

JOÃO PEDRO CARVALHO SEQUEIRA

# MODIFICAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO NATURAL COM SÍLICA PARA APLICAÇÕES EM PAPEL

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Julho de 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



João Pedro Carvalho Sequeira

# MODIFICAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO NATURAL COM SÍLICA PARA APLICAÇÕES EM PAPEL

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química orientada pelo Professor Doutor Paulo Ferreira e pelo Doutor José Gamelas, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Julho 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

This work was partially funded by FCT – Fundação para a Ciência e Tecnologia, in the framework of the Project PTDC/EQU-EQU/120578/2010, and by FEDER – Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional, through the program COMPETE (Programa Operacional Fatores de Competitividade) (FCOMP-01-0124-FEDER-020483).

Este trabalho foi parcialmente financiado pela FCT – Fundação para a Ciência e Tecnologia, no âmbito do Projeto PTDC/EQU-EQU/120578/2010, e pelo FEDER – Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional, através do COMPETE (Programa Operacional Fatores de Competitividade) (FCOMP-01-0124-FEDER-020483).



# Agradecimentos

Na realização desta dissertação de mestrado contei com diversos apoios, sem os quais este não se teria tornado uma realidade. Às diversas pessoas que desempenharam esse papel quero expressar um especial agradecimento.

Ao Professor Doutor Paulo Ferreira e ao Doutor José Gamelas, quero agradecer a enorme disponibilidade, a sapiência, o interesse demonstrado e o apoio ao longo deste semestre. Também queria mostrar a minha gratidão por me permitirem estudar e trabalhar sobre um tema que aprecio e por me proporcionarem o contacto com outra instituição, o RAIZ - Instituto de Investigação da Floresta e Papel.

À Engenheira Ana Filipa Lourenço agradeço toda a disponibilidade, paciência e dedicação na transmissão de vários ensinamentos e conhecimentos fundamentais para a realização deste estudo. A ela todo o apoio e carinho nesta fase difícil pela qual está a passar.

Ao RAIZ por disponibilizar todas as condições, ao nível de instalações e equipamentos, para a concretização de uma parte essencial do procedimento experimental. Aos seus técnicos e bolsiros também quero agradecer pela sua pronta disponibilidade em colaborar e pelos momentos de boa disposição proporcionados.

Aos Engenheiros Jorge Pedrosa e Tiago Nunes, agradeço o genuíno auxílio e o companheirismo demonstrado ao longo deste semestre.

Ao meu tio Jorge, quero demonstrar a minha gratidão pelo apoio incondicional dado ao longo do meu percurso académico.

Agradeço igualmente aos meus amigos e familiares que demonstraram interesse e incentivo na concretização de mais uma etapa académica.



# Resumo

Esta dissertação de mestrado teve como objectivo modificar partículas de carbonato de cálcio natural (GCC) com sílica, *in situ*, seguindo a metodologia sol-gel, de modo a melhorar a resistência mecânica da folha de papel.

Foram utilizadas três gamas de GCC, testando diferentes tamanhos e brancuras, para efectuar o revestimento de sílica, seguindo a metodologia que Gamelas et al. (2011) aplicou ao carbonato de cálcio precipitado. A reacção sol-gel decorreu em meio alcalino durante 24 horas a uma temperatura de 21°C, utilizando TEOS como precursor.

Com o intuito de caracterizar as partículas de carbonato de cálcio, original e modificado, foram utilizadas diversas técnicas analíticas para analisar: a morfologia (microscopia electrónica de varrimento), o tamanho (espectroscopia de difracção laser), a composição química (espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier), a quantidade de sílica presente no GCC (termogravimetria), a brancura (espectrofotometria) e a carga da partícula (medição de potencial zeta). Concluiu-se que houve deposição de sílica nas partículas de GCC, tal como era expectável.

Tal como com o PCC modificado, documentado em Lourenço et al. (2013), conseguiu-se obter melhorias nas propriedades mecânicas da folha quando o *filler* de GCC modificado foi aplicado para um alvo de 20 %(w/w) na folha, independentemente da gama utilizada, concretizando-se um dos objectivos propostos. Esta melhoria deve-se à presença de grupos hidroxilo da sílica, que permitem estabelecer pontes de hidrogénio com as fibras de celulose. O aumento na resistência da folha ocorreu em maior grau no GCC com menor tamanho de partícula, indicativo que a deposição de sílica depende do tamanho das partículas de GCC. Relativamente às propriedades ópticas das folhas, estas foram ligeiramente prejudicadas com a aplicação dos GCC's modificados, sugerindo que a folha está "fechada" devido a uma ligação *filler*-fibra mais forte, sendo que perdeu-se menos opacidade no GCC com menor tamanho de partícula. Assim, constatou-se que é preferível modificar este carbonato de cálcio.

Nos GCC's que se diferenciavam pelo nível de brancura, não houve diferenças a registar entre as folhas formadas por estas duas cargas minerais.

Compararam-se os resultados obtidos com GCC modificado com os de PCC, conseguidos por Lourenço et al. (2013), constatando-se que é mais positivo modificar PCC do que GCC. Além da tendência natural que o PCC possui para repercutir boas propriedades ópticas na folha de papel, o revestimento com sílica induziu uma melhoria nas propriedades mecânicas da folha numa magnitude superior às obtidas com GCC, ultrapassando a capacidade intrínseca que este *filler* contém neste âmbito. Este resultado foi semelhante ao obtido pela aplicação de GCC modificado correspondente a 30 %(w/w) da folha.

Também se produziram folhas de papel com uma mistura de cargas minerais, 20 %(w/w) GCC modificado e 10 %(w/w) de carbonato de cálcio precipitado, com o objectivo de reduzir a quantidade de carga modificada e para melhorar as propriedades ópticas. Os resultados indicam que é preferível usar esta carga mineral a apenas GCC modificado, se tivermos em conta os custos associados à modificação.

Ao utilizar cargas modificadas, comprovou-se que é possível aumentar o conteúdo em cerca de 10 % da carga mineral sem prejudicar as propriedades mecânicas das folhas de papel. Este facto foi confirmado tanto na aplicação de GCC modificado, como na de mistura de cargas, sendo esta mais vantajosa devido à componente económica.

Como os objectivos deste estudo estão intimamente ligados a um factor económico, deverão estimar-se os custos económicos da modificação de carbonato de cálcio a fim de avaliar devidamente os resultados obtidos.

Apesar dos resultados não serem totalmente positivos na aplicação a papéis de impressão e escrita, isto é, em relação ao carbonato de cálcio precipitado, poderão ser úteis em papéis com outro tipo de utilização, onde as propriedades ópticas não são fundamentais.



# Abstract

This master thesis had as its objective to modify particles of ground calcium carbonate with silica, in situ, following the sol-gel method, in order to improve the mechanical strength of the paper.

Three GCC ranges were used, with different sizes and brightness, to carry out silica coating, following the Gamelas et al. (2011) methodology applied to precipitated calcium carbonate. The sol-gel reaction took place under alkaline conditions during 24 hours at a temperature of 21°C, using TEOS as a precursor.

In order to characterize the original and modified particles of calcium carbonate, multiple analytical techniques were utilized to test: morphology (scanning electron microscopy), the size (laser diffraction spectroscopy), chemical composition (infrared spectroscopy), amount of silica present in the GCC (thermogravimetry), brightness (spectrophotometry) and particle charge (measuring of zeta potential). It was concluded that silica deposition was in GCC particles, as expected.

The modified PCC, documented in Lourenço et al. (2013), succeeded in obtaining improvements in the mechanical properties of the sheet when the modified GCC filler was applied for a goal of 20 %(w/w) in sheet, regardless of the range, one of the objectives was achieved. This improvement is due to the presence of hydroxyl groups of silica, which establish hydrogen bonds with the cellulose fibers. The increase in sheet resistance occurred to a larger degree in the GCC with smallest particle size, indicating that silica deposition depends on GCC particle size. Regarding the optical properties of sheets, these were slightly prejudiced with the application of GCC's modified, suggesting that the sheet is "closed" due to a stronger connection filler-fiber, and a slighter loss of opacity in the GCC with smaller particle size. Thus, it was found that it is preferable to modify calcium carbonate.

In GCCs that differed on the level of brightness, there were no differences to register between the sheets formed by these two mineral fillers.

The results achieved with the modified PCC, which Lourenço et al. (2013) had obtained, have been compared noting that it is better to modify PCC than GCC. Besides the

natural tendency that the PCC has to pass good optical properties on the sheet of paper, coating with silica induced a higher improvement in the mechanical properties of a sheet than those obtained with GCC magnitude, overcoming the intrinsic ability that this filler contains in this context. This result was similar to that obtained by applying the sheet corresponding modified GCC 30 %(w/w).

Paper sheets were also produced with a mineral filler mixture, 20 %(w/w) modified GCC and 10 %(w/w) of precipitated calcium carbonate, with the aim of reducing the amount of modified load and improving the optical properties. The results indicate that it is preferable to use this filler than just modified GCC, if we take into account the costs associated with the modification.

By using modified loads, it was shown that it is possible to increase the content, about 10 %, of mineral filler without damaging the mechanical properties of the paper sheets. This was confirmed both in the use of modified GCC, as in the filler mixture, the latter having advantage due to the economic component.

Since the objectives of this study are closely linked to an economic factor it should be estimated the economic costs of the modification of calcium carbonate in order to properly evaluate the obtained results.

Although the results were not entirely positive in applying the uncoated woodfree printing, that is, regarding to precipitated calcium carbonate, it may be useful in papers with other use where the optical properties are not fundamental.

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Enquadramento e motivação . . . . .	1
1.1.1	Objectivo . . . . .	2
1.2	Papel . . . . .	2
1.2.1	Matérias-Primas . . . . .	3
1.2.2	Constituintes do papel . . . . .	4
1.2.3	Cargas minerais . . . . .	6
1.2.4	Modificação de cargas minerais . . . . .	12
1.2.5	Método Sol-Gel . . . . .	16
1.2.6	Propriedades do papel . . . . .	17
<b>2</b>	<b>Materiais e métodos</b>	<b>21</b>
2.1	Revestimento de carbonato de cálcio com sílica . . . . .	21
2.1.1	Caracterização de partículas . . . . .	22
2.2	Testes papeleiros . . . . .	26
2.2.1	Formação de folhas . . . . .	26
2.2.2	Caracterização das folhas formadas . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>31</b>
3.1	Caracterização de Partículas . . . . .	31
3.1.1	Morfologia . . . . .	31
3.1.2	Tamanho de Partícula . . . . .	33
3.1.3	Potencial Zeta . . . . .	35
3.1.4	Composição Química . . . . .	37
3.1.5	Quantidade de sílica nos híbridos GCC-Sílica . . . . .	39
3.1.6	Brancura . . . . .	41
3.2	Caracterização de folhas de papel . . . . .	42
3.2.1	Retenção de carga mineral . . . . .	42
3.2.2	Propriedades estruturais, mecânicas e ópticas . . . . .	43

3.2.3	Comparação entre cargas minerais . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Conclusões</b>	<b>57</b>
<b>5</b>	<b>Trabalho Futuro</b>	<b>61</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>62</b>
	<b>Anexo A Separação de GCC da mistura reaccional</b>	<b>71</b>
	<b>Anexo B Preparação de fibra e aditivos</b>	<b>73</b>
B.1	Determinação da consistência da fibra . . . . .	73
B.2	Fibra . . . . .	74
B.3	GCC . . . . .	74
B.4	Amido + ASA . . . . .	74
B.5	CPAM . . . . .	75
	<b>Anexo C Formação de folhas</b>	<b>77</b>
C.1	Prensagem e condicionamento das folhas . . . . .	77
	<b>Anexo D Imagens SEM</b>	<b>79</b>
	<b>Anexo E LDS - Tamanho de partícula</b>	<b>83</b>
	<b>Anexo F Potencial zeta</b>	<b>85</b>
	<b>Anexo G FT-IR</b>	<b>87</b>
	<b>Anexo H Retenção de cargas minerais</b>	<b>89</b>
	<b>Anexo I Caracterização de folhas de papel</b>	<b>91</b>

# Lista de Figuras

1.1	Esquema da actuação dos agentes de retenção durante a formação da folha.	6
1.2	Distribuição do consumo mundial de <i>fillers</i> em 2004. . . . .	9
1.3	Imagens por microscopia electrónica de varrimento das três morfologias do mineral calcite, (a) Escalenoédrica, (b) Prismática e (c) Romboédrica. . .	10
1.4	Esquema do processo de produção de carbonato de cálcio natural. . . . .	11
2.1	Imagem da modificação laboratorial de GCC com sílica. . . . .	22
2.2	Formador MARVI 255/SA . . . . .	28
3.1	Imagens SEM do Hydrocarb <sup>®</sup> 60 original 20000x (a) e modificado 20000x (b). . . . .	32
3.2	Imagens SEM do Hydrocarb <sup>®</sup> 90 original 20000x (a) e modificado 20000x (b). . . . .	32
3.3	Imagens SEM do Hydrocarb <sup>®</sup> 90 E original 20000x (a) e modificado 20000x (b). . . . .	33
3.4	Relação do índice de tracção com a quantidade de carbonato de cálcio presente no papel e com o tamanho de partícula dessa mesma carga. . . . .	34
3.5	Distribuição do tamanho de partículas fraccionada do GCC Hydrocarb <sup>®</sup> 60 original e modificado. . . . .	35
3.6	Distribuição do tamanho de partículas fraccionada do GCC Hydrocarb <sup>®</sup> 90 original e modificado. . . . .	36
3.7	Distribuição do tamanho de partículas fraccionada do GCC Hydrocarb <sup>®</sup> 90 E original e modificado. . . . .	36
3.8	Espectros FT-IR de GCC H60 e GCC's modificados. . . . .	38
3.9	Termograma dos GCC H60 original e modificado. . . . .	39
3.10	Termograma dos GCC H90 original e modificado. . . . .	40
3.11	Termograma dos GCC H90 E original e modificado. . . . .	41
3.12	Valores médios da retenção de sólidos nas folhas formadas com 20 %(w/w) de <i>filler</i> . . . . .	42

3.13	Valores médios da retenção de sólidos nas folhas formadas com 20 e 30 % (w/w) de GCC H60 modificado e com mistura de cargas minerais. . . . .	44
3.14	Factor mecânico e óptico de <i>filler</i> entre as folhas produzidas com PCC e GCC's originais/modificados. . . . .	50
3.15	Factor mecânico e óptico de <i>filler</i> entre as folhas produzidas com PCC e GCC H60 original/modificado. . . . .	51
3.16	Factor mecânico e óptico de <i>filler</i> entre as folhas produzidas com PCC e GCC H90 original/modificado. . . . .	53
3.17	Factor mecânico e óptico de <i>filler</i> entre as folhas produzidas com PCC's e GCC's a 30 % (w/w). . . . .	54
3.18	Factor mecânico e óptico de <i>filler</i> entre as folhas produzidas com cargas minerais modificadas a 30 % (w/w) e 20 % (w/w) originais. . . . .	55
D.1	Imagens SEM do Hydrocarb <sup>®</sup> 60 original, 7500x (a) e 20000x (c); Hydrocarb <sup>®</sup> 60 modificado , 7500x (b) e 20000x (d). . . . .	79
D.2	Imagens SEM do Hydrocarb 90 original, 7500x (a) e 20000x (c); Hydrocarb 90 modificado , 7500x (b) e 20000x (d). . . . .	80
D.3	Imagens SEM do Hydrocarb <sup>®</sup> 90 E original, 7500x (a) e 20000x (c); Hydrocarb <sup>®</sup> 90 E modificado , 7500x (b) e 20000x (d). . . . .	81
E.1	Distribuição do tamanho de partículas fraccionada (a) e acumulativa (b) do Hydrocarb <sup>®</sup> 60 original e modificado. . . . .	83
E.2	Distribuição do tamanho de partículas fraccionada (a) e acumulativa (b) do Hydrocarb <sup>®</sup> 90 original e modificado. . . . .	84
E.3	Distribuição do tamanho de partículas fraccionada (a) e acumulativa (b) do Hydrocarb <sup>®</sup> 90E original e modificado. . . . .	84
F.1	Distribuição do potencial zeta das amostras (a) Hydrocarb <sup>®</sup> 60, (b) Hydrocarb <sup>®</sup> 90 e (c) Hydrocarb <sup>®</sup> 90 Extra, original e modificado. . . . .	85
G.1	Espectro FTIR das amostras de carbonato de cálcio natural (a) H60, (b) H90 e (c) H90E, original e modificado. . . . .	87

# Lista de Tabelas

1.1	Composição química média de folhosas, em percentagem ponderal (base seca). . . . .	4
1.2	Propriedades físicas gerais de caulino, talco e carbonato de cálcio. . . . .	8
2.1	Tipos de cargas minerais usados na formação de folhas de papel. . . . .	27
2.2	Quantidade de cada aditivo, e respectivo tempo de contacto, aplicado na formação de uma folha de papel. . . . .	28
2.3	Equipamentos e normas utilizados nos testes papeleiros com o objectivo de caracterizar as folhas de papel. . . . .	29
3.1	Mediana do tamanho de partícula de cada gama de carbonato de cálcio natural, original e modificado. . . . .	34
3.2	Potencial zeta do carbonato de cálcio original e modificado. . . . .	37
3.3	Composição química (%(w/w)) dos GCC's originais e modificados. . . . .	40
3.4	Brancura ISO R547 (%) dos GCC's originais e modificados. . . . .	41
3.5	Propriedades estruturais, mecânicas e ópticas das folhas produzidas com GCC H60 original e modificado. . . . .	45
3.6	Propriedades estruturais, mecânicas e ópticas das folhas produzidas com GCC H90 original e modificado. . . . .	46
3.7	Propriedades estruturais, mecânicas e ópticas das folhas produzidas com GCC H90 E original e modificado. . . . .	47
3.8	Propriedades estruturais, mecânicas e ópticas das folhas produzidas com GCC H60 modificado e mistura PCC + GCC H60 modificado. . . . .	48
3.9	Factor mecânico de <i>filler</i> aplicado para diferentes combinações de séries de folhas produzidas com GCC H90 e H90E. . . . .	49
3.10	Factor mecânico de <i>filler</i> aplicado para diferentes combinações de séries de folhas produzidas com GCC H90-M e H90E-M. . . . .	49
3.11	Propriedades das folhas produzidas com PCC e com PCC Modificado. . . . .	50

H.1	Retenção de carga mineral para cada série de folhas produzidas com 20 %(w/w) de GCC não modificado. . . . .	89
H.2	Retenção de carga mineral para cada série de folhas produzidas com 20 %(w/w) de GCC modificado. . . . .	90
H.3	Retenção de carga mineral para cada série de folhas produzidas com 30 %(w/w) de GCC não modificado e mistura de cargas minerais (H60 modi- ficado + PCC). . . . .	90
I.1	Propriedades estruturais, mecânicas e ópticas das folhas produzidas com GCC H60 original e modificado. . . . .	91
I.2	Propriedades estruturais, mecânicas e ópticas das folhas produzidas com GCC H90 original e modificado. . . . .	92
I.3	Propriedades estruturais, mecânicas e ópticas das folhas produzidas com GCC H90 E original e modificado. . . . .	93
I.4	Propriedades estruturais, mecânicas e ópticas das folhas produzidas com 30 %(w/w) de GCC H60 modificado e mistura PCC + GCC H60 modificado. . . . .	94



# Abreviaturas e Nomenclatura

AKD	<i>Alkylketene dimer</i> (Dímero de alquil ceteno)
ASA	<i>Alkenyl Succinic Anhydride</i> (Anidrido alquenil succínico)
CEDL	Coeficiente Específico de Dispersão da Luz
CPAM	<i>Cationic Polyacrylamide</i> (Poliacrilamida Catiónica)
ELS	<i>Electrophoretic Light Scattering</i> (Espalhamento Electroforético da Luz)
FMF	Factor Mecânico de <i>Filler</i>
FOF	Factor Óptico de <i>Filler</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier)
GCC	<i>Ground Calcium Carbonate</i> (Carbonato de cálcio natural)
H60	GCC Hydrocarb <sup>®</sup> 60
H60 20	Folhas produzidas com 20 %(w/w) de GCC Hydrocarb <sup>®</sup> 60
H60-M + PCC	Folhas produzidas com 20 %(w/w) de GCC Hydrocarb <sup>®</sup> 60 Modificado e 10 %(w/w) de PCC
H60-M 20	Folhas produzidas com 20 %(w/w) de GCC Hydrocarb <sup>®</sup> 60 Modificado
H60-M 30	Folhas produzidas com 30 %(w/w) de GCC Hydrocarb <sup>®</sup> 60 Modificado
H90	GCC Hydrocarb <sup>®</sup> 90
H90 20	Folhas produzidas com 20 %(w/w) de GCC Hydrocarb <sup>®</sup> 90
H90-M 20	Folhas produzidas com 20 %(w/w) de GCC Hydrocarb <sup>®</sup> 90 Modificado

## ABREVIATURAS E NOMENCLATURA

---

H90E	GCC Hydrocarb <sup>®</sup> 90 Extra
H90E 20	Folhas produzidas com 20 %(w/w) de GCC Hydrocarb <sup>®</sup> 90 E
H90EM 20	Folhas produzidas com 20 %(w/w) de GCC Hydrocarb <sup>®</sup> 90 E Modificado
LDS	<i>Laser Diffraction Spectroscopy</i> (Espectroscopia de difracção laser)
PCC	<i>Precipitated Calcium Carbonate</i> (Carbonato de cálcio precipitado)
RAIZ	Instituto de Investigação da Floresta e do Papel
SEM	<i>Scanning Electronic Microscopy</i> (Microscopia electrónica de varrimento)
TEA	<i>Tensile Energy Absorption</i> (Trabalho de tracção)
TEOS	Tetra etil ortosilicato
TG	Termogravimetria
TMOS	Tetra metil ortosilicato
UWF	<i>Uncoated woodfree printing</i> (Papéis finos não revestidos)

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Enquadramento e motivação

A fibra no fabrico de papel é uma matéria-prima muito cara. De acordo com o propósito de baixar os custos e com o intuito de melhorar algumas propriedades ópticas e estruturais do papel, a indústria usa cargas minerais (*fillers*) como, por exemplo, carbonato de cálcio, caulino ou talco. Segundo Cheng et al. (2011) o custo de *filler* pode ser 4 a 7 vezes inferior ao preço de mercado da pasta kraft. Além deste facto, folhas com um elevado conteúdo de cargas secam mais rapidamente, o que se traduz num menor consumo de vapor. Todos estes aspectos afectam positivamente a economia do processo. A somar a estas vantagens económicas, pode-se acrescentar o facto das propriedades ópticas (opacidade, brancura) melhorarem, bem como a lisura e a imprimabilidade. A importância deste aditivo, devido aos efeitos descritos, está bem patente na quantidade presente no papel, cerca de 20 a 35 % (w/w) em papéis de impressão e escrita (Neimo e Yhdistys, 1999), sendo o segundo constituinte numa folha de papel. À primeira vista, a indústria papeleira poderia aumentar a quantidade deste composto, porém, esse aumento de partículas inorgânicas implicaria redução das propriedades mecânicas do papel e problemas adicionais na zona húmida do processo de produção, ao nível da retenção. Deste modo, existe uma relação de compromisso, à qual se tem que obedecer na adição de *filler*.

Ao longo do tempo tem havido diversas tentativas de ultrapassar ou minorar este problema, principalmente, através da modificação da superfície do carbonato de cálcio precipitado (PCC, *Precipitated Calcium Carbonate*), quer seja com compostos orgânicos, quer seja através de materiais inorgânicos (Shen et al., 2009). Contudo, têm-se obtido poucos progressos relativamente às propriedades mecânicas, quando a modificação é realizada através de substâncias inorgânicas. Um estudo realizado por Gamelas et al. (2011) revela a modificação de PCC através do revestimento com sílica, *in situ*, seguindo o método sol-

gel. A formação de folhas, aplicando estas cargas modificadas, e respectiva caracterização está documentada em Lourenço et al. (2013). Neste artigo, os autores comparam os resultados da aplicação de PCC modificado e não modificado. Estes revelam uma melhoria nas propriedades mecânicas do papel, como a tracção e a resistência interna, sem pôr em causa as propriedades ópticas.

### 1.1.1 Objectivo

O objectivo desta dissertação de mestrado passa por propor a aplicação do mesmo método de modificação realizado por Gamelas et al. (2011) relativamente a outra carga mineral: o carbonato de cálcio natural (GCC, *Ground Calcium Carbonate*). O GCC é uma das cargas minerais mais usadas no fabrico de papel, por isso é de todo relevante apurar os resultados consequentes da modificação deste composto. As principais vantagens no uso deste *filler* pela indústria papelreira prendem-se com o facto de ser uma matéria-prima de baixo custo e com uma capacidade de produção mais elevada comparativamente a outros *fillers*, como o PCC. Estas características advêm do facto do GCC ser um composto natural extraído da crosta terrestre, enquanto que o PCC é sintetizado industrialmente.

Espera-se obter resultados coerentes com Lourenço et al. (2013), ocorrendo a melhoria das propriedades mecânicas do papel como resultado da aplicação de GCC modificado versus GCC. É ainda desejável que, com a modificação do GCC, o melhoramento destas propriedades seja maior relativamente aos resultados do PCC modificado versus PCC, por forma a constituir um atractivo adicional na escolha desta carga por parte da indústria papelreira no fabrico de papéis de impressão e escrita.

Outro objectivo pretendido é aumentar a quantidade de carga mineral aplicada no papel. Serão produzidas folhas em que 30 % (w/w) da sua constituição corresponde a carbonato de cálcio natural modificado, ocorrendo uma maior substituição parcial de uma matéria-prima cara (fibra) por outra menos dispendiosa.

Por último, aplicam-se misturas de cargas minerais na formação de folhas. Estas serão constituídas, ao nível de cargas minerais, por carbonato de cálcio natural modificado e carbonato de cálcio precipitado, de modo a obter folhas com boas propriedades mecânicas (provenientes do GCC modificado) e ópticas, resultado da aplicação de carbonato de cálcio precipitado.

## 1.2 Papel

Há centenas de anos que o papel tem vindo a ser usado com diferentes propósitos, desde planos de guerra, passando pela emissão de notas, na literatura ou até o simples

facto de qualquer cidadão conseguir escrever o seu próprio manuscrito.

O papel é uma teia de fibras de celulose, ligadas por entrelaçamento e pela utilização de agentes de ligação, sendo utilizado para escrita, impressão, acondicionamento, embalagem, decoração, limpeza, etc (Paperindex, 2006).

Actualmente, o papel de impressão e escrita continua a ser uma ferramenta de trabalho essencial e vital em qualquer organização moderna, devido às suas características intrínsecas, tais como ser leve, fino, poroso, opaco, flexível, versátil e pouco dispendioso. Isto permite ainda que seja facilmente agarrado, transportado, manipulado, dobrado e marcado. Assim, num contexto de escritório, este material pode ser utilizado como:

- meio para armazenar informação;
- suporte para gerir e coordenar actividades;
- instrumento de apoio à discussão;
- suporte para organizar, relembrar e documentar o conhecimento individual;
- meio para manter a posse da informação antes de ser partilhada.

Uma sociedade economicamente desenvolvida consome um elevado volume de papel. A sua procura está intimamente ligada ao desempenho económico de um país ou região. A recessão económica na Europa e, conseqüentemente, o aumento da taxa de desemprego, conduziram a uma redução no consumo global de papéis finos não revestidos (UWF, *Uncoated woodfree printing*). Embora este cenário macroeconómico não seja favorável, o consumo de papéis de escritório caracteriza-se por ter uma boa resiliência, como é possível constatar no relatório de contas do Grupo Portucel Soporcel (2012), no qual se indica que a procura na Europa regrediu apenas 1,5%.

Nos grupos empresariais de produção de papel UWF (como o grupo português Portucel Soporcel), cujos mercados estão essencialmente sediados na Europa e América do Norte, devido às recentes contingências nestas economias têm-se desenvolvido esforços para tornar o processo de produção menos oneroso. O motivo do estudo desta dissertação de mestrado está intimamente ligado a este objectivo; consiste numa tentativa de reduzir custos de produção, através de um potencial aumento na substituição parcial do constituinte principal — fibra — por um aditivo — a carga mineral — sem prejudicar as propriedades finais do papel.

### 1.2.1 Matérias-Primas

Em Portugal a árvore mais utilizada como matéria-prima é *Eucalyptus globulus* Labill, desde logo devido a esta espécie representar 95% da área florestada de eucalipto em

Portugal. É matéria-prima de grande valor económico devido à sua qualidade intrínseca que permite fazer papéis de impressão e escrita sem necessidade de recorrer à incorporação de fibras de reforço (Ferreira, 2000).

