 °C.

Quadro 2 - Características iniciais da polpa kraft não branqueada de eucalipto.

Características	Valores Observados
Número Kappa	15,0
Viscosidade, cP	51,7
Alvura, % ISO	34,8

O agente de colagem empregado foi o dímero de alquil ceteno (AKD), na forma de emulsão, com concentração em sólidos de 12,5% e com 45% em forma de cera ativa fornecida pela indústria Hercules do Brasil, comercialmente conhecida como Hercon 70.

A carga mineral aplicada no processo de confecção das folhas de papel foi o carbonato de cálcio precipitado (PCC), fornecido pela indústria Química Barra do Piraí – QUIMBARRA, com as seguintes características: abrasividade 10,49 g/m², carbonato de magnésio 0,20%, alcalinidade neutra, alvura 97,20%, tamanho médio de partículas 2,51 µm; e pH 9,09.

3.2. Métodos

As etapas utilizadas para condução deste trabalho e os tratamentos propostos para estudar o comportamento da colagem alcalina foram: branqueamento da polpa celulósica; caracterização física e química da polpa celulósica branqueada; adequação de uma metodologia para quantificar o agente de colagem AKD retido química e fisicamente no papel; efeito da consistência de preparo de massa; efeito da consistência de formação do papel; efeito dos níveis de dosagem do agente de colagem AKD; envelhecimento fotoquímico do papel; atividade de água do papel; e reatividade do agente AKD com os grupos funcionais da polpa celulósica. Os tratamentos propostos para estudar o

comportamento da colagem alcalina dos papéis foram avaliados com base nos três tipos de testes especificados no Quadro 3.

As análises dos resultados foram realizadas com o auxílio dos softwares SAEG e STATISTICA FOR WINDOWS (Programas de análises estatísticas). Através de técnicas de regressão, foram selecionados modelos matemáticos que melhor se ajustassem aos dados experimentais observados, com base no F calculado e no coeficiente de determinação ajustado (R^2).

Quadro 3 - Testes realizados nos papéis em todos os tratamentos.

Testes	Normas
Teste de Cobb	ABCP p 14/71
Cinzas	TAPPI T 211 om-93
Análise cromatográfica	Metodologia ajustada*

* Esta análise objetivou quantificar o teor do agente de colagem AKD retido química e fisicamente no papel. A análise foi realizada por cromatografia gasosa, de acordo com o fluxograma 1.

3.2.1. Branqueamento da Polpa Celulósica

A polpa foi branqueada utilizando-se duas sequências diferentes: uma do tipo ECF (livre de cloro elementar) em cinco estágios de branqueamento - (OO)DEopDD e a outra do tipo TCF (totalmente livre de cloro), também em cinco estágios de branqueamento - (OO)QEop(ZQ)(PO). Com as condições empregadas nas etapas de branqueamento, apresentadas no Quadro 4, objetivou-se alcançar uma alvura de $90 \pm 0,5\%$ ISO.

3.2.1.1. Deslignificação com Oxigênio em Duplo Estágio (OO)

A deslignificação com oxigênio em dois estágios foi conduzida num reator/misturador Mark V fabricado pela Quantum Technologies, com amostras de 300 gramas de polpa equivalentemente secas, nas condições apresentadas no Quadro 4. Após completar o tempo de reação, foram coletadas amostras de licor para análise do pH. Concluído o estágio, foram determinados o número kappa, a viscosidade da polpa e a alvura alcançada.

3.2.1.2. Estágio de Dioxidação (D₀, D₁ e D₂)

Os estágios de dioxidação foram realizados em sacos de polietileno com capacidade para 150 gramas de polpa equivalentemente secas. Após a mistura do licor de branqueamento com a polpa em temperatura ambiente, o material foi aquecido em forno microondas até a temperatura desejada e transferido para o banho de vapor termostatizado, durante o tempo requerido neste estágio. As dosagens dos reagentes químicos empregados e a temperatura aplicada estão apresentadas no Quadro 4. Sempre após o término do tempo de reação, nos três estágios de dioxidação, foram coletadas amostras de licor residual para análises de pH e residual de dióxido de cloro. Terminado os estágios D₁ e D₂, determinaram-se o número kappa, a viscosidade e a alvura da polpa.

3.2.1.3. Estágio de Quelação (Q)

O estágio de quelação foi conduzido em sacos de polietileno, com amostras de 150 gramas de polpa equivalentemente secas, nas condições estabelecidas no Quadro 4. Após a reação, foram coletados 100 ml de licor, para medição do pH final, e efetuada intensa lavagem da polpa com água destilada, para remoção dos metais sequestrados.

Quadro 4 - Condições utilizadas no branqueamento da polpa de eucalipto.

Condições	Estágios do branqueamento ECF					
	(OO)	D ₀	E _{op}	D ₁	D ₂	
Consistência, %	10	10	10	10	10	
Temperatura, °C	95	60	80	70	70	
Tempo, min	90	30	60	180	180	
Pressão Inicial, kPa	600	-	200	-	-	
ClO ₂ como Cl ₂ , kg/t	-	*F.K=0.20	-	12	1,5	
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	3	-	-	
O ₂ , kg/t	18	-	5	-	-	
NaOH, kg/t	20	-	≈ 10	-	-	
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/t	2,5	-	2	-	-	
pH inicial	-	2,5 – 3,0	11,6 – 11,8	-	-	
pH final	-	-	10,0 – 10,5	3,5 – 4,0	3,5± 0,5	
	Estágios do branqueamento TCF					
	(OO)	Q	E _{op}	(ZQ)	(PO)	
Consistência, %	10	10	10	10	10	
Temperatura, °C	95	70	80	Amb.	60	110
Tempo, min	90	30	60	-	30	120
Pressão Inicial, kPa	600	-	200	-	-	500
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	5	-	-	5
O ₂ , kg/t	18	-	5	-	-	-
O ₃ , kg/t	-	-	-	5	-	-
EDTA, kg/t	-	1	-	-	2	-
NaOH, kg/t	20	-	≈ 8	-	7,5	8
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	-	-	≈ 6	-	-
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/t	2,5	-	2	-	-	3
pH inicial	-	5,5–6,0	11,6–11,8	2,5–2,8	5,5–6,5	11,5–11,6
pH final	-	-	10,0–10,5	-	-	10,1–10,5

* F.K - fator kappa

3.2.1.4. Estágio de Extração Oxidativa com Oxigênio e Peróxido de Hidrogênio (Eop)

Esta etapa foi realizada num reator/misturador Mark V, fabricado pela Quantum Technologies, com amostras de 300 gramas de polpa equivalentemente secas, nas condições descritas no Quadro 4. Após completado o tempo de reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH e residual de peróxido de hidrogênio. Na polpa, foram determinados o número kappa, a viscosidade e a alvura.

3.2.1.5. Estágio de Ozonização e Quelação (ZQ)

Esta etapa também foi realizada no reator/misturador Mark V, com amostras de a 250 gramas de polpa equivalentemente secas, nas condições descritas no Quadro 4. Antes de iniciar a etapa de branqueamento propriamente dito, foi feito ajuste do pH da polpa, para o pH ideal de realização do tratamento com ozônio, na consistência de 6%. A mistura foi mantida neste pH por cerca de 15 minutos e, então, desaguada numa centrífuga. Após desaguamento, restabeleceu-se a consistência da polpa para iniciar a etapa de branqueamento com ozônio. A polpa, depois do tratamento com ozônio, foi imediatamente diluída para a consistência de 10% com água destilada. Em seguida, procedeu-se à quelação, de acordo com as condições descritas no Quadro 4. Ao final deste estágio, foram determinados o número kappa, a viscosidade da polpa e a alvura alcançada.

3.2.1.6. Estágio com Peróxido de Hidrogênio Pressurizado (PO)

Esta etapa também foi conduzida em um reator/misturador Mark V, fabricado pela Quantum Technologies, com amostras de 250 gramas de polpa equivalentemente secas, nas condições descritas no Quadro 4. Terminada a reação, efetuou-se a coleta de amostras de licor residual para análises de pH e

teor residual de peróxido de hidrogênio. Concluído o tratamento, realizaram-se as análises de viscosidade e alvura.

3.2.2. Caracterização Física e Química da Polpa Celulósica Branqueada

Após finalizada as duas sequências de branqueamento, as polpas ECF e TCF foram caracterizadas química e fisicamente. O Quadro 5 especifica as normas empregadas na caracterização das polpas.

Quadro 5 - Propriedades químicas e físicas das polpas branqueadas de eucalipto.

Propriedades Químicas e Físicas	Normas
Análise de carboidratos (tipo e quantidade)	TAPPI T 249 cm-85
Viscosidade	TAPPI T 230 om-89
Número kappa	TAPPI T 236 cm-85
Grupo funcional carboxila	TAPPI T 237 om-93
Alvura	TAPPI T 452 om-87
WRV - Índice de retenção de água	TAPPI USEFUL 256
Número de fibras/grama *	TAPPI T 271 pm-91
Comprimento médio do material fibroso *	TAPPI T 261 pm-91
Coarseness*	TAPPI T 234 cm-84
Finos*	TAPPI T 261 cm-94

* O número de fibras/grama, comprimento médio do material fibroso, coarseness e finos da polpa foram conseguidos no aparelho Galai CIS-100.

3.2.3. Quantificação do Agente de Colagem AKD Retido Química e Fisicamente no Papel

Inicialmente, para adequar uma metodologia cromatográfica, conforme especificada anteriormente no Quadro 3, procedeu-se à obtenção do padrão interno, a partir de uma amostra comercial da cola AKD. A partir de uma hidrólise ácida e de técnicas de purificação de compostos orgânicos, especificamente a técnica de recristalização, obteve-se o respectivo produto purificado, cetona, para ser empregado como padrão interno. A forma hidrolisada do AKD, cetona, foi obtida a partir da mistura de 30 ml da cola AKD com 30 ml da solução de HCl 6 mol/L durante uma hora, em ebulição. Resfriada a mistura, o produto sólido hidrolisado foi separado da fase aquosa através de filtração e dissolvido em clorofórmio (CHCl_3) quente e em carvão ativado, filtrado, resfriado para precipitar a cetona e filtrado novamente. Os cristais obtidos neste procedimento foram secos e analisados. Várias recristalizações foram realizadas, como descrito anteriormente, até detectar o composto hidrolisado purificado através de cromatografia gasosa e, ou infravermelho (Fluxograma 1). O composto padrão interno (cetona) foi utilizado para confecção das curvas de calibração por cromatografia gasosa.

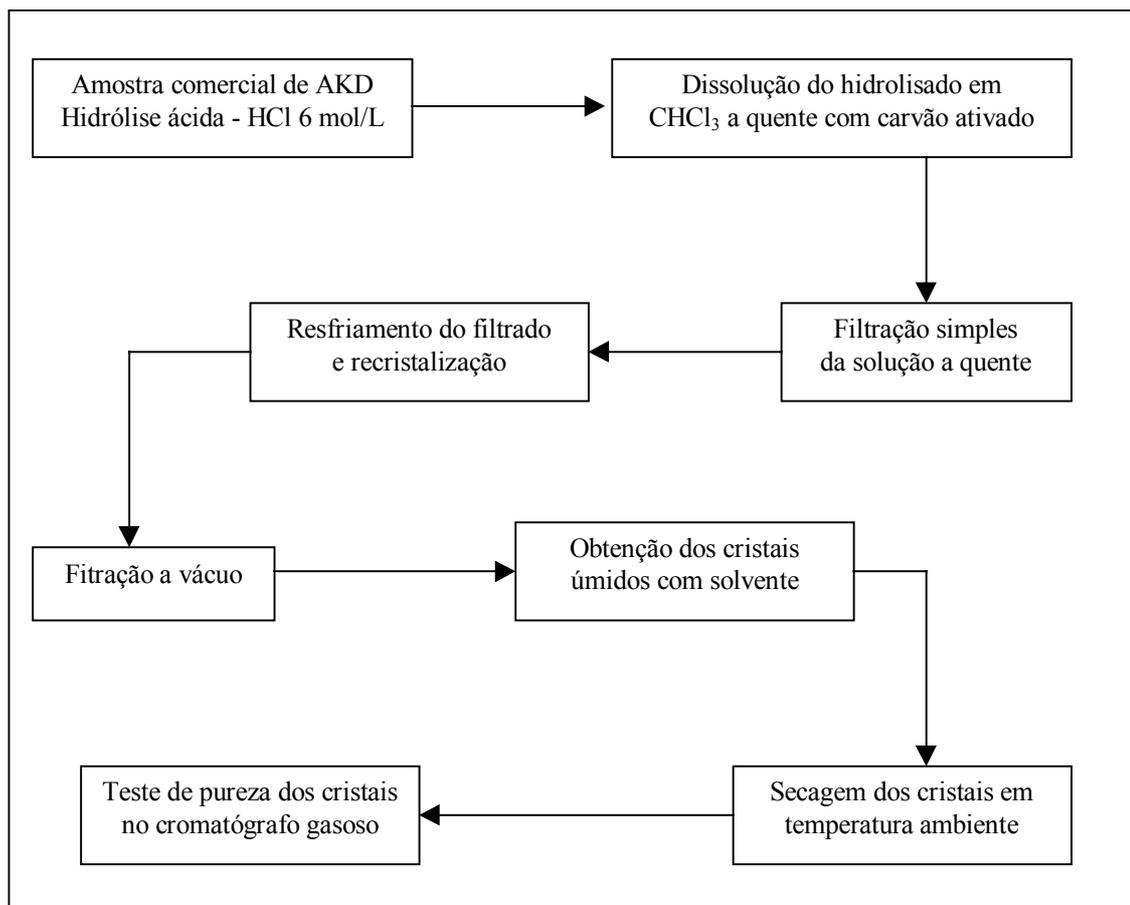
Para confecção da curva de calibração, foram preparadas soluções de diferentes concentrações do padrão interno em clorofórmio. A cada injeção no cromatógrafo da solução de padrão interno obtinham-se três picos referentes aos principais componentes do agente de colagem AKD. A cada corrida cromatográfica foram tomadas as frações percentuais que cada um dos picos correspondiam nas devidas massas contida em cada solução injetada.

Após a confecção das curvas, a análise cromatográfica do agente de colagem retido nos papéis pode então ser viabilizada. As condições empregadas na análise foram: temperatura do injetor e do detector mantidos a 320 °C, a temperatura inicial e final do forno foram 200 °C e 320 °C, respectivamente. Após atingir temperatura máxima, a corrida permanecia em condição isotérmica

durante 5 minutos, à temperatura máxima. O incremento de temperatura foi de 10°C por minuto.

