



Identificação e quantificação de causas de amarelecimento do papel da marca Navigator da The Navigator Company

Caracterização de amostras comerciais de ASA

Inês Portela Bruno de Dias Alves

Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Química

Orientador IST: Prof. Dr. João Carlos Moura Bordado

Co-orientador IST: Dr.^a Maria Margarida Pires dos Santos Mateus

Júri

Presidente: Maria Cristina de Carvalho Silva Fernandes

Orientador: João Carlos Moura Bordado

Vogal: José Augusto Dâmaso Condeço

Setembro de 2022

Nota: Esta dissertação não foi escrita ao abrigo do novo acordo ortográfico da Língua Portuguesa.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero agradecer ao Professor Doutor João Carlos Bordado e ao Engenheiro José Maria Ataíde a oportunidade de realizar este trabalho em parceria com a Empresa Navigator.

Ao Professor Doutor João Carlos Bordado ainda pelas orientações e valiosas informações que me transmitiu ao longo desta dissertação e que foram fundamentais para a sua concretização, mas, sobretudo, pela confiança depositada em mim.

À Doutora Maria Margarida Pires dos Santos Mateus agradeço a amizade, orientação, dedicação, disponibilidade prestada, rigor exigido e palavras de incentivo para que pudesse levar a bom porto este trabalho.

Agradeço, igualmente, ao Engenheiro António Paulo Mendes de Sousa pelo apoio, entusiasmo e disponibilização da estrutura da Navigator e do instituto Raiz que possibilitaram a sua concretização.

À Doutora Maria Cidália Ferreira da Torre Abreu e à Engenheira Isabel Maria Fernandes, pelo tempo despendido para me elucidar e mostrar as actividades de produção de papel realizadas no complexo industrial de Setúbal da Navigator.

Ao Engenheiro José Augusto Dâmaso Condeço e ao Rogério Seong Chay, que sempre que necessário, materializaram o seu auxílio.

Por último, um muito obrigado aos meus pais e irmãos pelo amor incondicional e por todas as oportunidades que me têm proporcionado, e em especial, agradeço ao Bernardo pelo amor e carinho fundamentais.

Resumo

A hidrofobicidade é uma propriedade importante para os papéis de impressão e escrita, exigindo a adição de ligantes químicos à pasta de papel designados por agentes de colagem interna. O anidrido alquenil succínico (ASA), elemento chave do processo de colagem, representa uma das parcelas mais significativas dos custos de produção em fábrica e pertence a um mercado extremamente competitivo, no qual a informação sobre composição, matérias-primas e tecnologia de emulsificação escasseia, dificultando as decisões de compra da tecnologia do ASA por parte dos produtores de papel. Neste trabalho, desenvolveram-se e testaram-se métodos de caracterização das amostras comerciais do ASA para estudo da sua influência no amarelecimento do papel da marca Navigator e otimizaram-se as condições de emulsificação industrial do ASA, potenciando vantagens na negociação com fornecedores.

Obteve-se informação acerca da composição e estrutura das amostras de ASA com base nas técnicas de espectroscopia de infravermelhos, cromatografia líquida de alta eficiência e espectroscopia de ressonância magnética nuclear, tendo-se adicionalmente determinado a eficiência de *binding*, teor de água e de cinzas. Efectuou-se testes de envelhecimento acelerado com recurso a UV e a ciclos de condensação para avaliar o impacto do ASA no amarelecimento do papel. Os ensaios realizados evidenciam que a qualidade e pureza do ASA dependem fundamentalmente do tipo de olefina utilizada na sua produção, influenciando a cinética de amarelecimento do papel. Os ensaios cinéticos e de emulsificação mostram ser possível reduzir a quantidade de ASA utilizado se se respeitar o intervalo em que a hidrólise ainda é lenta, mas em que o tamanho médio de partícula permite melhor eficiência.

Palavras-chave: ASA, cinética, emulsificação, amarelecimento

Abstract

Hydrophobicity is an important property for printing and writing paper regarding water resistance. It is enhanced by adding chemicals to the stock, referred to as internal sizing agents, before it enters the paper machine. Alkenyl succinic anhydride (ASA) is a key element in the sizing process and is one of the major factors in the production cost in the factory. It belongs to a very competitive market, where there is shortage of information on composition, raw materials and emulsification techniques. This means that it is difficult for paper producers to make choices on the purchase of ASA technology. In this master's thesis, commercial samples of ASA were detailed in order to study its influence on paper yellowing for the Navigator brand. Also, industrial emulsification conditions were optimized, leading to advantages when negotiating with suppliers.