As fibras de eucalipto possuem um comprimento reduzido, inferior a 2 mm, e integram-se no grupo das folhosas ou *hardwood*. Relativamente à composição química, como todas as árvores para a produção de papel, o *Eucalyptus globulus* é constituído por celulose, hemiceluloses, lenhina e extractivos. As percentagens típicas destes componentes em folhosas são apresentados na Tabela 1.1.

**Tabela 1.1:** Composição química média de folhosas, em percentagem ponderal (base seca) (Ferreira, 2000).

	Folhosas
<b>Celulose (% w/w)</b>	45 ± 2
<b>Hemiceluloses (% w/w)</b>	30 ± 5
<b>Lenhina (% w/w)</b>	20 ± 5
<b>Extractivos (e cinzas) (% w/w)</b>	5 ± 3

Como em Portugal a matéria-prima predominante é o eucalipto (fibra curta), usam-se processos químicos para a produção de pasta de papel. Estes são caracterizados por conduzirem a menor degradação das fibras e conseqüentemente maior resistência, e por originarem um baixo teor de lenhina, o que facilita o branqueamento e a ligação entre fibras. Porém, apresentam um rendimento menor (mais perda de celuloses e hemiceluloses) face a processos mecânicos.

O principal processo de obtenção de pasta de papel é do tipo químico, denominado pastas ao sulfato ou processo Kraft. Neste as aparas de madeira sofrem um cozimento com hidróxido de sódio e sulfureto de sódio e, deste modo, consegue-se romper a ligação da lenhina com a celulose.

### 1.2.2 Constituintes do papel

Além da pasta de papel, existem outros constituintes químicos que entram no processo de fabrico de papel; estes são adicionados antes do processo seguir para a máquina de papel, mistura conhecida por *furnish*.

#### Agentes de colagem

Os agentes de colagem melhoram as propriedades mecânicas da folha, ajudando na adesão entre fibras e aditivos. O Dímero de Alquil Ceteno (AKD, *Alkylketene Dimer*)

e Anidrido Alquenil Succínico (ASA, *Alkenyl Succinic Anhydride*) são dois agentes de colagem interna muito usados no fabrico de papel em meio básico (Xu et al., 2013); estas substâncias garantem um carácter hidrofóbico às fibras, tornando o papel mais resistente à penetração de líquidos.

Considera-se que o mecanismo de reacção do ASA, produto químico que será tratado nesta tese, com as fibras de celulose consiste na esterificação dos grupos hidroxilo da celulose (Ding et al., 2011). O ASA apresenta uma carga neutra, não possuindo afinidade com as fibras de celulose (carga negativa) e, por isso mesmo, este composto químico é geralmente adicionado ao *furnish*, emulsionado em amido catiónico a fim de assegurar uma boa retenção (Jenkins, 2001).

A alta reactividade de ASA também promove a rápida hidrólise em solução aquosa (formando um di-ácido de estrutura anfifílica, ou seja, uma ponta da molécula é hidrofóbica enquanto que a outra é hidrofílica (Jenkins, 2001)), aspecto fundamental para uma boa *runnability* da máquina de papel (Qian et al., 2013).

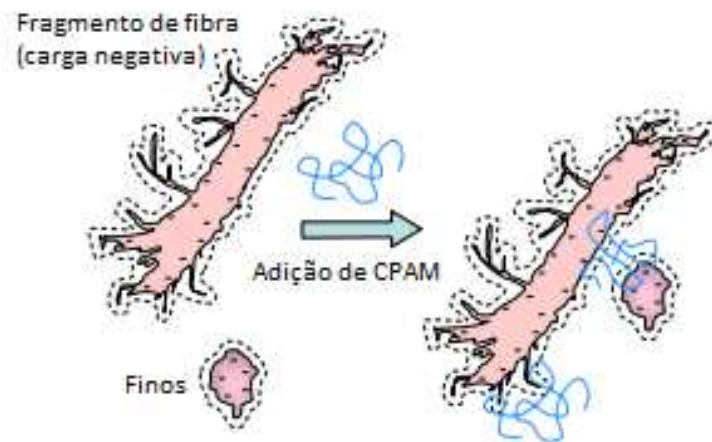
### Agentes de retenção

Com vista ao melhoramento da retenção de pequenas partículas, finos, aditivos e agentes de colagem durante a formação de papel são usados agentes de retenção no *furnish*; estes agentes químicos representam um papel fundamental na redução de custos numa fábrica de papel, visto que, além da poupança na quantidade de aditivos a usar (diminuindo a perda destes composto na drenagem, através da teia da máquina), consegue-se obter uma boa *runnability* (menos quebras na formação do papel) e aumento da velocidade na máquina de papel (a drenagem é acelerada) (Hubbe et al., 2009).

As poliacrilamidas são polielectrólitos vulgarmente usados no fabrico de papel, como agentes de retenção, auxiliando na floculação de materiais finos. Utilizando polímeros catiónicos consegue-se, por mecanismos de *bridging* e *patching*, flocular as partículas aniónicas (as fibras e as cargas minerais) (Fardim, 2002), como é possível observar na Figura 1.1.

### Amido

O amido catiónico é um aditivo importante no fabrico de papel, porque tanto melhora as qualidades do produto final como ajuda a melhorar o processo, reduzindo custos de produção. O amido melhora as propriedades mecânicas, devido à criação de pontes de hidrogénio adicionais entre superfícies de fibras contíguas através dos seus grupos hidroxilos (Schellhamer et al., 1992); os seus grupos catiónicos facilitam as interacções electrostáticas e iónicas, reduzindo a repulsão entre os compostos aniónicos (fibras e cargas minerais),



**Figura 1.1:** Esquema da actuação dos agentes de retenção durante a formação da folha (adaptado de Hubbe et al., 2009).

fortalecendo as ligações fibra-fibra e fibra-carga mineral e melhorando a retenção de finas partículas (fibras e aditivos) durante a formação da folha (Becerra e Odermatt, 2014).

O amido também pode ser aplicado após a etapa de secagem, funcionando como agente de colagem externo ou de superfície, contribuindo, assim, para uma melhoria na folha ao nível da porosidade, rugosidade e resistência interna (Becerra e Odermatt, 2014).

### 1.2.3 Cargas minerais

As cargas minerais são a segunda matéria-prima, em termos quantitativos, na manufatura de papel (podem constituir entre cerca de 20 a 35 % (w/w) do papel), facto que contribui para lhes atribuir o título de aditivo mais importante na indústria papelreira.

Cargas minerais são pós finos de cor branca; podem ser obtidos de forma natural, através da extracção mineira, ou por síntese a partir de diversas matérias-primas.

As cargas minerais são também conhecidas no meio industrial como *fillers*. Este termo está relacionado com o enchimento dos espaços entre as fibras na folha. (Neimo e Yhdistys, 1999).

Fundamentalmente, existem duas razões para utilizar cargas minerais no fabrico de papel (Neimo e Yhdistys, 1999):

- Preencher espaços entre as fibras, melhorando a lisura, a regularidade na formação, a imprimabilidade, a opacidade, a estabilidade dimensional e a brancura.
- Diminuir os custos de fabrico, na substituição parcial de uma matéria-prima por outra menos onerosa (a maioria das cargas são mais baratas que a fibra), e a nível



energético na etapa de secagem (com menos fibra, é mais fácil "retirar" a humidade da folha).

Apesar de existirem fundamentos válidos para o emprego de cargas como aditivos na indústria papelreira, a sua utilização acarreta alguns inconvenientes. Estes podem ser ao nível das propriedades mecânicas do produto final (devido a uma perda nas ligações fibra-fibra, por pontes de hidrogénio), ao aumento no consumo de aditivos (consequência de uma retenção mais pobre) e ao nível do equipamento, aumentando a abrasividade na máquina de papel (Neimo e Yhdistys, 1999; Raymond et al., 2004).

### **Tipos de cargas minerais**

Os *fillers* podem ser classificados, de acordo com a sua natureza, como inorgânicos e orgânicos. Estes últimos podem ter uma estrutura esférica micro-porosa, constituída a partir de copolímeros de cloreto de polivinilideno e acrilonitrila, ou porosa, como no caso das resinas de ureia-formaldeído. Porém, são aplicados apenas em circunstâncias especiais devido ao seu elevado preço (Mollaahmad, 2008).

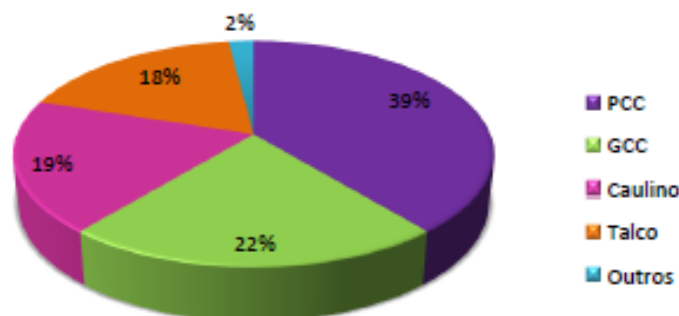
Deste modo, os principais tipos de cargas usadas no fabrico de papel são inorgânicos. Destes, podem-se destacar como os mais utilizadas o caulino, talco, carbonato de cálcio precipitado (PCC) e carbonato de cálcio natural (GCC). Outro *filler* utilizado pela indústria é o dióxido de titânio, mas aplicado em menor quantidade, devido ao seu alto preço (Shen et al., 2009).

Na Tabela 1.2 é feita uma comparação entre diversos *fillers* em termos de propriedades físicas.

**Tabela 1.2:** Propriedades físicas gerais de caulino, talco e carbonato de cálcio (adaptado de Yoon, 2007).

	<b>Caulino</b>	<b>Talco</b>	<b>GCC</b>	<b>PCC</b>
<b>Fórmula Química</b>	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	$CaCO_3$	$CaCO_3$
<b>Estrutura do Cristal</b>	Lamelar Hexagonal	Lamelar	Romboédrica	Escalanoédrica Romboédrica
<b>Densidade (kg dm<sup>3</sup>)</b>	2,7	2,8	2,7	2,7
<b>Índice de Refracção</b>	Hidratado: 1,57 Calcinado: 1,60	1,57	1,59	1,59
<b>Dureza (escala de Mohs)</b>	2-2,5	1-1,5	3	-
<b>Brancura (%)</b>	Hidratado: 78-90 Calcinado: 90-95	85-90	Calcário: 80-90 Mármore: 85-95	> 93
<b>Distribuição de Tamanhos (%)</b>				
< 10 $\mu\text{m}$	94	84	98	100
< 5 $\mu\text{m}$	75	45	90	100
< 2 $\mu\text{m}$	48	16	40	70
<b>Área de Superfície (BET) (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	Hidratado: 10-25 Calcinado: 15-25	9-20	2-12	5-25
<b>Potencial Zeta (mV)</b>	-24 (pH 7)	-19 (pH 9)	-26 (pH 9)	+5 (pH 9)
<b>Abrasão (AT 1000) (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>				
Teia de bronze	45	31	24	20
Teia de plástico	3	13	27	6
<b>pH</b>	5	9	9	9
<b>Coefficiente de Difraccção (cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	Hidratado: 1100-1200 Calcinado: 2600-3000	-	1400-1700	2200-2700

O caulino era a carga mineral mais usada no fabrico de papel, porém, desde a entrada do processo alcalino na indústria papelreira, o carbonato de cálcio ultrapassou-o, tornando-se o *filler* mais usado no mundo. A Figura 1.2 mostra a distribuição no consumo mundial de *fillers* no ano de 2004.



**Figura 1.2:** Distribuição do consumo mundial de *fillers* em 2004 (Nogueira, 2013).

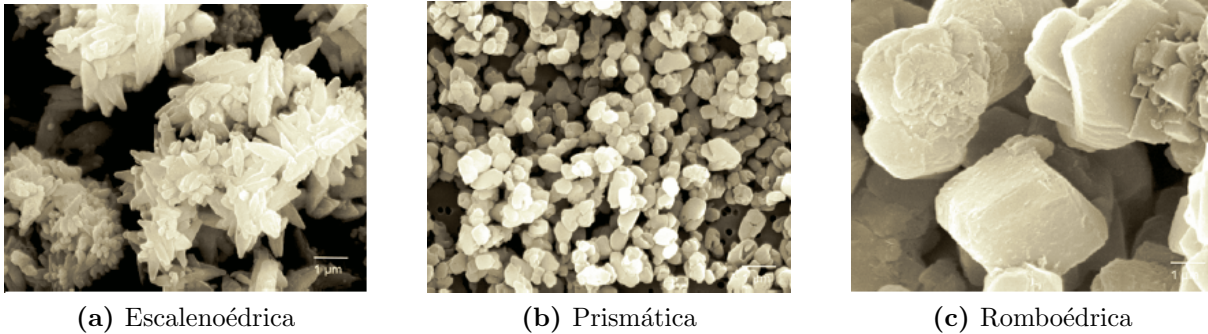
### Carbonato de cálcio

O carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$ , pode ser extraído em pedreiras e minas, das rochas de mármore, giz e calcário. É um composto bastante abundante constituindo 4 % da crosta terrestre (Omya, 2012).

As plantas e os animais absorvem carbonato de cálcio na água, na forma de carbonato de cálcio hidrogenado  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , e usam-no para "construir" os seus esqueletos e carapaças. Após a morte, espécies como algas e corais formam depósitos sedimentares nos fundos marinhos. Através de um processo de sedimentação formam-se giz e calcário. O giz é obtido devido a uma fraca e incompleta sedimentação de pedras de carbonato de cálcio. A formação de calcário é resultado de um completo processo de sedimentação.

A mármore é uma rocha metamórfica resultante da recristalização da rocha de calcário sob altas temperaturas e pressões.

Existem três minerais de carbonato de cálcio: a calcite, a aragonite e a vaterite. Estes são considerados polimorfos, porque a sua fórmula química é igual, mas o arranjo espacial dos iões de carbonato e cálcio (estrutura do cristal) é diferente em todos eles. É este arranjo que vai determinar a forma do cristal ou a sua morfologia. A calcite é o mineral mais comum e também o mais estável em diversas pressões, temperaturas e ambientes. Porém, é o menos solúvel em água (Boulos et al., 2014; Omya, 2012). Pode possuir três morfologias: romboédrica, prismática e escalenoédrica, como é possível observar na Figura 1.3:



**Figura 1.3:** Imagens por microscopia electrónica de varrimento das três morfologias do mineral calcite, (a) Escalenoédrica, (b) Prismática e (c) Romboédrica (Foster e Doll, 2000).

As morfologias romboédrica e prismática são úteis para aplicações, como revestimento de papel e fortalecimento da estruturas poliméricas. No seu uso como *fillers*, as morfologias prismáticas de dimensões elevadas são importantes para melhorar a drenagem na máquina de papel e o índice de mão ou *bulk* do papel. A morfologia escalenoédrica, devido à sua forma única (parecido com uma roseta), é vantajosa no uso como *filler* pela indústria papeleira, visto conseguir dispersar eficazmente a luz, melhorando a opacidade do papel. Esta morfologia também ajuda a aumentar o índice de mão do papel (Specialty Minerals, 2014).

O polimorfo aragonite apresenta cristais ortorrômnicos em forma de agulha, acicular. No revestimento de papel, esta morfologia é vantajosa para produtos com alto brilho ou para aumentar a força e a resistência de materiais poliméricos que usem este mineral como aditivo.

A morfologia da vaterite é semelhante a esferas perfeitas. É considerada meta-estável, devido aos átomos dos seus cristais possuírem uma tendência natural para se rearranjarem na estrutura de calcite, o que torna este polimorfo raro e pouco interessante comercialmente (Specialty Minerals, 2014).

O carbonato de cálcio pode ser obtido de forma natural através da extracção em minas ou pedreiras, vulgarmente conhecido como GCC (*Ground Calcium Carbonate*), ou pode ser sintetizado quimicamente, chamado de PCC (*Precipited Calcium Carbonate*).

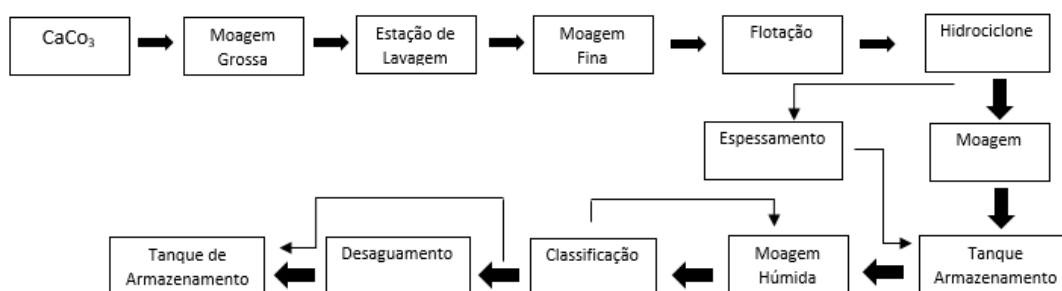
### **Carbonato de cálcio natural**

O carbonato de cálcio natural (GCC) é obtido através da moagem de rochas de calcário e mármore, e utilizado devido ao seu brilho e pureza. Geralmente, o mineral presente é a calcite com morfologia romboédrica.

O processo de produção de GCC consiste, essencialmente, em moagens grossas e finas e posterior classificação. Estas moagens podem ser realizadas a seco ou em condições

húmidas. Um esquema deste processo está ilustrado na Figura 1.4.

Em termos de uso, o GCC é o *filler* que predomina na Europa (Thorp, 2005). O seu consumo por parte da indústria papelreira situava-se, em 2009, em oito milhões de toneladas (Industrial Minerals, 2011).



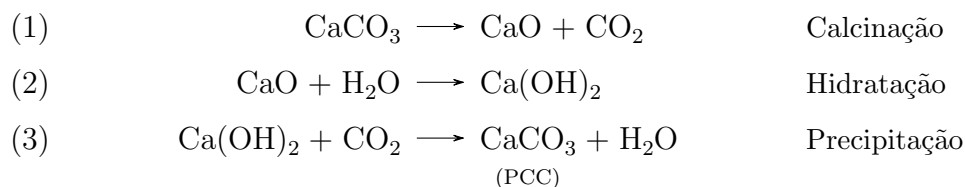
**Figura 1.4:** Esquema do processo de produção de carbonato de cálcio natural (adaptado de GEA, 2014).

### Carbonato de cálcio precipitado

O carbonato de cálcio precipitado (PCC) é obtido através de síntese química. Geralmente o mineral formado é a calcite, e pode apresentar-se em qualquer uma das suas morfologias: escalenoédrica, romboédrica e primática.

Este composto é comercializado desde 1841. O seu primeiro produtor foi uma companhia inglesa, *John E. Sturge Ltd.*

O carbonato de cálcio precipitado, hoje em dia, é produzido através de um processo relativamente económico. As reacções químicas presentes na síntese de PCC são as seguintes:



A primeira etapa (Reacção 1) é a calcinação do carbonato de cálcio a  $900^\circ\text{C}$ , separando-se em cal viva ( $\text{CaO}$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). De seguida, ocorre a adição de água à cal viva formando hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) ou cal apagada (Reacção 2). Por último, ocorre a reacção entre o dióxido de carbono libertado na reacção de calcinação e o

hidróxido de cálcio (Reacção 3). Como o carbonato de cálcio é insolúvel em água, ocorre a sua precipitação.

Após as etapas de reacção, seguem-se as de filtração, secagem e moagem. O tamanho das partículas, bem como o mineral (aragonite ou calcite), pode ser controlado através da temperatura, concentração dos reagentes e tempo.

### **Carbonato de cálcio natural vs carbonato de cálcio precipitado**

Na indústria papelreira, tanto o carbonato de cálcio natural como o precipitado possuem vantagens e desvantagens na sua utilização como cargas minerais. Os pontos favoráveis do GCC situam-se na boa retenção de *filler* na folha, menor perda nas propriedades mecânicas do papel, boa *runnability* da máquina do papel (consequência de uma boa drenagem) e preço reduzido. Porém, apresenta desvantagens no que diz respeito às propriedades ópticas (nomeadamente na baixa opacidade), na possibilidade de adicionar dispersantes químicos (em casos de abrasão elevada) e na carga iónica negativa (maior repulsão com a carga das fibras).

O PCC tem como vantagens: a) o seu baixo custo de produção (caso haja a possibilidade de produção satélite nas fábricas de papel); b) boa opacidade, brancura e índice de mão (em resultado da morfologia escalenoédrica); c) baixa abrasividade e melhor distribuição de partículas na folha (boa formação). Por outro lado, esta carga mineral, apresenta aspectos menos favoráveis: a) as propriedades mecânicas das folhas de papel são prejudicadas; b) a *runnability* da máquina de papel pode ser afectada devido à elevada retenção de água; c) alguns resíduos da rocha de calcário que não reagiram (no processo de produção de PCC) podem afectar a qualidade do papel e a *runnability* da máquina de papel (Stratton, 2012).

#### **1.2.4 Modificação de cargas minerais**

Não existe uma carga mineral capaz de produzir papel com uma boa dispersão da luz (com brilho e opacidade adequadas) sem comprometer as propriedades mecânicas da folha, mas é possível uma relação de compromisso, por isso há esforços para tentar aumentar a quantidade de cargas minerais presentes no papel. São motivos económicos que estão por detrás deste esforço, visto que substituir fibra por *filler* pode constituir uma boa poupança nos custos do fabrico de papel. De acordo com Thorp (2005), se o nível de cargas presente no papel aumentar para o triplo (em relação a uma quantidade inicial de 17% de *filler*) numa fábrica que produza 1800 toneladas de *furnish* por dia, pode ocorrer a substituição de 600 toneladas/dia de fibra por cargas minerais. Este cenário hipotético, e de acordo

com simples aproximações, resulta numa redução em cerca de 110 dólares americanos por cada tonelada produzida na fábrica. No final de um ano de produção constituirá uma poupança de 65 milhões de dólares americanos.

As vantagens deste cenário, devido ao aumento de cargas, reflectem-se a nível energético. A produção de pasta de papel iria cair e conseqüentemente o consumo de matéria-prima (*Eucalyptus globulus* Labill). Deste modo, ocorreriam poupanças energéticas que se traduzem a nível económico e ambiental.

Em jeito de conclusão, as cargas minerais apresentam algumas limitações ou desvantagens. Vários métodos e estudos têm sido efectuados e propostos, na tentativa de ultrapassar estas dificuldades. Este facto, aliado a um possível melhoramento e conseqüente aparecimento de aspectos muito favoráveis ao nível da superação de limitações existentes, torna este assunto bastante pertinente.

Os estudos efectuados prendem-se com a modificação de cargas minerais, e diversas tecnologias estão ao dispor da ciência com o objectivo de efectuar alterações, nomeadamente, ao nível do tratamento de superfície, com vista a fornecer novas propriedades às partículas de *filler*. De entre as tecnologias presentes, pode-se enumerar o revestimento por spray, a micro-encapsulação, tratamentos mecânicos e físico-químicos, decomposição química de vapor, polimerização à superfície, entre outros (Shui, 2003; Kim e Lee, 2002).

### **Melhoria da resistência do *filler* a condições ácidas**

A conversão do processo tradicional de fabrico de papel de ácido para alcalino ainda é um grande desafio por parte da indústria; depende de vários factores como a gramagem do papel, *furnish*, da configuração da fábrica e do método de controlo de pH (Chabot et al., 2008). Como o carbonato de cálcio é o *filler* com melhores propriedades na produção de papel, e este composto é intolerante a valores baixos de pH, existe uma necessidade de melhorar este facto.

Existem diversos estudos sobre este tema. Passaretti e Corner (1991) modificaram carbonato de cálcio com um agente quelante de cálcio (hexametáfosfato de sódio) e um ácido fraco (ácido fosfórico) com sucesso.

Wu (1996) modificou carbonato de cálcio com sais de alumínio, também com o objectivo de tornar esta carga mineral propícia para processos de produção de papel ligeiramente ácidos.

Existem outros estudos com o mesmo objectivo, empregando compostos idênticos ao referidos acima ou mesmo combinações, de modo a conseguirem alcançar o efeito pretendido. Apesar dos estudos diversificados, a ciência ainda tem que alcançar uma redução a nível de custos relativamente a estes métodos.

### Melhoria das propriedades ópticas

A modificação de *fillers* também incide sobre o melhoramento das propriedades ópticas do papel. A título de exemplo, a patente de Donald et al. (2000) revela o revestimento de partículas de caulino com dióxido de titânio (composto que induz boas propriedades ópticas ao papel) mediado por um agente redutor de pH. Deste modo, torna-se o *filler* potenciador de propriedades ópticas, melhorando a difracção da luz e a opacidade. Nogueira (2013) também modificou uma carga mineral com dióxido de titânio, neste caso concreto, PCC; o revestimento foi realizado através da hidrólise de tetracloreto de titânio *in situ*, tendo como objectivo pressuposto melhorar as propriedades ópticas deste *filler* e consequentemente repercutir os seus efeitos nas folhas de papel.

Outro modo de alcançar melhores propriedades ópticas é através da alteração do índice de refracção do *filler*. Lattaud et al. (2006) refere que a adição de cloreto de zinco a uma suspensão de carbonato de cálcio faz com que haja um revestimento da carga mineral por carbonato de zinco. Esta mudança aprimora o índice de refracção da luz da carga mineral.

### Melhoria das propriedades mecânicas

Um dos pontos negativos na incorporação de cargas minerais na produção de papel prende-se com o facto das propriedades mecânicas do papel serem prejudicadas. Assim, além de existirem diversas tentativas para corrigir esta contrariedade, há interesse em aumentar a quantidade de cargas minerais na folha de papel, substituindo uma matéria-prima mais dispendiosa, a fibra.

Uma alternativa estudada por diversos autores consiste na modificação de *fillers* por amido ou seus derivados — baixo custo e fácil disponibilidade constituem duas vantagens inerentes à sua utilização (o amido é utilizado actualmente no fabrico de papel, como agente de retenção e de colagem) — a qual pode ser alcançada através do revestimento de cargas por amido ou pelo encapsulamento da partícula de *filler* por meio de um gel de amido. Tanto uma solução como a outra melhoram as propriedades mecânicas das folhas, como a tracção e o rasgamento, sem pôr em causa as propriedades ópticas. Porém, o revestimento da superfície do *filler* é menos complicado comparativamente ao processo de encapsulamento (Shen et al., 2009; Yoon, 2007).

Outro composto orgânico usado para melhorar as propriedades das cargas minerais é a celulose e seus derivados. Revestindo as cargas minerais com celulose pretende-se formar uma pseudo ligação inter-fibra, ou seja, criar pontes de hidrogénio entre o *filler* e as fibras de celulose. Teoricamente, o encapsulamento em celulose cria excelentes *fillers* no que diz respeito às capacidades de ligação. Este encapsulamento pode ser realizado,



como demonstrou Myllymaeki et al. (2006), utilizando um líquido iónico como solvente da celulose. Estes métodos são factíveis industrialmente, isto é, possibilitam aplicar a tecnologia de modificação. No caso da utilização de líquidos iónicos, o seu preço elevado deve ser tomado em conta e, além disso, convém existir um estudo sobre a sua recuperação. Moléculas como a quitina e quitosano, que possuem uma estrutura semelhante à celulose, também são utilizadas na modificação de *fillers* com o objectivo de melhorar as propriedades mecânicas do papel (Shen et al., 2009).

Gamelas et al. (2014) modificou carbonato de cálcio precipitado com ésteres de celulose (acetato de celulose e acetatobutirato de celulose). Um novo procedimento foi aplicado, o qual consiste em misturar uma suspensão aquosa de PCC com uma solução orgânica de derivados de celulose e, adicionar a mistura resultante a água a 40°C; O novo composto híbrido, ao ser aplicado na produção de folhas, revelou um ligeiro aumento nas propriedades mecânicas, sem interferir nas ópticas.

A sílica é um composto químico usado para o revestimento de papéis, muito comum em papéis matte para impressões ink-jet. As suas características morfológicas únicas fazem com que seja um excelente composto químico para desempenhar esta função. A estrutura da sílica precipitada ou sílica-gel, com a sua porosidade interna, alta hidrofobicidade e área de superfície, permite a rápida difusão de tinta na camada de revestimento. Além destas características, a sílica apresenta boa brancura e opacidade. Porém, é um composto que não é usado como *filler* no fabrico de papel devido, essencialmente, ao seu elevado custo de produção (Lee et al., 2005; Hladnik e Muck, 2002).