3.2.3.1. Determinação do AKD Retido Fisicamente (livre) no Papel

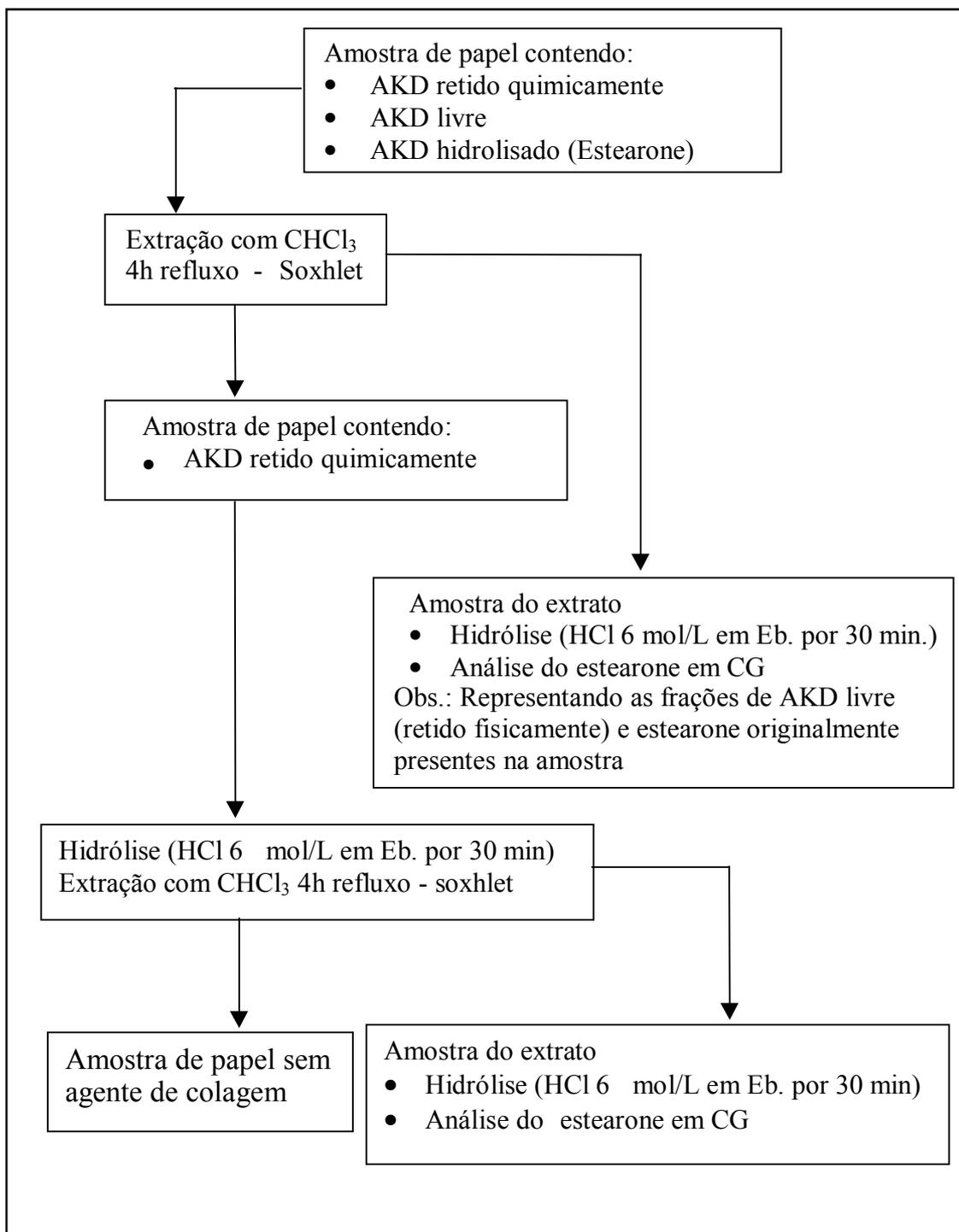
Após a confecção dos papéis com colagem, eles foram armazenados em ambiente climatizado (T 23±1°C e U.R 50±2%). Em seguida, tomou-se uma amostra de aproximadamente 2,5 gramas equivalentemente secas. Posteriormente, realizou-se a extração com 150 ml de clorofórmio (CHCl₃) por quatro horas, em Soxhlet, de forma a solubilizar nas amostras de papéis o agente de colagem retido fisicamente, sendo a amostra de papel, após a extração reutilizada no passo seguinte (item 3.2.3.2). No extrato de clorofórmio (CHCl₃), o agente de colagem AKD solubilizado, também denominado AKD livre, foi convertido em forma de cetona, através da reação de hidrólise, com 25 ml da solução de HCl 6 mol/L em ebulição (Eb) por 30 minutos. Concentrou-se o extrato para 4 ml e efetuou-se a análise por cromatografia gasosa. No Fluxograma 2 são descritas as etapas deste procedimento.



Fluxograma 1 - Fluxograma do preparo da amostra para obtenção do composto purificado (padrão) empregado na confecção da curva de calibração do cromatógrafo gasoso.

3.2.3.2. Determinação do AKD Retido Quimicamente no Papel

As amostras de papel originadas da extração anterior (item 3.2.3.1) foram então hidrolisadas (digestão) com HCl 6 mol/L em ebulição (Eb), durante 30 minutos. Posteriormente, após remoção do ácido com água em abundância, realizou-se nova extração com 150 ml de clorofórmio (CHCl₃) em soxhlet por 4 horas. Finalmente, concentrou-se o extrato de clorofórmio até um volume de 2 ml e, em seguida, procedeu-se neste extrato à análise por cromatografia gasosa (Fluxograma 2).



Fluxograma 2 - Fluxograma da separação do agente de colagem AKD retido quimicamente, fisicamente (livre) e hidrolisado (estearone) da amostra de papel produzido em laboratório.

3.2.4. Consistência de Preparo da Massa

Para verificar o efeito da consistência de preparo da massa na retenção do agente AKD e da carga mineral no papel, três níveis de consistência de preparo de massa foram avaliados: 0,2% ; 0,3% e 0,4%

Para preparo da massa e formação do papel, a polpa celulósica branqueada foi refinada em moinho PFI, conforme descrito no método TAPPI T 248 om-85, desenvolvendo um grau de refino no valor de 30° Schopper Riegler, determinado conforme método ABCP c 10/79.

Após a etapa de refino, a polpa celulósica teve a consistência ajustada em 1,0% e pH 7,5 - 8,0. Posteriormente, adicionou-se o agente de colagem AKD na dosagem de 0,7% base polpa, sendo em seguida desagregada a 30.000 revoluções. A seguir, a amostra foi transferida para um balde de 20 litros, ajustando-se para os três níveis de consistência de preparo de massa avaliados, adicionando-se em seguida a carga mineral (PCC - Carbonato de Cálcio Precipitado) na dosagem de 20% base polpa. Novamente, o pH foi ajustado para 8,0 (pH comumente utilizado em colagem alcalina com o agente AKD). Logo após, a amostra foi transferida para o homogeneizador laboratorial, para se proceder à confecção de folhas na gramatura de 75 g/m², de acordo com a norma TAPPI T 205 om-81.

As folhas confeccionadas em cada tratamento foram submetidas ao processo de prensagem por 7 minutos, numa pressão de 400 kPa, com o objetivo de remover o excesso de água livre. Em seguida, as folhas foram secadas a 105 ± 3 °C por um período de 10 minutos, com o intuito de acelerar a cura do agente de colagem.

Foram confeccionadas 15 folhas de papel em cada tratamento, acondicionadas em ambiente climatizado, com temperatura de 23 ± 1°C e umidade relativa do ar de 50 ± 2%, para realização dos testes descritos anteriormente no Quadro 3.

3.2.5. Consistência de Formação do Papel

O efeito da consistência de formação do papel na retenção do agente de colagem e na retenção da carga mineral foi avaliado em quatro níveis. Um dos níveis de consistência de formação do papel foi o mesmo utilizado anteriormente no preparo de massa, ou seja, 0,3%, o qual apresentou melhor desempenho de retenção. Portanto, os níveis de consistências de formação avaliados foram 0,3%; 0,066% ; 0,033%; e 0,016%.

Neste tratamento, nas demais etapas de preparo de massa e de formação do papel seguiram-se os mesmos procedimentos descritos no item 3.2.4, porém, utilizando a dosagem do agente de colagem de 0,3% base polpa.

3.2.6. Níveis de Dosagem do Agente de Colagem AKD

Após determinação das consistências mais adequadas de preparo da massa e de formação do papel, verificou-se o efeito do nível de dosagem do agente de colagem AKD nas retenções do próprio agente de colagem e da carga mineral. Os tratamentos foram realizados com os seguintes níveis de dosagens: 0,15% ; 0,30% ; 0,45% ; 0,60%; e 0,75% base papel.

Nas demais etapas de preparo de massa e de formação do papel, seguiram-se também os mesmos procedimentos descritos no item 3.2.4, variando apenas as dosagens do agente de colagem AKD, conforme mostrado anteriormente.

Para este caso especificamente, parte das folhas formadas foram avaliadas conforme os testes descritos anteriormente no Quadro 3, e a outra parte foi utilizada para realização dos tratamentos de envelhecimento e de atividade de água dos papéis, conforme descrito nos itens a seguir.

3.2.7. Envelhecimento Fotoquímico dos Papéis

Um tempo de 72 horas de envelhecimento termoquímico apresenta uma equivalência de 25 anos de envelhecimento natural, tendo como parâmetro de referência a reversão de alvura (WALKDEN, 1990). Com esta base referencial, realizou-se a simulação de envelhecimento em laboratório, de maneira que a perda de alvura do envelhecimento fotoquímico correspondesse à mesma perda de alvura do envelhecimento termoquímico. A partir dos dados de equivalência entre os dois processos de envelhecimento, estabeleceu-se o tempo de exposição à luz ultravioleta - UV equivalente a 100 anos de envelhecimento natural. Neste estudo, o envelhecimento fotoquímico consistiu de uma exposição do papel à luz ultravioleta – UV, por um período total de 90 minutos, porém divididos em 45 minutos de exposição para cada lado da superfície do papel.

O envelhecimento foi conduzido utilizando-se uma câmara de (60 cm de largura, 33 cm de altura e 38 cm de comprimento), com iluminação interior por lâmpadas UV – Germicidas, fixadas na parte superior da câmara. Estas lâmpadas emitem uma radiação relativamente uniforme, de $13,50 \text{ W/m}^2$, distribuída em determinada área delimitada na base da câmara e com comprimento de onda (λ) de 253,7 nm.

Após a etapa de envelhecimento, parte das folhas de papel foi avaliada conforme os testes descritos anteriormente no Quadro 3. O restante utilizado nos tratamentos de atividade de água dos papéis.

3.2.8. Atividade de Água dos Papéis

Para realização deste estudo, os papéis não envelhecidos e os envelhecidos foram acondicionados em ambientes a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, submetidos a diferentes níveis de umidades relativas. As umidades relativas foram geradas em recipientes hermeticamente fechados, contendo soluções aquosas de ácido sulfúrico nas seguintes concentrações de massa/massa: 20%, 40%, 60% e 80% de ácido

sulfúrico, representando respectivamente, umidades relativas de 88%, 57%, 17% e 4%. Após 24 horas de exposição em cada umidade relativa, os teores de umidades foram obtidos por diferencial de peso entre as folhas de papel, antes e após o acondicionamento em cada tratamento de umidade relativa. Os resultados observados experimentalmente foram testados em diferentes modelos matemáticos que, em geral, representam atividades de água em materiais. O modelo que melhor indicasse o comportamento de equilíbrio higroscópico dos papéis foi escolhido de acordo com o coeficiente de determinação e com a análise de resíduo.

Os modelos matemáticos avaliados são descritos a seguir:

$$\text{Henderson: } U_e = (\ln(\ln - \varphi) / (-a \cdot T))^{(1/b)}$$

$$\text{Henderson Modificada: } U_e = (\ln(1 - \varphi) / (-a \cdot (T + b)))^{(1/c)}$$

$$\text{Chung-Pfost: } U_e = a - b \cdot \ln(-1(T + c) \cdot \ln(\varphi))$$

$$\text{Copace: } U_e = \exp(a - b \cdot T + c \cdot \varphi)$$

$$\text{Sigma-Copace: } U_e = \exp(a - b \cdot T + c \cdot \exp(\varphi))$$

$$\text{Sabbah: } U_e = a \cdot (\varphi)^{(b/T)^c}$$

$$\text{G.A.B: } U_e = a \cdot b \cdot c \cdot \varphi / ((1 - b \cdot \varphi) \cdot (1 - b \cdot \varphi + b \cdot c \cdot \varphi))$$

Em que:

φ = umidade relativa de equilíbrio, decimal;

T = temperatura do ambiente, °C;

U_e = umidade de equilíbrio, g de água/m² de papel; e

a, b, c = parâmetros da equação que dependem da natureza do produto.

Após os tratamentos de atividade de água, os papéis foram avaliados conforme os testes descritos anteriormente no Quadro 3.

3.2.9. Reatividade dos Grupos Funcionais da Polpa Celulósica

As amostras de polpas celulósicas ECF e TCF, destinadas à proteção dos grupos funcionais, também foram refinadas de acordo com o método Tappi T 248 om-85, antes do processo de proteção.

A acetilação dos grupos hidroxílicos foi realizada em amostras de 60 gramas de polpa equivalentemente secas. As amostras de polpas foram tratadas com 720 ml de piridina e 300 ml de anidrido acético, permanecendo sob agitação constante a 35 °C, por um período de 7 dias na ausência de umidade. Segundo os autores HIGGINS et al. (1958), se conduzido sob as condições ideais de tratamento, o grau de substituição (DS) é de aproximadamente 26% das hidroxilas. Após o término da reação de acetilação, as polpas celulósicas foram lavadas exaustivamente com água destilada e conduzidas à etapa de confecção das folhas de papel com colagem alcalina na dosagem de 0,6% base polpa. Depois da confecção, as folhas foram avaliadas conforme os testes descritos anteriormente no Quadro 3.

A metilação dos grupos carboxílicos foi realizada em amostras de 20 gramas equivalentemente secas. Para a metilação empregou-se um volume em excesso de clorotrimetilsilano - TMSCL (40 ml) e 400 ml de metanol. A reação foi conduzida à temperatura ambiente, por um período de 20 horas, com a eficiência de reação em torno de 36%. A eficiência de metilação foi calculada com base na quantificação do teor de grupos carboxílicos da polpa de celulose, antes e após do tratamento de metilação, através do método TAPPI T 237 om-93. Após o término da reação de metilação, as polpas celulósicas foram lavadas exaustivamente com água destilada e conduzidas à etapa de confecção das folhas de papel com colagem alcalina na dosagem de 0,6% base polpa. Depois de confeccionadas, as folhas também foram avaliadas conforme os testes descritos anteriormente no Quadro 3.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização Física e Química da Polpa Celulósica

As características físicas e químicas das polpas são influenciadas pelo processo de refino que, por sua vez, afeta também o processo de fabricação do papel. Já é um fato conhecido que o refino gera impacto sobre a drenagem e a secagem de papéis. Fato este que influencia a retenção do agente de colagem e sua reação com os grupos funcionais da fibra celulósica.

No Quadro 6 são apresentados os resultados das características físicas e morfológicas das polpas branqueadas após o processo de refino. Os dados referentes às características morfológicas representam a média de 100 fibras mensuradas de cada polpa. As duas polpas (ECF e TCF) não apresentaram diferenças significativas para as características morfológicas comprimento da fibra celulósica. Entretanto, as outras características como largura, diâmetro do lúmen e espessura de parede da fibra celulósica apresentaram diferenças significativas entre as polpas. Os dados referentes às características físicas representam o valor médio de 15.000 fibras mensuradas em cada polpa. As características físicas como comprimento médio do material fibroso, número de fibras por grama e teor de finos não apresentaram diferenças significativas entre as polpas ECF e TCF. As características físicas como “coarseness” e índice de

retenção de água (WRV) apresentaram-se diferenciada entre as polpas, tendo a polpa TCF valores mais elevados.

De maneira generalizada, a polpa TCF, após branqueamento apresentou maior preservação das propriedades morfológicas, devido aos maiores valores observados para algumas características morfológicas.

Quadro 6 - Características morfológicas e físicas das polpas branqueadas de eucalipto.

Características Morfológicas e Físicas	Polpas de Celulose de Eucalipto	
	ECF	TCF
Comprimento, mm	1,0108 a	1,0131 a
Largura, μm	17,755 a	21,753 b
ϕ Lúmen, μm	8,5512 a	11,190 b
Espessura de parede, μm	4,602 a	5,282 b
Comprimento médio do material fibroso, mm	0,63 a	0,62 a
Nº fibras/grama, milhões	13,99 a	13,01 a
Teor de finos, %	6,00 a	5,80 a
“Coarseness”, mg/100m	11,35 a	12,40 b
WRV, %	144,48 a	151,72 b

Médias seguidas da mesma letra, em uma mesma linha, não apresentam diferenças significativas pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

No Quadro 7 são apresentados os resultados das características químicas das polpas branqueadas após o processo de refino. Os dados referentes às características químicas representam a média de três repetições mensuradas de cada polpa. Verifica-se, pelos resultados que as polpas ECF e TCF estatisticamente não diferem entre si para os teores de α , β , e γ - celulose. A característica química γ - celulose representa as cadeias de carboidratos de tamanhos menores, ou seja, as hemiceluloses. Observa-se, no entanto, que as polpas ECF e TCF apresentam igualdade no teor de hemiceluloses.

Os teores de grupos carboxílicos e viscosidade diferiram significativamente entre as polpas ECF e TCF.

Quadro 7 - Características químicas das polpas branqueadas de eucalipto.