Information was obtained on the composition and structure of the ASA samples based on infrared spectroscopic analysis, high efficiency liquid chromatography and nuclear magnetic resonance spectroscopy. In addition, other factors were determined, among them binding efficiency, water and ash content. Accelerated ageing tests were made using UV and condensation cycles to assess the impact of ASA in the yellowing of paper. The tests undertaken show that the quality and purity of ASA depend fundamentally on the type of olefin used in its production, which influences the kinetics of paper yellowing. The kinetic and emulsification techniques show that it is possible to reduce the quantity of ASA used if respect is maintained for the interval when the hydrolysis is still slow, but when the average size of the droplet allows for greater efficiency.

Keywords: ASA, kinetic, emulsification, yellowing

Índice

| | |
|---|-------------|
| AGRADECIMENTOS | IV |
| RESUMO | VI |
| ABSTRACT | VIII |
| ÍNDICE DE FIGURAS | XIII |
| ÍNDICE DE TABELAS | XVII |
| ABREVIATURAS | XIX |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. BREVE CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA..... | 1 |
| 1.2. MERCADO DO PAPEL | 2 |
| 1.2.1. Mercado Global | 2 |
| 1.2.2. Mercado Europeu | 3 |
| 1.2.3. Mercado Nacional..... | 5 |
| 1.3. THE NAVIGATOR COMPANY | 5 |
| 1.3.1. Situação Actual..... | 5 |
| 1.3.2. Produtos e Marcas..... | 7 |
| 1.3.3. Complexos Industriais | 8 |
| 1.3.4. Processo Produtivo..... | 9 |
| 1.4. ENQUADRAMENTO E PRINCIPAIS OBJECTIVOS | 13 |
| 1.5. COLAGEM INTERNA DO PAPEL..... | 13 |
| 1.5.1. Objectivo da colagem interna | 13 |
| 1.5.2. Mercado da colagem interna | 15 |
| 1.5.3. Agentes de colagem interna | 16 |
| 1.6. ENVELHECIMENTO DO PAPEL | 25 |
| 2. MATÉRIAS-PRIMAS | 26 |
| 2.1. AMOSTRAS COMERCIAIS DO ASA | 26 |
| 3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS | 26 |
| 3.1. EMULSÕES | 26 |
| 3.1.1. Preparação das emulsões | 26 |
| 3.1.2. Determinação do tamanho de partículas..... | 28 |
| 3.2. RANCIMAT | 29 |
| 3.3. TITULAÇÃO KARL-FISHER..... | 30 |
| 3.4. CONGELAMENTO..... | 31 |
| 3.5. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS..... | 31 |