Gamelas et al. (2011) modificou partículas de carbonato de cálcio precipitado (PCC) com sílica formada *in situ* pelo método sol-gel. Este estudo tem grande interesse na aplicação de *fillers* por parte da indústria de papel, desde que o revestimento de sílica contribua para aumentar as ligações fibra-*filler* e, deste modo, intensificar as propriedades mecânicas do papel. O aumento na força de ligação entre a fibra e a carga mineral deve-se ao facto dos grupos hidroxilo na superfície das partículas de sílica possuírem capacidade de estabelecer fortes interacções com as fibras de celulose. Lourenço et al. (2013) aplicaram o PCC modificado como *filler* no papel e compararam com o PCC original, isto é, sem modificação. Os autores concluíram que, com o uso deste novo *filler*, havia um aumento nas propriedades mecânicas do papel, como por exemplo, na tracção e nas ligações internas, sem afectar as propriedades estruturais e a brancura do papel. Assim, de acordo com o pretendido, os resultados indicam que o revestimento de sílica fortalece as ligações *filler*-fibra. Os custos deste método podem ser atenuados devido a este aumento de força, que poderá aumentar a *runnability* dos processos de impressão, e pelo possível aumento de cargas minerais presentes nas folhas de papel.

### 1.2.5 Método Sol-Gel

O processo de sol-gel é um método para criar materiais avançados a baixas temperaturas, por exemplo cerâmicos e híbridos (orgânicos e inorgânicos), nas mais diversificadas formas (pós ultrafinos, filmes, materiais porosos, densos). Em termos gerais, o processo envolve a transição de uma solução líquida (geralmente coloidal), o sol, para uma fase sólida, gel, com posterior remoção do solvente.

Esta tecnologia apresenta diversas vantagens: a) os precursores são preparados quimicamente (o que se traduz num produto com alta pureza); b) ocorre manipulação química desde a formação do sol (controlo da estrutura dos materiais obtidos); c) processamento a baixas temperaturas (economia energética, possibilidade de combinar com outros materiais, por exemplo, polímeros); d) produção de materiais com forma, superfície e propriedades (físicas, químicas, etc) optimizadas para uma aplicação específica (de Moraes, 2008). O essencial do processo de sol-gel pode ser em resumo em 3 etapas:

1. Hidrólise e Condensação
2. Policondensação
3. Secagem

#### Hidrólise e condensação

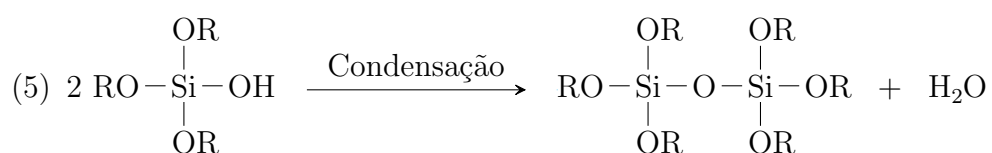
Após o precursor (elemento metálico rodeado por ligandos do tipo O-R) ser dissolvido num solvente é adicionada água suficiente para que ocorra hidrólise do precursor.

A reacção de condensação ocorre entre as espécies hidrolizadas, ocorrendo a libertação de água. Desta forma produzem-se entidades com tamanhos coloidais, a formação do sol.

Posteriormente a esta etapa, a solução deve ser colocada num recipiente com a forma desejada para o produto final.

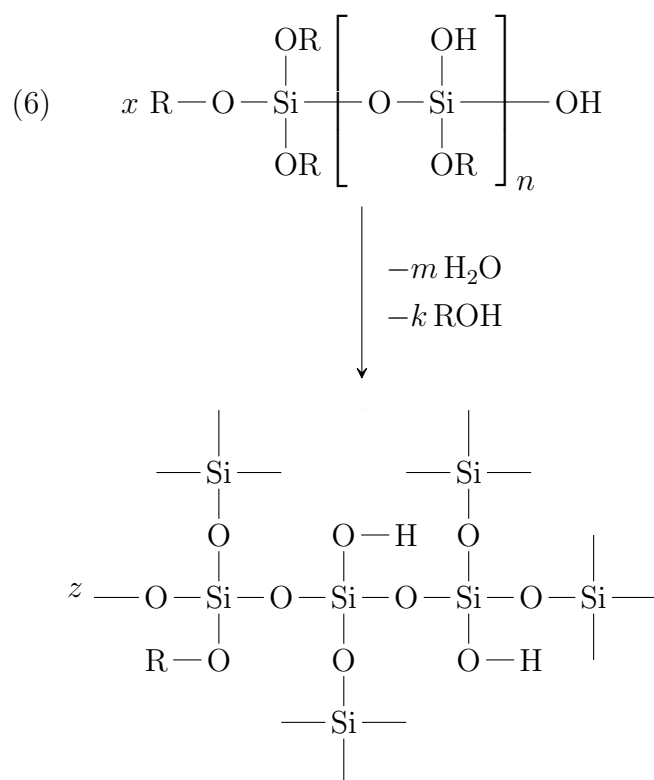
A síntese de sílica consiste na hidrólise e policondensação de um precursor líquido, alcóxido de silício (geralmente tetra etil ortosilicato, TEOS ou tetra metil ortosilicato, TMOS), em meio alcoólico (é necessário um co-solvente, visto que os alcóxidos de silício são imiscíveis em água), resultando numa rede integrada de sílica. Na reacção de hidrólise (Reacção 4) são formados grupos silanóis (Si-OH), enquanto que na etapa de condensação (Reacção 5) são produzidos grupos siloxanos (Si-O-Si) (de Moraes, 2008; Rahman e Padavettan, 2012).





### Policondensação

Através de um agente de gelificação ou de um catalisador são provocadas mudanças ao nível do pH da solução que favorecem as reacções de policondensação (Reacção 6). Assim, ocorre o crescimento de uma matriz sólida tridimensional através de ligação das partículas coloidais (por *cross-linking*) que resulta num gel com a forma do recipiente.



### Secagem

A secagem do gel pode ser realizada por evaporação do solvente e do catalisador à pressão ambiente (criando um xerogel), envolvendo um fluido supercrítico (aerogel) ou através da congelação e subsequente sublimação da fase líquida do gel (criogel).

### 1.2.6 Propriedades do papel

Como o objectivo desta tese passa por modificar uma carga mineral (GCC) e discutir devidamente os resultados deste composto após aplicação no papel, é de todo conveniente

realizar diversos testes às folhas formadas. Deste modo, irão ser avaliadas propriedades mecânicas, estruturais e ópticas do papel.

Antes de proceder a qualquer teste, constitui-se como pré-requisito o condicionamento das folhas de papel relativamente à sua humidade, visto que esta influencia todas as propriedades físicas do papel. Como as fibras de celulose são higroscópicas, o papel absorve com facilidade a humidade presente no meio ambiente. Ou, por outro lado, liberta-a, caso as folhas estejam presentes num ambiente "seco". De acordo com a norma ISO 187, as condições de condicionamento devem ser: humidade relativa  $50 \pm 2\%$  e temperatura  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ .

### Propriedades estruturais

As propriedades estruturais do papel dependem da orientação das fibras, dos aditivos empregues e das diferenças entre os dois lados do papel (bilateralidade da folha) (Levlin e Söderhjelm, 1999). Os testes que serão realizados às folhas de papel, no intuito de avaliar as suas propriedades estruturais, são os seguintes:

- **Gramagem:** peso por unidade de área do papel expresso em  $\text{g m}^{-2}$ . A sua determinação envolve pesar cada folha de papel com uma área constante.
- **Densidade aparente:** massa por unidade de volume de papel, calculado através de um rácio entre a gramagem e a espessura expresso em  $\text{g cm}^{-3}$ .
- **Índice de mão:** inverso da densidade aparente. Devido à preferência de papéis com baixa densidade, fabricantes e consumidores preferem utilizar este parâmetro como característica da densidade do papel.
- **Retenção de *filler*:** a determinação da quantidade de *filler* presente no papel é conseguida através da sua calcinação a  $525^\circ\text{C}$ . Com base na quantidade de cinzas (matéria inorgânica) remanescentes, é possível calcular a retenção de *filler* em termos percentuais.
- **Rugosidade Bendtsen:** medida do caudal de ar que passa entre uma cabeça de medida circular plana e a superfície do papel, medido em mililitros por minuto.
- **Resistência ao ar, Gurley:** método para avaliar a permeabilidade ao ar. Medição do tempo requerido para que um caudal de 100 ml de ar atravesse a folha de papel.

### Propriedades mecânicas

Relativamente às propriedades mecânicas, estas dependem dos aditivos (e respectiva quantidade) e das propriedades das fibras (comprimento, força, grau de refinação, ori-

entação) (Levlin e Söderhjelm, 1999). Os testes que irão ser realizados com vista à caracterização das folhas formadas são os seguintes:

- **Resistência à tracção:** força necessária para que ocorra ruptura numa folha de papel quando esta é submetida a uma tracção nas suas extremidades em direcções opostas, a velocidade constante. Expresso em  $\text{N m}^{-1}$ .
- **Índice de tracção:** razão entre a resistência à tracção e a gramagem, expressa em  $\text{N m g}^{-1}$ .
- **Alongamento:** deformação máxima da folha, em percentagem, antes da ruptura no teste de tracção.
- **Tensile Stiffness:** declive máximo da curva de tracção. Exprime a rigidez da folha em  $\text{kN m}^{-1}$ .
- **Índice de trabalho de tracção (TEA, Tensile Energy Absorption):** razão entre o trabalho realizado sobre a folha (quando esta sofre uma força de tracção até à ruptura) e a gramagem,  $\text{J m g}^{-1}$ .
- **Índice de rasgamento:** razão entre a força de rasgamento (força necessária para que haja um rasgamento de um folha) e a gramagem, expressa em  $\text{mN m}^2 \text{g}^{-1}$ .
- **Índice de rebentamento:** razão entre a resistência ao rebentamento (máxima pressão que o papel pode resistir sem quebrar, com a pressão aplicada na perpendicular em relação à folha) e a gramagem, expressa em  $\text{kPa m}^2 \text{g}^{-1}$ .
- **Resistência interna:** resistência de uma folha quando submetida a uma força na direcção perpendicular ao plano da folha de papel, expresso em  $\text{J m}^{-2}$ .

### Propriedades ópticas

Diversos factores podem afectar as propriedade ópticas do papel, tais como: a espessura, a porosidade, os aditivos utilizados, grau de refinação das fibras (Levlin e Söderhjelm, 1999). Os testes a efectuar serão os seguintes:

- **Brancura ISO R457:** factor de reflectância difusa, intrínseco do papel relativamente ao comprimento de onda de 457 nm, expresso em percentagem.
- **Opacidade:** medida da capacidade do papel em obstruir a passagem da luz. Propriedade importante a fim de prevenir a observação do texto impresso no lado reverso da folha. Expressa em termos percentuais.
- **Coefficiente Específico de Dispersão da Luz (CEDL):** capacidade do papel em dispersar a luz; esta propriedade afecta a opacidade da folha. Engloba os fenómenos

de reflexão, difracção e refração da luz. Os valores deste testes são fornecidos em  $m^2 \text{ kg}$ .

# Capítulo 2

## Materiais e métodos

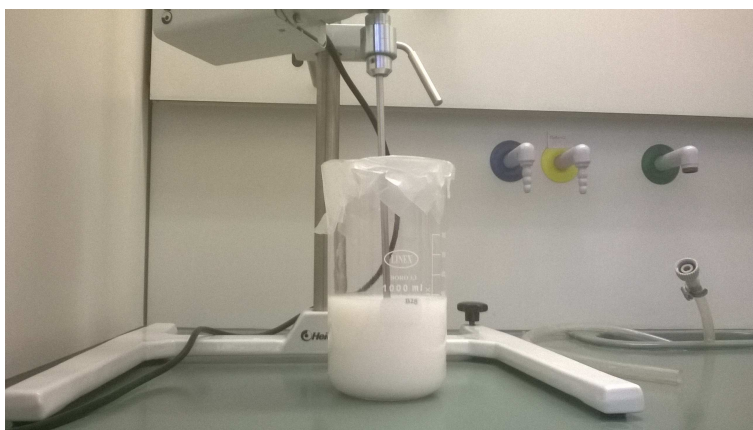
O objectivo desta dissertação de mestrado, como referido anteriormente, passa por realizar e avaliar o revestimento de partículas de carbonato de cálcio natural, *in situ*, através do método sol-gel. Deste modo, a primeira fase de trabalhos experimentais consiste na modificação das partículas de GCC e respectiva caracterização, após a qual são efectuados testes papeleiros. Estes incluem a produção de folhas e a realização de testes físicos e mecânicos a fim de efectuar uma adequada avaliação da aplicação destes compostos modificados. Aumentou-se ainda o grau de incorporação de GCC modificado, de modo a este constituir 30 % (w/w) da folha. Também foram produzidas folhas com a carga mineral a representar 30 % (w/w), mas, neste caso, a carga utilizada foi uma mistura de carbonato de cálcio natural (modificado) e PCC. Em todas estas folhas produzidas foram efectuados testes físicos de modo a determinar o efeito da aplicação destas cargas.

### 2.1 Revestimento de carbonato de cálcio com sílica

Antes de proceder à modificação do carbonato de cálcio natural foi necessário secar o GCC a 105°C durante 24 horas. De seguida, moeu-se, através de um almofariz de porcelana, de modo a obter-se o composto na forma de pó. É nesta forma que o GCC foi utilizado nas reacções de modificação.

A reacção, com o propósito da modificação de GCC, seguiu a metodologia aplicada por Gamelas et al. (2011) no revestimento de partículas de carbonato de cálcio precipitado com sílica.

A preparação da reacção fez-se com a adição de água (38 mL), etanol (356,4 mL) e amoníaco a 25 % (9,5 mL) num copo de 1 litro; sob agitação mecânica (200 rpm) introduziu-se GCC (4,22 g) lentamente e, posteriormente, TEOS (19 mL). Após a adição deste último composto começou a ocorrer a reacção. Esta prolongou-se por 24 horas a



**Figura 2.1:** Imagem da modificação laboratorial de GCC com sílica.

uma temperatura ambiente de 21°C.

O GCC foi fornecido gratuitamente pela empresa Omya S.A., ao passo que o etanol, o amoníaco e TEOS usados foram adquiridos à Sigma-Aldrich com qualidade analítica. Para efectuar a referida agitação mecânica foi usado um agitador Heidolph RZR 1, com controlo automático de velocidade.

A Figura 2.1 é uma fotografia do copo onde a reacção sol-gel decorreu durante as 24 horas.

Após a reacção ocorrer durante 24 horas, separou-se a fase sólida da solução. Para tal, usou-se a força centrífuga como operação de separação, recorrendo a uma centrifugadora Hettich Universal 32 para realizar a etapa pretendida. Posteriormente, a fase sobrenadante é decantada.

A fase sólida remanescente, ou seja o GCC modificado, foi lavado com 84 mL de etanol nos frascos apropriados para a centrifugação. O objectivo desta lavagem consiste na remoção de reagente que ficou por reagir. A seguir, faz-se a separação do etanol recorrendo novamente à força centrífuga. O procedimento mais detalhado das etapas de separação por centrifugação e lavagem com etanol está descrito no Anexo A.

No fim da respectiva lavagem, a carga mineral modificada foi colocada numa estufa a 40°C durante 3 dias, com o intuito de secar os resquícios de etanol presentes. Após a secagem, moeu-se com cuidado de forma a obter-se novamente um pó uniforme.

### 2.1.1 Caracterização de partículas

Nesta tese foi proposto ao autor usar diferentes gamas de carbonato de cálcio natural. Assim, os materiais em estudo são os seguintes:

- Hydrocarb 60<sup>®</sup> (H60)



- Hydrocarb 90<sup>®</sup> (H90)
- Hydrocarb 90 Extra<sup>®</sup> (H90E)

Segundo informações indicadas pelo fornecedor, o Hydrocarb<sup>®</sup> 60 e 90 diferem ao nível do tamanho de partícula; assim, a gama 90 apresenta uma dimensão de partícula inferior face ao produto Hydrocarb<sup>®</sup> 60.

A diferença da gama 90 extra em relação aos outros produtos propostos reside numa maior brancura.

A caracterização de partículas é uma etapa muito importante porque, além de uma correcta avaliação e descrição dos materiais em estudo, consegue-se elaborar um comparativo entre os originais e os modificados. Para tal, utilizaram-se diversas técnicas e métodos instrumentais de análise química. Recorreu-se à microscopia electrónica de varrimento, espectroscopia de difracção laser, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, termogravimetria, espectrofotometria e métodos de potencial zeta.

### Microscopia electrónica de varrimento

A microscopia electrónica de varrimento (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) é uma técnica analítica, muito útil na actual investigação científica, e consiste no bombardeamento de um feixe de electrões, os quais são encaminhados na direcção pretendida através de lentes electromagnéticas e objectivas; ao atingirem a amostra, são emitidos uma série de sinais, os quais são captados por um detector. Deste modo, reproduzem-se imagens virtuais da superfície da amostra, através da descodificação da energia emitida pelos electrões. Esta tecnologia possibilita obter imagens de alta resolução, permitindo analisar a morfologia da amostra. Quando esta é constituída por metais, não é necessário qualquer tipo de preparação, mas, como este estudo incide sobre o carbonato de cálcio, é necessário aplicar um filme fino de um material bom condutor à superfície do material, caso contrário os electrões acumulam-se na superfície da amostra, originando um brilho intenso que impossibilita uma boa observação. Por isso, revestiu-se a amostra com uma camada de ouro, de cerca 10 nm, durante 20 segundos (Dedavid et al., 2007).

O equipamento SEM usado para efectuar as referidas análises, foi o modelo JEOL JSM-5310 do Instituto Pedro Nunes. As imagens foram obtidas com uma resolução de 7500x e 20000x.

### Espectroscopia de difracção laser

A espectroscopia de difracção laser (LDS, *Laser Diffraction Spectroscopy*) é uma técnica cujo o objectivo é medir o tamanho de partículas. É conseguido através da medição

da intensidade da luz difractada, devido à passagem de um feixe laser por uma amostra de partículas dispersas. Posteriormente, esta informação é analisada para calcular uma distribuição do tamanho de partícula usando a teoria da luz difractada de Mie. Este tamanho corresponde a um diâmetro esférico equivalente, ou seja, mesmo que as partículas sejam irregulares, o equipamento trata-as como esféricas (Malvern Instruments, 2014a).

O equipamento usado para efectuar esta análise foi o modelo Mastersizer 2000 da empresa Malvern Instruments, que possui capacidade para medir um tamanho de partícula no intervalo de 0,02-2000  $\mu\text{m}$ .

A preparação da amostra consistiu na realização de uma diluição da carga mineral em água destilada, de forma a obter uma suspensão de 1 % (w/w). Antes de adicionar a água devem-se colocar 3 gotas de um dispersante: policarbonato de amónio (Targon 1128). A suspensão foi agitada magneticamente durante 20 minutos, após os quais, foi colocada num banho com ultrassons (50 kHz), por mais 15 minutos.

Uma parte da amostra foi adicionada a um copo do equipamento com 700 mL de água, no intuito de obter uma obscuração situada entre 10 a 20 %. O teste realizou-se com a bomba a funcionar a uma velocidade de 2000 rpm.

### Espalhamento electroforético da luz

O espalhamento electroforético da luz (ELS, *Electrophoretic Light Scattering*) é uma técnica que mede a mobilidade electroforética das partículas em dispersão. Esta mobilidade pode ser convertida em potencial zeta, o qual é uma medida da magnitude da atracção e repulsão electrostática entre partículas. É um indicador bastante útil, visto que, através dele, consegue-se prever e controlar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais. Quanto maior o potencial zeta, mais estabilidade possui a suspensão. As partículas carregadas repelem-se e esta força supera a tendência natural de agregação (Brookhaven Instruments, 2012; Instrutécnica, 2011).

Neste estudo, o potencial zeta foi calculado usando um modelo Zetasizer Nano ZS da Malvern Instruments. Neste equipamento, um campo eléctrico é aplicado numa dispersão de partículas, as quais se movem para o eléctrodo com carga oposta à sua, com uma velocidade que está relacionada com o seu potencial zeta. Esta velocidade é medida usando uma técnica de laser Doppler (Malvern Instruments, 2014b).

A preparação da amostra consistiu em diluir a carga mineral em água ultrapura (condutividade = 0,054  $\text{mS cm}^{-1}$ ) obtendo-se uma concentração de 1% (w/w). Esta suspensão deve ser agitada durante 20 minutos, após os quais, se seguem 15 minutos num banho com ultrassons (50 kHz).

### Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) é uma técnica analítica que fornece dados quantitativos e qualitativos sobre amostras, quer sejam orgânicas ou inorgânicas. O princípio deste método consiste na passagem de radiação infravermelha sobre uma amostra. Parte da radiação é absorvida pelo material e outra passa por este (transmitida). O comprimento de onda da luz absorvida é característico da ligação química. Como não há duas estruturas moleculares a produzir o mesmo espectro infravermelho, esta técnica é extremamente útil na identificação de ligações químicas (grupos funcionais). Os picos de absorção no espectro infravermelho representam as frequências de vibração entre as ligações moleculares, que dependem dos elementos e do tipo de ligação (Thermo Nicolet Corporation, 2001; Rouessac e Rouessac, 2007). Como a intensidade de absorção é proporcional à concentração, a análise FTIR pode fornecer dados quantitativos acerca da amostra.

A obtenção do espectro de infravermelho inclui a preparação de uma fina pastilha de brometo de potássio, a qual deve possuir uma concentração de amostra entre 0,1 e 1 %.

O equipamento usado para realizar este estudo foi o modelo 4200 da Jasco. O espectro foi obtido nas frequências entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com 64 scans e uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### Termogravimetria

A termogravimetria (TG) é uma técnica analítica que monitoriza a massa de uma substância em função da temperatura e do tempo. Uma amostra é sujeita a um programa de temperatura, numa atmosfera controlada. A amostra é colocada em cima de uma balança de precisão que vai registando a massa da amostra, a qual vai sendo aquecida gradualmente num forno (Harris, 2010).

Através deste teste consegue-se obter a massa perdida relativamente a substâncias voláteis. Neste estudo, pretende-se determinar a quantidade de água e aditivos presentes no carbonato de cálcio natural fornecido pelo Omya S.A., bem como a quantidade de sílica contida numa amostra de carbonato de cálcio após modificação.

Através de gráficos elaborados a partir dos dados fornecidos pela técnica de termogravimetria é possível calcular a quantidade de sílica no carbonato de cálcio modificado através da Equação 2.1 (Gamelas et al., 2011).

$$\left( \begin{array}{c} \text{Quantidade} \\ \text{Sílica (wt\%)} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{Perda de Massa} \\ (580^{\circ}\text{C}-900^{\circ}\text{C}) \times \frac{100,1}{44} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{Perda de Massa} \\ (30^{\circ}\text{C}-200^{\circ}\text{C}) \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \% \text{ Resíduos} \\ \text{GCC} \end{array} \right) \quad (2.1)$$

Onde o termo  $[\text{Perda de Massa } (580^{\circ}\text{C}-900^{\circ}\text{C}) \times \frac{100,1}{44}]$  estima a quantidade de carbo-

nato de cálcio na amostra, de acordo com a decomposição de  $\text{CaCO}_3$  em  $\text{CaO}$  acompanhada da libertação de  $\text{CO}_2$ . O termo [Perda de Massa ( $30^\circ\text{C}$ - $200^\circ\text{C}$ )] traduz a libertação de água. A percentagem de Resíduos de GCC é determinada com base na termogravimetria do GCC original.

Esta análise foi efectuada no equipamento com a referência TGA-50 Shimadzu da Universidade de Aveiro, em atmosfera de ar, num intervalo de temperatura entre  $25^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$ . A taxa de aquecimento fixou-se em  $10^\circ\text{C}$  por minuto.

### **Espectrofotometria**

A brancura ISO R457 do carbonato de cálcio natural (em forma de pó), original e modificado, foi determinada usando o espectrofotómetro L&W Elrepho concebido especificamente para a indústria papelreira, que está presente no RAIZ - Instituto de Investigação da Floresta e do Papel. A amostra é analisada na forma de uma pastilha de acordo com o método SCAN-P 89:03. Como o teste não é destrutivo, o GCC pode ser reaproveitado para a produção de folhas de papel.

## **2.2 Testes papelreiros**

Após caracterização e modificação das cargas minerais — carbonato de cálcio natural — efectuou-se uma avaliação no que diz respeito à sua aplicação em papel. A primeira fase desta etapa consistiu na produção de folhas com GCC modificado, não modificado e com misturas de cargas minerais. Posteriormente, realizaram-se testes físicos às respectivas folhas formadas, com vista à sua caracterização.

A realização desta etapa decorreu nas instalações do RAIZ, o qual dispõe de todas as condições ao nível de equipamento (nos seus laboratórios técnicos) para produzir folhas e efectuar a respectiva avaliação.

### **2.2.1 Formação de folhas**

A formação de folhas de papel é um passo essencial na concretização dos objectivos definidos neste estudo e, portanto, é necessário que cumpra um planeamento previamente determinado acerca das cargas minerais a utilizar. Assim, na Tabela 2.1 estão esquematizados os tipos de cargas minerais usados na produção de folhas de papel.

O primeiro passo a realizar na formação de folhas consiste na preparação de matérias-primas e aditivos essenciais no fabrico de papel de impressão e escrita.

A fibra utilizada na formação de folhas foi fornecida pelo grupo Portucel Soporcel e, foi obtida a partir de *Eucalyptus globulus* Labill, por processo químico Kraft. A fibra

**Tabela 2.1:** Tipos de cargas minerais usados na formação de folhas de papel.

Folhas Formadas	Carga Mineral
GCC Original	H60
	H90
	H90 E
GCC Modificado	H60
	H90
	H90 E
Aumento de carga com GCC Modificado	H60 (30 wt%) <sup>†</sup>
Misturas de cargas minerais	PCC (10 %(w/w)) + H60 Modificado (20 %(w/w)) <sup>†</sup>

<sup>†</sup> As cargas minerais representam 30 %(w/w) na constituição da folha de papel.

sofreu ainda refinação de modo a obter-se um grau Schopper-Riegler de 33. A preparação da fibra para a produção de folhas envolveu a sua desintegração em água desmineralizada com o objectivo de obter uma consistência de 1 %.

De modo a minorar a perda de aditivos durante a formação, foi utilizada uma solução aquosa a 0,025 %(w/w) de um agente de retenção, uma poliacrilamida catiónica (CPAM, *Cationic Polyacrylamide*) com o nome comercial Percol. Relativamente ao agente de colagem, usou-se anidrido alquenil succínico (ASA), o qual foi adicionado a uma suspensão a 3 %(w/w) de amido catiónico. Os aditivos foram igualmente cedidos pelo grupo industrial Portucel Soporcel.

As cargas minerais, carbonatos de cálcio natural da empresa Omya S.A., foram previamente misturadas em água, de forma a produzir suspensões de 1 %(w/w).

A mistura dos compostos necessários à formação de folhas tem que obedecer a tempos de mistura que estão previamente estabelecidos, como é possível visualizar na Tabela 2.2. Os procedimentos de preparação da fibra e aditivos estão descritos em detalhe no Anexo B.

A Tabela 2.2, além dos tempos de contacto, apresenta as quantidades de fibra e aditivos necessários para obter uma folha de 1,6 g com uma gramagem de 80 g m<sup>2</sup>.

Um aumento na quantidade de carga mineral a adicionar implica uma menor utilização de fibra, indo de encontro ao objectivo pretendido.

A formação de folhas, além da preparação dos seus componentes, implica naturalmente o uso de equipamento adequado. Assim, neste estudo utilizou-se um formador descontínuo da MARVI (modelo 255/SA), no qual é possível definir os tempos de agitação e decantação. Neste formador, usou-se uma teia com 60 mesh. A fotografia do modelo

**Tabela 2.2:** Quantidade de cada aditivo, e respectivo tempo de contacto, aplicado na formação de uma folha de papel (?).

Componente	Quantidade (g)		Tempo de Contacto (s)
	(20 % GCC)*	(30 % GCC)†	
Fibra	1,266	1,102	300
GCC	0,316	0,480	300
Amido	0,016	0,016	180
ASA	0,002	0,002	180
CPAM	0,00032	0,00032	30

† As cargas minerais representam 30 %(w/w) na constituição da folha de papel.

\* As cargas minerais representam 20 %(w/w) na constituição da folha de papel.

utilizado está presente na Figura 2.2.