Características Químicas	Polpas de Celulose de Eucalipto	
	ECF	TCF
Viscosidade, cP	19,80	16,70
Grupos COOH, mmol/100g polpa	9,310 a	12,90 b
α -celulose, %	92,05 a	91,67 a
β -celulose, %	7,45 a	7,72 a
γ -celulose, %	0,50 a	0,61 a

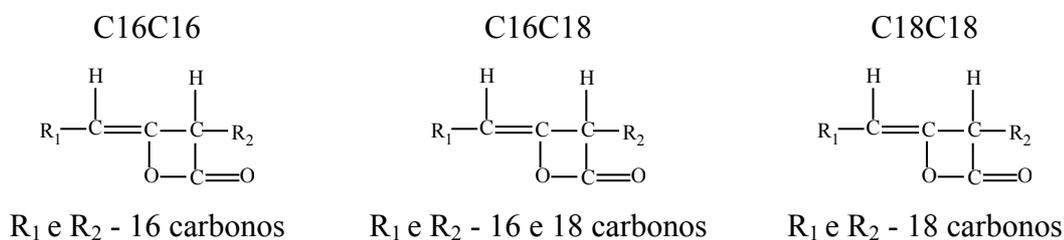
Médias seguidas da mesma letra, em uma mesma linha, não apresentam diferenças significativas pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

É reportado na literatura que certo nível de grupos carboxílicos está associados às hemiceluloses. Consequentemente, as diferenças no teor de grupos carboxílicos observados estão relacionada às reações ocorridas entre os compostos celulósicos e os reagentes químicos empregados em cada sequência de branqueamento. Segundo ISOGAI et al. (1997); GESS e LUND (1991) e PATTON (1991), os grupos carboxílicos presentes nas fibras e nos finos da polpa celulósica contribuem efetivamente para a retenção do agente de colagem. Portanto, com base em resultados obtidos neste item espera-se que a polpa TCF apresente maior retenção, o que será discutido posteriormente.

4.2. Análise Cromatográfica do Agente de Colagem AKD Retido no Papel

O agente de colagem AKD é oriundo de diferentes ácidos graxos (ácido palmítico e ácido esteárico), os quais são dimerizados, formando compostos distintos, que passam a representar o agente AKD (CROUSE e WIMER, 1991; ISOGAI et al., 1992 e SITHOLÉ et al., 1995). A combinação do ácido palmítico $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{14} \text{COOH}$ (C16) e do ácido esteárico $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{16} \text{COOH}$ (C18) gera os

seguintes compostos: C16C16, C16C18 e C18C18, conforme exemplificado a seguir:



O produto purificado (padrão interno), obtido a partir de uma amostra comercial através da hidrólise ácida e técnica de recristalização discutido em material e métodos no item 3.2.3, apresentava esses três compostos, dos quais foram obtidas três curvas de calibração, conforme demonstrado na Figura 5. Para confecção da curva de calibração, a cada injeção no cromatógrafo do padrão purificado obtinham-se três picos referentes aos três compostos distintos. A cada corrida cromatográfica foram tomadas as frações percentuais que cada um dos picos correspondiam nas devidas concentrações de padrão interno presente em cada solução injetada.

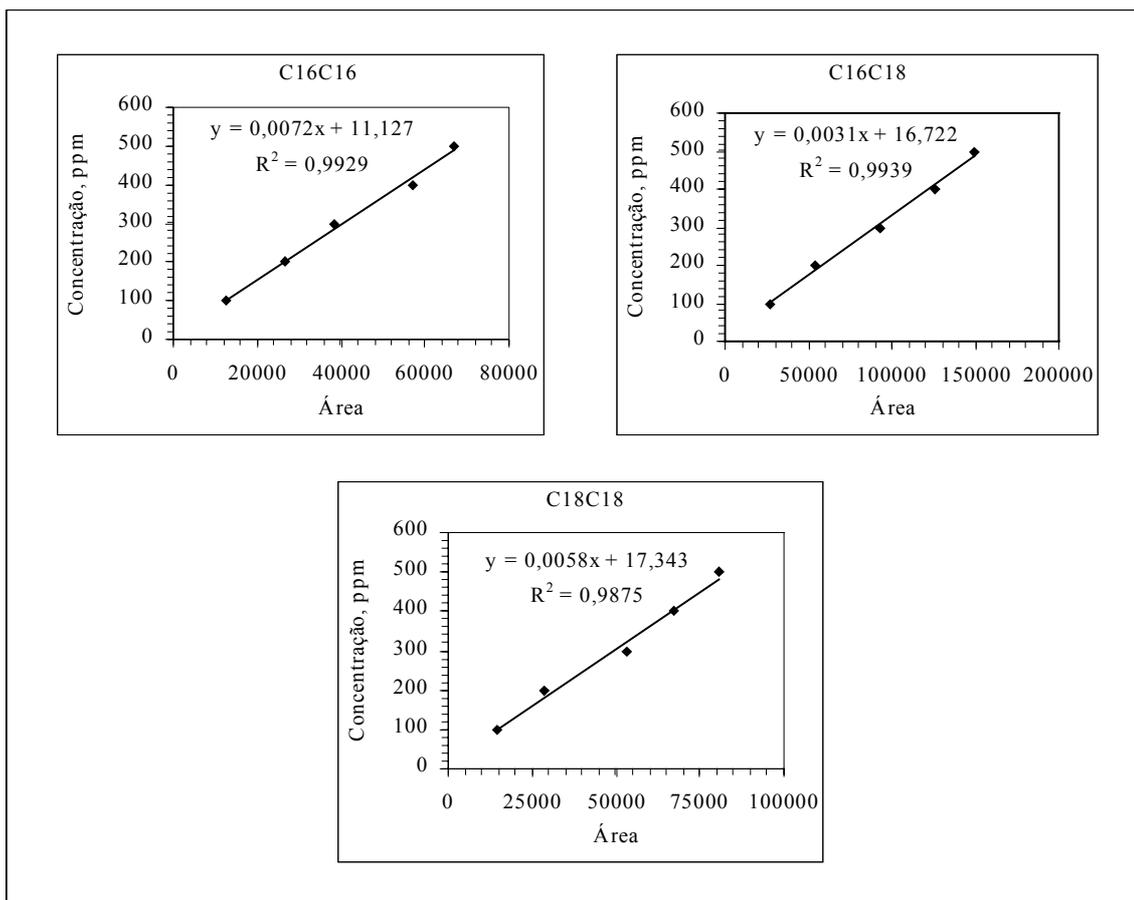


Figura 5 - Curvas de calibração para os compostos C16C16, C16C18 e C18C18.

Na Figura 6 é exemplificado um cromatograma obtido das análises cromatográficas dos extratos de amostras de papéis laboratoriais produzidos com o agente de colagem AKD. A partir da curva de calibração do composto purificado chegou-se aos respectivos tempos de retenções para cada composto que compõe o agente de colagem AKD. Apesar da presença de diversos picos ao longo do cromatograma, em virtude do tempo de retenção, foi possível identificar quais picos representam os compostos de interesse. Os primeiros picos correspondiam ao solvente empregado na análise e outras substâncias que conferem estabilidade à emulsão da cola, já os picos com tempo de retenção de 10,736 minutos, 12,547 minutos e 15,007 minutos, correspondiam aos compostos C16C16, C16C18 e C18C18, respectivamente.

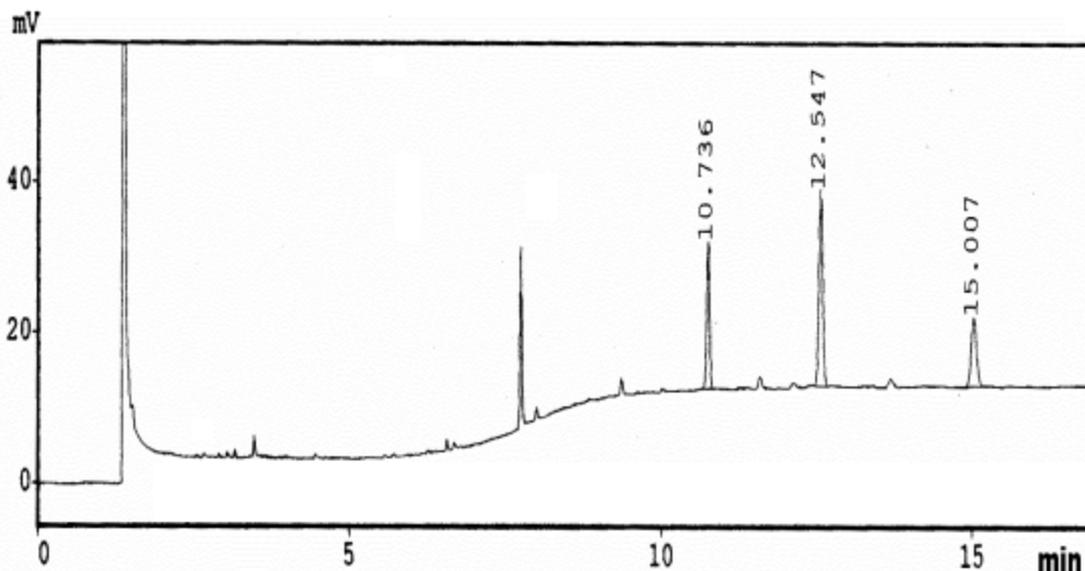


Figura 6 - Cromatograma usualmente encontrado nas análises cromatográficas dos papéis produzidos com o agente de colagem AKD.

Verificou-se, neste estudo, que a metodologia ajustada para a quantificação do agente de colagem AKD retido no papel via cromatografia gasosa parece eficaz e confiável em relação aos resultados.

4.3. Efeito da Consistência de Preparo da Massa

No meio papeleiro, é um fato conhecido que a consistência da massa influencia fortemente sobre o comportamento das fibras celulósicas quando em suspensão aquosa. Neste estudo, em razão dos níveis de consistência da massa, as fibras celulósicas apresentaram o fenômeno de floculação de maneira diferenciada, afetando a eficiência de colagem e a retenção de carga mineral, na formação dos papéis.

No Quadro 8 têm-se os resultados obtidos da média de duas repetições para teores de cinzas e de quatro repetições para Cobb, em virtude da consistência de preparo da massa.

Quadro 8 - Resultados dos testes de teores de cinzas e Cobb₆₀ em virtude da consistência de preparo da massa.

Testes	Consistência de Preparo da Massa, %		
	0,2	0,3	0,4
Cinzas, % base papel	4,11 a	4,07 a	3,50 b
Cobb ₆₀ , g/m ²	19,20 a	20,10 a	22,35 b

Médias seguidas da mesma letra, em uma mesma linha, não apresentam diferenças significativas pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

As análises de cinzas, com base nos níveis de consistências testados, não mostraram diferenças significativas das consistências 0,2% e 0,3%, porém, a consistência 0,4% diferenciou significativamente dos outros dois níveis testados. O menor valor de cinzas apresentado na consistência 0,4%, possivelmente está relacionado ao fenômeno de floculação das fibras que, conseqüentemente, gera uma manta fibrosa com formação deficiente. Essa deficiência na formação da folha gera canais preferenciais durante o seu processo de drenagem, carreando os finos e a carga mineral (carbonato de cálcio precipitado - PCC) presentes na massa.

No teste de Cobb tem-se a informação de quanto o papel resiste à penetração e difusão de líquidos em sua estrutura. As consistências testadas 0,2% e 0,3% não apresentaram diferenças estatísticas significativas, já a consistência 0,4% diferenciou-se das demais.

De acordo com resultados, as consistências 0,2% e 0,3% são as mais indicadas para a prática de colagem alcalina em laboratório. Porém, é importante ressaltar que os agentes de colagem (AKD e ASA), comumente empregados em colagens alcalinas, reagem com a celulose e também com a água presente na massa, conduzindo a uma perda dos agentes. WALKDEN (1996) menciona que o agente de colagem AKD, quando aplicado em meio aquoso, reage com a celulose, formando um β -ceto éster de celulose; porém, parte do agente AKD é susceptível à hidrólise pela água, formando uma cetona, que não traz ganho à

colagem. Portanto, levando este fato em consideração, dentre as duas consistências que se demonstraram viáveis para a prática de colagem alcalina em laboratório, a consistência 0,3% seria a mais promissora para dar continuidade ao trabalho.

4.4. Efeito da Consistência de Formação do Papel

O fenômeno de floculação, durante o processo de formação das folhas de papel, traz danos não só à formação do papel, mas também à retenção dos componentes adicionados à massa. As retenções dos aditivos empregados durante a condução deste trabalho (AKD e PCC) foram influenciadas pelos efeitos da consistência.

Na Figura 7 são mostradas as curvas ajustadas matematicamente para os valores de retenção da carga mineral PCC, grau de colagem ($Cobb_{60}$) e AKD retido no papel, em razão da consistência de formação do papel. Os modelos matemáticos, ajustados em virtude dos dados experimentais observados são apresentados no Apêndice A.

Observa-se, na Figura 7A, que os valores de PCC retido na estrutura do papel reduzem à medida que a consistência de formação é elevada, com tendência à estabilização em consistências superiores a 0,1%. A queda na retenção da carga mineral em consequência das consistências mais elevadas deve-se à perda de partículas da carga mineral durante o desaguamento da folha, pois, em virtude da pior formação da manta fibrosa, canais preferenciais são formados, carreando finos e partículas de carga mineral. As consistências baixas apresentam ganho de formação através de um maior entrelaçamento do material fibroso, devido à flexibilidade e mobilidade das fibras no meio aquoso, fazendo com que maior quantidade de finos e cargas minerais seja retida por impedimento físico. Entretanto, este fator seria ainda mais significativo se houvesse auxiliares de retenção e se procedesse à recirculação da água branca.

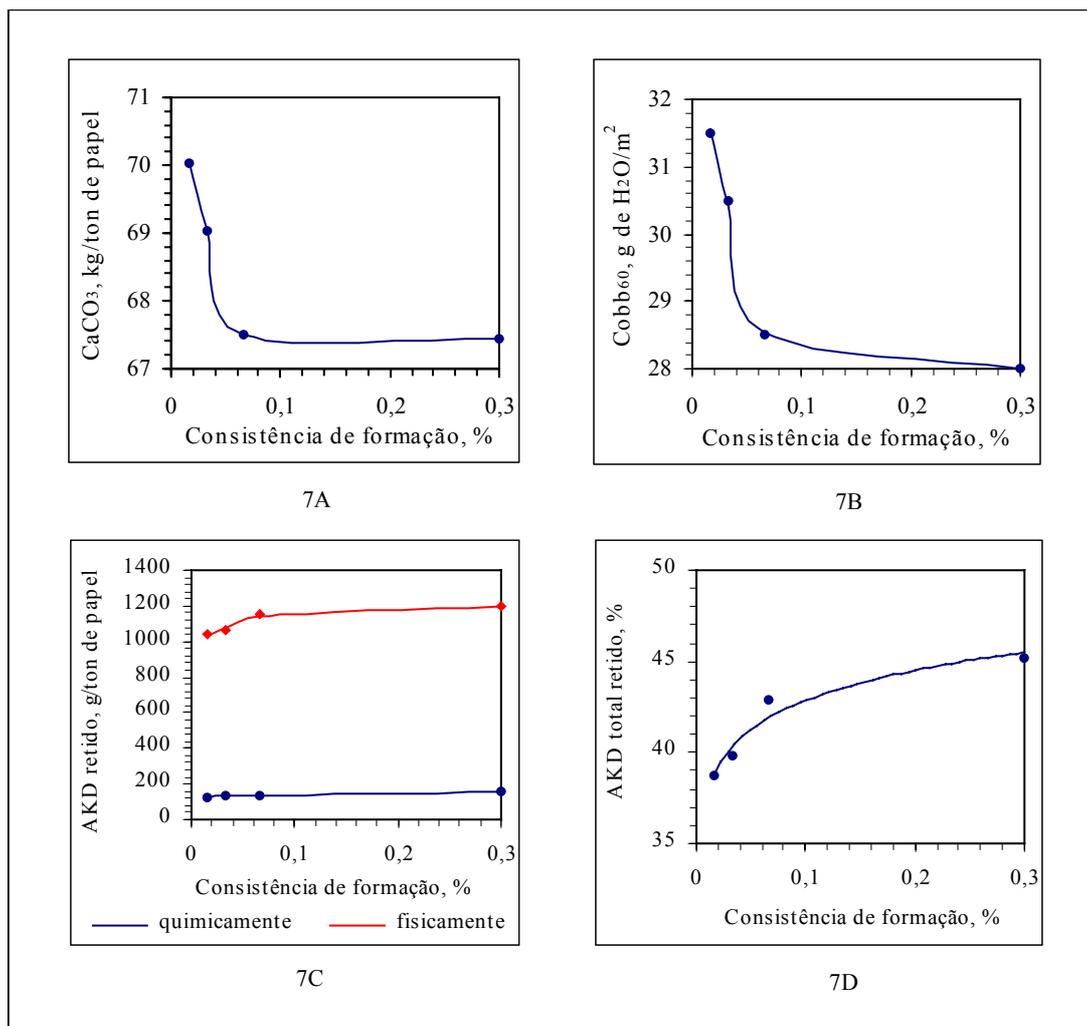


Figura 7 - Retenção da carga mineral PCC (7A), grau de colagem (Cobb₆₀) (7B) e AKD retido no papel (7C e 7D), em função da consistência de formação do papel.