| | |
|---|-----------|
| 3.6. EFICIÊNCIA DE <i>BINDING</i> | 32 |
| 3.7. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MÉDIO (<i>MIR- MID INFRARED</i>) | 32 |
| 3.8. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (<i>HPLC</i>) | 33 |
| 3.9. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (<i>RMN</i>)..... | 33 |
| 3.10. TESTE DE ENVELHECIMENTO ACELERADO..... | 33 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 35 |
| 4.1. TESTES DE CARACTERIZAÇÃO..... | 35 |
| 4.1.1. <i>Análise por espectroscopia de infravermelhos (FT-MIR)</i> | 35 |
| 4.1.2. <i>Análise por cromatografia líquida de alta eficiência</i> | 38 |
| 4.1.3. <i>Análise por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)</i> | 39 |
| 4.2. TESTES PRELIMINARES..... | 40 |
| 4.2.1. <i>Análise do teor de água pelo método de Karl-Fischer</i> | 40 |
| 4.2.2. <i>Congelamento</i> | 41 |
| 4.2.3. <i>Determinação do teor de cinzas</i> | 42 |
| 4.2.4. <i>Rancimat</i> | 42 |
| 4.2.5. <i>Eficiência de binding</i> | 45 |
| 4.3. EMULSÕES DO ASA..... | 46 |
| 4.3.1. <i>Estabilidade das emulsões</i> | 46 |
| 4.3.2. <i>Distribuição do tamanho de partículas</i> | 50 |
| 4.4. TESTE DE ENVELHECIMENTO ACELERADO..... | 53 |
| 5. CONCLUSÃO | 56 |
| 6. TRABALHO FUTURO | 58 |
| 7. BIBLIOGRAFIA..... | 59 |
| 8. ANEXOS | 62 |
| 8.1. PROCESSO DE ADIÇÃO DO ASA EM FÁBRICA | 62 |
| 8.2. ESPECTROS DE ¹³ C RMN DAS AMOSTRAS COMERCIAIS DO ASA | 63 |
| 8.3. TESTES PRELIMINARES - RANCIMAT..... | 72 |
| 8.4. EMULSÕES DO ASA – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA..... | 76 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 – Crescimento estimado da capacidade do mercado de polpa, papel e <i>tissue</i> de 2007 a 2023, em milhões de toneladas.[5]..... | 2 |
| Figura 1.2 – Total de exportações de Papel UWF na Europa, em toneladas por ano. [9] | 4 |
| Figura 1.3 - Capacidades instaladas (ktons) das fábricas produtoras de UWF na Europa, em 2020. [10] | 4 |
| Figura 1.4 - Comparação do EBITDA dos produtores de papéis UWF na Europa, de 2016 a 2020.[10] | 5 |
| Figura 1.5 - Distribuição do volume de negócios pelas áreas de negócio, em 2011.[7] | 6 |
| Figura 1.6 - Diagrama do processo de fabrico do Papel.[21]..... | 12 |
| Figura 1.7 - Procura (milhões de toneladas) de químicos utilizados na Indústria Papeleiras, Estados Unidos.[33] | 15 |
| Figura 1.8 - Molécula rosín.[31]..... | 17 |
| Figura 1.9 - O dímero de alquil ceteno reage com a celulose e água, originando o β -cetoéster e o ácido β -ceto, respectivamente.[24] | 18 |
| Figura 1.10 - Síntese do ASA através da reacção entre olefina isomerizada e anidrido maleico.[25] . | 20 |
| Figura 1.11 - Reacção do ASA com a celulose (esterificação) e com a água (hidrólise).[41]..... | 20 |
| Figura 1.12 - Emulsificador Norchem A3000 ASA (a). Emulsificador ASA – Kemira (Navigator, Setúbal) (b) | 23 |
| Figura 3.1 - Montagem experimental do cozimento de amido (4% m/m) a 80°C: 1 – Cabeça de agitação; 2 – Reactor de 1L; 3 - Manta de aquecimento; 4 – Termopar. | 28 |
| Figura 3.2 - Montagem experimental da emulsificação do ASA, utilizando o aparelho NANO-flex DLS Microtrac e o <i>software</i> Microtrac FLEX versão 11.0.0.2. | 29 |
| Figura 3.3 - (a) Esquema de funcionamento do <i>Rancimat 679</i> .[47] (b) <i>Rancimat 679</i> (<i>Metrohm</i> –Herisau, Switzerland) com 6 posições e respectivo painel de controlo. 1- Rotâmetro (ar); 2- Célula reaccional (composta por tubo de entrada do ar e cabeça); 3- Bloco de aquecimento; 4- Célula de medida (recepção dos voláteis); 5- Eléctrodo de platina; 6- Amplificador do sinal de condutividade eléctrica. 30 | |
| Figura 4.1 - Espectro de absorção FT-MIR das amostras de ASA: (a) Espectro com sobreposição das amostras Mare ASA 220 VS e 31 EX, Mare 31 NE, Fennosize AS 1000 e 3000 e amostras I e S; e (b) Ivax 111 S (A- <i>carboxylic acid</i> C=O <i>stretch</i> , 1709 cm^{-1} e B- <i>carboxylic acid</i> C-O <i>stretch</i> , 1288 cm^{-1}). 36 | |
| Figura 4.2 – Espectro de absorção IV do anidrido octadecenil succínico, 18-ASA (I) e ácido (II). [54] . | 37 |
| Figura 4.3 - Espectro de HPLC de 6 amostras de ASA diluídas em acetato de etilo e do acetato de etilo (solvente)..... | 38 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.4 - Tempo de descongelamento (média) de cada amostra de ASA à temperatura ambiente. | 42 |
| Figura 4.5 - Emulsões das amostras S (a), Fennosize AS 3000 (b) e AS 1000 (c). O contorno azul indica o momento em que a separação das fases se torna visível. | 47 |
| Figura 4.6 – Emulsões das amostras Mare 31 NE (d), Ivax 111 S (e) e Mare ASA 220 VS (f). O contorno azul indica o momento em que a separação das fases se torna visível. | 48 |
| Figura 4.7 – Emulsões das amostras Mare ASA 31 EX (g) e Amostra I (h). O contorno azul indica o momento em que a separação das fases se torna visível. | 49 |
| Figura 4.8 – Resultados do teste de envelhecimento acelerado com UV: (a) Mare ASA 31 EX; (b) Mare ASA 220 VS; (c) Amostra S; (d) Fennosize AS 1000; (e) Mare 31 NE; (f) IVAX 111 S; (g) Amostra I; (h) Fennosize AS 3000. | 54 |
| Figura 4.9 – Resultados do teste de envelhecimento acelerado com 1 ciclo de condensação: (a) Mare ASA 31 EX; (b) Mare ASA 220 VS; (c) Amostra S; (d) Fennosize AS 1000; (e) Mare 31 NE; (f) IVAX 111 S; (g) Amostra I; (h) Fennosize AS 3000. | 55 |
| Figura 8.1 – Diagrama fabril do processo de adição do ASA na Máquina de Papel 3. Fonte: The Navigator Company | 62 |
| Figura 8.2 – Espectro ¹³ C RMN da amostra Fennosize AS 3000. | 64 |
| Figura 8.3 - Espectro ¹³ C RMN da amostra Fennosize AS 1000. | 65 |
| Figura 8.4 - Espectro ¹³ C RMN da amostra Mare ASA 220 VS. | 66 |
| Figura 8.5 - Espectro ¹³ C RMN da amostra Mare ASA 31 EX. | 67 |
| Figura 8.6 - Espectro ¹³ C RMN da amostra Mare 31 NE. | 68 |
| Figura 8.7 - Espectro ¹³ C RMN da amostra S. | 69 |
| Figura 8.8 - Espectro ¹³ C RMN da amostra IVAX 111 S. | 70 |
| Figura 8.9 - Espectro ¹³ C RMN da amostra I. | 71 |
| Figura 8.10 - Representação gráfica de condutividade eléctrica (µS) em função do tempo (h) das amostras: (a) Mare ASA 220 VS, (b) Mare ASA 31 EX, (c) Mare 31 NE e (d) IVAX 111 S, sem adição de água destilada. | 72 |
| Figura 8.11 - Representação gráfica de condutividade eléctrica (µS) em função do tempo (h) das amostras: (e) Fennosize AS 1000, (f) Fennosize AS 3000, (g) Amostra I e (h) Amostra S, sem adição de água destilada. | 73 |
| Figura 8.12 - Representação gráfica de condutividade eléctrica (µS) em função do tempo (h) das amostras: (a) Mare ASA 220 VS, (b) Mare ASA 31 EX, (c) Mare 31 NE e (d) IVAX 111 S, com adição de água destilada. | 74 |