**Figura 2.2:** Formador MARVI 255/SA  
(Xavier, 2012)

Os procedimentos de formação, prensagem e condicionamento de folhas estão apresentados em pormenor no Anexo C.

### 2.2.2 Caracterização das folhas formadas

No intuito de caracterizar as folhas formadas, foram realizados diversos testes físicos, de modo a determinar as suas propriedades estruturais, mecânicas e ópticas. É através destas que se torna possível efectuar uma adequada avaliação do efeito das cargas modificadas no papel.

Previamente à determinação das propriedades das folhas, procedeu-se ao seu condicionamento no laboratório de ensaios físicos durante 3 dias. Este laboratório é mantido a uma humidade relativa de  $50 \pm 2\%$  e temperatura  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ , de acordo com a norma portuguesa 20187 (ISO 187).

Primeiramente, realizaram-se os ensaios não destrutivos para determinar as propriedades ópticas e estruturais. Posteriormente, cortaram-se as folhas de acordo com a norma ISO 5269/1, a fim de obter os provetes necessários a utilizar em cada equipamento que irão permitir determinar as propriedades mecânicas pretendidas.

Na Tabela 2.3 estão apresentados os equipamentos, e respectiva norma, utilizados na determinação das propriedades estruturais, mecânicas e ópticas das folhas de papel.

**Tabela 2.3:** Equipamentos e normas utilizados nos testes papeleiros com o objectivo de caracterizar as folhas de papel.

	Propriedade	Equipamento	Norma	Unidade
Estruturais	Gramagem	Mettler HK 160	ISO 536	$\text{g m}^{-2}$
	Espessura	Micrómetro SE 051 D2	ISO 534	$\mu\text{m}$
	Índice de Mão	Calculado	ISO 534	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
	Resistência ao Ar	Gurley SE 121	ISO 5636-5	$\text{s } 100\text{ml}^{-1}$
	Rugosidade de Bendtsen	L&W Bendtsen	ISO 8791-2	$\text{ml min}^{-1}$
Ópticas	Brancura	L&W Elrepho	ISO 2470	%
	Opacidade	L&W Elrepho	ISO 2471	%
	CEDL	L&W Elrepho	ISO 9416	$\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$
Mecânicas	Resistência ao Rebentamento	Burst-o-matic	ISO 2758	KPa
	Resistência à Tracção	Alwetron TH1	ISO 1924-2	$\text{N m}^{-1}$
	Alongamento	Alwetron TH1	ISO 1924-2	%
	Índice <i>Tensile Energy Absorption</i>	Alwetron TH1	ISO 1924-2	$\text{J g}^{-1}$
	<i>Tensile Stiffness</i>	Alwetron TH1	ISO 1924-2	$\text{kN m}^{-1}$
	Resistência ao Rasgamento	Elmendorf 125	ISO 1974	$\text{m N}^{-1}$

### Retenção de *filler*

Após a formação de folhas é necessário calcular a retenção de *filler* de modo a determinar a quantidade efectiva de carga mineral que está presente nas folhas formadas. Assim, as amostra de papel foram calcinadas a  $525^\circ\text{C}$  durante 16 horas, de acordo com a norma TAPPI 211. Amostras com GCC original e modificado também foram calcinadas nas mesmas condições, de modo a determinar a quantidade de impurezas presentes. Assim,

estima-se um factor de correcção que é utilizado na determinação da retenção de *filler*. Esta retenção é calculada através da Equação 2.2.

$$\text{Retenção de } Filler = \frac{\text{Peso após } 525^{\circ}\text{C}}{\text{Peso de GCC adicionado} \times (100 - \text{Factor de Correcção})} \quad (2.2)$$



# Capítulo 3

## Resultados e Discussão

Neste capítulo são analisados e discutidos os resultados provenientes das técnicas e métodos propostos no Capítulo 2. A ordem de apresentação é a mesma do capítulo anterior. Assim, faz-se primeiramente uma abordagem à caracterização das partículas de carbonato de cálcio natural modificado e, posteriormente, uma avaliação do seu efeito na aplicação em folhas de papel.

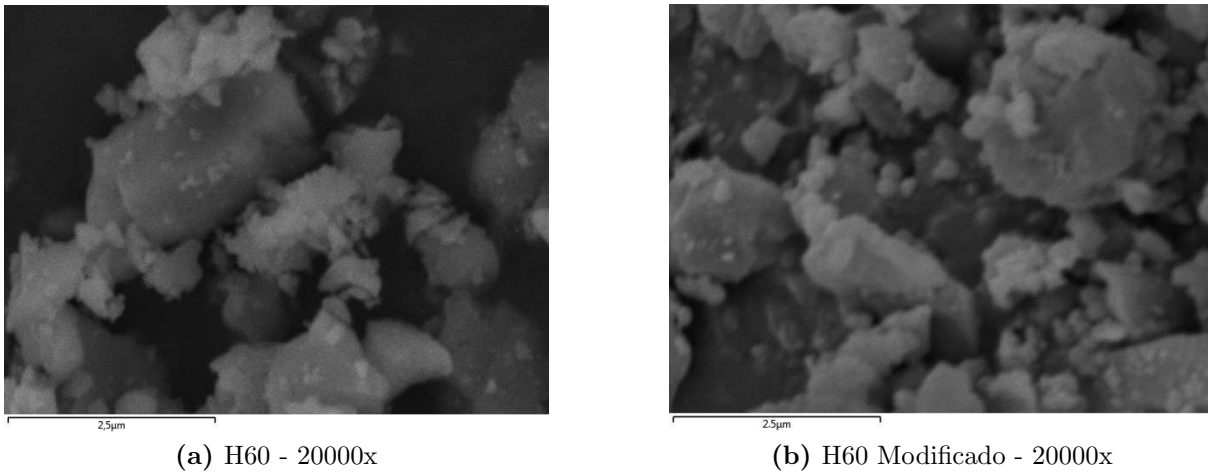
### 3.1 Caracterização de Partículas

A caracterização das partículas de carbonato de cálcio natural, original e modificado, foi realizada através da análise da sua morfologia, tamanho e carga de superfície. Também existiu um foco sobre a composição química, incluindo dados quantitativos acerca da presença de sílica no carbonato de cálcio modificado. Por último, analisou-se a brancura dos carbonatos de cálcio.

#### 3.1.1 Morfologia

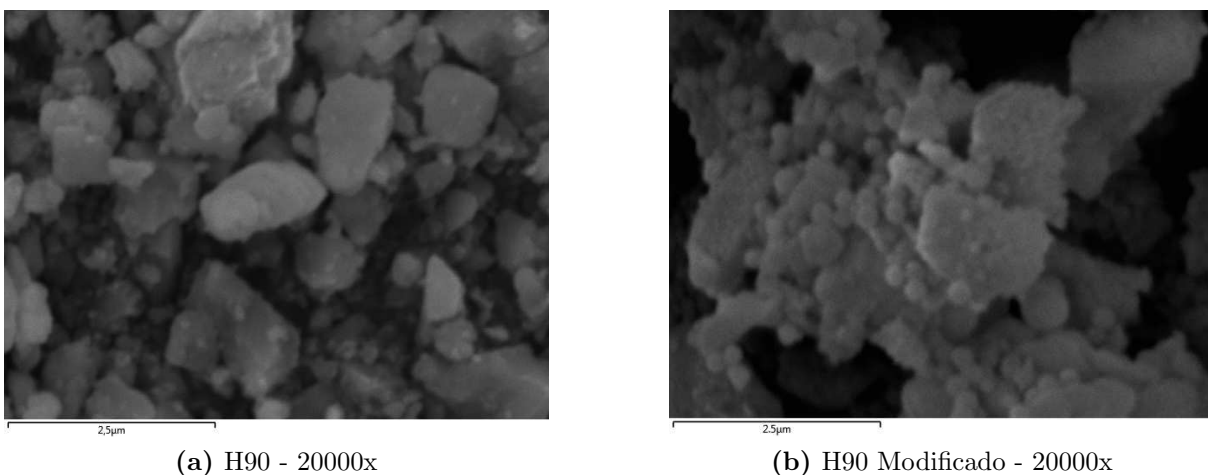
A morfologia é um parâmetro que pode ser caracterizado através de imagens provenientes do SEM. Analisaram-se as amostras em estudo de GCC original e as respectivas amostras modificadas. A Figura 3.1 (a) revela a típica morfologia romboédrica (paralelepípedo com faces em losango) do mineral que constitui o carbonato de cálcio natural, a calcite. A Figura 3.1 (b) mostra as imagens SEM do Hydrocarb<sup>®</sup> 60 modificado, no qual se observa uma ligeira alteração da morfologia das partículas; a forma romboédrica com os ângulos bem definidos já não é tão evidente indicando a presença de um fino filme de sílica. Verifica-se também a presença de pequenas esferas de sílica.

Na Figura 3.2 (a) é possível observar novamente a forma romboédrica das partículas de Hydrocarb<sup>®</sup> 90. Porém, nesta gama é notório a presença de partículas mais pequenas,



**Figura 3.1:** Imagens SEM do Hydrocarb<sup>®</sup> 60 original 20000x (a) e modificado 20000x (b).

confirmando a informação indicada pelo fornecedor. Na Figura 3.2 (b), está presente a imagem SEM do Hydrocarb<sup>®</sup> 90 modificado, onde se constata, uma vez mais, um revestimento de sílica na superfície das partículas e a presença de mais esferas de sílica em redor das partículas de carbonato de cálcio. Nesta gama, é perceptível uma maior agregação das partículas revestidas. O tamanho de partícula inferior (e consequentemente maior área específica) pode explicar a existência de uma tendência maior de agregação, face ao H60.



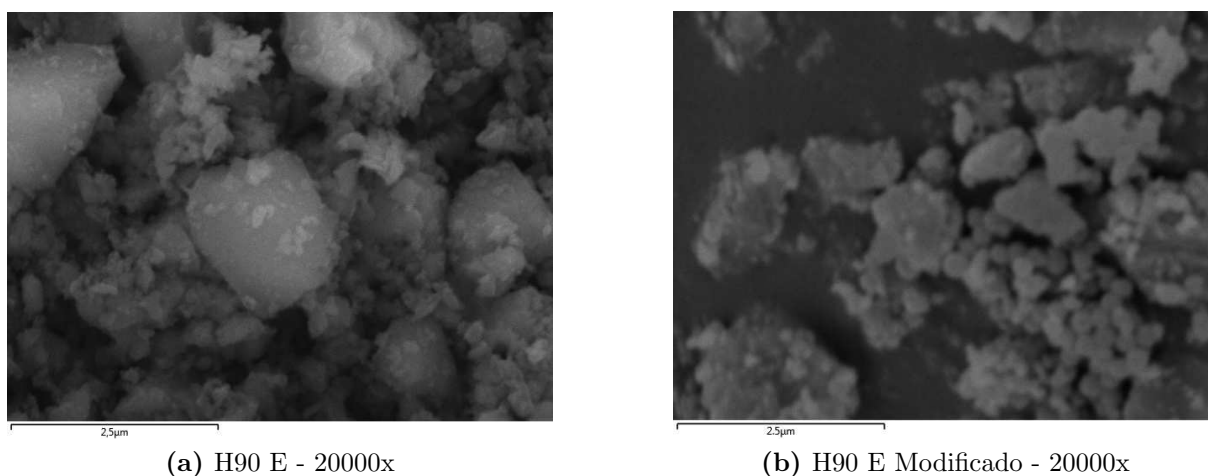
**Figura 3.2:** Imagens SEM do Hydrocarb<sup>®</sup> 90 original 20000x (a) e modificado 20000x (b).

As conclusões a retirar acerca da Figuras 3.3 (a) e (b) para GCC H90 E são semelhantes às obtidas para GCC H90.

Verificou-se que o revestimento de sílica do GCC não é tão bem definido como no PCC

modificado (Gamelas et al. (2011)). Neste estudo a forma das partículas após modificação era diferente, não sendo tão evidente a morfologia escalenoédrica. No que diz respeito ao GCC modificado, o fino filme de sílica não "consegue" englobar a partícula de forma a alterar a sua morfologia. A explicação para este acontecimento pode residir no facto das partículas de PCC possuírem uma forma geométrica com maior área específica de superfície do que o GCC.

No Anexo D estão presentes as imagens de todas as amostras de GCC original e modificado, com resoluções de 7500x e 20000x.

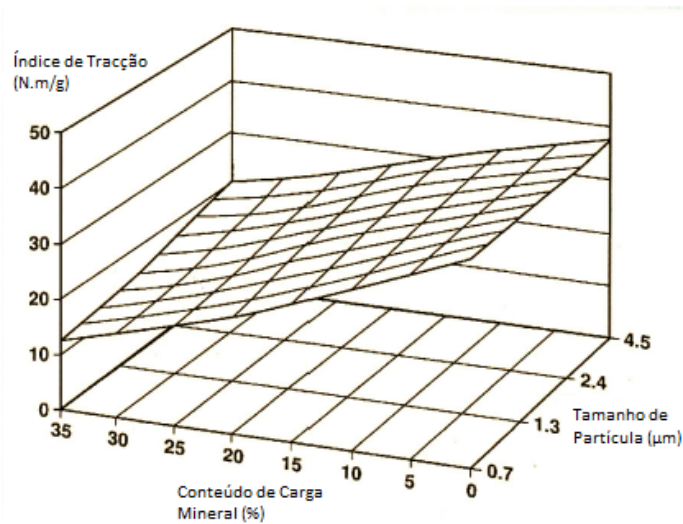


**Figura 3.3:** Imagens SEM do Hydrocarb<sup>®</sup> 90 E original 20000x (a) e modificado 20000x (b).

### 3.1.2 Tamanho de Partícula

O tamanho de partícula é uma característica importante de um *filler*, visto que influencia directamente as propriedades mecânicas do papel. Existem diversos estudos que relacionam aumento da resistência à tracção com um aumento no tamanho de partícula da carga mineral (Kinoshita et al., 2000; Neimo e Yhdistys, 1999). Esta relação pode ser observada na Figura 3.4, que compara o índice de tracção com o tamanho de partícula e com a quantidade de *filler* presente no papel. Uma justificação possível reside no facto da área de superfície específica do *filler* diminuir à medida que o tamanho de partícula deste aumenta. Como esta área diminui, existem menos interfaces fibra-carga e a folha torna-se mais resistente.

Ao observar os valores das medianas do tamanho de partícula do carbonato de cálcio, presentes na Tabela 3.1, verificam-se as informações indicadas pelo fornecedor (Omya, S.A.). O Hydrocarb<sup>®</sup> 60 possui um  $d_{50}$  1,6 vezes maior do que a gama Hydrocarb<sup>®</sup> 90 e



**Figura 3.4:** Relação do índice de tracção com a quantidade de carbonato de cálcio presente no papel e com o tamanho de partícula dessa mesma carga, adaptado de (Neimo e Yhdistys, 1999).

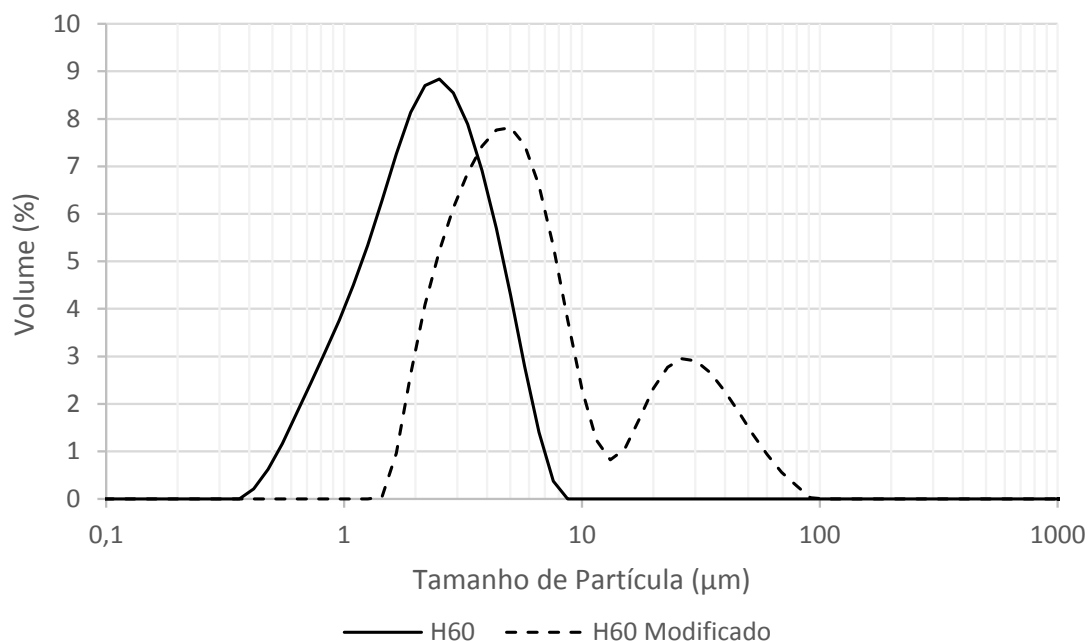
90E. Entre estes dois GCC não existe uma diferença no tamanho de partícula, tal como era expectável.

O tamanho médio de partícula do carbonato de cálcio modificado é na ordem de 2,5 vezes maior que o original, independentemente da gama a considerar. Este efeito é explicado pela sílica presente na superfície das partículas de carbonato de cálcio. Nas imagens de SEM foi possível visualizar um filme fino de sílica, assim como esferas de sílica na superfície das partículas de GCC. O resultado obtido por LDS está de acordo com os resultados obtidos por Gamelas et al. (2011), onde se registou um aumento no tamanho médio das partículas de PCC sílicado relativamente ao original.

**Tabela 3.1:** Mediana do tamanho de partícula de cada gama de carbonato de cálcio natural, original e modificado.

Tamanho de Partícula $d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	H60	H90	H90 E
<b>Original</b>	2,1	1,3	1,3
<b>Modificado</b>	5,1	3,4	3,4

Nas Figuras 3.5, 3.6 e 3.7 estão representados os gráficos com a distribuição do tamanho de partícula, de carbonato de cálcio natural original e modificado, das gamas Hydrocarb<sup>®</sup> 60, 90 e H90E respectivamente. A curva unimodal de distribuição de tamanho de partículas é transversal a todas as gamas de carbonato de cálcio natural. O GCC revestido apresenta uma distribuição bimodal (Hydrocarb<sup>®</sup> 60) e trimodal (Hydrocarb<sup>®</sup> 90 e Hydrocarb<sup>®</sup> 90E) com os picos da distribuição de tamanhos localizados em valores de



**Figura 3.5:** Distribuição do tamanho de partículas fraccionada do GCC Hydrocarb<sup>®</sup> 60 original e modificado.

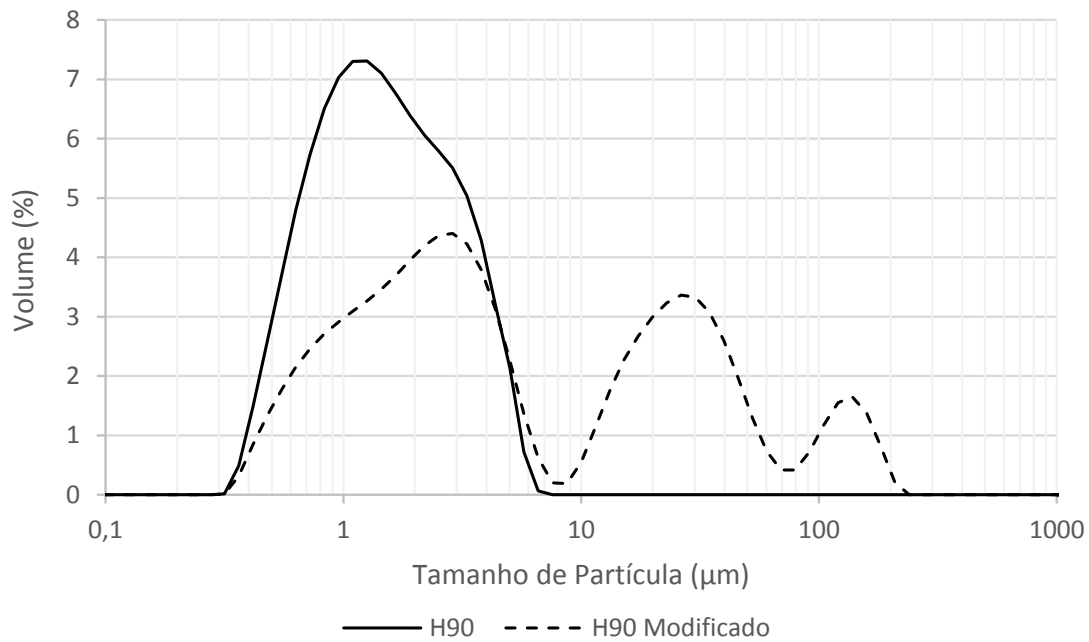
tamanho de partícula mais elevados, indicativo que os GCC's modificados agregam mais do que os GCC's originais. A curva trimodal dos GCC's H90's demonstra que ocorre maior agregação de partículas nestas amostras face ao H60 modificado, acontecimento referido na Secção 3.1.1, que pode ser explicado pelo seu tamanho de partícula inferior (e, consequentemente, maior área específica). Tal como anteriormente descrito, a presença destes picos em valores de tamanho de partícula superiores em relação ao GCC original também é explicada pela elevada quantidade de esferas agregadas de sílica, presentes na superfície das partículas do carbonato de cálcio, principalmente nas gamas H90 e H90 E.

No Anexo E é possível visualizar tanto as distribuições fraccionadas como as acumulativas de todas as gamas de GCC em estudo, na vertente original e modificada.

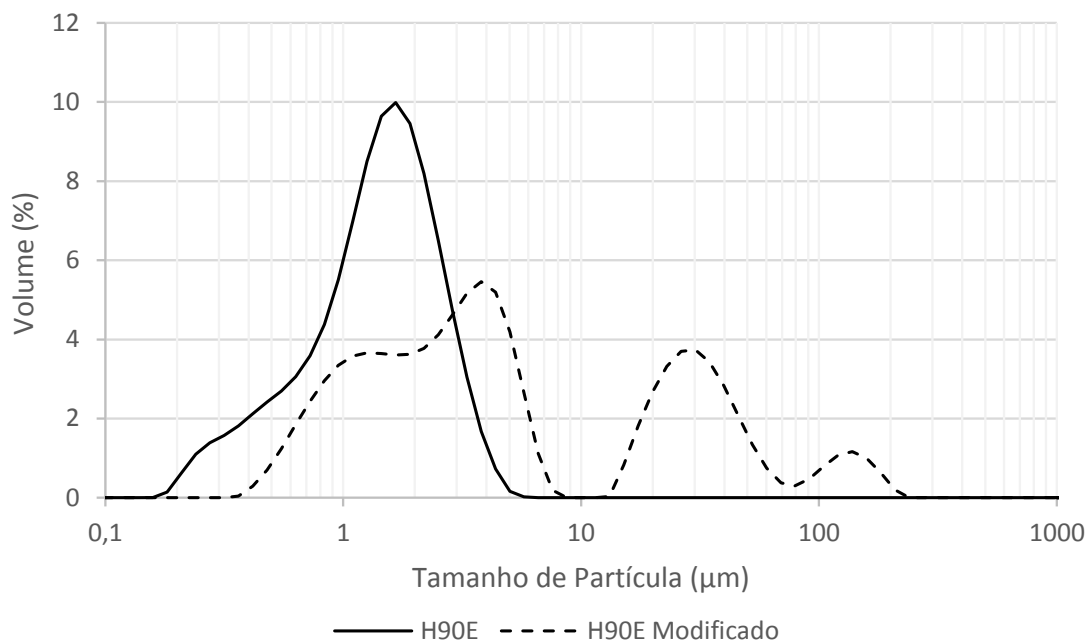
### 3.1.3 Potencial Zeta

O potencial zeta é um dado importante para analisar as ligações electrostáticas entre as partículas. Ao observar a Tabela 3.2 constata-se que o carbonato de cálcio natural possui uma carga superficial negativa, não ocorrendo alterações significativas entre as gamas analisadas.

Após modificação dos GCC's, o potencial zeta tornou-se ligeiramente mais negativo, contudo, a diferença é residual. A sílica possui um ponto isoeléctrico de aproximadamente



**Figura 3.6:** Distribuição do tamanho de partículas fracionada do GCC Hydrocarb<sup>®</sup> 90 original e modificado.



**Figura 3.7:** Distribuição do tamanho de partículas fracionada do GCC Hydrocarb<sup>®</sup> 90 E original e modificado.

dois, ou seja, é o valor para o qual a carga superficial é igual a zero (Simões, 2009). Acima deste valor de pH, a sílica fica com carga de superfície negativa. Como as condições de preparação de sílica foram básicas, esta deverá apresentar um potencial zeta negativo. Assim, conclui-se que o revestimento de GCC com sílica, aplicando o procedimento de Gamelas et al. (2011), poderá tornar a carga superficial das partículas de GCC ainda mais negativa.

A carga negativa das partículas de GCC e de sílica não induz uma interacção electrostática forte entre estes dois compostos, prejudicando, possivelmente, o revestimento de carbonato de cálcio natural com sílica.

A carga negativa do *filler* também não é favorável para que ocorra uma ligação robusta entre fibra e carga mineral, apesar deste efeito ser atenuado devido à presença de amido catiónico e de agente de retenção no *furnish*. Em Lourenço et al. (2013) foram realizados testes de drenagem para seleccionar o agente de retenção mais apropriado para PCC modificado com sílica; uma poliacrilamida catiónica linear revelou bons resultados tanto no PCC original como no modificado; na comparação entre a utilização dos dois *fillers*, o valor da retenção — acima de 90% — apenas desceu um ponto percentual no caso do PCC revestido. Conclui-se que a utilização de uma carga mineral com carga de superfície negativa não é problemática, desde que se use CPAM como agente de retenção.

**Tabela 3.2:** Potencial zeta do carbonato de cálcio original e modificado.

	H60		H90		H90 E	
	Original	Modificado	Original	Modificado	Original	Modificado
<b>Potencial zeta (mV)</b>	-29	-33	-29	-30	-28	-29
<b>pH</b>	8,1	8,3	8,4	8,4	8,2	8,5

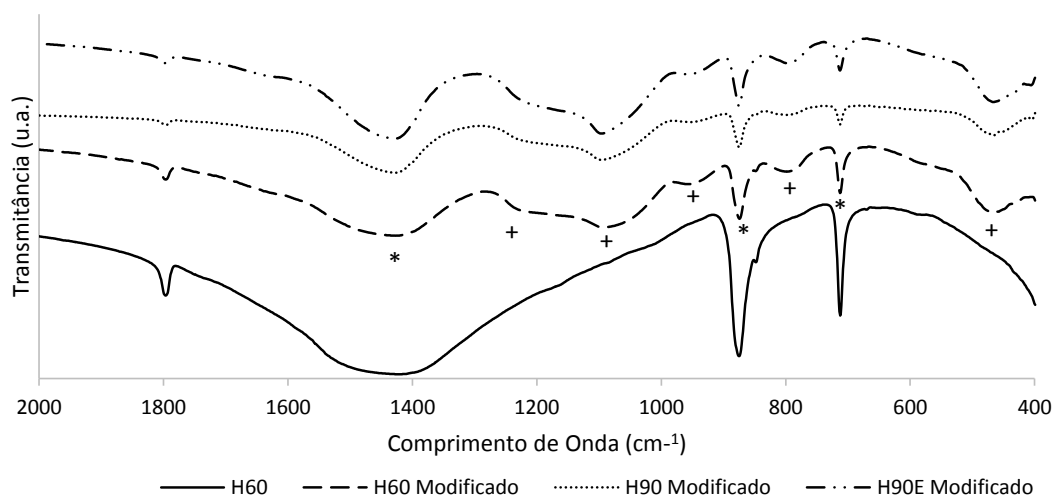
No Anexo F estão presentes os gráficos com a distribuição do potencial zeta de cada uma das amostras de GCC, não contendo dados relevantes para a discussão.

### 3.1.4 Composição Química

Através da técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier consegue-se aferir acerca da composição química de uma amostra. Aplicou-se esta técnica analítica ao GCC's originais e modificados. Ao analisar o espectro do carbonato de cálcio natural, Figura 3.8, observam-se as suas bandas características (marcadas com \*) aos  $1460\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3(\text{CO}_3)$ ),  $872\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2(\text{CO}_3)$ ) e  $713\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4(\text{CO}_3)$ ) (Ferreira et al., 2009). Os espectros correspondentes ao Hydrocarb<sup>®</sup> 60, 90 e 90E originais são idênticos, não

existindo diferenças a assinalar e, devido a este facto, optou-se por colocar apenas o espectro de uma gama (Hydrocarb<sup>®</sup> 60) na Figura 3.8, como referência. No entanto, os espectros de transmitância provenientes de todos os GCC's, quer sejam originais ou modificados, estão presentes no Anexo G.1.