Em todos os tratamentos, a carga de PCC dosado foi de 200 quilos por tonelada de papel formado, com uma retenção média de 34%. De maneira geral, os níveis de retenção nos quatro tratamentos de consistência de formação estiveram bem abaixo dos observados na indústria papeleira, uma vez que a indústria utiliza auxiliares de retenção e procede à recirculação da água branca. Por outro lado, alguns autores afirmam que quando há aumento no teor de cinzas, em virtude de maior nível de adição ou de maior retenção da carga mineral, consequentemente haverá impacto na performance da cola (MEAKER, 1984; WALKDEN, 1996).

O desenvolvimento da colagem foi afetado pelas variações nos níveis de consistência de formação do papel, conforme se verifica na Figura 7B. Níveis de consistência a partir de 0,1% não contribuem com o desenvolvimento da colagem; porém, em consistências inferiores a 0,1% o efeito é mais intenso e prejudicial, em razão da hidrólise parcial da molécula do agente AKD pela água presente na formadora. Na hidrólise, o dímero de alquil ceteno (AKD) é convertido em estearona, que não contribui para a hidrofobicidade do papel, MOYERS (1992). Outro fato, segundo WALKDEN (1996), é uma possível interação da molécula de AKD com a partícula de PCC. O produto dessa interação seria a formação de um sal com o Ca^{+2} proveniente do carbonato de cálcio precipitado (PCC). Com o arraste das partículas de PCC durante a drenagem na confecção do papel, possíveis moléculas de AKD, que porventura estivessem interagidas com as partículas de PCC, são perdidas com a água branca. Para MOYERS (1992), se uma porção do AKD estiver interagindo com partículas da carga mineral, não haverá ganhos positivos ao desenvolvimento da colagem, uma vez que esta interação é fraca e se rompe com facilidade.

Na Figura 7C é mostrado, físico e quimicamente, o efeito da consistência de formação no teor de AKD retido. É mencionado na literatura que a retenção do AKD pela fibra celulósica pode ocorrer através de dois mecanismos de floculação: heterofloculação e a homofloculação. A heterofloculação envolve a floculação (adsorção) individual das partículas da emulsão de AKD na superfície da celulose, enquanto a homofloculação envolve a floculação (coagulação) das partículas do agente AKD dispersos, formando grande agregado antes da adsorção na superfície da celulose (AU e MORGAN, 1998).

De maneira geral, uma colagem, para ser realizada com êxito, deve envolver quatro etapas importantes: retenção, distribuição, orientação e reação, SCOTT (1996). Entretanto, o mecanismo da colagem do AKD nas condições práticas de produção de papel é ainda pouco conhecido, e a formação do éster β ceto em condições industriais de fabricação do papel é um ponto incerto. Observou-se neste estudo, que em consistências mais elevadas houve maior

retenção do agente de colagem AKD. O agente de colagem AKD retido fisicamente no papel apresentou aumentos mais significativos se comparado com o agente de colagem AKD retido quimicamente. No entanto, é oportuno mencionar que nem sempre a maior retenção física da molécula do agente de colagem traz benefícios ao desenvolvimento do grau de colagem, uma vez que esta molécula pode estar hidrolisada ou interagida com a carga mineral.

Autores citam que na produção industrial de papel, apenas 50% do agente de colagem AKD fica retido na estrutura do papel, os outros 50% são perdidos na água branca. Desses 50% retidos, somente 25% reagem com a fibra celulósica. Verifica-se na Figura 7D, que os resultados encontrados em laboratório indicam que a retenção (física + química) na estrutura do papel não foi superior a 36%. No entanto, este fato pode estar relacionado justamente com a não recirculação da água branca e ausência de agentes de retenção, pois, a maioria dos aditivos adicionados a massa reagem com os finos que, por sua vez, são parcialmente arrastados pela água de drenagem. Com a recirculação boa parte desses finos é retida numa segunda passagem, contribuindo para o aumento da retenção. ISOGAI (1997), em seus experimentos usando polpas livres de finos, demonstrou que a maioria da cola AKD adicionada foi adsorvida sobre os finos da polpa refinada.

4.5. Efeito dos Níveis de Dosagem do Agente de Colagem AKD

Tem sido descrito na literatura que os compostos celulósicos não reagem com mais que 0,07% do agente de colagem AKD. Análises laboratoriais indicam que o excesso do agente de colagem AKD retido apresenta-se em sua maioria na forma inerte (cetona). Essa cetona mostra uma pequena contribuição na performance da colagem (Marton 1990, citado por MARTON 1991). Vários autores relatam que níveis de dosagem entre 0,05% e 0,7% base peso seco de polpa celulósica são suficientes para conferir hidrofobicidade a fibra celulósica (MEAKER, 1984; BOBU e CIMPOESU, 1993; WALKDEN, 1996 e AU e MORGAN, 1998).

A retenção das moléculas do agente AKD pelas fibras celulósicas está relacionada com as propriedades físicas e químicas das polpas, tais como as descritas anteriormente nos Quadros 6 e 7.

São mostrados nas Figuras 8 e 9 os resultados das análises de retenção química e física do agente de colagem AKD e dos testes de $cobb_{60}$, respectivamente, para as polpas ECF e TCF. Os modelos matemáticos que melhor se ajustaram aos dados experimentais são apresentados no Apêndice B.

Nas Figura 8A e 8B têm-se os resultados de retenção física e química, respectivamente, obtidos quando se estudou a variação dos níveis de dosagem do agente de colagem AKD, para os papéis produzidos a partir das polpas utilizadas. Os papéis produzidos a partir da polpa TCF apresentaram retenção física e química superior quando comparado àqueles produzidos a partir da polpa ECF. Os estudos atuais para elucidação dos mecanismos de retenção da cola AKD são direcionados para os sítios de retenção nas fibras ou nos finos da polpa, especialmente para os grupos carboxílicos na polpa (GESS e LUND, 1991). Como a polpa TCF apresentou quantidade diferente de grupos carboxílicos, em razão dos agentes químicos empregados na sequência de branqueamento, como apresentado e discutido no item 4.1, é de se esperar potenciais de retenções superiores para esta polpa.

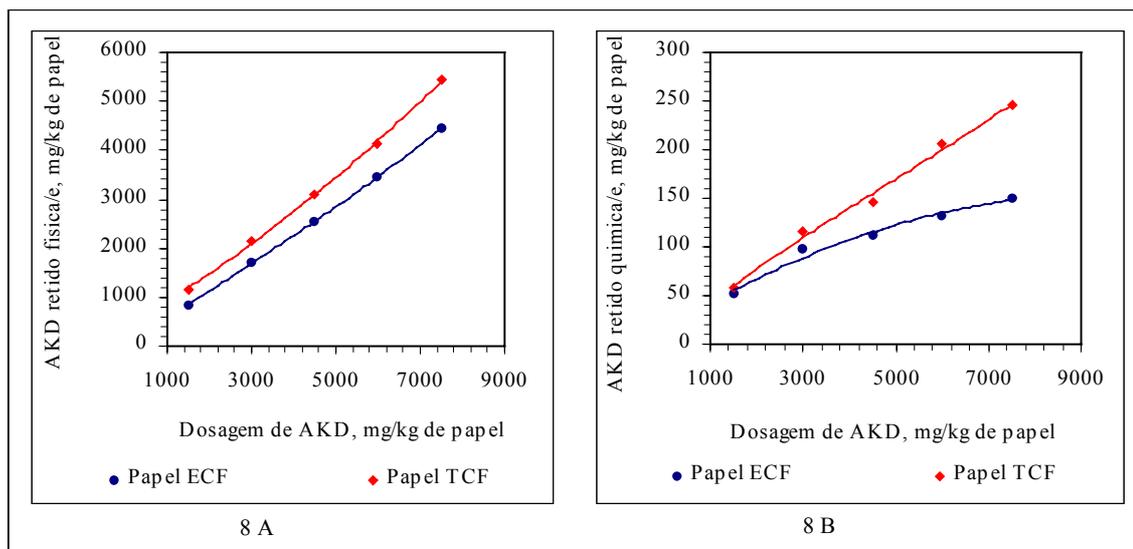


Figura 8 – Resultados da análise cromatográfica do agente de colagem AKD retido físico (8A) e quimicamente (8B) nos papéis produzidos a partir das polpas ECF e TCF.

Apesar de as duas polpas celulósicas apresentarem grandes quantidades de grupos hidroxílicos, a retenção é controlada quase que em sua totalidade pela presença dos grupos carboxílicos. Este fato está associado ao pH do processo da colagem alcalina, que se encontra próximo de 8,0 e, neste pH, os grupos carboxílicos da polpa celulósica estarão dissociados, uma vez que o pH mínimo para que ocorra a dissociação do grupo funcional carboxílico é próximo a 4,5. Com a dissociação dos grupos carboxílicos, a reação entre a molécula do agente de colagem e aos compostos celulósicos procede-se com maior eficiência e rapidez, causando incremento no valor de retenção. Já o grupo funcional hidroxílico apresenta pH de dissociação acima de 12,0. Assim em colagem com pH 8,0, pequena quantidade dos grupos funcionais hidroxílicos presentes na polpa estará dissociada, contribuindo muito pouco para a retenção.

Na Figura 8B é mostrada a retenção química do agente de colagem. Neste caso, as duas polpas, ECF e TCF, apresentam valores de retenção próximos quando o agente AKD foi utilizado na menor dosagem. Com o aumento nos níveis de dosagem, a polpa TCF apresenta maior potencial de retenção. Em

contrapartida, a polpa ECF apresenta tendência de estagnação na retenção, em virtude da saturação de seus grupos funcionais responsáveis pela retenção química do AKD.

Entretanto, quando se analisa qual das duas polpas apresentaram o melhor desempenho no desenvolvimento de colagem, observa-se que os papéis produzidos a partir dessas polpas foram satisfatórios em termos de valores de $cobb_{60}$, ressaltando-se pequena superioridade para os papéis produzidos a partir da polpa TCF. Mas, após análise estatística de comparação entre as curvas obtidas para o $cobb_{60}$, o resultado indicou igualdade entre elas (Figura 9A). Portanto, a partir dos dados analisados estatisticamente, observa-se que os papéis produzidos com as polpas ECF e TCF para um mesmo nível de dosagem do agente de colagem AKD, apresentaram o mesmo grau de hidrofobicidade.

Na Figura 9B é mostrado o desenvolvimento da colagem, em virtude da retenção total (retenção química e física) do agente AKD no papel. O teste estatístico de comparação entre curvas também indicou igualdade entre elas. No entanto, pode-se inferir que, tecnicamente, os papéis produzidos a partir da polpa TCF apresentaram potenciais de superioridade de retenção do agente AKD. Portanto, há expectativas de ganhos na performance do grau de colagem desenvolvido em baixas dosagens do agente AKD retido, para os papéis produzidos a partir da polpa TCF. Ou seja, devido ao maior potencial de retenção do agente AKD apresentado por estes papéis, é possível obter um mesmo $Cobb_{60}$ de 25,0 gramas de H_2O/m^2 em baixas dosagens, quando comparado aos papéis ECF. Estes, por outro lado, necessitam de dosagens superiores para reter uma quantidade tal que desenvolvesse o mesmo potencial de resistência à penetração e difusão de líquidos no papel.

Em dosagens acima de 0,6% base polpa, os papéis produzidos das duas polpas tendem a apresentar as mesmas performances de desenvolvimento de colagem ($Cobb_{60}$). É importante mencionar também que os papéis produzidos dessas polpas, em laboratório, não apresentaram desenvolvimento de colagem em dosagens abaixo de 0,30% base polpa.

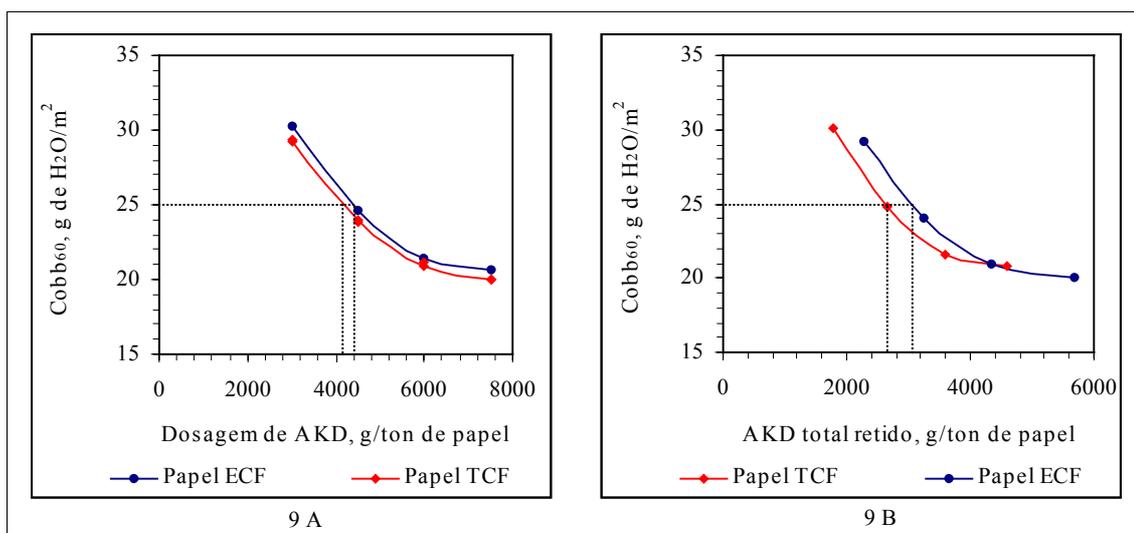


Figura 9 - Teste de Cobb₆₀ em razão do agente AKD aplicado (9A) e do agente AKD total retido (9B) nos papéis produzidos a partir das polpas ECF e TCF.

Com o intuito de verificar o efeito da retenção da carga mineral PCC, em virtude da variação das dosagens do agente de colagem, realizou-se a análise de retenção de PCC e os resultados são mostrados no Quadro 9. Observa-se pelos resultados que a variação nos níveis de dosagens do agente de colagem AKD não afetou a retenção de PCC e que houve diferenças estatisticamente significativas entre os papéis das polpas ECF e TCF. Os papéis da polpa ECF apresentaram maior retenção quando comparado com os da polpa TCF, para todos os níveis de dosagens. Essa superioridade na retenção da carga mineral possivelmente está associada ao fato do menor potencial de retenção do agente de colagem para os papéis da polpa ECF, em virtude do efeito de interação química que ocorre entre os aditivos (AKD e PCC) adicionados à massa e à fibra celulósica. Com a menor retenção das moléculas de AKD pela polpa ECF, uma quantidade maior de carga mineral pode ser atraída eletrostaticamente aos possíveis sítios de retenção da fibra celulósica.

Quadro 9 - Resultados das análises de retenção de PCC para os papéis produzidos a partir das polpas ECF e TCF, em virtude da variação nos níveis de dosagens do agente de colagem.

Dosagens de AKD g/ton de Papel	CaCO ₃ Retido, kg/ton de Papel	
	Papel ECF	Papel TCF
1500	55,0 a	51,0 b
3000	54,6 a	50,0 b
4500	55,1 a	50,0 b
6000	54,8 a	50,7 b
7500	55,1 a	50,4 b

Médias seguidas da mesma letra, em uma mesma linha, não apresentam diferenças significativas pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

4.6. Envelhecimento Fotoquímico dos Papéis

A luz é um importante fator do ambiente físico capaz de causar ou de aumentar a velocidade de muitas reações, as quais contribuem para a degradação do papel. O efeito causado pela luz pode ser facilmente reproduzido em laboratório (Feler; Lee e Bogaard, citados por ERHARDT, 1990), e pode ser também acelerado pelo uso de altos níveis de luz.

O envelhecimento fotoquímico de papéis ocorre em temperatura ambiente e em razão de diferentes reações de envelhecimento termoquímico. O envelhecimento fotoquímico é dependente do comprimento de onda da fonte de luz, intensidade, tempo de exposição, temperatura, da presença de oxigênio e da umidade relativa do ar (BARNETT et al., 1995).

Objetivou-se estudar o tratamento de envelhecimento fotoquímico, pela preocupação de que a luz viesse a causar reações que provocassem a cisão da ligação covalente formada entre a molécula do agente de colagem AKD e a fibra de celulose, ocasionando redução no grau de colagem desenvolvido.