| | |
|---|----|
| Figura 8.13 - Representação gráfica de condutividade eléctrica (μS) em função do tempo (h) das amostras: (e) FennoSize AS 1000, (f) FennoSize AS 3000, (g) Amostra I e (h) Amostra S, com adição de água destilada. | 75 |
| Figura 8.14 – Gráfico de distribuição do tamanho de partícula para o rácio óptimo (3.0) no ensaio com amido catiónico para a amostra FennoSize AS 3000..... | 79 |
| Figura 8.15 - Gráfico de distribuição do tamanho de partícula para o rácio óptimo (1.6) no ensaio com amido catiónico para a amostra FennoSize AS 1000..... | 79 |
| Figura 8.16 - Gráfico de distribuição do tamanho de partícula para o rácio óptimo (1.4) no ensaio com amido catiónico para a amostra Mare ASA 220 VS..... | 80 |
| Figura 8.17 - Gráfico de distribuição do tamanho de partícula para o rácio óptimo (1.8) no ensaio com amido catiónico para a amostra Mare ASA 31 EX..... | 80 |
| Figura 8.20 - Gráfico de distribuição do tamanho de partícula para o rácio óptimo (2.6) no ensaio com amido catiónico para a amostra Ivax 111 S. | 82 |
| Figura 8.21 - Gráfico de distribuição do tamanho de partícula para o rácio óptimo (1.4) no ensaio com amido catiónico para a amostra I. | 82 |