Nos espectros dos GCC's modificados, além dos picos nas frequências correspondentes ao carbonato de cálcio, visualizam-se bandas que indicam a presença de sílica (marcadas com +). Na região  $1080-1085\text{ cm}^{-1}$  ocorre vibração da ligação Si-O-Si com o modo de extensão assimétrico. Observam-se, igualmente, picos a  $960$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ , devido à extensão simétrica da ligação Si-O-Si e, aos  $460\text{ cm}^{-1}$ , devido ao modo de flexão O-Si-O (Schroden et al., 2001).



**Figura 3.8:** Espectros FT-IR de GCC H60 e GCC's modificados.

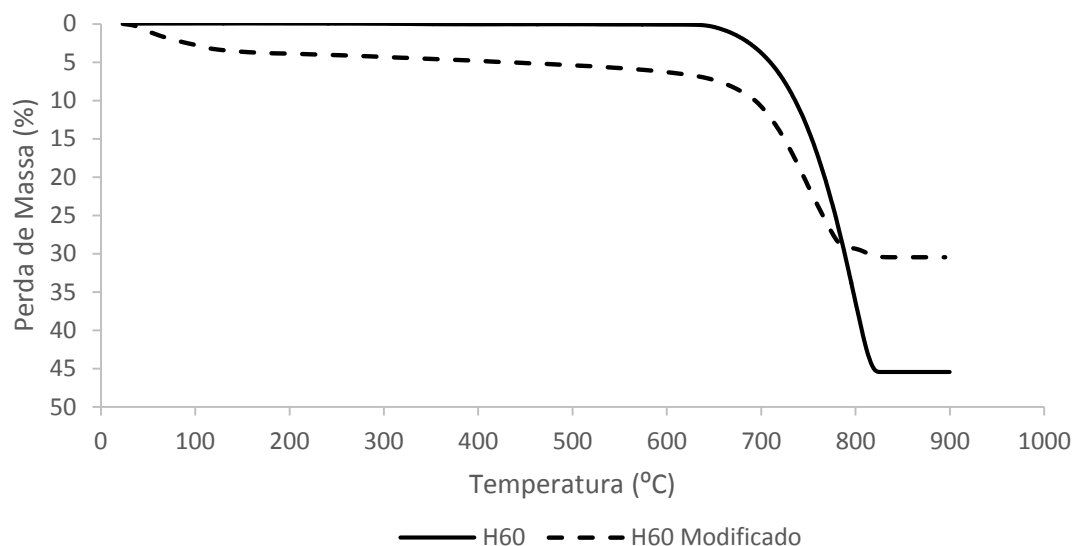
De acordo com o resultado presente em Gamelas et al. (2011), os picos de carbonato de cálcio são mais intensos nos espectros dos GCC's originais do que nos modificados, o que é expectável devido à presença, não só de carbonato de cálcio, mas também de sílica.

A quantidade de sílica produzida na superfície das partículas de carbonato de cálcio precipitado é proporcional à concentração de amónia na mediação da reacção sol-gel, como está demonstrado em Gamelas et al. (2011). Como nesta tese se utilizou sempre a mesma quantidade de  $\text{NH}_3$  na modificação de todas as classes de GCC, não é esperado a formação de quantidades muito diferentes de sílica no revestimento de cada tipo de partículas e, de facto, a intensidade das bandas correspondentes à sílica nos espectros dos GCC's modificados é idêntica.



### 3.1.5 Quantidade de sílica nos híbridos GCC-Sílica

Recorrendo à técnica de termogravimetria consegue-se estimar a quantidade de carbonato de cálcio e sílica presente nas amostras. A decomposição de carbonato de cálcio ocorre entre 635 °C e 865 °C (Halikia et al., 2001).



**Figura 3.9:** Termograma dos GCC H60 original e modificado.

Ao analisar o termograma presente na Figura 3.9, para a amostra Hydrocarb<sup>®</sup> 60, verifica-se uma perda de massa de 45,3 % no intervalo de temperatura [580-900 °C]. Através da Fórmula 3.1 estima-se a quantidade de carbonato de cálcio.

$$\text{Quantidade de CaCO}_3 \text{ (\% (w/w))} = [\text{Perda de massa (580°C-900°C)}] \times \frac{100,1}{44} \quad (3.1)$$

O resultado obtido (Tabela 3.3) indica que a amostra contém uma percentagem de carbonato de cálcio superior a 100%, valor que não é plausível. A explicação para este problema pode estar num erro de medição, à qual o autor é alheio. Não foi efectuada, uma repetição do termograma devido a limitação de tempo. Porém, o valor expectável para a pureza do composto é bastante elevado, tal como indicam os resultados do GCC H90 e H90 E da Tabela 3.3.

A curva correspondente à perda de massa do GCC modificado no termograma, presente na Figura 3.9, indica um valor de 3,9% no intervalo de temperatura entre [20°C - 200°C], a qual se deve à libertação de água. É esperado que ocorra maior libertação de água nos GCC's modificados do que nos GCC's originais, devido à característica higroscópica da sílica (Miner et al., 2004). A perda entre [580°C - 900°C] é explicada pela

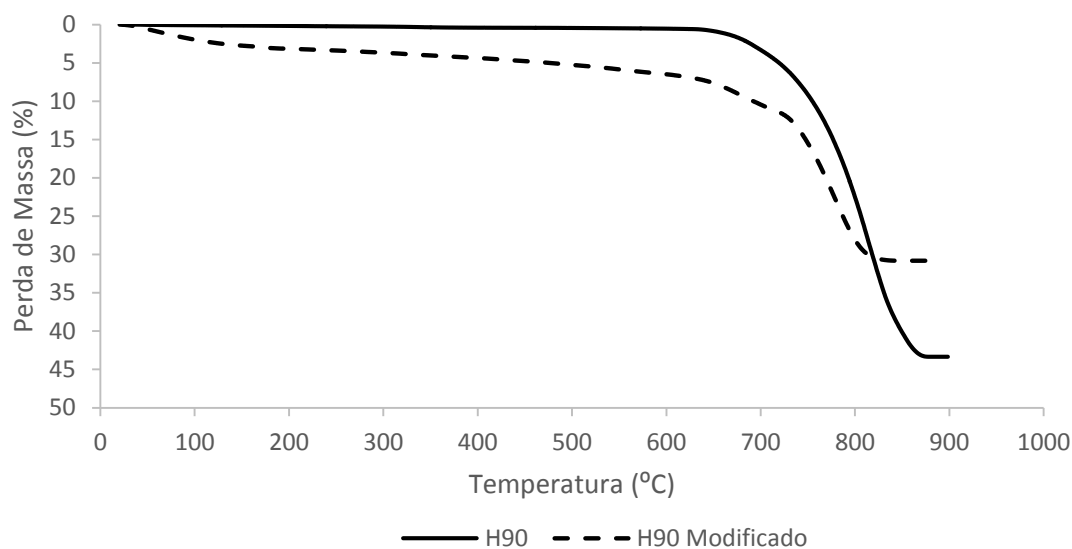
decomposição térmica do carbonato de cálcio, permitindo calcular a sua percentagem na amostra; efectuando o mesmo raciocínio que foi aplicado à amostra de GCC original. A percentagem de sílica foi então estimada a partir da Equação 2.1 referida no Capítulo 2. Ocorre uma perda de massa entre as temperaturas 200°C - 580°C, que pode ser atribuída à condensação dos grupos hidroxilo, dando origem a grupos siloxanos, ocorrendo a libertação de água (Unger, 1979).

**Tabela 3.3:** Composição química (%(w/w)) dos GCC's originais e modificados.

Composição química (%(w/w))	H60		H90		H90 E	
	Original	Modificado	Original	Modificado	Original	Modificado
Carbonato de cálcio	103,2 †	55,5	97,4	55,9	95,8	64,3
Água	—	3,9	0,2	3,2	0,3	2,5
Sílica	—	40,6	—	39,6	—	30,6
Impurezas	—	—	2,4	1,4	3,9	2,6

† Erro de medição.

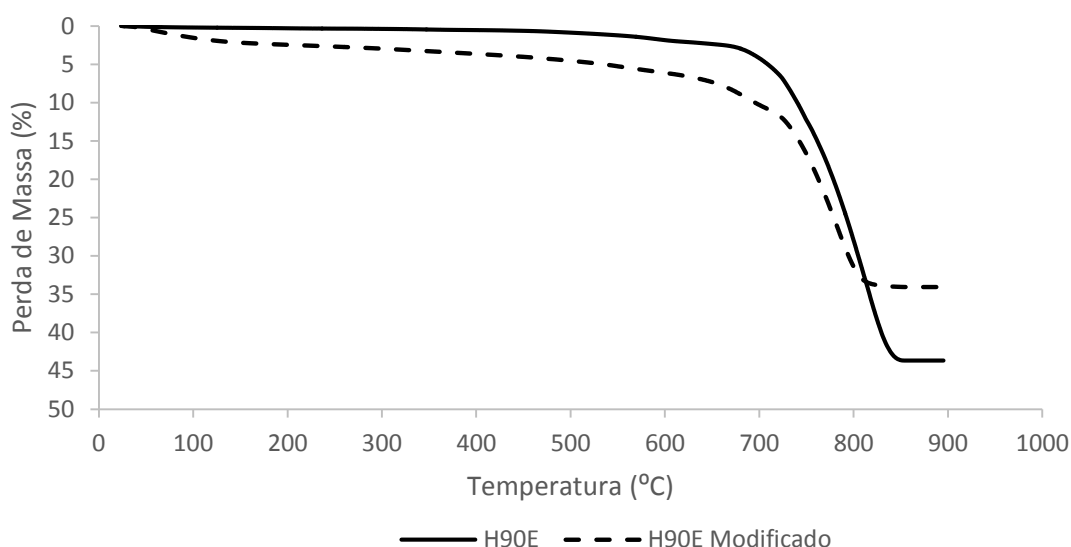
A Figura 3.10 contém os termogramas do carbonato de cálcio H90 original e modificado. As conclusões a retirar desta amostra são semelhantes às encontradas para Hydrocarb<sup>®</sup> 60.



**Figura 3.10:** Termograma dos GCC H90 original e modificado.

O termograma do Hydrocarb<sup>®</sup> 90 E original, Figura 3.11, demonstra que a perda de massa correspondente à libertação de água e à decomposição de carbonato de cálcio

é semelhante à obtida nos termogramas anteriores. Relativamente ao Hydrocarb<sup>®</sup> 90 E modificado, a percentagem (em fracção mássica) de carbonato de cálcio é superior à obtida para as gamas H60 e H90, e, conseqüentemente, a quantidade de sílica presente na amostra é inferior. Este facto pode ser justificado com o acaso da amostra que foi analisada conter maior quantidade de esferas de sílica em relação aos outros GCC's modificados.



**Figura 3.11:** Termograma dos GCC H90 E original e modificado.

### 3.1.6 Brancura

A brancura das cargas minerais é um aspecto importante no fabrico de papel, visto que a indústria papeleira de impressão e escrita tem como objectivo a produção de papéis com elevada brancura.

Analisando a brancura R457 das cargas minerais originais, confirma-se que o Hydrocarb<sup>®</sup> 90 E é a gama que apresenta melhor brancura, tal como indicado pelo fornecedor. No entanto, existe também uma ligeira diferença entre os GCC's H60 e H90, sendo este último mais branco, como pode ser confirmado na Tabela 3.4.

**Tabela 3.4:** Brancura ISO R547 (%) dos GCC's originais e modificados.

	H60		H90		H90 E	
	Original	Modificado	Original	Modificado	Original	Modificado
<b>Brancura (%)</b>	85,4	85,6	88,0	87,0	93,3	93,2

De acordo com a modificação de PCC documentada em Lourenço et al. (2013), os

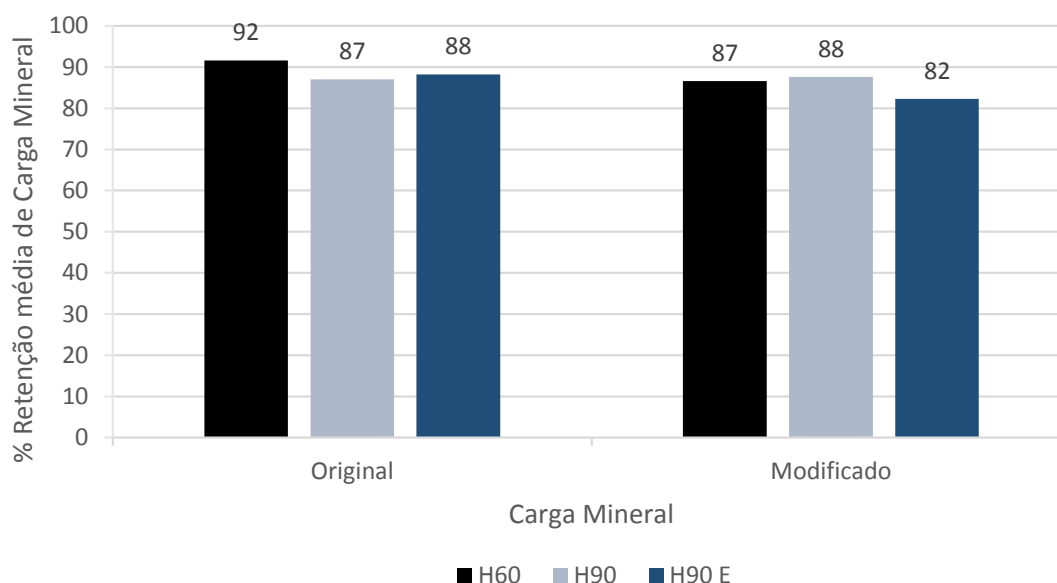
GCC's revestidos com sílica mantêm a brancura em relação aos seus correspondentes originais. Este resultado é positivo, visto que não implica uma diminuição nas propriedades ópticas do papel formado com estas cargas minerais modificadas.

## 3.2 Caracterização de folhas de papel

A caracterização das folhas é o último procedimento realizado. Só após esta avaliação é possível concluir se os objectivos propostos para esta tese foram concretizados.

### 3.2.1 Retenção de carga mineral

A retenção de cargas minerais foi determinada pela Equação 2.2, após determinar o teor de cargas segundo a norma TAPPI 211. Nas Figuras 3.12 e 3.13 são apresentados valores médios (de 4 ensaios) de retenção para cada gama de folhas formadas com 20 %(w/w) de cargas e um teor de sílica nas cargas modificadas de cerca de 40 %(w/w). No Anexo H encontram-se todos os valores que conduziram a estas médias.



**Figura 3.12:** Valores médios da retenção de sólidos nas folhas formadas com 20 %(w/w) de *filler*.

Na Figura 3.12 é possível visualizar que existe maior retenção de carbonato de cálcio com a carga mineral H60 original relativamente às restantes. Este resultado pode estar relacionado com o facto do carbonato de cálcio H60 possuir um tamanho de partícula superior em relação às outras gamas e assim ocorre maior retenção durante a formação de

folhas. No que diz respeito ao GCC H90 e H90 E, estes *fillers* possuem retenções idênticas o que seria de esperar atendendo ao facto de que têm um tamanho de partícula igual.

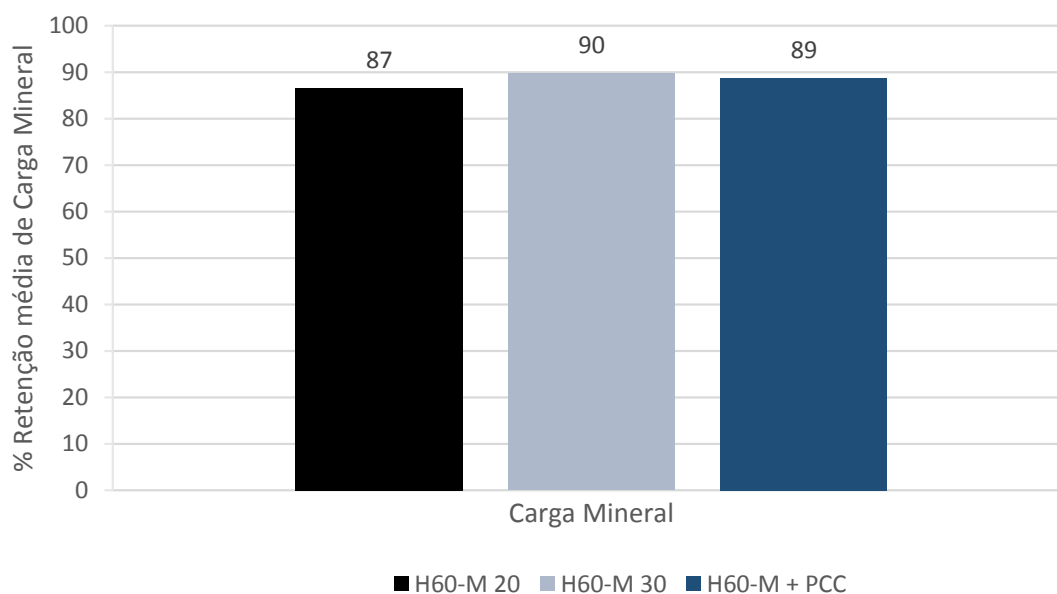
Nas folhas produzidas com GCC modificado, verifica-se uma tendência de descida nos valores de retenção. À excepção do carbonato de cálcio H90, esta redução é de cerca de cinco pontos percentuais, valor semelhante ao reportado por Lourenço et al. (2013) no caso em que é usado PCC.

De notar que é usado o mesmo agente de retenção para o GCC não modificado e modificado, podendo não ser este o mais adequado para reter as cargas funcionalizadas. Todavia, um estudo feito com diferentes polímeros mostra que as poliacrilamidas catiónicas lineares são, apesar de tudo, mais eficazes na retenção de cargas modificadas do que as poliacrilamidas ramificadas, ou de carga negativa (Lourenço et al., 2013). Os valores obtidos com GCC são todos eles superiores aos obtidos quando se usou PCC num estudo semelhante (Lourenço et al. (2013)), o que está naturalmente relacionado com as diferenças no tamanho, na forma e eventualmente também na quantidade de sílica presente (40 %(w/w) para GCC e 29 %(w/w) para PCC).

A Figura 3.13 mostra o valor de retenção para folhas com diferente teor de GCC H60 modificado. De todas as cargas estudadas (H60, H90 e H90E) foi este, o H60, o escolhido para avaliar o aumento do teor de cargas pois, como se verá ao analisar os resultados das propriedades físico-mecânicas, é aquele que apresenta melhores valores antes da modificação. Na Figura 3.13 é possível comparar a retenção de folhas com 20 e 30 %(w/w) de H60 modificado, bem como de folhas com 30 %(w/w) de H60 modificado e uma mistura correspondente a 20 %(w/w) de H60 modificado e 10 %(w/w) de PCC não modificado. Por um lado, é visível que a retenção aumenta com o aumento do teor de carga. Por outro lado, quando o teor é idêntico independentemente de ser apenas GCC ou uma mistura de GCC de PCC, os valores são também idênticos. A mistura de 20 %(w/w) de GCC H60 modificado e 10 %(w/w) de PCC não modificado foi estudada com o objectivo de verificar se seria possível usar um teor de cargas semelhantes mas sem necessidade de modificar a totalidade, tirando partido, no caso, das melhores propriedades ópticas que o PCC exhibe comparando com o GCC.

#### 3.2.2 Propriedades estruturais, mecânicas e ópticas

A discussão dos resultados relativos à caracterização de folhas, nomeadamente ao nível das propriedades estruturais, mecânicas e ópticas, está dividida em duas etapas. Primeiramente, será efectuada uma abordagem entre folhas formadas com GCC original e modificado, em cada gama. Esta abordagem incidirá sobre uma leitura geral das propriedades mais importantes das folhas caracterizadas. Como os resultados das propriedades



**Figura 3.13:** Valores médios da retenção de sólidos nas folhas formadas com 20 e 30 % (w/w) de GCC H60 modificado e com mistura de cargas minerais.

da folha de papel estão extremamente dependentes da quantidade efectiva de carga mineral que possuem, torna-se difícil realizar uma correcta análise dos dados. Para contornar esta situação, na segunda etapa de caracterização de folhas é utilizado um factor de comparação com o intuito de se efectuar um adequado confronto, ao nível das propriedades mecânicas e ópticas, entre os diversos *fillers*.

### **GCC Hydrocarb<sup>®</sup> 60 (H60 20) e Hydrocarb<sup>®</sup> 60 modificado (H60-M 20)**

Na Tabela 3.5 estão apresentadas as propriedades estruturais, mecânicas e ópticas mais importantes das folhas produzidas com 20 % (w/w) de carbonato de cálcio H60 original (H60 20) e modificado (H60-M 20). Para cada carga mineral realizou-se uma réplica de formação de folhas. As restantes propriedades medidas nestas folhas estão presentes no Anexo I.

Ao analisar folhas com a mesma gramagem (série 1 do H60 original e 2 do H60 modificado) é notório que o índice de mão aumenta com a modificação do Hydrocarb<sup>®</sup> 60, apesar da quantidade de *filler* efectivo nas folhas produzidas com GCC modificado ser ligeiramente inferior às produzidas com o original. Este aumento deve-se ao maior tamanho das partículas do GCC após modificação e também a alguma heterogeneidade na distribuição das esferas de sílica na estrutura do material.

Com a modificação, as propriedades mecânicas, nomeadamente o índice de rebentamento e de tracção, aumentam, tal como era expectável, indo de encontro ao objectivo

estabelecido neste trabalho. Este aumento pode em parte ser justificado por uma ligeira diminuição do teor de carga (cerca de 1 %) mas, como se verá mais tarde, ao mitigar este efeito, ainda assim as resistências aumentam com a funcionalização das cargas.

Ao observar os valores de coeficiente de dispersão da luz (CEDL) constata-se que este parâmetro diminui nas folhas produzidas com GCC modificado. O índice de refração da sílica é menor em relação ao carbonato de cálcio (1,45 vs 1,57), influenciando negativamente as propriedades ópticas das folhas formadas com esta carga mineral. Esta tendência também foi observada por Lourenço et al. (2013). À primeira vista, estes resultados, indicativos que a folha está mais "fechada" (menos interfaces ar-fibra), não estão de acordo com o aumento do índice de mão. Porém, este aumento pode ser explicado pelo elevado número de esferas de sílica presentes no GCC modificado e pelo seu grau de desordem na estrutura.

Ao nível da brancura, este parâmetro não parece ser muito afectado pela modificação de carbonato de cálcio, tal como se concluiu na análise às cargas minerais em pó.

**Tabela 3.5:** Propriedades estruturais, mecânicas e ópticas das folhas produzidas com GCC H60 original e modificado.

Amostra Réplica	H60 20		H60-M 20	
	1	2	1	2
<b>Filler Efectivo (%)</b>	18,39	18,25	17,56	17,07
<b>Gramagem (g m<sup>-2</sup>)</b>	83,78	85,02	82,82	83,02
<b>Índice de Mão (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	1,40	1,38	1,50	1,51
<b>Índice de Rebentamento (kPa m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	1,76	2,09	2,34	2,32
<b>Índice de Tracção (N m g<sup>-1</sup>)</b>	34,60	37,18	42,51	43,42
<b>Índice de Rasgamento (mN m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	5,62	5,74	5,72	5,50
<b>C.E.D.L. (m<sup>2</sup> kg<sup>-1</sup>)</b>	48,50	47,59	43,41	43,74
<b>Brancura R457 (%)</b>	84,59	84,95	84,62	85,77

### GCC Hydrocarb<sup>®</sup> 90 (H90 20) e Hydrocarb<sup>®</sup> 90 modificado (H90-M 20)

A Tabela 3.6 apresenta dados quantitativos relativos às propriedades estruturais, mecânicas e ópticas das folhas formadas com GCC Hydrocarb<sup>®</sup> e GCC Hydrocarb<sup>®</sup> modificado. As consequências a retirar da aplicação desta carga mineral são semelhantes às obtidas para o carbonato de cálcio H60. O índice de mão e as propriedades mecânicas (Índice de tracção e rebentamento) voltam a aumentar com o GCC modificado, mas o valor de dispersão da luz diminui. Uma vez mais, as restantes propriedades medidas estão presentes no Anexo I.

**Tabela 3.6:** Propriedades estruturais, mecânicas e ópticas das folhas produzidas com GCC H90 original e modificado.

Amostra Réplica	H90 20		H90-M 20	
	1	2	1	2
<b>Filler Efectivo (%)</b>	17,47	17,49	17,63	17,43
<b>Gramagem (g m<sup>-2</sup>)</b>	82,82	83,37	84,81	81,31
<b>Índice de Mão (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	1,35	1,36	1,45	1,59
<b>Índice de Rebentamento (kPa m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	1,87	1,83	2,16	2,27
<b>Índice de Tracção (N m g<sup>-1</sup>)</b>	33,71	31,80	41,70	42,34
<b>Índice de Rasgamento (mN m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	5,28	5,19	5,17	5,40
<b>C.E.D.L. (m<sup>2</sup> kg<sup>-1</sup>)</b>	49,89	49,27	46,97	44,46
<b>Brancura R457 (%)</b>	85,74	82,83	85,63	85,79

**GCC Hydrocarb<sup>®</sup> 90 E (H90E 20) e Hydrocarb<sup>®</sup> 90 E modificado (H90E-M 20)**

A principal diferença entre os *fillers* carbonato de cálcio H90 e H90 E reside no facto deste último apresentar um maior teor de brancura. Portanto, não é expectável que haja uma disparidade nos resultados da formação de folhas entre estas duas cargas mineiras, como está patente na Tabela 3.7. Assim sendo, os resultados apresentam a mesma tendência dos outros GCC's, à excepção de alguns *outliers*, como é o caso do valor do índice de tracção e de rebentamento na série 2 do GCC H90E-M 20. A nível de brancura, ao contrário dos resultados ao pó de *filler*, não ocorreram diferenças neste parâmetro entre as folhas produzidas com GCC H90 e H90 E. A modificação de carbonato de cálcio não influencia na brancura das folhas de papel.

**Aumento de carga mineral**

Após a produção de folhas com 20 %(w/w) de carga mineral, aumentou-se o seu teor nominal. Optou-se por modificar apenas o GCC H60 devido a uma limitação de tempo e porque possui o maior tamanho de partícula, e conseqüentemente, é o *filler* mais promissor ao nível das propriedades mecânicas.

Comparando os resultados das folhas produzidas com H60-M 30, presentes na Tabela 3.8 com os resultados das folhas formadas com GCC não modificado (H60 20), na Tabela 3.5, observa-se que existe um aumento no índice de mão, mas uma diminuição nas propriedades mecânicas da folha. Em relação ao CEDL, este valor aumenta ligeiramente com a presença de *filler* modificado. Estes resultados evidenciam que a folha tem uma estrutura mais "aberta" quando é produzida com 30 %(w/w) de GCC modificado do que



**Tabela 3.7:** Propriedades estruturais, mecânicas e ópticas das folhas produzidas com GCC H90 E original e modificado.

Amostra Réplica	H90E 20		H90E-M 20	
	1	2	1	2
<b>Filler Efectivo (%)</b>	17,63	17,84	16,58	16,34
<b>Gramagem (<math>\text{g m}^{-2}</math>)</b>	83,23	85,25	82,11	84,58
<b>Índice de Mão (<math>\text{cm}^3 \text{g}^{-1}</math>)</b>	1,37	1,33	1,45	1,49
<b>Índice de Rebentamento (<math>\text{kPa m}^2 \text{g}^{-1}</math>)</b>	1,93	2,31	2,43	1,57
<b>Índice de Tracção (<math>\text{N m g}^{-1}</math>)</b>	35,50	40,18	43,72	28,28
<b>Índice de Rasgamento (<math>\text{mN m}^2 \text{g}^{-1}</math>)</b>	5,61	5,35	5,43	5,29
<b>C.E.D.L. (<math>\text{m}^2 \text{kg}^{-1}</math>)</b>	48,96	49,25	46,52	45,72
<b>Brancura R457 (%)</b>	85,92	86,68	87,54	86,84

com apenas 20 %(w/w) de carbonato de cálcio original. Assim, a ideia retida é que o aumento nas propriedades mecânicas induzido pelas cargas com revestimento de sílica nas folhas de papel não é suficiente para que se possa obter uma folha de papel com 30 %(w/w) de carga mineral e obter-se a mesma resistência de uma folha com 20 %(w/w) de *filler*.