Os resultados obtidos no tempo de exposição determinado neste estudo (90 minutos de exposição à luz ultravioleta - UV equivalem aproximadamente a 100 anos de envelhecimento natural) demonstraram que os papéis colados não sofreram influências do tempo de exposição. Os valores observados nas análises de Cobb₆₀ e cromatografia do agente de colagem retido quimicamente não sofreram modificações com a exposição, como demonstrado na Figura 10.

É reportado na literatura que a reversão de colagem (perda da colagem) está associada a vários fatores, como: o agente de colagem AKD que não reagiu pode contribuir para perda de colagem com o tempo; aditivos e contaminantes na parte úmida da máquina de papel; interações entre os pigmentos de carga mineral e o agente de colagem AKD; e os efeitos dos produtos hidrolisados do agente de colagem AKD. Como citado anteriormente, a expectativa era de que a exposição à luz UV viesse a acelerar essas reações, provocando reversão da colagem. Possivelmente, novos estudos envolvendo tempos de exposição mais prolongados seriam necessários para observar os efeitos negativos à estabilidade do grau de colagem desenvolvido.

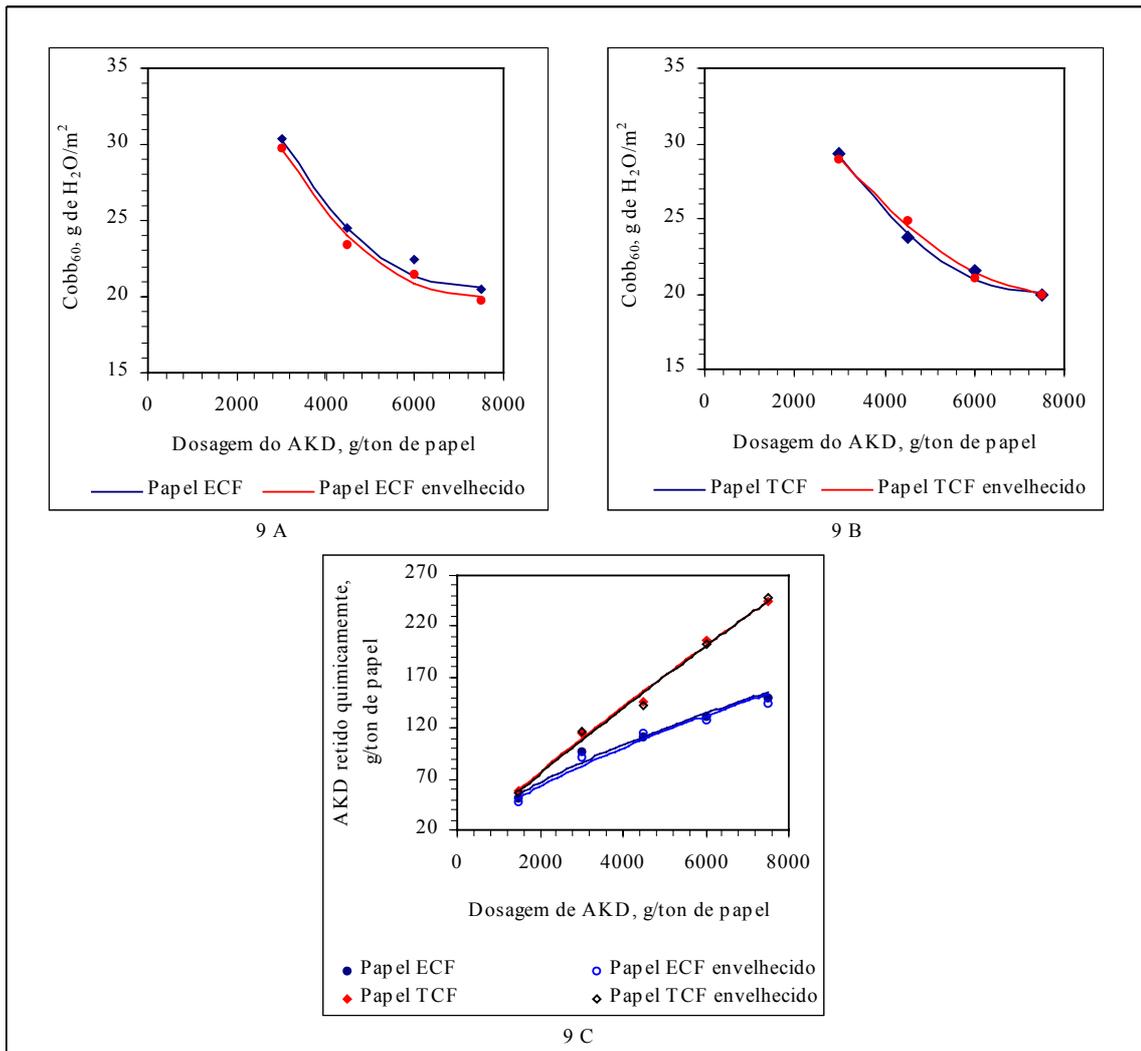


Figura 10 - Resultados da análise de $Cobb_{60}$ (9A e 9B) e da análise cromatográfica (9C) de papéis das polpas ECF e TCF antes e após o envelhecimento fotoquímico.

As equações ajustadas para o teste de $cobb_{60}$ e a análise do agente de colagem AKD retido em razão do tratamento de envelhecimento estão apresentadas no Apêndice C.

4.7. Atividade de Água dos Papéis

Já é um fato conhecido que o teor de umidade de equilíbrio de produtos biológicos, entre eles a madeira e seus derivados, depende da temperatura e umidade relativa do ar (atividade de água). Na Figura 11 têm-se os resultados

obtidos quando os papéis produzidos com as polpas ECF e TCF, tratados com diferentes dosagens do agente de colagem AKD, foram submetidos a quatro níveis de umidade relativa à temperatura constante.

Pode-se observar que todas as curvas apresentaram aparência sigmoidal, o que está de acordo com o observado em literatura (CORREIA et al., 1998) para outros materiais biológicos higroscópicos. Os papéis foram alocados em ambientes com as devidas condições estabelecidas no subitem 3.2.8, em material e métodos, sendo que anteriormente as folhas de papéis estavam aclimatizadas em um ambiente com temperatura de 23 ± 1 °C e umidade relativa do ar de 50 ± 2 %, de maneira que quando o papel foi alocado em ambiente em que a umidade relativa era maior, aconteceu o que denominamos absorção. A pressão de vapor d'água na trama fibrosa (P_{vp}) era menor que a pressão de vapor d'água no ambiente (P_v), o que faz com que o papel absorva água até que ocorra a condição de equilíbrio higroscópico, em que $P_v = P_{vp}$.

Os papéis com colagem apresentaram atividade de água bem inferior aos sem colagem, indicando que os possíveis grupos funcionais da celulose que poderiam estar disponíveis para interagir com as moléculas de água apresentavam-se interagidos com as moléculas do agente de colagem. LAPAGE (1986) descreve que a absorção de água pela polpa celulósica depende, em grande extensão, do número de hidroxilas disponíveis para a reação. No entanto, quando as fibras celulósicas apresentam-se protegidas pelo agente de colagem AKD, que é hidrofóbico, as possibilidades para que as moléculas de água acessem as hidroxilas são reduzidas.

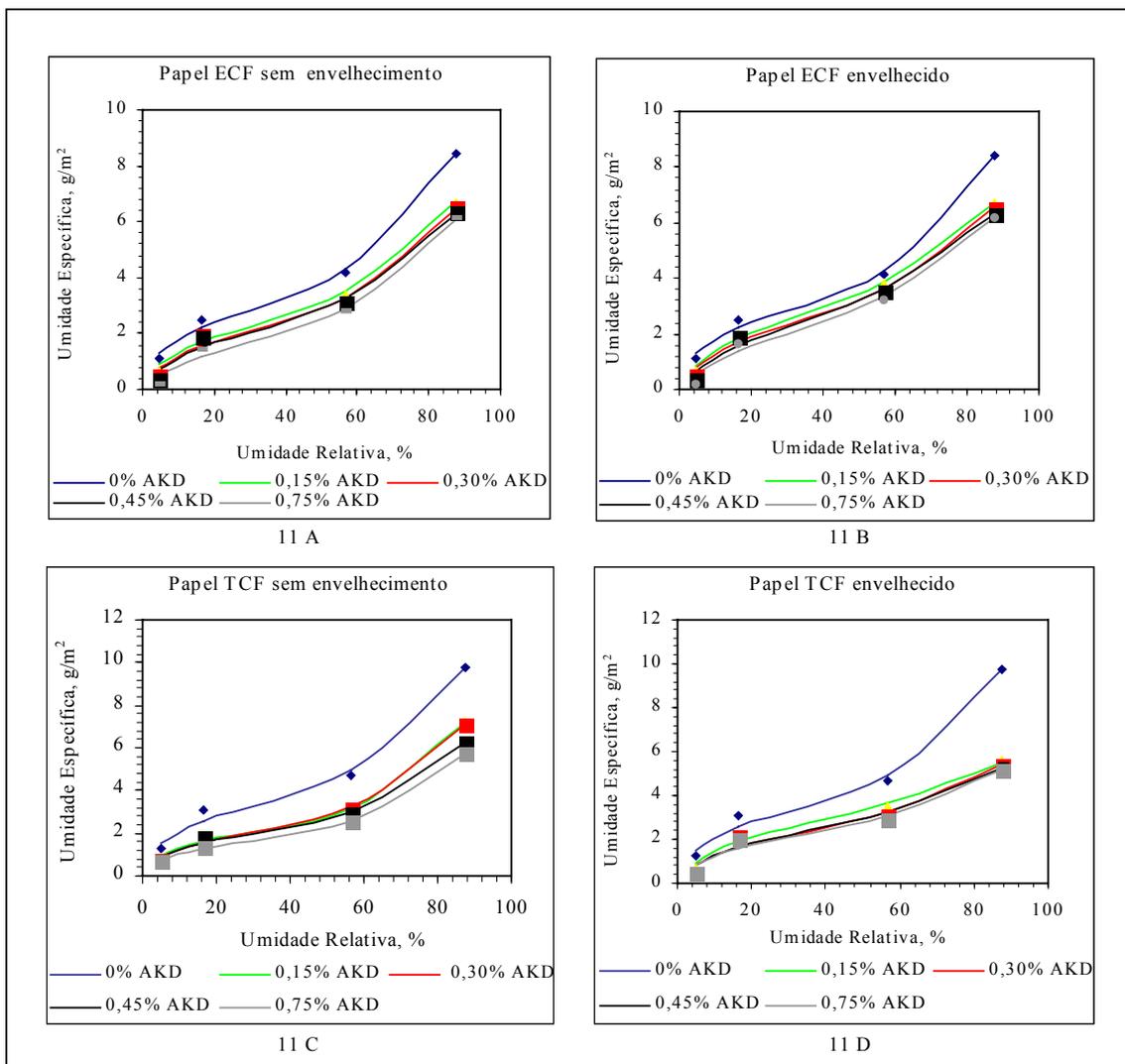


Figura 11 - Resultados de atividade de água dos papéis produzidos com as polpas ECF e TCF antes e após o envelhecimento fotoquímico.

Dentre os papéis sem colagem produzidos com as polpas ECF e TCF, os TCF apresentaram atividade de água superior, provavelmente em razão do maior conteúdo de grupos carboxílicos. As hemiceluloses têm papel importante na retenção de água pela polpa celulósica, e as polpas ECF e TCF apresentam as mesmas quantidades de hemiceluloses, como demonstrado no Quadro 7. Uma vez que a diferença no teor de grupos carboxílicos entre as duas polpas não é oriunda das hemiceluloses, fica claro que essa diferença está associada aos reagentes químicos empregados na seqüência de branqueamento, que produzem os grupos carboxílicos nas cadeias de celulose.

Os papéis com colagem, produzidos a partir da polpa ECF, apresentaram comportamentos similares, antes e após o processo de envelhecimento fotoquímico. Já os da polpa TCF apresentaram comportamentos similares até a umidade relativa próxima de 60%. A partir deste nível, os papéis sem envelhecimento apresentaram atividades de água superiores.

Dentre todos os papéis com colagem, em geral os produzidos a partir da polpa ECF apresentaram atividade de água superior, tanto os sem envelhecimento quanto os envelhecidos, fato este associado possivelmente à menor retenção do agente de colagem AKD nestes, quando comparados aos papéis TCF. Essa menor retenção conduz à maior quantidade de grupos funcionais disponíveis para interagir com as moléculas de água durante o tratamento de higroscopicidade. Este comportamento não foi observado, quando se empregou o teste de cobb, conforme discutido no item anterior. Pois, pelo teste de cobb, não foram observadas diferenças estatísticas entre os papéis oriundos das duas polpas. Acredita-se que, pelo fato de o teste de cobb utilizar água na forma líquida, seu excesso em contato com a amostra gera condição drástica de absorção, reduzindo a sensibilidade do teste para determinados tipos de papel, como de impressão e escrita.

Em razão da semelhança entre os constituintes químicos primários da madeira e seus derivados, é possível que alguns modelos matemáticos empregados para estimar o teor de equilíbrio higroscópico destes produtos possam, também, ser utilizados para expressar o teor de umidade de equilíbrio de papéis, em virtude da temperatura e umidade relativa do ar. Para outros materiais sólidos higroscópicos como a madeira e seus derivados, os modelos mais comumente empregados foram desenvolvidos da teoria de BET, teoria de sorção Dent (PFOST et al., 1976, MAZZA et al., 1990, BROOKER et al., 1992, citados por CORRÊA et al., 1998), conforme a seguir: *Modelo de Henderson, Henderson Modificada, Chung Pfof, Copace, Sigma Copace, Sabbah e modelo de G.A.B (Guggenheim-Anderson-de Boer)*, cujos maiores detalhes encontram-se no subitem 3.2.8, em Material e Métodos.

Dentre os modelos matemáticos citados anteriormente, o que melhor se ajustou aos dados observados experimentalmente foi o modelo *G.A.B* (*Guggenheim-Anderson-de Boer*), apresentando elevado coeficiente de determinação ajustado em todos os casos. Este foi o único modelo que se ajustou melhor aos dados observados, possivelmente porque os tratamentos de higroscopicidade foram conduzidos numa única temperatura e, também por sua equação matemática não apresentar a variável temperatura.

De maneira geral, todos os modelos matemáticos teóricos, exceto o *Sabbah*, ajustaram-se aos dados experimentais observados, apresentando valores satisfatórios no coeficiente de determinação ajustado. O modelo *Sabbah* mostrou, na maioria dos casos, coeficiente de determinação aceitável, porém, este modelo não explicava de maneira coerente os dados observados experimentalmente. Os parâmetros ajustados e os coeficientes de determinação para todos os modelos estão sumariados no Apêndice D.

4.8. Reatividade dos Grupos Funcionais da Polpa Celulósica

Observa-se, na literatura especializada, que os grupos funcionais da polpa celulósica apresentam importante participação na retenção dos agentes de colagem, principalmente o grupo funcional carboxílico (GESS e LUND, 1991; PATTON, 1991).

ISOGAI et al. (1997) relatam que três possíveis mecanismos podem ajudar a explicar a retenção do agente AKD no processo de formação da folha de papel:

1. Na polpa, embora ocorram mais grupos hidroxílicos que carboxílicos, os carboxílicos podem governar as cargas aniônicas nas superfícies das fibras e dos finos, participando como sítios de retenção de aditivos catiônicos;
2. Em razão da grande quantidade de grupos hidroxílicos, eles também participam na retenção do AKD, com seus sítios aniônicos, embora os grupos hidroxílicos apresentem baixo grau de dissociação;

3. A flocculação das partículas da emulsão do AKD pode ocorrer na polpa em suspensão, e os flocos são retidos na folha pelo efeito da filtração, sem que ocorra a interação iônica entre finos ou fibras da polpa e os flocos.

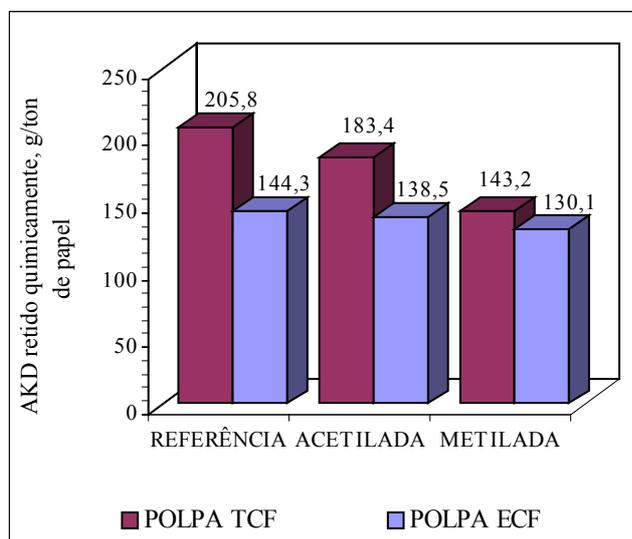


Figura 12 - Resultados obtidos para o agente de colagem AKD retido quimicamente nos papéis produzidos com as polpas ECF e TCF, após os tratamentos de proteção dos grupos funcionais.