Índice de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 3.1 - Massa (g) de ASA e volume (ml) de água destilada utilizados na emulsificação em função do rácio água/ASA de 1.0 a 3.0. | 27 |
| Tabela 4.1 - Distribuição das bandas FT-MIR das amostras de ASA fornecidas.[52]..... | 35 |
| Tabela 4.2 - Distribuição dos picos dos espectros de RMN ¹³ C das amostras de ASA fornecidas. | 39 |
| Tabela 4.3 - Estrutura química das moléculas de ASA das amostras fornecidas com base nos desvios químicos do grupo metil terminal da cadeia do ASA: $\delta \sim 14.1 \text{ ppm}$; $\delta \sim 11.7 \text{ ppm}$; $\delta \sim 13.7 \text{ ppm}$; $\delta \sim 16.5 \text{ ppm}$ e $\delta \sim 17 \text{ ppm}$ | 40 |
| Tabela 4.4 - Teor de água (ppm) para as 8 amostras de ASA e para o óleo de linhaça. | 41 |
| Tabela 4.5 - Teor (%) do resíduo inorgânico para as 8 amostras de ASA. | 42 |
| Tabela 4.6 - Média dos tempos de indução (h) do óleo de linhaça (branco). | 43 |
| Tabela 4.7 - Comparação da média dos tempos de indução (h) para as 8 amostras de ASA sem adição de água destilada. | 43 |
| Tabela 4.8 - Comparação da média dos tempos de indução (h) para as 8 amostras de ASA com um teor de água destilada de 1%. | 44 |
| Tabela 4.9 - Comparação dos tempos de indução para as situações com e sem água adicionada. .. | 44 |
| Tabela 4.10 - Valores experimentais de eficiência da colagem do ASA com CMC. | 45 |
| Tabela 4.11 – Valores de tamanho de partícula (μm) e respectiva percentagem para a amostra FennoSize AS 1000, relativamente à emulsificação com água destilada feita com diferentes tipos de emulsificador, após 1 minuto de agitação. | 50 |
| Tabela 4.12 – Distribuição do tamanho de partículas (μm) e respectiva percentagem das emulsões de ASA e água destilada. | 51 |
| Tabela 4.13 – Valores de rácio óptimo ($0.5 - 2\mu\text{m}$) para as 8 amostras de ASA analisadas, após 10 segundos de emulsificação. | 52 |
| Tabela 4.14 – Valores de distribuição de tamanho de partícula de emulsões das amostras Mare ASA 31 EX, FennoSize AS 1000 e 3000. | 53 |
| Tabela 4.15 - Valores de distribuição de tamanho de partícula de emulsões das amostras Mare 31 NE, Ivax 111 S, amostra S, I e Mare ASA 220 VS. | 53 |
| Tabela 8.1 - Distribuição do tamanho de partículas (μm) e respectiva percentagem das emulsões de ASA e água destilada para valores de rácio AMIDO/ASA entre 1.0 e 1.8..... | 77 |
| Tabela 8.2 - Distribuição do tamanho de partículas (μm) e respectiva percentagem das emulsões de ASA e água destilada para valores de rácio AMIDO/ASA entre 2.0 e 3.0..... | 78 |

Abreviaturas

| | |
|----------------------|--|
| AKD | Dímero de alquil ceteno |
| ASA | Anidrido alquenil succínico |
| BEKP | <i>Bleached Hardwood Kraft Pulp</i> |
| CDCl ₃ | Clorofórmio deuterado |
| CMC | Carboximetil celulose |
| Cme | <i>Coated Mechanical</i> |
| CWF | <i>Coated Woodfree</i> |
| DLS | Princípio de espelhamento de luz dinâmico |
| D50 | Diâmetro de partícula médio |
| HPLC | <i>High-performance liquid chromatography</i> |
| MIR | <i>Mid InfraRed</i> |
| OBA | Agentes branqueadores ópticos |
| PI | Período de Indução (ou índice de estabilidade oxidativa) |
| PSA | Agentes de colagem poliméricos |
| RMN | Ressonância magnética nuclear |
| SMA | Co-polímero estireno-anidrido maleico |
| Ume | <i>Uncoated Mechanical</i> |
| UWF | <i>Uncoated Woodfree Paper</i> |
| λ | Comprimento de onda |
| δ | Desvio químico (ppm) |
| $\eta_{binding}(\%)$ | Eficiência de <i>binding</i> (%) |