Ao introduzir misturas de cargas minerais, tem-se como objectivo, "produzir" uma carga com as melhores propriedades de cada *filler*. Assim, produziram-se folhas de papel, em que a carga mineral foi constituída por 20 %(w/w) de carbonato de cálcio H60 modificado e 10 %(w/w) de PCC original. O intuito seria obter-se folhas com boas propriedades mecânicas (provenientes do GCC modificado) e ópticas, oriundo do PCC. Ao analisar a Tabela 3.8, comprova-se que o PCC aumenta o índice de mão e o coeficiente específico de dispersão da luz das folhas, devido à sua forma escalenoédrica. Porém, o índice de tracção sai prejudicado quando se compara com as folhas H60-M 30. Este resultado era expectável, já que o PCC não proporciona uma folha tão resistente como o GCC (Raymond et al., 2004).

### 3.2.3 Comparação entre cargas minerais

Embora as propriedades mecânicas sejam normalizadas pela gramagem, a comparação entre as folhas produzidas com diferentes cargas minerais torna-se uma tarefa difícil porque o teor de *filler* em cada série de folhas produzidas influencia as propriedades estruturais, mecânicas e ópticas. Como é impossível produzir folhas com exactamente o mesmo conteúdo de carga mineral, é necessário encontrar uma forma de elaborar uma comparação mais correcta. Assim, definiu-se um factor mecânico e um óptico de *filler*, de

**Tabela 3.8:** Propriedades estruturais, mecânicas e ópticas das folhas produzidas com GCC H60 modificado e mistura PCC + GCC H60 modificado.

Amostra Réplica	H60-M 30		H60-M+PCC	
	1	2	1	2
<b>Filler Efectivo (%)</b>	26,68	26,90	26,32	26,93
<b>Gramagem (g m<sup>-2</sup>)</b>	82,49	82,47	83,01	83,65
<b>Índice de Mão (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	1,48	1,47	1,52	1,53
<b>Índice de Rebentamento (kPa m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	1,49	1,45	1,55	1,24
<b>Índice de Tracção (N m g<sup>-1</sup>)</b>	27,31	27,17	23,91	25,43
<b>Índice de Rasgamento (mN m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	4,11	4,13	3,99	3,90
<b>C.E.D.L. (m<sup>2</sup> kg<sup>-1</sup>)</b>	49,69	49,81	55,39	55,60
<b>Brancura R457 (%)</b>	86,40	82,43	87,23	83,77

modo a analisarem-se dois parâmetros muito importantes na produção de papéis de impressão e escrita, um óptico (CEDL) e outro mecânico (Índice de Tracção), trabalhando-se com variáveis normalizadas. O factor mecânico de *filler* (FMF), está presente na Equação 3.2 (adaptado de Huang et al., 2014).

$$FMF = \frac{[\% \text{ Filler Efectivo} \times \text{Índice de Tracção}] (\text{Material 1})}{[\% \text{ Filler Efectivo} \times \text{Índice de Tracção}] (\text{Material 2})} \quad (3.2)$$

Também se definiu um factor óptico de *filler* (FOF), tendo por base o CEDL (Equação 3.3 (adaptado de Huang et al., 2014)).

$$FOF = \frac{[\% \text{ Filler Efectivo} \times \text{CEDL}] (\text{Material 1})}{[\% \text{ Filler Efectivo} \times \text{CEDL}] (\text{Material 2})} \quad (3.3)$$

### Carga Mineral - 20 %(w/w)

Na aplicação destes factores, utilizaram-se valores médios de cada gama. Como a diferença entre as gamas H90 e H90E é ao nível da brancura, optou-se por juntar as séries de folhas formadas com carbonato de cálcio H90 e H90 E original e GCC H90-M com H90E-M, de modo a simplificar o processo. Porém, como existem alguns pontos *outliers*, foi criado um critério para associar as séries mais fidedignas. Estabeleceu-se uma condição em que o FMF (factor que avalia um parâmetro essencial para esta tese, o índice de tracção) aplicado a todas as combinações de séries, deveria situar-se no intervalo 0,9 — 1,1. Na Tabela 3.9 estão presentes os resultados deste critério e constata-se que as séries de folhas que se situam no intervalo requerido são as seguintes: H90 1; H90 2 ; H90E 1. Assim, os resultados de *filler* efectivo, índice de tracção e CEDL a aplicar na determinação

de FMF e FOF serão valores médios correspondentes a estas séries seleccionadas.

**Tabela 3.9:** Factor mecânico de *filler* aplicado para diferentes combinações de séries de folhas produzidas com GCC H90 e H90E.

Séries	FMF	Aceitação
H90 1 / H90 2 <sup>†</sup>	0,94	Sim
H90 1 / H90E 1	1,05	Sim
H90 1 / H90E 2	1,22	Não
H90 2 / H90E 1	1,11	Não
H90 2 / H90E 2	1,29	Não
H90E 1 / H90E 2	1,16	Não

<sup>†</sup> p.e. H90 1 / H90 2 deve ler-se: factor mecânico de *filler* entre folhas formadas com 20 %(w/w) de GCC H90 série 1 e H90 série 2, sendo as últimas como referência.

Aplicou-se a mesma metodologia para os GCC's modificados. Após analisar a Tabela 3.10 conclui-se que as séries a seleccionar são: H90-M 1; H90-M 2; H90E-M 1. A série H90E-M2 é excluída porque não foi aceite no critério definido, em nenhuma das combinações de séries realizadas.

**Tabela 3.10:** Factor mecânico de *filler* aplicado para diferentes combinações de séries de folhas produzidas com GCC H90-M e H90E-M.

Séries	FMF	Aceitação
H90-M 1 / H90-M 2 <sup>†</sup>	1,00	Sim
H90-M 1 / H90E-M 1	1,01	Sim
H90-M 1 / H90E-M 2	1,57	Não
H90-M 2 / H90E-M 2	1,02	Sim
H90-M 2 / H90E-M 2	1,60	Não
H90E-M 1 / H90E-M 2	1,57	Não

<sup>†</sup> p.e. H90-M 1 / H90-M 2 deve ler-se: factor mecânico de *filler* entre folhas formadas com 20 %(w/w) de GCC H90 modificado série 1 e H90 modificado série 2, sendo as últimas como referência.

O procedimento de modificação do GCC aplicado nesta tese, tal como referido nos capítulos anteriores, seguiu a metodologia aplicada em Gamelas et al. (2011), no qual foi utilizado como *filler* o PCC. A avaliação desta carga mineral híbrida na produção de papel está documentada em Lourenço et al. (2013) e Lourenço et al. (2014). Deste modo, é pertinente efectuar-se um estudo comparativo entre o PCC (tanto na vertente original como na modificada) e as cargas minerais estudadas nesta tese. Por forma a realizar este

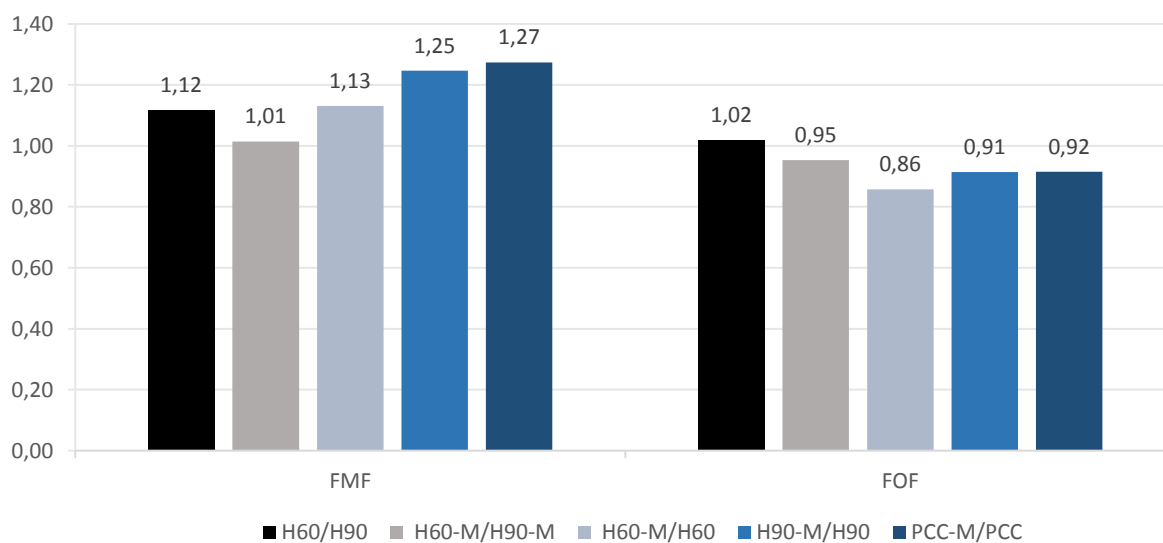
estudo, foram retiradas de Lourenço et al. (2014) os valores das propriedades necessárias para calcular o FMF e FOF (Tabela 3.11)

**Tabela 3.11:** Propriedades das folhas produzidas com PCC e com PCC Modificado (Lourenço et al., 2014).

Propriedade	PCC	PCC Modificado†
Filler efectivo (%)	20,9	22,5
Índice de Tracção (N m g <sup>-1</sup> )	28,4	33,6
CEDL (m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> )	62,1	52,8

† PCC revestido com sílica, 28 %(w/w).

Após estes dados introdutórios, calculou-se finalmente o FMF e FOF relativo às folhas produzidas com PCC e GCC's originais e modificados tendo como referência, de preferência, a carga mineral original. Assim, na Figura 3.14 são apresentados estes resultados.

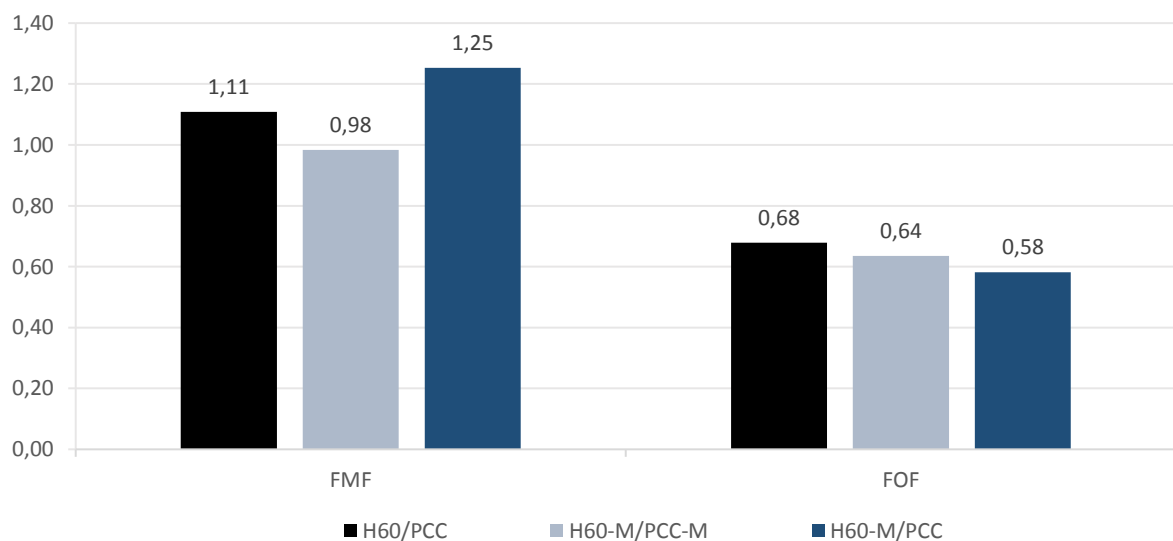


**Figura 3.14:** Factor mecânico e óptico de *filler* entre as folhas produzidas com PCC e GCC's originais/modificados. Nota: p.e. H60/H90 deve ler-se: factor mecânico de *filler* e/ou factor óptico de *filler* entre folhas formadas com 20 %(w/w) de GCC H60 e H90, tendo como referência as folhas com carbonato de cálcio H90.

Ao visualizar os resultados apresentados na Figura 3.14, confirma-se a informação referida na Secção 3.1 sobre o tamanho de partícula. Um tamanho superior induz melhores propriedades mecânicas, conforme se pode constatar pela determinação de FMF entre os GCC's originais H60 e H90. Além de apresentar boas propriedades mecânicas, o *filler* H60 também possui uma ligeira vantagem ao nível das propriedades ópticas em relação à carga H90.

Os dados de FMF das gamas H60-M/H60 e H90-M/H90 revelam que a modificação de GCC com sílica cumpre o objectivo proposto neste tese: aumentar a resistência da folha através de uma ligação fibra-carga mineral mais forte. A melhoria ao nível da tracção é mais significativa no GCC H90 do que no H60. Este resultado comprova que o revestimento de sílica em partículas mais pequenas é mais eficiente. No que respeita ao factor óptico de *filler*, existe uma perda no CEDL após a modificação, como foi constatado anteriormente, porém, essa redução é menor no H90 do que no Hydrocarb<sup>®</sup> H60. De acordo com Velho (2002), o coeficiente de dispersão da luz é tanto maior quanto menor for o tamanho de partícula. Quando se efectua uma comparação directa entre o carbonato de cálcio H60 modificado e H90 também modificado, demonstra-se que são semelhantes no índice de tracção, mas o último é melhor ao nível das propriedades ópticas. No balanço entre estes dois factores, o H90 é o *filler* que induz melhores propriedades à folha.

A comparação directa entre o PCC modificado e original mostra que o revestimento com sílica é um pouco mais vantajoso no PCC do que no GCC, por apresentar um valor maior de FMF e de FOF, ou seja, a modificação de PCC permite um melhoramento de maior magnitude nas propriedades mecânicas e menores perdas ao nível óptico face ao GCC.



**Figura 3.15:** Factor mecânico e óptico de *filler* entre as folhas produzidas com PCC e GCC H60 original/modificado. Nota: p.e. H60/PCC deve ler-se: factor mecânico de *filler* e/ou factor óptico de *filler* entre folhas formadas com 20 %(w/w) de GCC H60 e PCC, tendo como referência as folhas com carbonato de cálcio precipitado.

A Figura 3.15 compara o carbonato de cálcio H60 com o PCC, tanto a nível original como modificado.

Folhas produzidas com carbonato de cálcio H60 são mais resistentes do que as produ-

zidas com PCC. Quando se analisam as propriedades ópticas, a situação é inversa. Esta conclusão é expectável de acordo com os estudos documentados por Thorp (2005). No balanço entre as duas cargas, ocorre maior perda nas propriedades ópticas do que ganho nas mecânicas, na passagem do *filler* de PCC para GCC H60.

Analisando as folhas produzidas pelas cargas H60-M e PCC modificado (PCC-M), o GCC, após modificação, não induz propriedades mecânicas tão boas como o PCC revestido com sílica. No aspecto óptico, o PCC modificado induz melhores resultados que o GCC H60-M, demonstrando a vantagem intrínseca que possui neste campo. Estes resultados confirmam que o ganho a nível mecânico adquirido no PCC modificado, observado na Figura 3.14, compensa a tendência intrínseca e o aumento adquirido que o GCC induz nas propriedades mecânicas da folha.

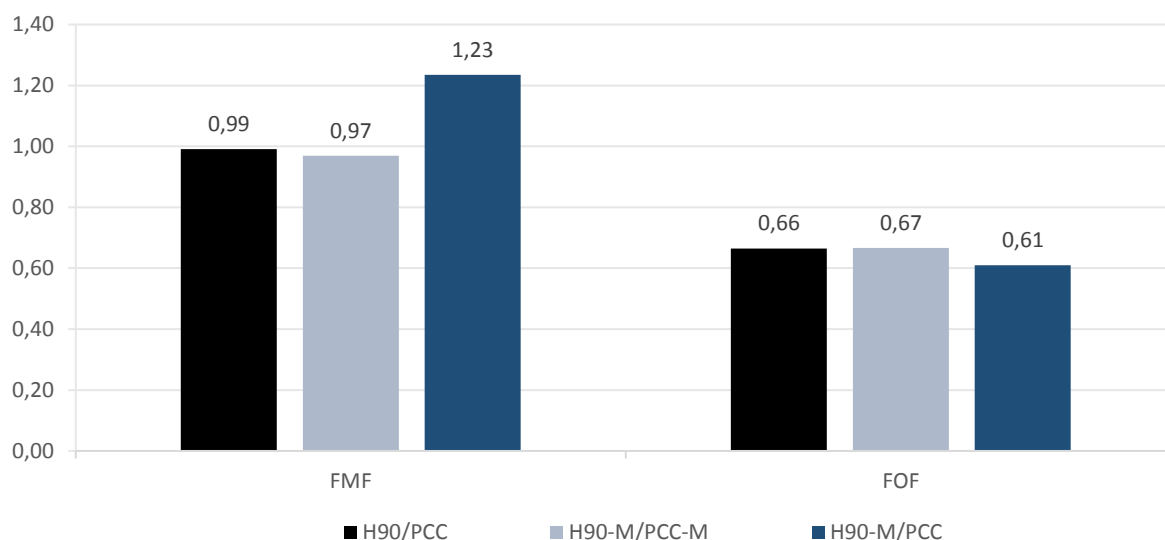
Apesar do GCC modificado apresentar resultados inferiores ao PCC modificado, convém relembrar que o PCC é sintetizado industrialmente e, conseqüentemente, é um composto mais dispendioso do que o GCC, o qual é extraído naturalmente. Assim, o factor económico pode compensar a ligeira perda das propriedades mecânicas do GCC modificado versus PCC modificado.

Comparando a carga mineral H60 modificado com PCC industrial, conclui-se que o primeiro apresenta um aumento de 25 % nas propriedades mecânicas face ao PCC. Apesar deste resultado positivo, o GCC revestido produz folhas com piores propriedades ópticas. Assim, a carga H60-M pode ser bastante útil para a produção de papéis especiais com elevada resistência, já que é menos dispendiosa do que o PCC modificado. Também a nível económico, é importante aferir se o GCC modificado é mais oneroso que o PCC industrial.

A Figura 3.16 mostra os resultados da comparação entre a carga mineral H90 e PCC. Ao contrário do H60, o *filler* H90 original não é vantajoso em relação ao PCC industrial a nível mecânico e, como seria esperado, ainda menos no campo óptico.

Em relação aos *fillers* modificados, tal como se concluiu na análise comparativa entre o Hydrocarb<sup>®</sup> 60 modificado e o PCC modificado, revestir GCC H90 com sílica produz um resultado, no que diz respeito às propriedades mecânicas da folha, inferior ao obtido com PCC modificado.

Entre a carga mineral H90-M e PCC os resultados são semelhantes, uma vez mais, aos obtidos com o *filler* H60. Embora a diferença entre o H90-M e o PCC seja ligeiramente inferior à obtida entre o H60-M e PCC a nível das propriedades mecânicas, a perda nas propriedades ópticas do papel não é tão elevada no caso do H90-M face ao PCC, como acontece no H60-M.



**Figura 3.16:** Factor mecânico e óptico de *filler* entre as folhas produzidas com PCC e GCC H90 original/modificado. Nota: p.e. H90/PCC deve ler-se: factor mecânico de *filler* e/ou factor óptico de *filler* entre folhas formadas com 20 %(w/w) de GCC H90 e PCC, tendo como referência as folhas com carbonato de cálcio precipitado.

### Carga Mineral - 30 %(w/w)

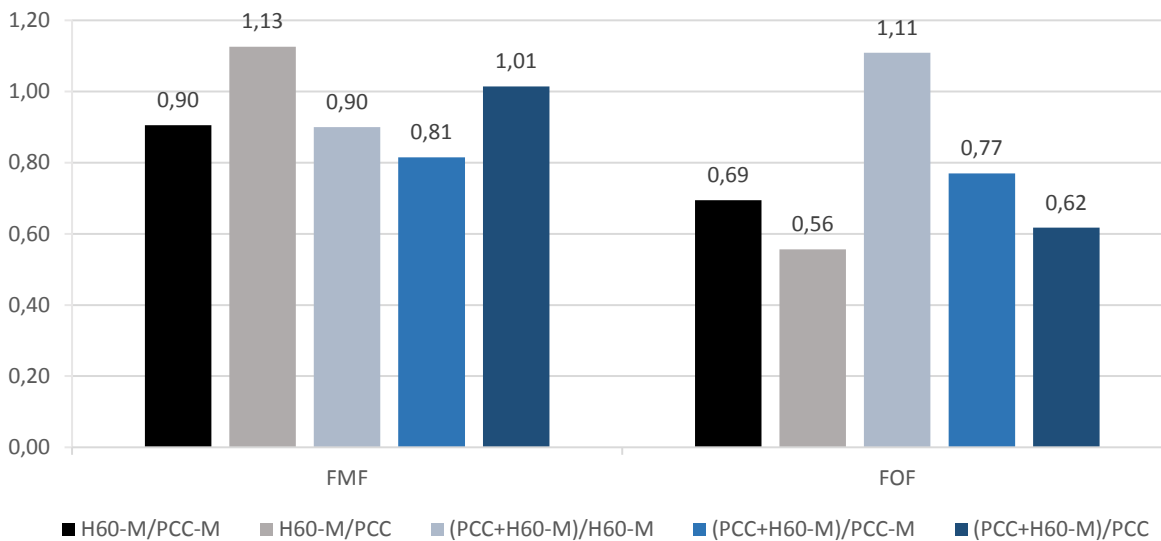
Após produção de folhas com 20 %(w/w), aumentou-se a quantidade de carga mineral presente nas folhas de papel para 30 %(w/w). Por limitação de tempo, optou-se por estudar apenas uma gama de GCC. A escolha teve por base os resultados até então obtidos: o *filler* H60 repercute melhores propriedades mecânicas no papel do que o H90.

Na Figura 3.17 consegue-se visualizar a comparação entre o carbonato de cálcio H60 modificado e o PCC modificado. Comparando o resultado com a Figura 3.15, constata-se que o aumento na quantidade de carga presente no papel, faz com que a diferença entre o GCC modificado e o PCC modificado aumente ao nível da tracção. Enquanto que a 20 %(w/w) de *filler*, o GCC modificado é praticamente igual ao PCC modificado ao nível das propriedades mecânicas, o mesmo não acontece quando a carga representa mais que 20 %(w/w). Em relação ao coeficiente de dispersão, com o aumento da quantidade de carga mineral presente no papel ocorre menos perda nas propriedades ópticas, isto é, quando se compara o H60-M 20 com o H60-M 30 (tendo como referência o PCC modificado).

A comparação entre as folhas produzidas com H60-M e PCC a 30 %(w/w), revela que a incorporação de um *filler* modificado aumenta o índice de tracção, como seria expectável, porém esse aumento não é tão significativo como acontece nas folhas produzidas com 20 %(w/w). Enquanto que neste último caso, o aumento é de 25 %, nas folhas com 30 %(w/w), essa diferença é apenas de 13 %. Em relação ao CEDL, não há grandes diferenças a registar entre as folhas formadas com GCC modificado a 30 %(w/w) e as produzidas a

20 %(w/w), apesar de em ambos os casos ocorrer perda nas propriedades ópticas.

Em relação às misturas de cargas minerais, folhas produzidas com 20 %(w/w) de GCC modificado e 10 %(w/w) de PCC, não são melhores a nível mecânico do que folhas com 30 %(w/w) de GCC modificado. Esta diferença era esperada, visto que a quantidade de GCC modificado foi reduzida. Porém, o ganho que se obtêm no caso das folhas constituídas por 30 %(w/w) não compensa os custos económicos de modificar maior quantidade de *filler*. Além do mais, folhas produzidas com a mistura têm melhores propriedades ópticas, induzidas pela presença do PCC.



**Figura 3.17:** Factor mecânico e óptico de *filler* entre as folhas produzidas com PCC's e GCC's a 30 %(w/w). Nota: p.e. H60-M/PCC-M deve ler-se: factor mecânico de *filler* e/ou factor óptico de *filler* entre folhas formadas com 30 %(w/w) de GCC H60 modificado e PCC modificado, tendo como referência as folhas com carbonato de cálcio precipitado.

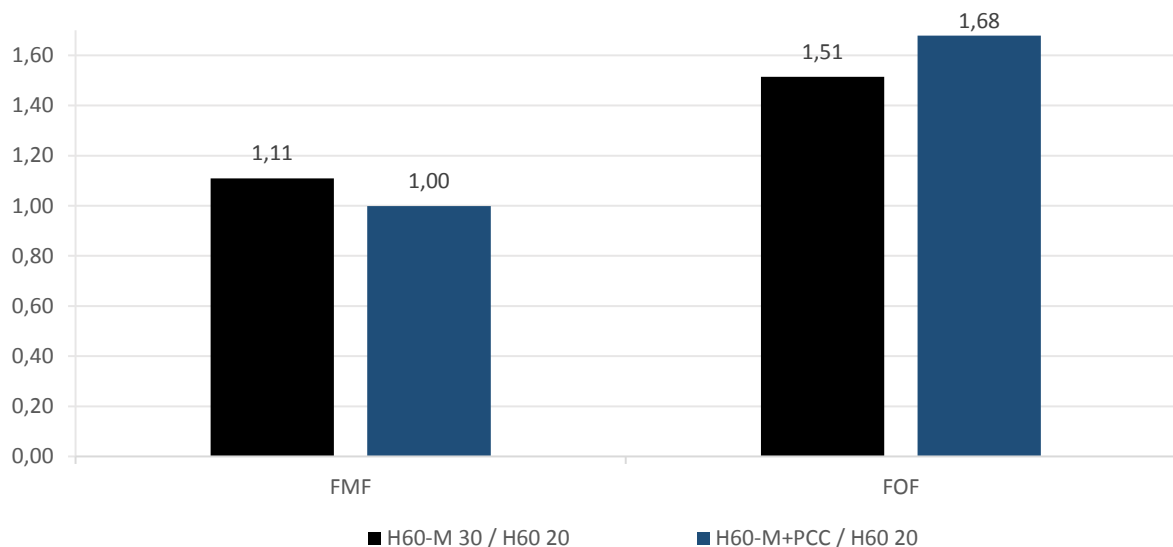
As folhas produzidas com a mistura de cargas minerais não tem propriedades mecânicas e ópticas tão boas como as produzidas com apenas PCC modificado. Como as folhas formadas com 30 %(w/w) de GCC modificado têm um índice de tracção inferior às produzidas com PCC modificado, é expectável que a mistura também induza ainda menos propriedades mecânicas. Contudo, tendo como referência o PCC, a diferença no valor de CEDL não é tão grande na mistura relativamente às folhas produzidas com apenas GCC modificado. Convém lembrar que o GCC é menos dispendioso que o PCC e, portanto, a nível económico é menos oneroso produzir uma mistura de carga H-60 modificado mais PCC do que apenas GCC ou PCC modificado. Se este parâmetro for tido em conta, poderá contrabalançar os resultados menos positivos que a mistura revela.

A análise às folhas produzidas com a mistura e com PCC original revela que o ganho obtido na tracção devido ao GCC modificado é residual. Além disso, ocorre uma perda



substancial a nível das propriedades ópticas. A conclusão é que não compensa produzir folhas com a mistura de cargas minerais, face à formação com apenas PCC.

Analisando adicionalmente o factor mecânico e óptico de *filler* entre as folhas formadas com 30 %(w/w) de Hydrocarb<sup>®</sup> 60 modificado e as produzidas com 20 %(w/w) do *filler* H60 (1,11 e 1,51 respectivamente, Figura 3.18), constata-se que é possível aumentar o teor de cargas minerais presentes na folha, em cerca de 10 %, sem pôr em causa as suas propriedades mecânicas e ópticas. A mesma comparação pode ser realizada entre a mistura de cargas minerais e GCC H60 original, sendo 1,00 o resultado de FMF e 1,68 de FOF. As conclusões são idênticas ao confronto anterior, porém a mistura de cargas possui vantagem em relação ao GCC H60 modificado ao nível das propriedades ópticas e no que diz respeito ao aspecto económico.



**Figura 3.18:** Factor mecânico e óptico de *filler* entre as folhas produzidas com cargas minerais modificadas a 30 %(w/w) e 20 %(w/w) originais. Nota: p.e. H60-M 30/H60 20 deve ler-se: factor mecânico de *filler* e/ou factor óptico de *filler* entre folhas formadas com 30 %(w/w) de GCC H60 modificado e 20 %(w/w) de GCC H60 original, tendo como referência as folhas com carbonato de cálcio original.