Na Figura 12, são mostrados os resultados encontrados experimentalmente para os papéis que foram produzidos com as polpas ECF e TCF, as quais sofreram tratamentos de proteção dos grupos funcionais e as respectivas referências.

Os papéis que foram produzidos com as polpas que tiveram a proteção de seus grupos funcionais hidroxílicos são denominados acetilada, e aqueles produzidos com as polpas que tiveram seus grupos funcionais carboxílicos protegidos são denominados metilada. Os resultados encontrados experimentalmente estão de acordo com as observações de relatos em literatura, demonstrando, em geral, que os grupos funcionais participam efetivamente na retenção química do agente de colagem. Entretanto, torna-se necessário que considerações sejam feitas para cada tipo de polpa (GESS e LUND, 1991; PATTON, 1991; ISOGAI et al., 1997).

Quadro 10 - Resultados das análises do agente AKD retido nos papéis das polpas ECF e TCF, após a proteção dos grupos funcionais.

Polpa	AKD	AKD Retido no Papel			
		Quimicamente	Fisicamente	Total retido	
Celulósica	Dosado, g/ton	g/ton	g/ton	%	
Referência	6000	144,3 a	1953,3 a	34,96 a	
ECF	Acetilada	6000	138,5 b	1707,1 b	30,76 b
	Metilada	6000	130,1 c	1069,9 c	20,00 c
Referência	6000	205,8 d	2314,2 d	42,00 d	
TCF	Acetilada	6000	183,4 e	1687,4 b	31,18 b
	Metilada	6000	143,2 a	954,2 e	15,00 e

Médias seguidas da mesma letra, em uma mesma coluna, não apresentam diferenças significativas pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Os papéis produzidos com as polpas ECF e TCF acetiladas apresentaram valores relativamente próximos dos produzidos com as respectivas polpas que não foram acetiladas (polpas-referência), apesar de as análises estatísticas apresentarem diferenças significativas entre as médias, como apresentado no Quadro 10. É evidente, portanto, gera evidências que os grupos funcionais hidroxílicos participam na retenção química do agente de colagem AKD, porém com menos expressividade que os grupos carboxílicos. Esta menor participação está associada ao pH do processo de colagem alcalina, pois os grupos funcionais hidroxílicos dissociam-se em pH acima de 12,0. Entretanto, o pH de realização da colagem é 8,0 e, neste pH, apenas uma fração muito pequena dos grupos hidroxílicos estará dissociada. Uma outra possível explicação é que a reação de esterificação entre os grupos hidroxílicos na superfície da fibra celulósica e a lactona na molécula do agente de colagem ocorram lentamente, causando aumento na taxa de hidrólise do agente de colagem. Também uma outra possível explicação seria o problema da reatividade entre a lactona e os grupos hidroxílicos que ocorrem com certa deficiência.

O efeito de proteção dos grupos hidroxílicos na retenção química do agente de colagem AKD reduziu em relação aos papéis das polpas-referência de 4,0% e 10,9% para os papéis das polpas ECF e TCF, respectivamente.

Já para as polpas metiladas, estas diferenciaram de forma significativa, tanto nas polpas-referência quanto nas nas acetiladas, indicando que os grupos carboxílicos têm participação mais efetiva na retenção química do agente AKD (Quadro 10). O motivo para esta grande diferenciação nas polpas metiladas está ligado ao pH de dissociação dos grupos carboxílicos (pH 4,5), facilitando a reação entre a molécula do agente de colagem e os grupos carboxílicos com maior eficiência e rapidez. Outro ponto é a reatividade, que é mais forte entre a lactona e os grupos carboxílicos.

O efeito de proteção dos grupos carboxílicos na retenção química do agente de colagem AKD foi reduzido em relação aos papéis das polpas-referência da ordem de 9,8% e 30,4% para os papéis das polpas ECF e TCF, respectivamente.

Se comparar os papéis produzidos com a polpa ECF em relação aos produzidos com a TCF, observa-se que o efeito de proteção dos grupos carboxílicos na retenção química do agente AKD foi mais pronunciado nos papéis com a polpa TCF. Isto se justifica em razão da polpa ter apresentado quantidade superior de grupos carboxílicos, ou seja, cerca de 28,0% a mais do que do ECF.

De acordo com a Figura 13 e o Quadro 10, pode ser observada, em termos percentuais e de análises estatísticas, respectivamente, a retenção total (retenção química e física) do agente AKD nos papéis. Os papéis produzidos com as polpas acetiladas ECF e TCF apresentaram retenção de 30,76% e 31,18%, respectivamente, não mostrando diferenças estatísticas significativas.

Os papéis produzidos com as polpas metiladas ECF e TCF apresentaram retenção de 20,0% e 15,0%, respectivamente, mostrando diferenças estatísticas significativas. Ambas as situações são confrontadas com as retenções de 34,9% e 42,0% para os papéis das polpas referência ECF e TCF, respectivamente, também apresentando diferenças estatísticas significativas, reforçando mais uma

vez que os grupos carboxílicos participam efetivamente na retenção do agente AKD no papel.

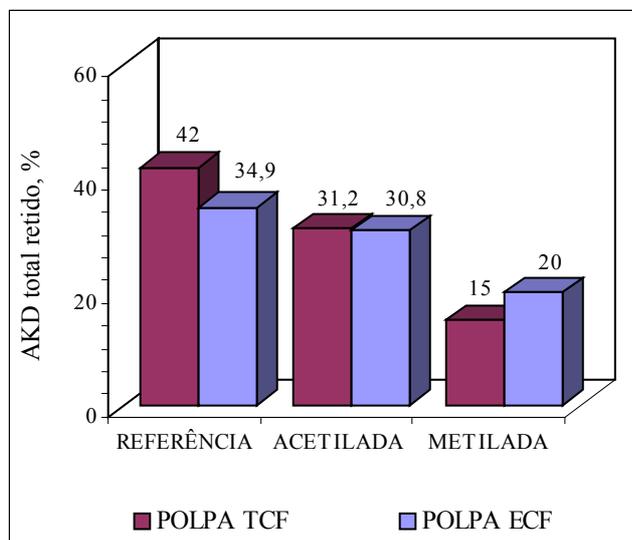


Figura 13 – Percentual de AKD total retido (fisicamente + quimicamente) nos papéis produzidos com as polpas ECF e TCF, após os tratamentos de proteção dos grupos funcionais.

Serão mostrados no Quadro 11, os resultados da quantificação da carga mineral retida nos papéis produzidos a partir das polpas ECF e TCF, após os tratamentos de proteção dos grupos funcionais. Observa-se pequena variação na retenção da carga mineral entre as polpas celulósicas referência e acetilada, enquanto nas polpas metiladas, somente a TCF apresentou redução mais acentuada na retenção da carga mineral. É fato reconhecido por outros pesquisadores (ISOGAI et al. 1997) que os grupos funcionais regem a demanda de cargas eletrostáticas nas superfícies das fibras, sendo essas cargas, em sua maioria, aniônicas. Já as cargas eletrostáticas, presentes nas superfícies das cargas minerais utilizadas na fabricação do papel, são catiônicas. Verifica-se, no entanto, que há interações eletrostáticas entre a carga mineral e a fibra celulósica, causando aumento da retenção da carga mineral durante a formação do papel.

Os grupos carboxílicos presentes em maior quantidade na polpa TCF, parece, portanto, afetar não só a retenção do agente de colagem AKD como também a retenção da carga mineral aplicada na confecção do papel.

Quadro 11 - Resultados de análises de cinzas dos papéis produzidos com as polpas ECF e TCF, após os tratamentos de proteção dos grupos funcionais.

Polpa Celulósica	Cinzas %	
	ECF	TCF
Referência	2,71	2,56
Acetilada	2,50	2,43
Metilada	2,01	1,30

5. RESUMO E CONCLUSÕES

Neste estudo, foram avaliados os efeitos de variação nos níveis de consistência de preparo de massa e de consistência de formação do papel; dos níveis de dosagem do agente de colagem AKD; do envelhecimento dos papéis; da atividade de água dos papéis; da reatividade dos grupos funcionais da celulose sobre a retenção do agente de colagem AKD; e o desenvolvimento de uma metodologia de quantificação cromatográfica do agente de colagem AKD retido no papel. Os testes utilizados para avaliar o comportamento dentro de cada tratamento foram: teste de cobb₆₀, análise de cinzas e análise cromatográfica do agente AKD retido. As polpas empregadas neste estudo foram caracterizadas, previamente, quanto às propriedades físicas e químicas.

Com base em resultados, obtêm-se as seguintes conclusões:

- As características morfológicas das fibras como largura, ϕ do lúmen e espessura de parede variaram de forma significativa entre as polpas ECF e TCF, caracterizando o efeito do branqueamento em suas propriedades morfológicas.
- A metodologia desenvolvida via cromatografia gasosa demonstrou ser eficiente, confiável e de grande utilidade para quantificar o agente de colagem AKD retido no papel.

- Considerando-se as condições empregadas neste estudo, a consistência de 0,3% foi a mais indicada para a prática de colagem alcalina em laboratório.

- As consistências de formação do papel empregadas neste estudo demonstraram grande influência na retenção dos aditivos (PCC e AKD).

- Consistências de formação mais elevada favorecem a retenção do agente AKD, embora sua retenção total (retenção química e física) não tenha ultrapassado 36%.

- Os papéis produzidos a partir da polpa TCF apresentaram retenção do agente de colagem (retenção química e física) superior àqueles produzidos com a polpa ECF, quando apenas foi utilizada dosagem igual ou superior a 0,3%.

- Dosagens de AKD, inferiores a 0,3% não foram suficientes para desenvolver satisfatoriamente colagem (teste de Cobb) aos papéis. Dosagem igual ou superior a 0,3% conferem aos papéis (ECF e TCF) semelhantes graus de colagem (teste de Cobb).

- A aplicação de diferentes níveis de AKD não influenciou a retenção da carga mineral (PCC - carbonato de cálcio precipitado) nos papéis. No entanto, os papéis produzidos com a polpa ECF apresentaram maior potencial de retenção de PCC.

- A retenção da carga mineral determinada em todos os tratamentos experimentais (laboratório) foi inferior à normalmente encontrada na indústria papelera.

- O grau de colagem desenvolvido no papel não sofreu alteração com o envelhecimento fotoquímico. No entanto, níveis de envelhecimento superiores aos empregados neste estudo deveriam futuramente ser avaliados.

- Como era de se esperar, os papéis que sofreram colagem apresentaram atividade de água bem inferior aos que não o tiveram.

- Dentre os papéis que sofreram colagem, os produzidos com a polpa TCF apresentaram menor (melhor) atividade de água.

- O modelo matemático *G.A.B* (*Guggenheim-Anderson-de-Boer*) foi o que melhor expressou a atividade de água dos papéis.

- Os grupos carboxílicos das polpas foram mais expressivos na retenção química do agente AKD que os hidroxílicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAUJO, J. A., OLIVEIRA, I., MASSOQUETTE, A., PATIÑO, O. A., COELHO, G. A., ALEXANDRE, G. Estudo laboratorial da colagem interna do papel com as colas ASA, AKD e breu, utilizando carbonato de cálcio precipitado e sulfato de cálcio diidratado como carga. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 30. 1997, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1997. p. 527 – 545.
- AU, C. O., MORGAN, N. S. Alkaline Sizing – Advanced AKD formulation. In: CONGRESSO DE TECNOLOGIA PAPELEIRA, 1. 1998, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1998. p. 25 – 39.
- BARNETT, V., BANHAM, P., YATES, B. A search for an artificial light source closely resembling the photo-reversion responses of thermomechanical pulps exposed to sunlight. **Appita**, v.48, n.4, p. 288 – 294, 1995.
- BARTZ, J. W., DARROCH, M. E. and KURRLE, F. L. Alkyl ketene dimer sizing efficiency and reversion in calcium carbonate filled papers. **Tappi Journal**, v.77, n.12, p. 139 - 148, 1994.
- BOBU, E. and CIMPOESU, G. H. Present trends in alkaline papermaking. **Cellulose Chemical Technology**, v. 27, n. 1, p. 225 - 232, 1993.

- CABRALES, J. et al. Novos desenvolvimentos na área de colagem alcalina com emulsões AKD. In: ALKALINE SIZING SEMINAR, 1996, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1996.
- CAUTIFIELD, D.F., GUNDERSON, D.E. Paper testing and strength characteristics. In: LUNER, P. **Paper preservation: current issues and recent developments**. Atlanta: Tappi - Press, 1990. p. 43 - 52.
- CORRÊA, P.C., VITAL, B.R., MARTINS, J.H. Higroscopicidade e entalpia de vaporização para madeira de *Eucalyptus grandis*. **Revista Árvore**, v.22, n.4, p. 555 - 561, 1998.
- CROUSE, B. W., WIMER, D. G. Alkaline papermaking: an overview. **Tappi Journal**, v.74, n.7, p. 152 - 158, 1991.
- DENCE, C. Reactions principles in pulp. In: DENCE, C. W., REEVE, D. W. **Pulping bleaching: principles and practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996. p. 113 - 125.
- ERHARDT, D. Paper degradation: a comparison of industrial and archival concerns. In: LUNER, P. **Paper preservation: current issues and recent developments**. Atlanta: Tappi - Press, 1990. p. 63 - 68.
- FAIRCHILD, G. H. Increasing the filler content of PCC - filled alkaline papers. **Tappi Journal**, v.75, n.8, p. 85 - 90, 1992.
- ROSSI FILHO, S. Papel alcalino. **O Papel**, v.57, n.9, p. 63 - 64, 1996.
- GESS, J. M., LUND, R. C. The Strong bond/weak bond theory of sizing. **Tappi Journal**, v.74, n.11, p. 111 - 113, 1991.
- GESS, J. M. A perspective on neutral/alkaline papermaking. **Tappi Journal**, v.75, n.4, p. 79 - 81, 1992.
- HEDBORG, F. Adsorption of cationic starch on a CaCO₃ filler. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v.3, p.319 - 325, 1993.
- HIGGINS, H. G., MCKENZIE, A. W., HARRINGTON, K. J. The structure and properties of paper. VII – study of the mechanisms of beating and interfiber bonding by means of esterification. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.41, n.5, p.193 - 201, 1958.

- HOWARD, R. C., JOWSEY, C. J. The effect of cationic starch on the tensile strength of paper. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.15, n.6, p. 225 - 229, 1989.
- ISOGAI, A., KITAOKA, C., ONABE, F. Effects of carboxyl groups in pulp on retention of alkylketene dimer. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.23, n.5, p. 215 - 219, 1997.
- ISOGAI, A. Effect of cationic polymer addition on retention of alkylketene dimer. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.23, n.6, p. 276 - 281, 1997.
- JORDÃO, M. C. S., SILVA, O. F. Desempenho de retentores de finos em sistema de colagem alcalina. **O Papel**, v.52, n.2, p. 29 - 35, 1991.
- KOCIENSKI, P. J. **Protecting Groups: thieme foundations of organic chemistry series**. Southampton: University of Southampton, 1994. 250p.
- LINDSTRÖM, T., SODERBERG, G. On the mechanism of sizing with alkylketene dimer, part 1. Studies on the amount of alkylketene dimer required for sizing different pulps. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v.1, n.1, p. 26 - 33, 1993.
- LOTT, L. F. Alkaline sizing. In: ALKALINE SIZING SEMINAR, 1996, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1996.
- MAHER, J. E. ASA sizes highly effective, versatile for alkaline papermaking. **Pulp & Paper**, v.6, n.6, p. 118 - 122, 1983.
- MARTON, J. Some interactions of retention aids with fillers and fines in fine paper furnishes. In: Preprints of EUCEPA International Symposium, 1990, Helsinki. **Anais...** Helsinki: EUCEPA, 1990. p.105
- MARTON, J. Practical aspects of alkaline sizing: alkyl ketene dimer in mill furnishes. **Tappi Journal**, v.74, n.8, p. 187 - 191, 1991.
- McDONOUGH, T. J. Oxygen bleaching process. **Tappi Journal**, v.69, n.6, p. 46 - 52, 1996.
- MEAKER, D. W. Machine factors influencing sizing. **Tappi Journal**, v.67, n.4, p. 102 - 106, 1984.
- MOYERS, B. M. Diagnostic sizing-loss problem solving in alkaline systems. **Tappi Journal**, v.75, n.1, p. 111 - 115, 1992.

- PANG, P., KHOULTCHAEV, K. K., ENGLEZOS, P. Inhibition of the dissolution of papermaking grade precipitated calcium carbonate filler. **Tappi Journal**, v.81, n.4, p. 188 - 191, 1998.
- PRINZ, M.; CLERCQ, A., RIEBELING, H. U. A sizing concept for acid to alkaline conversion in fine paper production. In: ALKALINE SIZING SEMINAR, 1996. São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1996.
- RANDRUP, R. G. Química da parte úmida da máquina de papel - Parte I: Estrutura química dos principais componentes do papel. **O Papel**, v.52, n.7, p. 41 - 51, 1991.
- RENDE, D. S.; PERCIVAL, D. R. Alkaline sizing. In: ALKALINE SIZING SEMINAR, 1996. São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1996, p.
- SCOTT, W. E. **Principles of wet end chemistry**. Atlanta: Tappi Press, 1996. p. 85-109.
- SILVA, D. J., OLIVEIRA, R. C., COLODETTE, J. L., GOMIDE, J. L. Impacto da qualidade da madeira na delignificação, no branqueamento e na qualidade da polpa Kraft de clones de eucalipto. In: SEMANA DE CELULOSE + PAPEL, 4, Curitiba, 1997. **Anais...** Curitiba: SENAI-CETCEP, 1997.
- SITHOLÉ, B. B. NYARKU, S. ALLEN, L. H. Chromatographic Methods for the Determination of Alkylketene Dimer in Pulp and Paper matrices. **Analyst**, v. 120 n. 4, p. 1163 - 1169, 1995
- SHEERIN, T. F. Jr. Uma abordagem prática sobre colagem alcalina. **O Papel**, v.57, n. 6, p. 60 - 67, 1996.
- SJOSTROM, E. **Wood chemistry fundamentals and applications**, New York: Academic Press, 1993. 293p.
- TANIGUCHI, R. ISOGAI, A. ONABLE, F. and USUDA, M Sizing mechanism of alkylketene dimers - Part 3. Appearance of sizing features of AKD sized sheets. **Nordic Pulp and Research Journal**, v.4, n. 4, p. 352 - 357, 1993.
- WASSER, R. B. BRINEN, J. S. Effect of hydrolyzed ASA on sizing in calcium carbonate filled - paper. **Tappi Journal**, v.81, n. 7, p. 139 - 144, 1998.
- WALKDEN, S. A. Cellulose reactive sizing. In: ALKALINE SIZING SEMINAR, 1996. São Paulo. **Anais...**, São Paulo: ABTCP, 1996.

WALKDEN, S. A. Permanence and durability of paper. In: LUNER, P. **Paper preservation: current issues and recent developments**. Atlanta: Tappi - Press, 1990. p. 80 - 84.

YANO, T., OHTANI, H., TSUGE, S. and OBOKATA, T. Determination of neutral sizing agents in paper by pyrolysis – gas chromatography. **Analyst**, v. 117, n. 5, p. 849 - 852, 1992.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Os dados experimentais observados nas análises de carbonato de cálcio precipitado retido, grau de colagem ($cobb_{60}$), o agente de colagem AKD quimicamente e fisicamente retido no papel e o total do agente de colagem AKD retido (quimicamente + fisicamente) em percentagem foram ajustados em modelos matemáticos e se encontram sumariados a seguir:

PCC: carbonato de cálcio precipitado.

$COBB_{60}$: teste realizado para determinar o grau de colagem de papéis colados, de acordo com o método ABCP p 14/71

CS: consistência empregada no preparo da massa, em percentagem.

Quadro 1A - Efeito da consistência de formação do papel sobre a retenção da carga mineral, colagem desenvolvida e retenção do agente de colagem

Variável	Equação	R ²
PCC retido, kg/ton de papel	$PCC = 66,572 + 41,901 \cdot CS - 101,214 \cdot CS^2$	99,16
Colagem desenvolvida, g/m ²	$COBB_{60} = 32,737 + 77,188 \cdot CS - 204,65 \cdot CS^2$	99,65
AKD retido (química/e), g/ton	$AKD = 123,965 + 170,04 \cdot CS - 181,152 \cdot CS^2$	98,72
AKD retido (física/e), g/ton	$AKD = 983,18 + 2999,96 \cdot CS - 7636,34 \cdot CS^2$	98,78
AKD retido total, %	$AKD = 48,548 \cdot CS^{0,0545}$	95,00

APÊNDICE B

As análises de retenção química e física do agente de colagem AKD nos papéis produzidos com as polpas ECF e TCF, o grau de colagem ($cobb_{60}$) desenvolvido entre as duas polpas, bem como o grau de colagem, em razão do agente de colagem retido no papel, foram ajustados em modelos matemáticos que se encontram a seguir:

D: dosagem do agente de colagem AKD, em g/ton de papel.

Quadro 1B - Efeito dos níveis dosagem do agente de colagem AKD sobre de retenção química e física no papel

AKD Retido Fisicamente, g/ton de Papel		
Papel	Equação	R^2
ECF	$AKD_{retido} = 10,34 + 0,5629.D - 5E-06.D^2 + 1E-09.D^3$	99,91
TCF	$AKD_{retido} = 395,2 + 0,4978.D + 0,00002.D^2$	99,99
AKD Retido Quimicamente, g/ton de Papel		
Papel	Equação	R^2
ECF	$AKD_{retido} = 15,08 + 0,0291.D - 2E-06.D^2$	97,76
TCF	$AKD_{retido} = 4,864 + 0,0398.D - 2E-06.D^2 + 1E-10.D^3$	99,26

Quadro 2B - Efeito da dosagem do agente de colagem AKD sobre grau de colagem ($COBB_{60}$) desenvolvido, e o grau de colagem em função do AKD retido

Grau de Colagem Desenvolvido, g/m^2		
Papel	Equação	R²
ECF	$COBB_{60} = 48,795 - 0,0078300.D + 544,4E-09.D^2$	96,00
TCF	$COBB_{60} = 46,360 - 0,0071733.D + 488,9E-09.D^2$	99,58
Grau de Colagem Desenvolvido x Total de Agente AKD Retido		
Papel	Equação	R²
ECF	$COBB_{60} = 33,767 - 0,00324.D$	88,57
TCF	$COBB_{60} = 34,798 - 0,00335.D$	86,07

APÊNDICE C

As equações matemáticas ajustadas e o coeficiente de determinação para o grau de colagem (cobb_{60}), em razão do envelhecimento fotoquímico dos papéis produzidos a partir das polpas ECF e TCF, são demonstrados a seguir:

D: dosagem do agente de colagem AKD, em g/ton de papel.

Quadro 2B - Efeito do envelhecimento fotoquímico sobre grau de colagem (cobb_{60}) desenvolvido

Grau de Colagem Desenvolvido, g/m ²		
Papel	Equação	R ²
ECF	$\text{COBB}_{60} = 46,586 - 0,00678.D + 444,4E-09.D^2$	96,47
ECF envelhecido	$\text{COBB}_{60} = 47,715 - 0,00761.D + 522E-09.D^2$	95,16
TCF	$\text{COBB}_{60} = 46,36 - 0,00717.D + 488,9E-09.D^2$	98,26
TCF envelhecido	$\text{COBB}_{60} = 42,78 - 0,00555.D + 333,3E-09.D^2$	98,27

APÊNDICE D

Os dados experimentais de atividade de água nos papéis colados com o agente de colagem AKD em laboratório foram ajustados a partir dos modelos matemáticos teóricos que se seguem: *Henderson*, *Henderson Modificada*, *Chung Pfof*, *Copace*, *Sigma-Copace*, *Sabbah* e *G.A.B* . No quadro a seguir têm-se as equações ajustadas e os coeficientes de determinação:

- φ = umidade relativa de equilíbrio, em decimal;
 T = temperatura do ambiente, em °C; e
 Ue = umidade de equilíbrio, grama de água/m² de papel.

Quadro 1D - Papel ECF envelhecido sem colagem interna

Modelo	Equação	R ²
<i>Henderson</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,00108 \cdot T))^{(1/2,2715)}$	99,68
<i>Henderson-Modif.</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,01732 \cdot (T - 18,7666)))^{(1/2,2781)}$	99,68
<i>Chung-Pfof</i>	$Ue = 9,530 - 1,955 \cdot \ln(-(T + 0,1223) \cdot \ln(\varphi))$	99,29
<i>Copace</i>	$Ue = \exp(-0,4455 + 0,052 \cdot T + 1,640 \cdot \varphi)$	97,54
<i>Sigma-Copace</i>	$Ue = \exp(-0,3773 + 0,009422 \cdot T + 0,9265 \cdot \exp(\varphi))$	95,59
<i>Sabbah</i>	$Ue = 1,6212 \cdot (\varphi)^{(0,628/T)^{-0,5253}}$	98,85
<i>G.A.B</i>	$Ue = 3,9262 \cdot 0,5730 \cdot 15,3641 \cdot \varphi / ((1 - 0,5730 \cdot \varphi) \cdot (1 - 0,5730 \cdot \varphi + 0,5730 \cdot 15,3641 \cdot \varphi))$	99,66

Quadro 2D - Papel ECF envelhecido com 0,15% de AKD base papel

Modelo	Equação	R²
<i>Henderson</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,00345 \cdot T))^{(1/1,806)}$	99,64
<i>Henderson-Modif.</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,08022 \cdot (T - 19,1424)))^{(1/1,8070)}$	99,63
<i>Chung-Pfost</i>	$Ue = 8,4932 - 1,86406 \cdot \ln(-(T + 0,452) \cdot \ln(\varphi))$	99,79
<i>Copace</i>	$Ue = \exp(-0,40721 + 0,02744 \cdot T + 2,02 \cdot \varphi)$	98,66
<i>Sigma-Copace</i>	$Ue = \exp(-0,4155 - 0,0191 \cdot T + 1,1303 \cdot \exp(\varphi))$	97,55
<i>Sabbah</i>	$Ue = 2,4051 \cdot (\varphi)^{(0,8273/T)^{-0,3604}}$	98,31
<i>G.A.B</i>	$Ue = 2,516 \cdot 0,730 \cdot 12,900 \cdot \varphi / ((1 - 0,730 \cdot \varphi) \cdot (1 - 0,730 \cdot \varphi + 0,730 \cdot 12,900 \cdot \varphi))$	99,70

Quadro 3D - Papel ECF envelhecido com 0,30% de AKD base papel

Modelo	Equação	R²
<i>Henderson</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,004221 \cdot T))^{(1/1,722)}$	99,32
<i>Henderson-Modif.</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,0231 \cdot (T - 16,3553)))^{(1/1,7225)}$	99,32
<i>Chung-Pfost</i>	$Ue = 8,2807 - 1,84322 \cdot \ln(-(T + 0,4177) \cdot \ln(\varphi))$	99,55
<i>Copace</i>	$Ue = \exp(-0,40994 + 0,02233 \cdot T + 2,1077 \cdot \varphi)$	98,44
<i>Sigma-Copace</i>	$Ue = \exp(-0,40811 - 0,026506 \cdot T + 1,1800 \cdot \exp(\varphi))$	97,51
<i>Sabbah</i>	$Ue = 2,4555 \cdot (\varphi)^{(0,8758/T)^{-0,3468}}$	97,79
<i>G.A.B</i>	$Ue = 2,300 \cdot 0,756 \cdot 12,727 \cdot \varphi / ((1 - 0,756 \cdot \varphi) \cdot (1 - 0,756 \cdot \varphi + 0,756 \cdot 12,727 \cdot \varphi))$	99,66

Quadro 4D - Papel ECF envelhecido com 0,45% de AKD base papel

Modelo	Equação	R²
<i>Henderson</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,00444 \cdot T))^{(1/1,720)}$	99,23
<i>Henderson-Modif.</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,0459 \cdot (T - 18,0674)))^{(1/1,7200)}$	99,23
<i>Chung-Pfost</i>	$Ue = 8,11356 - 1,8200 \cdot \ln(-(T + 0,3944) \cdot \ln(\varphi))$	99,50
<i>Copace</i>	$Ue = \exp(-0,4330 + 0,0220 \cdot T + 2,1142 \cdot \varphi)$	97,87
<i>Sigma-Copace</i>	$Ue = \exp(-0,3500 - 0,031203 \cdot T + 1,18113 \cdot \exp(\varphi))$	96,67
<i>Sabbah</i>	$Ue = 2,2978 \cdot (\varphi)^{(0,8789/T)^{-0,3611}}$	98,16
<i>G.A.B</i>	$Ue = 2,4343 \cdot 0,724 \cdot 10,3711 \cdot \varphi / ((1 - 0,724 \cdot \varphi) \cdot (1 - 0,724 \cdot \varphi + 0,724 \cdot 10,3711 \cdot \varphi))$	99,51

Quadro 5D - Papel ECF envelhecido com 0,75% de AKD base papel

Modelo	Equação	R²
<i>Henderson</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,006253 \cdot T))^{(1/1,5551)}$	99,31
<i>Henderson-Modif.</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,01496 \cdot (T - 11,6467)))^{(1/1,5556)}$	99,31
<i>Chung-Pfost</i>	$Ue = 7,8855 - 1,8201 \cdot \ln(-(T + 0,2524) \cdot \ln(\varphi))$	99,58
<i>Copace</i>	$Ue = \exp(-0,26415 + 0,003814 \cdot T + 2,3008 \cdot \varphi)$	98,19
<i>Sigma-Copace</i>	$Ue = \exp(6,284202 - 0,37566 \cdot T + 1,2753 \cdot \exp(\varphi))$	97,10
<i>Sabbah</i>	$Ue = 2,5965 \cdot (\varphi)^{(1,0125/T)^{-0,3185}}$	98,20
<i>G.A.B</i>	$Ue = 2,185 \cdot 0,760 \cdot 8,530 \cdot \varphi / ((1 - 0,760 \cdot \varphi) \cdot (1 - 0,760 \cdot \varphi + 0,760 \cdot 8,530 \cdot \varphi))$	99,56

Quadro 6D - Papel ECF não envelhecido sem colagem interna

Modelo	Equação	R²
<i>Henderson</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,00108 \cdot T))^{(1/2,2715)}$	99,68
<i>Henderson-Modif..</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,01732 \cdot (T - 18,7666)))^{(1/2,2781)}$	99,68
<i>Chung-Pfost</i>	$Ue = 9,530 - 1,955 \cdot \ln(-(T + 0,1223) \cdot \ln(\varphi))$	99,29
<i>Copace</i>	$Ue = \exp(-0,4455 + 0,052 \cdot T + 1,640 \cdot \varphi)$	97,54
<i>Sigma-Copace</i>	$Ue = \exp(-0,3773 + 0,009422 \cdot T + 0,9265 \cdot \exp(\varphi))$	95,59
<i>Sabbah</i>	$Ue = 1,6212 \cdot (\varphi)^{(0,6286/T)^{-0,5253}}$	98,85
<i>G.A.B</i>	$Ue = 3,9262 \cdot 0,5730 \cdot 15,3641 \cdot \varphi / ((1 - 0,5730 \cdot \varphi) \cdot (1 - 0,5730 \cdot \varphi + 0,5730 \cdot 15,3641 \cdot \varphi))$	99,66

Quadro 7D - Papel ECF sem envelhecimento com 0,15% de AKD base papel

Modelo	Equação	R²
<i>Henderson</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,004126 \cdot T))^{(1/1,80165)}$	99,64
<i>Henderson-Modif.</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,020107 \cdot (T - 15,9030)))^{(1/1,80266)}$	99,96
<i>Chung-Pfost</i>	$Ue = 7,71 - 1,6882 \cdot \ln(-(T + 0,5294) \cdot \ln(\varphi))$	99,88
<i>Copace</i>	$Ue = \exp(-0,24946 + 0,0155 \cdot T + 1,9987 \cdot \varphi)$	99,17
<i>Sigma-Copace</i>	$Ue = \exp(-0,3293 + 0,02680 \cdot T + 1,1156 \cdot \exp(\varphi))$	97,71
<i>Sabbah</i>	$Ue = 0,7719 \cdot (\varphi)^{(0,8516/T)^{-0,6848}}$	99,18
<i>G.A.B</i>	$Ue = 2,5692 \cdot 0,6848 \cdot 9,6823 \cdot \varphi / ((1 - 0,6848 \cdot \varphi) \cdot (1 - 0,6848 \cdot \varphi + 0,6848 \cdot 9,6823 \cdot \varphi))$	99,86