# Capítulo 4

## Conclusões

O objectivo proposto nesta tese passou por aplicar um revestimento de sílica sobre a carga mineral, carbonato de cálcio natural, aplicando o método de Gamelas et al. (2011), tentando-se aumentar a resistência do papel. Este objectivo foi cumprido, visto que a resistência à tracção das folhas de papel aumentou após a aplicação dos *fillers* modificados. Os grupos hidroxilo da sílica permitem estabelecer pontes de hidrogénio com as fibras de celulose, melhorando a ligação fibra-*filler*. Avaliaram-se três gamas diferentes de GCC e, em todas elas, cumpriu-se esta finalidade, independentemente das diferenças que residem entre as gamas, ao nível do tamanho de partícula e da brancura.

O GCC Hydrocarb<sup>®</sup> 60, sem ser modificado, apresenta melhores propriedades mecânicas do que o H90 (devido ao seu tamanho de partícula maior), porém, após modificação, não ocorre diferença entre eles. O aumento de tracção na transição de original para modificado é maior no H90 do que no H60, compensando a tendência intrínseca que o H60 possui. Este resultado sugere que o revestimento com sílica é mais eficiente em partículas de GCC mais pequenas. A nível óptico, o valor de CEDL da folha diminui com a aplicação de um *filler* modificado, indicativo que a folha está mais "fechada" (menos interfaces ar-fibra). Porém, o aumento do índice de mão observado contradiz esta informação. O elevado número e distribuição aleatória de esferas de sílica aumenta o índice de mão (mais interfaces fibra-ar), mas não perturba a ligação fibra-fibra. As folhas perdem menos opacidade no H90 modificado versus H90 do que no Hydrocarb<sup>®</sup> 60 modificado versus H60. Após estes factos concluídos, constata-se que é preferível modificar o GCC H90 do que o H60.

Entre os GCC's Hydrocarb<sup>®</sup> H90 e H90 E, a diferença reside ao nível de brancura. Contudo, a diferença que se observa no *filler* em pó não é evidente após a produção de folhas com estas cargas. Como não se constataram diferenças entre estes dois *fillers* optou-se por estudá-los como sendo a mesma carga mineral.

Os resultados provenientes da comparação entre o GCC modificado e PCC modificado

revelam que o revestimento de sílica nas partículas de carbonato de cálcio precipitado repercute resultados (no que diz respeito à tracção) mais satisfatórios do que no GCC, independentemente da gama a utilizar. Estes resultados indicam que além, da interferência do tamanho de partícula na deposição de sílica na superfície de carbonato de cálcio, sugerida pela diferença de resultados entre as gamas de GCC's estudadas, o estudo entre o GCC e o PCC revela que a morfologia também intervém no revestimento de sílica. Este é mais eficaz na forma escalenoédrica do que na romboédrica.

Apesar de a modificação de GCC não trazer resultados tão positivos como os de PCC, quando se compara o GCC modificado com o PCC modificado conclui-se que eles possuem valores idênticos a nível de tracção (o carbonato de cálcio natural, sem modificação, induz melhores propriedades mecânicas do que o PCC). No aspecto óptico, o GCC modificado prejudica mais esta característica na formação da folha do que o PCC modificado, de facto, na comparação entre estes dois *fillers* na sua forma original já existe esta diferença. No caso dos papéis de impressão e escrita, as propriedades ópticas são muito relevantes na avaliação entre as duas cargas e, portanto, a vantagem que o GCC modificado possui no aspecto económico (é menos oneroso extrair GCC de uma pedreira ou mina do que sintetizar o PCC industrial) poderá não ser relevante.

Observou-se que a 30 %(w/w), as folhas formadas com GCC modificado não têm resultados tão positivos como a 20 %(w/w), tendo como referência o PCC. A 30 %(w/w) existe uma diferença de 10% em desfavor do GCC. Em termos ópticos a perda de CEDL do GCC modificado face ao PCC, mantem-se quer a folha seja constituída por 20 %(w/w), quer a 30 %(w/w).

A mistura de cargas minerais é pior, no que respeita à tracção, do que o H60 modificado. A nível óptico a situação é inversa. Ponderando ambos os parâmetros, conclui-se que as cargas (mistura e H60 modificado) estão equilibradas. Porém, se adicionarmos o factor económico, a mistura apresenta vantagem, visto ser menos dispendioso modificar 20 %(w/w) do que 30 %(w/w) da carga mineral.

Tendo como referência o PCC modificado, a mistura de cargas minerais prejudica tanto as propriedades mecânicas como ópticas das folhas de papel. Apesar da mistura de cargas ser favorável economicamente (GCC é mais barato que o PCC e usa-se apenas 20 %(w/w) modificado), este facto pode não ser suficiente para contrabalançar os seus pontos desfavoráveis em relação ao PCC modificado.

Comprovou-se que é possível realizar um aumento de carga mineral (em cerca de 10%) presente na folha, sem prejudicar as propriedades mecânicas e ópticas da folha, quer através da aplicação de GCC H60 modificado, quer com a mistura de cargas minerais, tendo este último vantagem no campo económico e nas propriedades ópticas.

Na ponderação ou comparação entre os diversos *filler* o factor económico é determi-

nante na escolha entre o GCC e o PCC. Torna-se difícil elaborar o exercício de comparação entre os *fillers* neste campo porque, além do autor desconhecer o preço das cargas minerais, existem custos inerentes à modificação de GCC ou de PCC que são desconhecidos (os custos a nível laboratorial são muito díspares em relação a um processo industrial optimizado, caso seja possível realizar o *scale-up* da reacção de modificação). No entanto, os custos da modificação poderão ser mitigados com o aumento da resistência do papel e consequente melhoria nos processos de impressão e cópia.



# Capítulo 5

## Trabalho Futuro

O autor recomenda como trabalho futuro, primeiramente, repetir a produção de folhas com as cargas minerais utilizadas nesta tese de modo a confirmar a reprodutibilidade.

Propõe-se aplicar diversas quantidades de *filler*, original e modificado, no papel, de modo a estudar o efeito e as tendências que o seu aumento repercute nas propriedades estruturais, mecânicas e ópticas das folhas do papel. A carga a utilizar para este estudo, além do Hydrocarb<sup>®</sup> 60, deve ser a mistura de cargas (H60 modificado + PCC) e o H90. Este foi o *filler* cuja modificação trouxe mais benefícios à folha no que diz respeito à resistência à tracção e menos prejuízos a nível óptico.

Também se sugere estudar a possibilidade de utilizar GCC modificado em papéis onde a resistência mecânica é determinante em detrimento das ópticas. Neste campo, o GCC possui vantagem em relação ao PCC.

Propõe-se, igualmente, verificar se existe diferença entre as gamas H60 e H90 a nível de custo económico e realizar uma estimativa dos custos envolvidos na modificação do GCC.

Por último, devem-se realizar testes de *scale-up* das reacções de modificação de carbonato de cálcio natural e também da aplicação destas cargas minerais na produção de papel.





# Bibliografia

- Becerra, V. e Odermatt, J. (2014). Direct determination of cationic starches in paper samples using analytical pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105(0):348 – 354.
- Boulos, R. A., Zhang, F., Tjandra, E. S., Martin, A. D., Spagnoli, D., e Raston, C. L. (2014). Spinning up the polymorphs of calcium carbonate. *Scientific Reports*, 4:–.
- Brookhaven Instruments (2012). [http://www.brookhaveninstruments.com/literature/lit\\_theory\\_02.html](http://www.brookhaveninstruments.com/literature/lit_theory_02.html). Consultado em: 29/05/2014.
- Chabot, B., Thibodeau, J., e Daneault, C. (2008). Effect of a synthetic zeolite on free calcium ion build-up in white water. *Pulp & Paper Canada*, 109:3:39–43.
- Cheng, W., Broadus, K., e Ancona, M. (2011). New technology for increased filler use and fiber savings in graphic grades. *PaperCon*, 1:616–620.
- de Moraes, S. V. M. (2008). *Síntese e caracterização de híbridos a base de sílica contendo aminas alifáticas e aromáticas*. PhD thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Dedavid, B. A., Gomes, C. I., e Machado, G. (2007). *Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. Edipucrs, Porto Alegre.
- Ding, P., Liu, W., e Zhao, Z. (2011). Roles of short amine in preparation and sizing performance of partly hydrolyzed {ASA} emulsion stabilized by laponite particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 384(1–3):150 – 156.
- Donald, C., Juha, K., e Michael, W. (2000). Composite pigments having enhanced light scattering ability. WO Patent App. PCT/US1999/015,230.
- Fardim, P. (2002). Papel e química de superfície. *O Papel*, 1:97–107.

- Ferreira, P. J., Gamelas, J. A., Moutinho, I. M., Ferreira, A. G., Gómez, N., Molleda, C., e Figueiredo, M. M. (2009). Application of ft-ir-atr spectroscopy to evaluate the penetration of surface sizing agents into the paper structure. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(8):3867–3872.
- Ferreira, P. J. T. (2000). *Estudos de Pastas Kraft de Eucalyptus Globulus: Características Estruturais e Aptidão Papeleira*. PhD thesis, Universidade de Coimbra.
- Foster, J. C. e Doll, J. (2000). The effect of calcium carbonate particle size and shape on the properties and performance of calcium carbonate granulations. In *Specialty Minerals*.
- Gamelas, J. A., Lourenço, A. F., Xavier, M., e Ferreira, P. J. (2014). Modification of precipitated calcium carbonate with cellulose esters and use as filler in papermaking. *Chemical Engineering Research and Design*, (0):–.
- Gamelas, J. A. F., Lourenço, A. F., e Ferreira, P. J. (2011). New modified filler obtained by silica formed by sol-gel method on calcium carbonate. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 59(1):25–31.
- GEA (2014). <http://www.westfalia-separator.com/applications/chemical-pharmaceutical-technology/mineral-processing/calcium-carbonate>. Consultado em:07/05/2014.
- Grupo Portucel Soporcel (2012). Relatório e contas. Technical report, Grupo Portucel Soporcel.
- Halikia, I., Zoumpoulakis, L., Christodoulou, E., e Prattis, D. (2001). Kinetic study of the thermal decomposition of calcium carbonate by isothermal methods of analysis. *European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 1(2):89–102.
- Harris, D. (2010). *Quantitative Chemical Analysis*. W. H. Freeman, New York.
- Hladnik, A. e Muck, T. (2002). Characterization of pigments in coating formulations for high-end ink-jet papers. *Dyes and Pigments*, 54(3):253 – 263.
- Huang, X., Sun, Z., Qian, X., Li, J., e Shen, J. (2014). Starch/sodium oleate/calcium chloride modified filler for papermaking: Impact of filler modification process conditions and retention systems as evaluated by filler bondability factor in combination with other parameters. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(15):6426–6432.

- Hubbe, M., Nanko, H., e McNeal, M. (2009). Retention aid polymer interactions with cellulosic surfaces and suspensions: a review. *Bioresource Technology*, 4(2):850–906.
- Industrial Minerals (2011). 523. 32-37.
- Instrutécnica (2011). <http://www.instrutecnica.com/represent/bic/teoriazeta.html>.
- Jenkins, S. (2001). The use of alkenyl succinic anhydride for sizing recycled fibres. *TAPPSA Journal*, 1:1.
- Kim, D. S. e Lee, C. K. (2002). Surface modification of precipitated calcium carbonate using aqueous fluosilicic acid. *Applied Surface Science*, 202(1–2):15 – 23.
- Kinoshita, N., Katsuzawa, H., Nakano, S., Muramatsu, H., Suzuki, J., Ikumi, Y., e Toyotake, Y. (2000). Influence of fibre length and filler particle size on pore structure and mechanical strength of filler-containing paper. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 78(5):974–982.
- Lattaud, K., Vilminot, S., Hirlimann, C., Parant, H., Schoelkopf, J., e Gane, P. (2006). Index of refraction enhancement of calcite particles coated with zinc carbonate. *Solid State Sciences*, 8(10):1222 – 1228.
- Lee, H.-K., Joyce, M. K., Fleming, P. D., e Cawthorne, J. E. (2005). Influence of silica and alumina oxide on coating structure and print quality of ink-jet papers. *Tappi Journal*, 4:11–16.
- Levlin, J.-E. e Söderhjelm, L. (1999). *Pulp and Paper Testing*. Papermaking Science & Technology Series.
- Lourenço, A. F., Gamelas, J. A. F., e Ferreira, P. J. (2014). Increase of the filler content in papermaking by using a silica-coated pcc filler. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 29:240–245.
- Lourenço, A. F., Gamelas, J. A. F., Zscherneck, C., e Ferreira, P. J. (2013). Evaluation of silica-coated pcc as new modified filler for papermaking. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(14):5095–5099.
- Malvern Instruments (2014a). <http://www.malvern.com/en/products/technology/laser-diffraction/>. Consultado em: 29/05/2014.
- Malvern Instruments (2014b). <http://www.malvern.com/en/products/product-range/zetasizer-range/zetasizer-nano-range/zetasizer-nano-zsp/default.aspx>. Consultado em: 29/05/2014.

- Miner, M., Hosticka, B., e Norris, P. (2004). The effects of ambient humidity on the mechanical properties and surface chemistry of hygroscopic silica aerogel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350(0):285 – 289. Aerogels 7. Proceedings of the 7th International Symposium on Aerogels 7th International Symposium on Aerogels.
- Mollaahmad, M. A. (2008). Sustainable filler for paper. Master's thesis, Lulea University of Technology.
- Myllymaeki, V., Aksela, R., Sundquist, A., e Karvinen, S. (2006). New composite materials, method for their preparation and use in paper and board manufacturing. WO Patent App. PCT/FI2006/000,088.
- Neimo, L. e Yhdistys, S. P.-I. (1999). *Papermaking Chemistry*. Technical Association of the Pulp and Paper Industry.
- Nogueira, I. F. J. (2013). Funcionalização de cargas minerais para a produção de papéis de impressão e escrita. Master's thesis, Universidade de Coimbra.
- Omya (2012). Calcium carbonate & dolomite. <http://www.omya.com/C125728900639D06/direct/calciumcarbonate-dolomite>. Consultado em: 29/04/2014.
- Paperindex (2006). <http://www.paperindex.com/resources/glossary/p.aspx>. Consultado em: 01/04/2014.
- Passaretti, J. D. e Corner, L. (1991). Acid-stabilized calcium carbonate, process for its production and method for its use in the manufacture of acidic paper.
- Qian, K., Liu, W., Zhang, J., Li, H., Wang, H., e Wang, Z. (2013). Using urea to improve stability, sizing performance and hydrolysis resistance of {ASA} emulsion stabilized by laponite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 421(0):125 – 134.
- Rahman, I. A. e Padavettan, V. (2012). Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: Size-dependet properties, surface modification and applications in silica-polymer nanocomposites- a review. *Journal of Nanomaterials*, 2012:15 pages.
- Raymond, L., Turcotte, R., e Gratton, R. (2004). The challenges of increasing filler in fine paper. *Paper Technology*, July:34–40.
- Rouessac, F. e Rouessac, A. (2007). *Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques*. Wiley, Chichester.

- Schellhamer, A., Schuster, M., e Taggart, T. (1992). Papermaking using cationic starch and naturally anionic polysaccharide gums. US Patent 5,104,487.
- Schroden, R. C., Blanford, C. F., Melde, B. J., Johnson, B. J., e Stein, A. (2001). Direct synthesis of ordered macroporous silica materials functionalized with polyoxometalate clusters. *Chemistry of materials*, 13(3):1074–1081.
- Shen, J., Song, Z., Qian, X., e Liu, W. (2009). Modification of papermaking grade filler: A brief review. *Bioresources*, 4:1190–1209.
- Shui, M. (2003). Polymer surface modification and characterization of particulate calcium carbonate fillers. *Applied Surface Science*, 220(1–4):359 – 366.
- Simões, P. F. (2009). Revestimento de cargas minerais para papel por métodos sol-gel. Master's thesis, Universidade de Coimbra.
- Specialty Minerals (2014). <http://www.specialtyminerals.com/paper/pcc-pigments/features-of-pcc/pcc-morphology-comparison/>. Consultado em: 02/05/2014.
- Stratton, P. (2012). An overview of the north american calcium carbonate market. In *Roskill Information Services*.
- Thermo Nicolet Corporation (2001). Introduction to fourier transform infrared spectroscopy.
- Thorp, B. (2005). Engineered filler: An agenda 2020 goal. *Solutions! for People, Processes and Paper*, May:45–48.
- Unger, K. K. (1979). *Porous silica*. Elsevier.
- Velho, J. L. (2002). How mineral filler influence paper properties: Some guidelines. In *CIADICYP'2002*.
- Wu, K. (1996). Surface modified calcium carbonate composition and uses therefor. US Patent 5,584,923.
- Xavier, M. J. F. C. (2012). Revestimento de cargas minerais para papéis finos de impressão e escrita. Master's thesis, Universidade de Coimbra.
- Xu, M., Xu, M., Hongqi Dai, S. W., e Wu, W. (2013). The impact of synthesis conditions on the structure and properties of di-(stearylamilidoethyl) epoxypropyl ammonium chloride. *Bioresource Technology*, 8(3):3347–3357.

Yoon, S.-Y. (2007). *Bonding Material Coated Clay for improving paper properties*. PhD thesis, Georgia Institute of Technology.

# Anexos





# Anexo A

## Separação de GCC da mistura reaccional

A separação de GCC da mistura reaccional, após ocorrer a reacção, é conseguida empregando a técnica de centrifugação. O procedimento adoptado para realizar esta etapa de separação e a lavagem de GCC modificado com etanol está esquematizado a seguir. De recordar que se recorreu a uma centrifugadora do modelo Hettich Universal 32.

Para uma reacção sol-gel com 400 mL (4,2 g de carga mineral, lavagem com 84 ml de etanol):

1. Coloca-se a mistura reaccional numa série de 6 frascos de vidro e leva-se à centrífugadora (2000 rpm; 15 min).
2. Retira-se o sobrenadante por decantação.
3. Adicionam-se 2,5 mL de etanol em cada frasco. Limpam-se as paredes com o esguicho ( $\sim 1$  mL).
4. Agita-se cada frasco no agitador vórtex. Transfere-se o conteúdo de quatro frascos para os restantes dois.
5. Centrifugam-se os dois frascos.
6. Retira-se o sobrenadante, adiciona-se 8 mL de etanol em cada um dos dois frascos e agita-se.
7. Centrifuga-se novamente.
8. Retira-se o sobrenadante por decantação.
9. Coloca-se 5 mL num dos frascos, agita-se e transfere-se o seu conteúdo para outro.

10. Repetem-se os 9 passos anteriores, com mais uma série de seis frascos de vidro.
11. Centrifugam-se os dois últimos frascos de cada série, retira-se o sobrenadante e introduz-se na estufa a 40°C durante 3 dias.

# Anexo B

## Preparação de fibra e aditivos

Procedimentos relativamente à preparação de fibra e aditivos usados na formação de folhas.

### B.1 Determinação da consistência da fibra

Com vista à determinação de consistência da fibra, devem-se seguir as seguintes etapas:

1. Desintegrar 30 g de pasta seca em um litro de água a 1200 rpm.
2. Preparar uma suspensão de 8 L com a pasta desintegrada.
3. Homogeneizar bem a suspensão de 8 L de pasta e pesar numa proveta de 500 mL.
4. Fazer uma folha com a suspensão da proveta: encher o formador de água. Logo que se verifique a entrada de água, colocar a suspensão de fibra. Rapidamente, lavar a proveta e colocar a água da lavagem no formador.
5. Após a agitação, a decantação e a drenagem, levantar o formador de folha e colocar 3 mata-borrões por cima da folha e um disco metálico.
6. Aplicar pressão.
7. Remover o disco e os 2 mata-borrões superiores e colocar o conjunto mata-borrão+folha de pasta a secar na esmaltadeira
8. Colocar num copo fechado e pesar rapidamente, após a folha estar completamente seca. Posteriormente, pesar apenas com o copo fechado.
9. Repetir todos os passos para mais 2 folhas de pasta.
10. Calcular a média dos 3 pesos e determinar a consistência, pela Equação B.1, para saber qual o peso a retirar de modo a fazer uma folha com 1,266 g de fibra.

$$\text{Consistência da suspensão de fibra} = \frac{\text{massa pesada folha seca}}{\text{massa da suspensão}} \times 100 \quad (\text{B.1})$$

## B.2 Fibra

A preparação de fibra após a desintegração consiste apenas em diluí-la num balde até 8 L. A quantidade a retirar para a formação de cada folha é obtida através da consistência da fibra. Usa-se a Equação B.2.

$$\text{Massa suspensão a retirar} = \frac{(1,266)}{\text{Consistência da suspensão de fibra}} \times 100 \quad (\text{B.2})$$

## B.3 GCC

A preparação de uma solução de GCC implica o seguinte procedimento:

1. Diluir a quantidade de GCC necessária de forma a realizar uma suspensão de 1%.
2. Agitar com barra magnética durante 20 minutos.
3. Levar a suspensão aos ultrassons durante 15 minutos. No fim, manter sempre em agitação (antes da primeira utilização deve ter estado, pelo menos, 30 minutos a agitar).

## B.4 Amido + ASA

Procedimento de preparação do amido e do agente de colagem:

1. Pesa-se 20g de amido (catiónico) e coloca-se num copo de 800 mL.
2. Junta-se 600 mL de água desmineralizada, previamente aquecida a 60°C, para facilitar a agitação e evitar que a suspensão forme gel.
3. Prolonga-se o aquecimento até 70°C e adiciona-se 10  $\mu\text{L}$  de enzima ( $\alpha$ =*amilase*), sempre sob forte agitação. Aumenta-se o aquecimento para 80°C durante 5 minutos.
4. Adiciona-se 3,3 mL de solução de sulfato de zinco, mantendo sempre a agitação, para terminar a reacção de conversão enzimática. Aquece-se a suspensão até 90-92°C, mantendo a agitação a esta temperatura durante 15 minutos (cozimento do amido). No final arrefece-se até 80°C, mantendo a forte agitação.

5. Adicionam-se 2 g de ASA e mantém-se a mistura a 60-70°C.

A quantidade de amido a adicionar tem que ser repetidamente calculada na formação de cada folha, uma vez que o amido está a 60°C e existe evaporação. Deste modo, determina-se a quantidade a retirar através da Equação B.3.

$$\text{Quantidade de Amido/ASA a retirar} = \frac{(\text{Peso actual} - \text{peso copo}) \times 0,016}{(20 - n^{\circ} \text{ de adições anteriores}) \times 0,016} \quad (\text{B.3})$$

## B.5 CPAM

A preparação do agente de retenção, uma poliacrilamida catiónica com o nome Percol, com vista à formação de folhas segue os seguintes passos:

1. Pesa-se 0,1 g de Percol.
2. Adiciona-se 100 mL de água quente (40°C) sob forte agitação até o sólido dissolver totalmente. Adiciona-se a restante água para obter 400g de solução.

Para adicionar 0,00032 g (quantidade necessária para formar uma folha), deve-se retirar 13  $\mu\text{l}$  de solução.



# Anexo C

## Formação de folhas

A formação de folha é conseguida através da realização do seguinte procedimento:

1. Encher o formador com 3/4 da água.
2. Colocar a quantidade de fibra, determinada no cálculo da consistência, a agitar.
3. Adicionar à fibra a quantidade de carga mineral necessária para formar uma folha. Iniciar o temporizador.
4. Introduzir a mistura Amido/ASA, previamente preparada, no copo com a fibra e carga mineral, ao fim de 2 minutos. A quantidade de Amido/ASA a colocar é obtida pela Equação B.3.
5. Colocar o Percol, ao fim de 4 minutos e 30 segundos.
6. Após 4 minutos e 35 segundos, retirar a barra magnética e levar a mistura Fibra+PCC+Amido+ASA+Percol ao formador, lavando o copo e introduzindo a água lavada.
7. Abrir o formador, após a agitação, decantação e drenagem. Colocar 1 mata-borrão novo por cima da folha e 1 mata-borrão usado e um disco metálico por cima deste. Aplicar pressão.
8. Retirar o disco e o mata-borrão superior e colocar o conjunto folha+mata-borrão na máquina de prensagem.

### C.1 Prensagem e condicionamento das folhas

A prensagem e condicionamento das folhas obedece às seguintes etapas:

1. Colocar 2 mata-borrões na base da máquina de prensagem. Colocar as folhas produzidas, alternadamente, com mata-borrões.

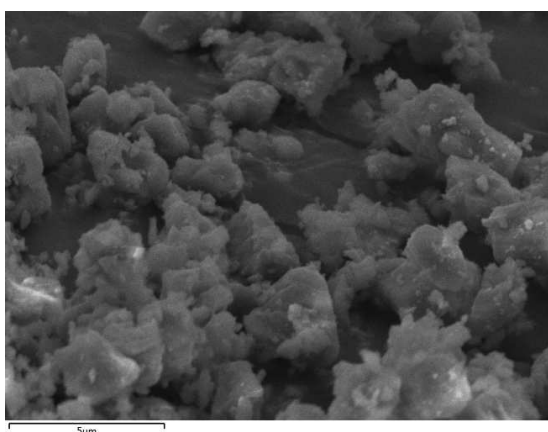
2. Terminar a pilha com 2 folhas de mata-borrão.
3. Colocar a placa superior da prensa em cima da pilha e apertar em cruz.
4. Prensar a pilha de folhas durante 5 minutos. No final, remover a pilha.
5. Colocar 2 mata-borrões na base da máquina de prensagem. Remover os mata-borrões e colocar um mata-borrão novo em cima de cada folha.
6. Prensar a nova pilha de folhas durante 2 minutos. No final, remover a pilha.
7. Colocar os discos metálicos e as correspondentes folhas nos anéis de secagem da sala condicionada. E em seguida, colocar a pilha de anéis junto à ventoinha.
8. Separar cada folha dos respectivo disco, no final da secagem e pôr a condicionar na sala.



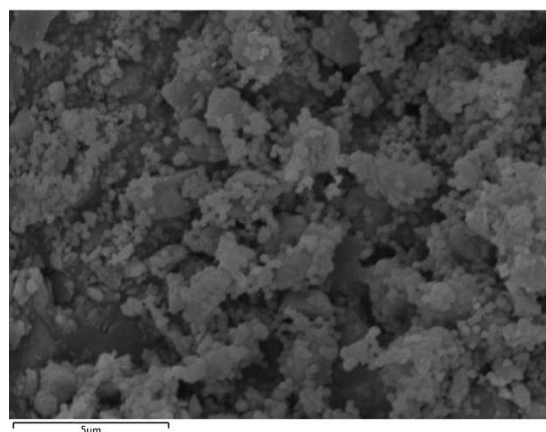
# Anexo D

## Imagens SEM

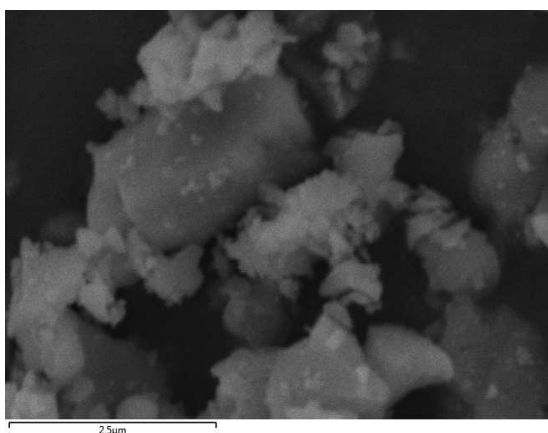
Imagens SEM de carbonato de cálcio natural, original e modificado, com uma resolução de 7500x e 20000x.



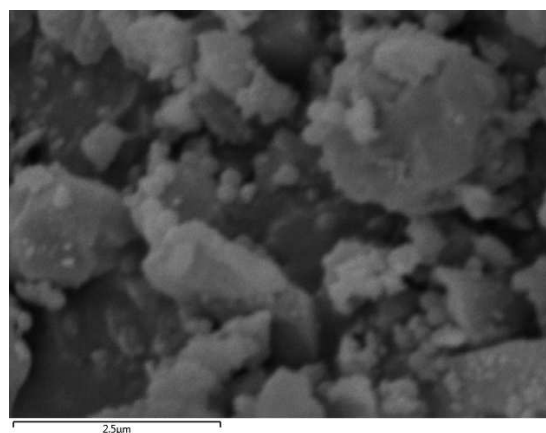
(a) H60 - 7500x



(b) H60 Modificado - 7500x



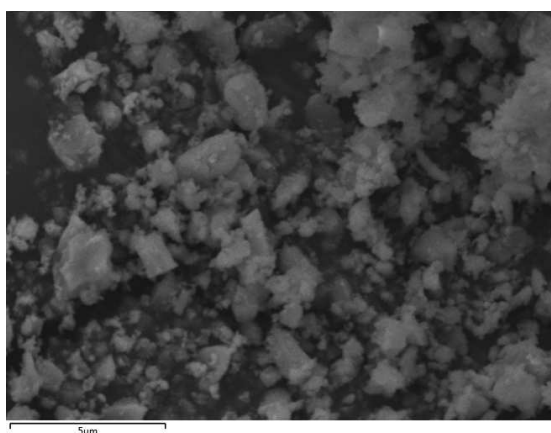
(c) H60 - 20000x



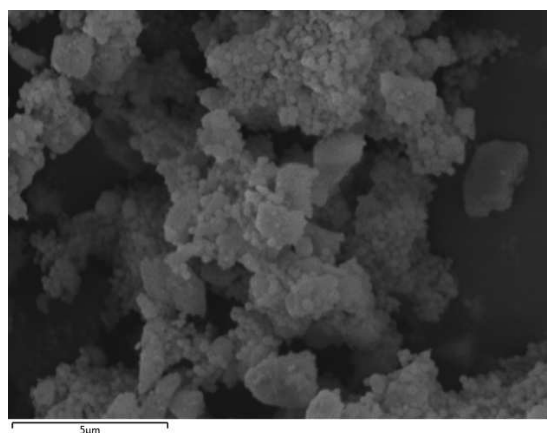
(d) H60 Modificado - 20000x

**Figura D.1:** Imagens SEM do Hydrocarb<sup>®</sup> 60 original, 7500x (a) e 20000x (c); Hydrocarb<sup>®</sup> 60 modificado, 7500x (b) e 20000x (d).

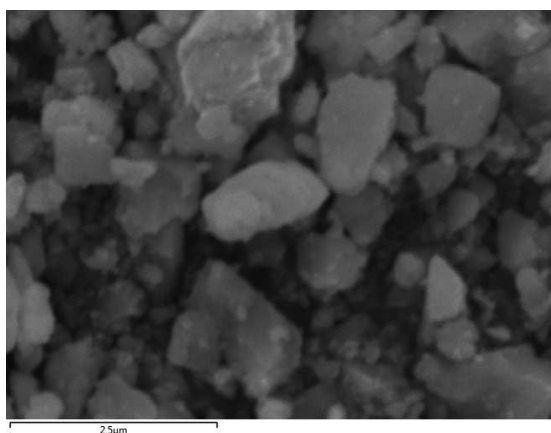
Os resultados provenientes do Hydrocarb 90 podem ser visualizados na Figura D.2.



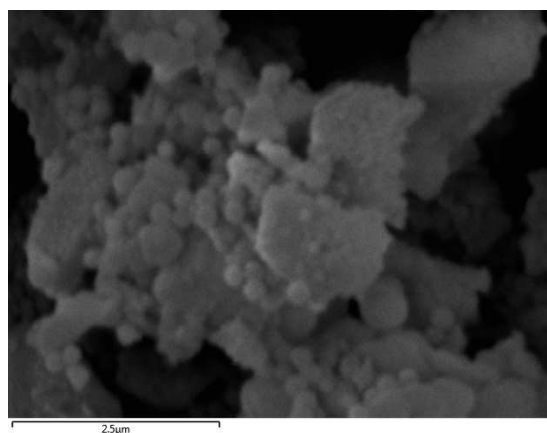
(a) H90 - 7500x



(b) H90 Modificado - 7500x



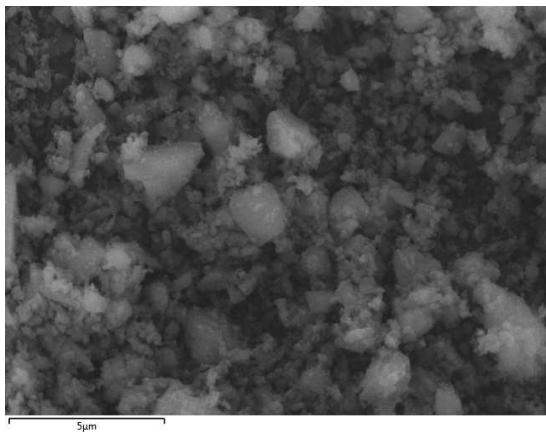
(c) H90 - 20000x



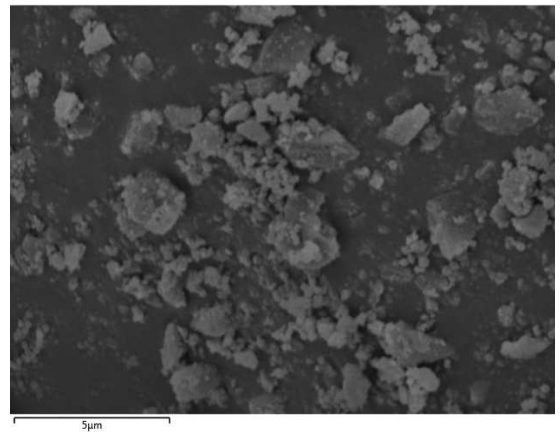
(d) H90 Modificado - 20000x

**Figura D.2:** Imagens SEM do Hydrocarb 90 original, 7500x (a) e 20000x (c); Hydrocarb 90 modificado , 7500x (b) e 20000x (d).

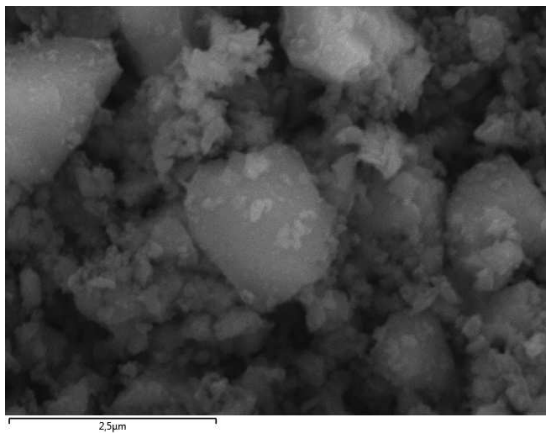
Os resultados provenientes do Hydrocarb 90 E podem ser visualizados na Figura D.3.



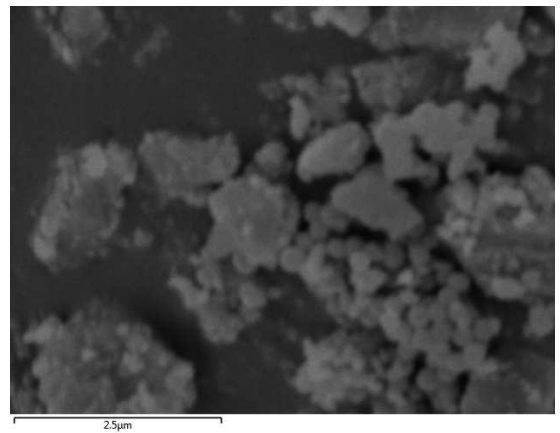
(a) H90 E - 7500x



(b) H90 E Modificado - 7500x



(c) H90 E - 20000x



(d) H90 E Modificado - 20000x

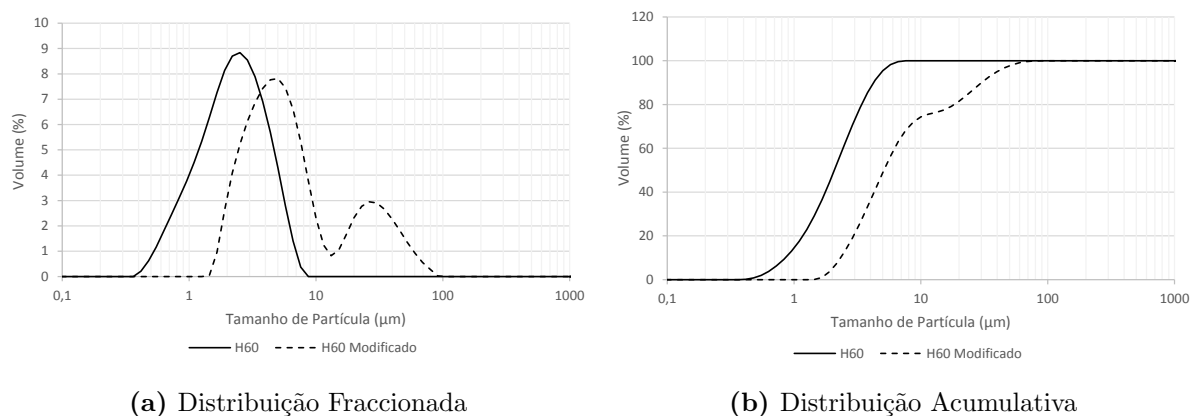
**Figura D.3:** Imagens SEM do Hydrocarb<sup>®</sup> 90 E original, 7500x (a) e 20000x (c); Hydrocarb<sup>®</sup> 90 E modificado , 7500x (b) e 20000x (d).



# Anexo E

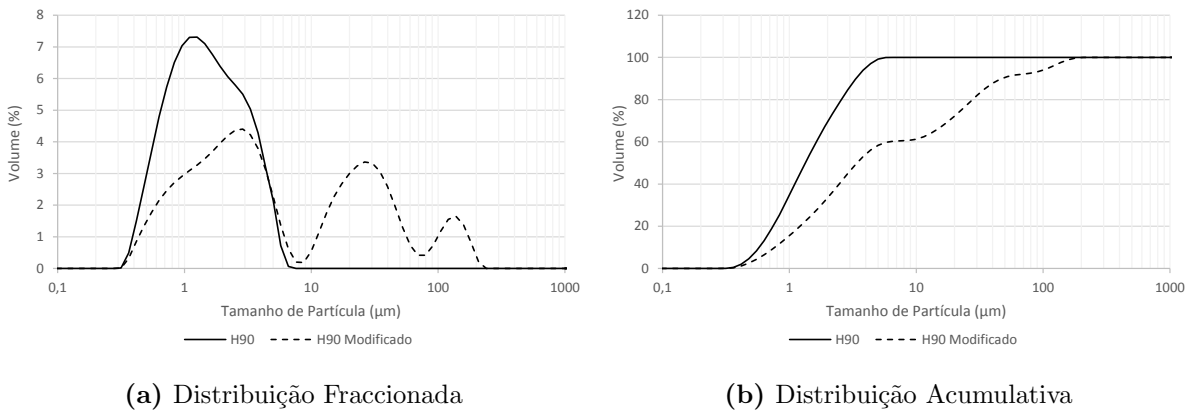
## LDS - Tamanho de partícula

Resultados correspondentes à distribuição do tamanho de partículas fraccionada e acumulativa relativamente ao carbonato de cálcio natural, original e modificado, Hydrocarb<sup>®</sup> 60, Hydrocarb<sup>®</sup> 90 e Hydrocarb<sup>®</sup> 90 Extra. Na Figura E.1 estão apresentados os resultados relativamente ao Hydrocarb<sup>®</sup> 60.



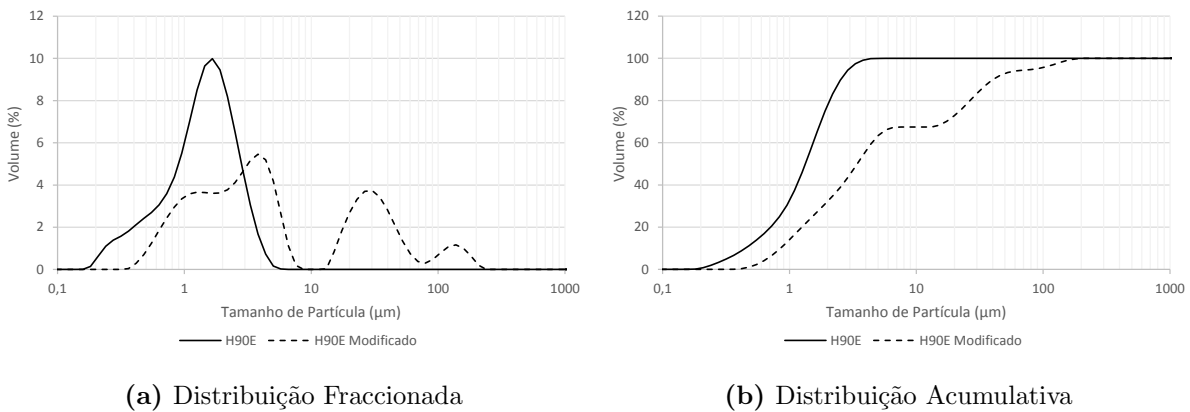
**Figura E.1:** Distribuição do tamanho de partículas fraccionada (a) e acumulativa (b) do Hydrocarb<sup>®</sup> 60 original e modificado.

Os resultados provenientes do Hydrocarb<sup>®</sup> 90 podem ser visualizados na Figura E.2.



**Figura E.2:** Distribuição do tamanho de partículas fraccionada (a) e acumulativa (b) do Hydrocarb<sup>®</sup> 90 original e modificado.

A Figura E.3 representa a distribuição do tamanho de partícula referentes ao carbonato de cálcio H90 E.

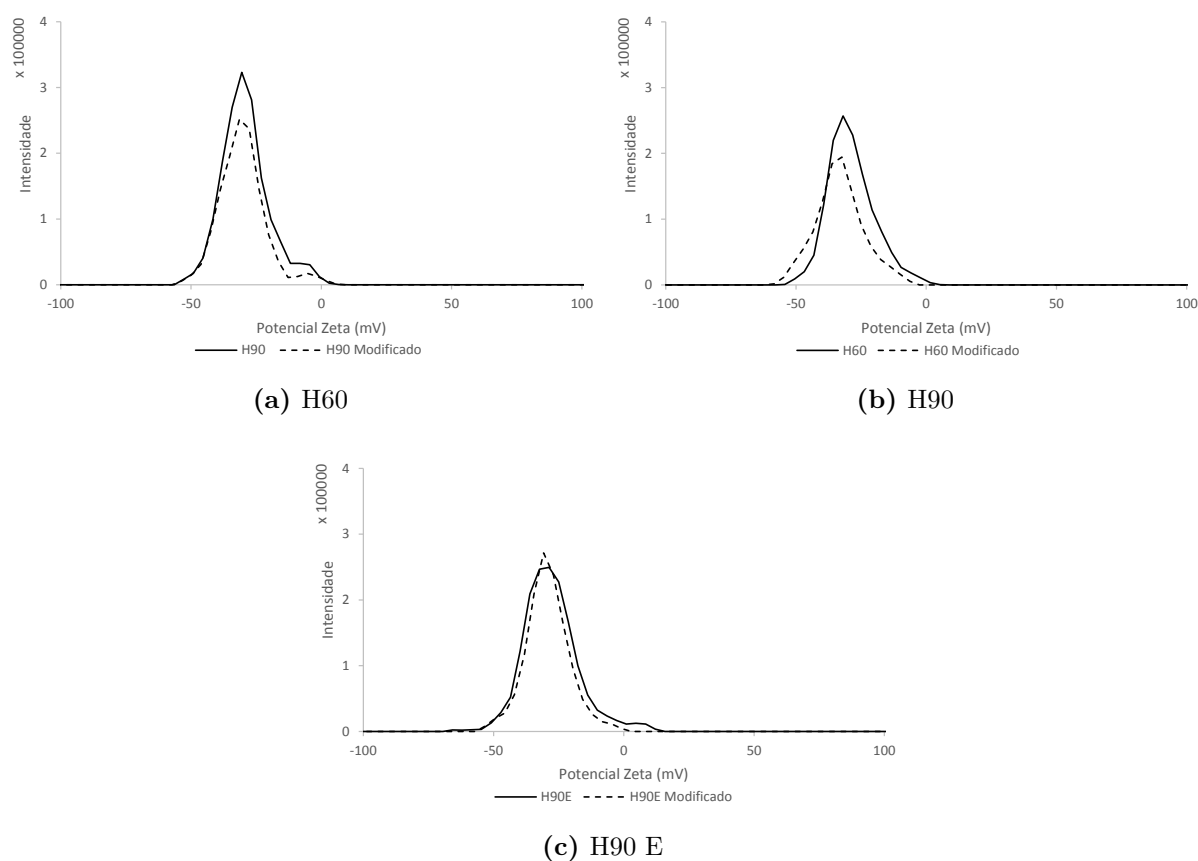


**Figura E.3:** Distribuição do tamanho de partículas fraccionada (a) e acumulativa (b) do Hydrocarb<sup>®</sup> 90E original e modificado.

# Anexo F

## Potencial zeta

Na Figura F.1 estão presentes as distribuições do potencial zeta dos GCC's em estudo, na vertente original e modificada.



**Figura F.1:** Distribuição do potencial zeta das amostras (a) Hydrocarb<sup>®</sup> 60, (b) Hydrocarb<sup>®</sup> 90 e (c) Hydrocarb<sup>®</sup> 90 Extra, original e modificado.

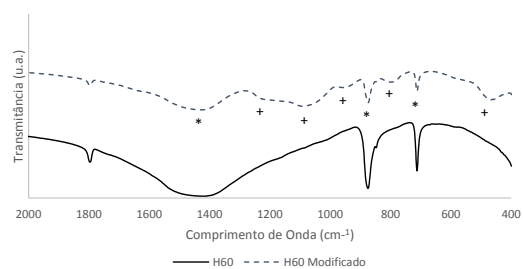




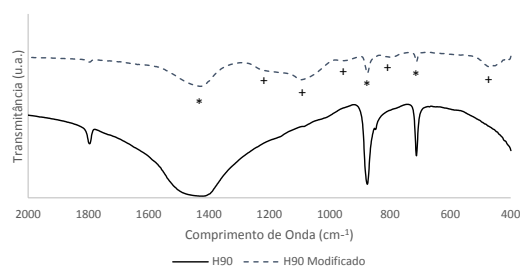
# Anexo G

## FT-IR

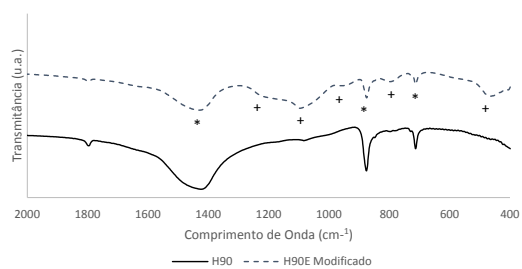
Na Figura G.1 estão presentes os espectros FTIR dos GCC's em estudo, na vertente original e modificada.



(a) H60



(b) H90



(c) H90E

**Figura G.1:** Espectro FTIR das amostras de carbonato de cálcio natural (a) H60, (b) H90 e (c) H90E, original e modificado.



## Anexo H

### Retenção de cargas minerais

A Tabela H.1 mostra os valores de retenção de carga mineral para cada série de folhas produzidas com 20 %(w/w) de GCC não modificado.

**Tabela H.1:** Retenção de carga mineral para cada série de folhas produzidas com 20 %(w/w) de GCC não modificado.

Amostra	Série	Retenção (%)	Retenção Média (%)
H60	1	91,4	92
		92,4	
	2	91,1	
		91,4	
H90	1	87,4	87
		87,3	
	2	86,6	
		88,3	
H90 E	1	87,5	88
		86,9	
	2	89,2	
		89,2	

A Tabela H.2 e H.3 apresentam os resultados da retenção de cargas minerais das folhas produzidas com 20 %(w/w) e 30 %(w/w) de carga mineral respectivamente.

**Tabela H.2:** Retenção de carga mineral para cada série de folhas produzidas com 20 %(w/w) de GCC modificado.

Amostra	Série	Retenção (%)	Retenção Média (%)
H60-M	1	86,7	87
		88,9	
	2	85,8	
		84,9	
H90-M	1	87,5	88
		88,8	
	2	86,6	
		87,8	
H90E-M	1	83,7	82
		82,1	
	2	80,9	
		82,4	

**Tabela H.3:** Retenção de carga mineral para cada série de folhas produzidas com 30 %(w/w) de GCC não modificado e mistura de cargas minerais (H60 modificado + PCC).

Amostra	Série	Retenção (%)	Retenção Média (%)
H60-M 30	1	89,7	90
		88,1	
	2	89,7	
		91,4	
H60-M + PCC	1	88,2	89
		87,2	
	2	90,5	
		89,0	

# Anexo I

## Caracterização de folhas de papel

As propriedades estruturais, mecânicas e ópticas de cada série de folhas produzidas com Hydrocarb<sup>®</sup> 60, 90, 90 E a 20 %(w/w) e a 30 %(w/w) estão representadas nas Tabelas I.1, I.2, I.3 e I.4 respectivamente.

**Tabela I.1:** Propriedades estruturais, mecânicas e ópticas das folhas produzidas com GCC H60 original e modificado.

	Amostra Réplica	H60 20		H60-M 20	
		1	2	1	2
Estruturais	<b>Filler Efectivo (%)</b>	18,39	18,25	17,56	17,07
	<b>Gramagem (<math>\text{g m}^{-2}</math>)</b>	83,78	85,02	82,82	83,02
	<b>Índice de Mão (<math>\text{cm}^3 \text{g}^{-1}</math>)</b>	1,40	1,38	1,50	1,51
	<b>Massa Volúmica (<math>\text{g cm}^{-3}</math>)</b>	0,72	0,72	0,67	0,66
	<b>Resistência ao ar Gurley 100ml (s)</b>	3,81	5,32	4,09	3,37
	<b>Rugosidade ar Bendtsen, FL (<math>\text{ml min}^{-1}</math>)</b>	191,77	199,75	414,14	410,20
Mecânicas	<b>Índice de Rebentamento (<math>\text{kPa m}^2 \text{g}^{-1}</math>)</b>	1,76	2,09	2,34	2,32
	<b>Índice de Tracção (<math>\text{N m g}^{-1}</math>)</b>	34,60	37,18	42,51	43,42
	<b>Extensão (%)</b>	2,86	2,72	2,77	2,62
	<b>Tensile Stiffness (<math>\text{kN m}^{-1}</math>)</b>	534,60	521,73	593,68	609,64
	<b>Índice T.E.A. (<math>\text{J m g}^{-1}</math>)</b>	0,74	0,74	0,86	0,83
	<b>Índice de Rasgamento (<math>\text{mN m}^2 \text{g}^{-1}</math>)</b>	5,62	5,74	5,72	5,50
Ópticas	<b>C.E.D.L. (<math>\text{m}^2 \text{kg}^{-1}</math>)</b>	48,52	47,59	43,41	43,74
	<b>Opacidade (%)</b>	88,10	88,09	86,25	85,94
	<b>Brancura R457 (%)</b>	84,59	84,95	84,62	85,77

**Tabela I.2:** Propriedades estruturais, mecânicas e ópticas das folhas produzidas com GCC H90 original e modificado.

	Amostra Réplica	H90 20		H90-M 20	
		1	2	1	2
Estruturais	<b>Filler Efectivo (%)</b>	17,47	17,49	17,63	17,43
	<b>Gramagem (<math>\text{g m}^{-2}</math>)</b>	82,82	83,37	84,81	81,31
	<b>Índice de Mão (<math>\text{cm}^3 \text{g}^{-1}</math>)</b>	1,35	1,36	1,45	1,59
	<b>Massa Volúmica (<math>\text{g cm}^{-3}</math>)</b>	0,74	0,73	0,69	0,63
	<b>Resistência ao ar Gurley, 100 ml (s)</b>	5,57	5,56	4,93	3,54
	<b>Rugosidade ar Bendtsen, FL (<math>\text{ml min}^{-1}</math>)</b>	202,75	206,63	342,20	725,63
Mecânicas	<b>Índice de Rebentamento (<math>\text{kPa m}^2 \text{g}^{-1}</math>)</b>	1,87	1,83	2,16	2,27
	<b>Índice de Tracção (<math>\text{N m g}^{-1}</math>)</b>	33,71	31,80	41,70	42,34
	<b>Extensão (%)</b>	2,64	2,62	2,83	2,73
	<b>Tensile Stiffness (<math>\text{kN m}^{-1}</math>)</b>	515,61	516,72	604,35	561,57
	<b>Índice T.E.A. (<math>\text{J m g}^{-1}</math>)</b>	0,67	0,62	0,88	0,83
	<b>Índice de Rasgamento (<math>\text{mN m}^2 \text{g}^{-1}</math>)</b>	5,28	5,19	5,17	5,40
Ópticas	<b>C.E.D.L. (<math>\text{m}^2 \text{kg}^{-1}</math>)</b>	49,89	49,27	46,97	44,46
	<b>Opacidade (%)</b>	88,41	89,58	87,52	85,92
	<b>Brancura R457 (%)</b>	85,74	82,83	85,63	85,79

**Tabela I.3:** Propriedades estruturais, mecânicas e ópticas das folhas produzidas com GCC H90 E original e modificado.

	Amostra Réplica	H90E 20		H90E-M 20	
		1	2	1	2
Estruturais	<b>Filler Efectivo (%)</b>	17,44	17,84	16,58	16,34
	<b>Gramagem (<math>\text{g m}^{-2}</math>)</b>	83,23	85,25	82,11	84,58
	<b>Índice de Mão (<math>\text{cm}^3 \text{g}^{-1}</math>)</b>	1,37	1,33	1,45	1,49
	<b>Massa Volúmica (<math>\text{g cm}^{-3}</math>)</b>	0,73	0,75	0,69	0,67
	<b>Resistência ao ar Gurley, 100 ml (s)</b>	4,63	9,09	3,86	4,53
	<b>Rugosidade ar Bendtsen, FL (<math>\text{ml min}^{-1}</math>)</b>	173,46	126,74	396,38	422,86
Mecânicas	<b>Índice de Rebentamento (<math>\text{kPa m}^2 \text{g}^{-1}</math>)</b>	1,93	2,31	2,43	1,57
	<b>Índice de Tracção (<math>\text{N m g}^{-1}</math>)</b>	35,50	40,18	43,72	28,28
	<b>Extensão (%)</b>	2,71	3,05	2,81	1,91
	<b>Tensile Stiffness (<math>\text{kN m}^{-1}</math>)</b>	525,46	538,58	592,25	447,77
	<b>Índice T.E.A. (<math>\text{J m g}^{-1}</math>)</b>	0,73	0,88	0,91	0,38
	<b>Índice de Rasgamento (<math>\text{mN m}^2 \text{g}^{-1}</math>)</b>	5,61	5,35	5,43	5,29
Ópticas	<b>C.E.D.L. (<math>\text{m}^2 \text{kg}^{-1}</math>)</b>	48,96	49,25	46,52	45,72
	<b>Opacidade (%)</b>	87,76	87,86	86,22	86,59
	<b>Brancura R457 (%)</b>	85,92	86,68	87,54	86,84

**Tabela I.4:** Propriedades estruturais, mecânicas e ópticas das folhas produzidas com 30 %(w/w) de GCC H60 modificado e mistura PCC + GCC H60 modificado.

	Amostra Réplica	H60-M 30		H60-M+PCC	
		1	2	1	2
Estruturais	<i>Filler Efectivo</i> (%)	26,68	26,90	26,32	26,93
	<i>Gramagem</i> ( $\text{g m}^{-2}$ )	82,49	82,47	83,01	83,65
	<i>Índice de Mão</i> ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	1,48	1,47	1,52	1,53
	<i>Massa Volúmica</i> ( $\text{g cm}^{-3}$ )	0,68	0,68	0,66	0,65
	<i>Resistência ao ar Gurley, 100 ml</i> (s)	2,93	2,63	3,13	2,45
	<i>Rugosidade ar Bendtsen, FL</i> ( $\text{ml min}^{-1}$ )	394,86	421,38	385,83	420,00
Mecânicas	<i>Índice de Rebentamento</i> ( $\text{kPa m}^2 \text{g}^{-1}$ )	1,49	1,45	1,55	1,24
	<i>Índice de Tracção</i> ( $\text{N m g}^{-1}$ )	27,31	27,17	23,91	25,43
	<i>Extensão</i> (%)	2,47	2,48	2,23	2,40
	<i>Tensile Stiffness</i> ( $\text{kN m}^{-1}$ )	457,61	456,87	433,30	437,26
	<i>Índice T.E.A.</i> ( $\text{J m g}^{-1}$ )	0,50	0,49	0,40	0,47
	<i>Índice de Rasgamento</i> ( $\text{mN m}^2 \text{g}^{-1}$ )	4,11	4,13	3,99	3,90
Ópticas	<i>C.E.D.L.</i> ( $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$ )	49,69	49,81	55,39	55,60
	<i>Opacidade</i> (%)	87,97	89,78	89,28	90,99
	<i>Brancura R457</i> (%)	86,40	82,43	87,23	83,77