Quadro 8D - Papel ECF sem envelhecimento com 0,30% de AKD base papel

Modelo	Equação	R²
<i>Henderson</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,004372 \cdot T))^{(1/1,7711)}$	99,93
<i>Henderson-Modif.</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,003874 \cdot (T + 2,5084)))^{(1/1,7722)}$	99,93
<i>Chung-Pfost</i>	$Ue = 7,6921 - 1,6988 \cdot \ln(-(T + 0,5075) \cdot \ln(\varphi))$	99,83
<i>Copace</i>	$Ue = \exp(-0,2092 + 0,0123 \cdot T + 2,0231 \cdot \varphi)$	99,20
<i>Sigma-Copace</i>	$Ue = \exp(-0,26602 + 0,03149 \cdot T + 1,1289 \cdot \exp(\varphi))$	97,74
<i>Sabbah</i>	$Ue = 0,5579 \cdot (\varphi)^{(0,8717/T)^{-0,8201}}$	99,18
<i>G.A.B</i>	$Ue = 2,5733 \cdot 0,6850 \cdot 9,066 \cdot \varphi / ((1 - 0,6850 \cdot \varphi) \cdot (1 - 0,6850 \cdot \varphi + 0,6850 \cdot 9,066 \cdot \varphi))$	99,82

Quadro 9D - Papel ECF sem envelhecimento com 0,45% de AKD base papel

Modelo	Equação	R²
<i>Henderson</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,004523 \cdot T))^{(1/1,8034)}$	99,94
<i>Henderson-Modif.</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,005764 \cdot (T - 4,30451)))^{(1/1,8033)}$	99,94
<i>Chung-Pfost</i>	$Ue = 7,3185 - 1,6044 \cdot \ln(-(T + 0,5155) \cdot \ln(\varphi))$	99,84
<i>Copace</i>	$Ue = \exp(-0,1983 + 0,01036 \cdot T + 1,9956 \cdot \varphi)$	99,06
<i>Sigma-Copace</i>	$Ue = \exp(-0,2628 + 0,03250 \cdot T + 1,1147 \cdot \exp(\varphi))$	97,52
<i>Sabbah</i>	$Ue = 2,2402 \cdot (\varphi)^{(0,8528/T)^{-0,3383}}$	99,29
<i>G.A.B</i>	$Ue = 2,542 \cdot 0,6690 \cdot 8,940 \cdot \varphi / ((1 - 0,6690 \cdot \varphi) \cdot (1 - 0,6690 \cdot \varphi + 0,6690 \cdot 8,940 \cdot \varphi))$	99,84

Quadro 10D - Papel ECF sem envelhecimento com 0,75% de AKD base papel

Modelo	Equação	R²
<i>Henderson</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,006046 \cdot T))^{(1/1,6646)}$	99,89
<i>Henderson-Modif.</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,03773 \cdot (T - 16,7961)))^{(1/1,6648)}$	99,89
<i>Chung-Pfost</i>	$Ue = 7,07676 - 1,5822 \cdot \ln(-(T + 0,3818) \cdot \ln(\varphi))$	99,73
<i>Copace</i>	$Ue = \exp(-0,1812 + 0,00213 \cdot T + 2,1315 \cdot \varphi)$	99,45
<i>Sigma-Copace</i>	$Ue = \exp(-0,3462 + 0,0383 \cdot T + 1,1853 \cdot \exp(\varphi))$	98,19
<i>Sabbah</i>	$Ue = 0,7755 \cdot (\varphi)^{(0,9556/T)^{-0,6879}}$	98,97
<i>G.A.B</i>	$Ue = 2,1911 \cdot 0,7200 \cdot 8,4314 \cdot \varphi / ((1 - 0,7200 \cdot \varphi) \cdot (1 - 0,7200 \cdot \varphi + 0,7200 \cdot 8,4314 \cdot \varphi))$	99,77

Quadro 11D - Papel TCF envelhecido sem colagem interna

Modelo	Equação	R²
<i>Henderson</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,001978 \cdot T))^{(1/1,7688)}$	97,97
<i>Henderson-Modif.</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,01250 \cdot (T - 16,8735)))^{(1/1,7751)}$	97,97
<i>Chung-Pfost</i>	$Ue = 11,9763 - 2,5848 \cdot \ln(-(T + 0,8178) \cdot \ln(\varphi))$	98,39
<i>Copace</i>	$Ue = \exp(-0,9373 + 0,0699 \cdot T + 2,0620 \cdot \varphi)$	98,44
<i>Sigma-Copace</i>	$Ue = \exp(-0,8894 + 0,0192 \cdot T + 1,1595 \cdot \exp(\varphi))$	98,52
<i>Sabbah</i>	$Ue = 1,3626 \cdot (\varphi)^{(0,7030/T)^{-0,4524}}$	98,85
<i>G.A.B</i>	$Ue = 2,7253 \cdot 0,8256 \cdot 28,9667 \cdot \varphi / ((1 - 0,8256 \cdot \varphi) \cdot (1 - 0,8256 \cdot \varphi + 0,8256 \cdot 28,9667 \cdot \varphi))$	99,46

Quadro 12D - Papel TCF envelhecido com 0,15% de AKD base papel

Modelo	Equação	R²
<i>Henderson</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,002417 \cdot T))^{(1/2,2037)}$	97,90
<i>Henderson-Modif.</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,5023 \cdot (T - 19,0400)))^{(1/2,2056)}$	97,90
<i>Chung-Pfost</i>	$Ue = 7,0501 - 1,4642 \cdot \ln(-(T + 0,0683) \cdot \ln(\varphi))$	98,96
<i>Copace</i>	$Ue = \exp(-0,1731 + 0,0205 \cdot T + 1,7015 \cdot \varphi)$	96,91
<i>Sigma-Copace</i>	$Ue = \exp(-0,2145 - 0,0181 \cdot T + 0,9642 \cdot \exp(\varphi))$	95,48
<i>Sabbah</i>	$Ue = 0,6342 \cdot (\varphi)^{(0,6414/T)^{-0,7363}}$	97,99
<i>G.A.B</i>	$Ue = 2,5642 \cdot 0,6347 \cdot 17,2989 \cdot \varphi / ((1 - 0,6347 \cdot \varphi) \cdot (1 - 0,6347 \cdot \varphi + 0,6347 \cdot 17,2989 \cdot \varphi))$	99,36

Quadro 13D - Papel TCF envelhecido com 0,30% de AKD base papel

Modelo	Equação	R²
<i>Henderson</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,00341 \cdot T))^{(1/2,0473)}$	97,89
<i>Henderson-Modif.</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,06585 \cdot (T - 18,8814)))^{(1/2,0486)}$	97,89
<i>Chung-Pfost</i>	$Ue = 6,7992 - 1,4440 \cdot \ln(-(T + 0,0508) \cdot \ln(\varphi))$	98,23
<i>Copace</i>	$Ue = \exp(-0,1824 + 0,0136 \cdot T + 1,8305 \cdot \varphi)$	96,48
<i>Sigma-Copace</i>	$Ue = \exp(-0,08178 - 0,0349 \cdot T + 1,0371 \cdot \exp(\varphi))$	95,67
<i>Sabbah</i>	$Ue = 0,8253 \cdot (\varphi)^{(0,6880/T)^{-0,6361}}$	96,15
<i>G.A.B</i>	$Ue = 2,1014 \cdot 0,7103 \cdot 18,8698 \cdot \varphi / ((1 - 0,7103 \cdot \varphi) \cdot (1 - 0,7103 \cdot \varphi + 0,7103 \cdot 18,8698 \cdot \varphi))$	98,59

Quadro 14D - Papel TCF envelhecido com 0,45% de AKD base papel

Modelo	Equação	R²
<i>Henderson</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,003615 \cdot T))^{(1/2,0352)}$	98,20
<i>Henderson-Modif.</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,0551 \cdot (T - 18,6899)))^{(1/2,0364)}$	98,20
<i>Chung-Pfost</i>	$Ue = 6,6771 - 1,4215 \cdot \ln(-(T + 0,0567) \cdot \ln(\varphi))$	98,50
<i>Copace</i>	$Ue = \exp(-0,1970 + 0,0131 \cdot T + 1,8371 \cdot \varphi)$	96,75
<i>Sigma-Copace</i>	$Ue = \exp(-0,1941 - 0,0308 \cdot T + 1,0396 \cdot \exp(\varphi))$	95,84
<i>Sabbah</i>	$Ue = 1,6120 \cdot (\varphi)^{(0,6598/T)^{-0,4071}}$	6,59
<i>G.A.B</i>	$Ue = 2,0878 \cdot 0,7051 \cdot 17,9508 \cdot \varphi / ((1 - 0,7051 \cdot \varphi) \cdot (1 - 0,7051 \cdot \varphi + 0,7051 \cdot 17,9508 \cdot \varphi))$	98,82

Quadro 15D - Papel TCF envelhecido com 0,75% de AKD base papel

Modelo	Equação	R²
<i>Henderson</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,003982 \cdot T))^{(1/2,01679)}$	98,21
<i>Henderson-Modif.</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,02073 \cdot (T - 16,1679)))^{(1/2,0171)}$	98,21
<i>Chung-Pfost</i>	$Ue = 6,4601 - 1,3778 \cdot \ln(-(T + 0,0770) \cdot \ln(\varphi))$	98,54
<i>Copace</i>	$Ue = \exp(-0,1878 + 0,0103 \cdot T + 1,8528 \cdot \varphi)$	96,88
<i>Sigma-Copace</i>	$Ue = \exp(-0,2162 - 0,03240 \cdot T + 1,0483 \cdot \exp(\varphi))$	96,05
<i>Sabbah</i>	$Ue = 1,3627 \cdot (\varphi)^{(0,7030/T)^{-0,4524}}$	96,49
<i>G.A.B</i>	$Ue = 1,9747 \cdot 0,7149 \cdot 18,3031 \cdot \varphi / ((1 - 0,7149 \cdot \varphi) \cdot (1 - 0,7149 \cdot \varphi + 0,7149 \cdot 18,3031 \cdot \varphi))$	98,85

Quadro 16D - Papel TCF não envelhecido sem colagem interna

Modelo	Equação	R²
<i>Henderson</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,001978 \cdot T))^{(1/1,7688)}$	97,97
<i>Henderson-Modif.</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,01250 \cdot (T - 16,8735)))^{(1/1,7751)}$	97,97
<i>Chung-Pfost</i>	$Ue = 11,9763 - 2,5848 \cdot \ln(-(T + 0,8178) \cdot \ln(\varphi))$	98,39
<i>Copace</i>	$Ue = \exp(-0,9373 + 0,0699 \cdot T + 2,0620 \cdot \varphi)$	98,44
<i>Sigma-Copace</i>	$Ue = \exp(-0,8894 + 0,0192 \cdot T + 1,1595 \cdot \exp(\varphi))$	98,52
<i>Sabbah</i>	$Ue = 1,3626 \cdot (\varphi)^{(0,7030/T)^{-0,4524}}$	98,85
<i>G.A.B</i>	$Ue = 2,7253 \cdot 0,8256 \cdot 28,9667 \cdot \varphi / ((1 - 0,8256 \cdot \varphi) \cdot (1 - 0,8256 \cdot \varphi + 0,8256 \cdot 28,9667 \cdot \varphi))$	99,46

Quadro 17D - Papel TCF sem envelhecimento com 0,15% de AKD base papel

Modelo	Equação	R²
<i>Henderson</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,0908 \cdot T))^{(1/0,0725)}$	64,67
<i>Henderson-Modif.</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,0859 \cdot (T - 0,6605)))^{(1/0,0843)}$	94,67
<i>Chung-Pfost</i>	$Ue = 8,6848 - 1,9545 \cdot \ln(-(T + 0,3182) \cdot \ln(\varphi))$	97,82
<i>Copace</i>	$Ue = \exp(-0,4821 + 0,0186 \cdot T + 2,3584 \cdot \varphi)$	98,86
<i>Sigma-Copace</i>	$Ue = \exp(-0,4407 - 0,0364 \cdot T + 1,3068 \cdot \exp(\varphi))$	99,15
<i>Sabbah</i>	$Ue = 3,2700 \cdot (\varphi)^{(1,1062/T)^{-0,3000}}$	97,99
<i>G.A.B</i>	$Ue = 1,6534 \cdot 0,8798 \cdot 27,7510 \cdot \varphi / ((1 - 0,8798 \cdot \varphi) \cdot (1 - 0,8798 \cdot \varphi + 0,8798 \cdot 27,7510 \cdot \varphi))$	99,70

Quadro 18D - Papel TCF sem envelhecimento com 0,30% de AKD base papel

Modelo	Equação	R²
<i>Henderson</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,005883 \cdot T))^{(1/1,4900)}$	98,58
<i>Henderson-Modif.</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,02381 \cdot (T - 15,0584)))^{(1/1,4900)}$	98,58
<i>Chung-Pfost</i>	$Ue = 8,6770 - 1,9620 \cdot \ln(-(T + 0,2972) \ln(\varphi))$	98,40
<i>Copace</i>	$Ue = \exp(-0,4566 + 0,0171 \cdot T + 2,3563 \cdot \varphi)$	99,23
<i>Sigma-Copace</i>	$Ue = \exp(-0,3199 - 0,0426 \cdot T + 1,3051 \cdot \exp(\varphi))$	99,27
<i>Sabbah</i>	$Ue = 3,1200 \cdot (\varphi) \cdot (1,1100/T)^{-0,3020}$	96,15
<i>G.A.B</i>	$Ue = 1,7200 \cdot 0,8680 \cdot 23,0440 \cdot \varphi / ((1 - 0,8680 \cdot \varphi) \cdot (1 - 0,8680 \cdot \varphi + 0,8680 \cdot 23,0440 \cdot \varphi))$	99,85

Quadro 19D - Papel TCF sem envelhecimento com 0,45% de AKD base papel

Modelo	Equação	R²
<i>Henderson</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,00553 \cdot T))^{(1/1,6375)}$	98,38
<i>Henderson-Modif.</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,0006611 \cdot (T - 125,3541)))^{(1/1,7270)}$	98,33
<i>Chung-Pfost</i>	$Ue = 7,6203 - 1,6846 \cdot \ln(-(T + 0,4810) \cdot \ln(\varphi))$	98,54
<i>Copace</i>	$Ue = \exp(-0,2815 + 0,00888 \cdot T + 2,1936 \cdot \varphi)$	98,90
<i>Sigma-Copace</i>	$Ue = \exp(-0,2763 - 0,0417 \cdot T + 1,2250 \cdot \exp(\varphi))$	98,92
<i>Sabbah</i>	$Ue = 0,3768 \cdot (\varphi) \cdot (0,9341/T)^{-0,9508}$	95,31
<i>G.A.B</i>	$Ue = 1,6400 \cdot 0,8436 \cdot 25,2224 \cdot \varphi / ((1 - 0,8436 \cdot \varphi) \cdot (1 - 0,8436 \cdot \varphi + 0,8436 \cdot 25,2224 \cdot \varphi))$	99,70

Quadro 20D - Papel TCF sem envelhecimento com 0,75% de AKD base papel

Modelo	Equação	R²
<i>Henderson</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,00791 \cdot T))^{(1/1,5015)}$	98,55
<i>Henderson-Modif.</i>	$Ue = (\ln(1 - \varphi)/(-0,02138 \cdot (T - 12,6054)))^{(1/1,5016)}$	98,55
<i>Chung-Pfost</i>	$Ue = 7,0022 - 1,5730 \cdot \ln(-(T + 0,3453) \cdot \ln(\varphi))$	98,32
<i>Copace</i>	$Ue = \exp(-0,3300 + 0,001336 \cdot T + 2,3315 \cdot \varphi)$	99,45
<i>Sigma-Copace</i>	$Ue = \exp(-0,2720 - 0,05403 \cdot T + 1,3000 \cdot \exp(\varphi))$	96,05
<i>Sabbah</i>	$Ue = 1,0055 \cdot (\varphi) \cdot (1,1071/T)^{-0,6093}$	95,53
<i>G.A.B</i>	$Ue = 1,3630 \cdot 0,8732 \cdot 27,8007 \cdot \varphi / ((1 - 0,8732 \cdot \varphi) \cdot (1 - 0,8732 \cdot \varphi + 0,8732 \cdot 27,8007 \cdot \varphi))$	99,95