1. Introdução

1.1. Breve contextualização histórica

Actualmente, o papel é o material de suporte para escrita mais comum e o mais utilizado. Antes da sua invenção existiam, no entanto, variadas formas através das quais os povos se expressavam através da escrita, tais como a utilização de folhas de plantas, de ossos de animais, de conchas, a criação do papiro e do pergaminho, entre outras.[1], [2]

A técnica de produção de papel mais antiga – derramamento da polpa num molde primitivo – é ainda hoje utilizada em algumas localidades dos Himalaias, em zonas remotas da China e no Sudeste Asiático. Atribui-se a invenção do papel ao oficial da Corte Imperial Chinesa Cai Lun (150 a.C. em Loyang), tendo este produzido uma substância feita de fibras de casca de amoreira, restos de roupas e cânhamo humedecidos até originar uma pasta que viria a formar, depois de seca, uma folha de papel.[1], [2] Posteriormente, os Chineses melhoram a eficiência da produção, passando adoptar a técnica de imersão da tela de bambu num tanque cheio da polpa diluída. Rapidamente, estas técnicas foram introduzidas na Coreia, chegando ao Japão em 610 a.C, no qual se passou também a tingir o papel. No Japão, para além da escrita, roupa e fabrico de dinheiro, o papel era também bastante utilizado para decoração.[1], [2]

Os Chineses mantiveram o monopólio do papel até cerca de 751 d.C., altura em que os árabes, na sua expansão pelo Oriente, tomaram posse do método de fabrico deste material e implantaram fábricas de produção de papel em Bagdad (795 d.C.), Damascus, Cairo e mais tarde, em Maghred. Devido à ausência de árvores de amoreira, os árabes, utilizando telas de cana, criaram folhas finas a partir de polpa de trapos, revestidas em ambos os lados com pasta de amido (de trigo ou arroz), o que conferiu ao papel uma aparência fina e propriedades que facilitam a escrita, tornando-o, no entanto, mais propenso a danos causados pela humidade e insectos. A difusão do conhecimento sobre a produção do papel artesanal acompanhou a expansão muçulmana ao longo da costa do norte de África até à Península Ibérica, especialmente em Espanha (Xativa e Cordoba) e, mais tarde, na Itália (Amalfi e Genoa).[1]

A invenção da imprensa escrita, por Gutenberg, em 1453, e o grande ressurgimento intelectual contribuíram para um forte impulso à fabricação do papel, aos quais se seguiu depois o aparecimento da primeira máquina de papel, pelo operário francês Nicholas-Louis Robert, em 1798. [2]

Embora em 1719, o francês Reamur tenha sugerido a utilização de madeira, em substituição dos trapos, apenas em 1850, foi desenvolvida uma máquina para moer madeira e transformá-la em fibras. As fibras eram depois separadas e transformadas no que passou a ser conhecido como “pasta mecânica” da celulose. Em 1854, é descoberto, na Inglaterra, um processo de produção de pasta celulósica através do tratamento com produtos químicos, dando origem à primeira “pasta química”. [1]

1.2. Mercado do Papel

1.2.1. Mercado Global

Os tipos de papel utilizados na comunicação são designados por papéis gráficos, que se dividem em duas categorias: papéis de impressão e escrita e *newsprint*. [3], [4] Em 2006, a procura global de papéis finos não revestidos (*Uncoated Woodfree Paper – UWF*) correspondeu a cerca de 45.3 milhões de toneladas, o que representa 31% do total de papel gráfico que foi produzido nesse ano. Este tipo de papel é o mais representativo do mercado, à frente da categoria *newsprint*, e dos papéis *Coated Woodfree (CWF)*, *Coated Mechanical (Cme)*, e *Uncoated Mechanical (Ume)*, com 26%, 19%, 13% e 11% do total, respectivamente. [4]

De acordo com *Pulp and Paper Industry Outlook* (Fisher Internacional), de uma análise de 2007-2023, a indústria continuará a crescer a aproximadamente 2% ao ano, com as categorias com o maior consumo registado a corresponderem ao cartão (devido principalmente ao *e-commerce*) e papel de impressão e escrita. Os segmentos com maior crescimento são o cartão, seguido pela polpa e lenços. O consumo de *newsprint* prevê-se que continue a diminuir nesse período, sendo o mais impactando pela digitalização. [5]

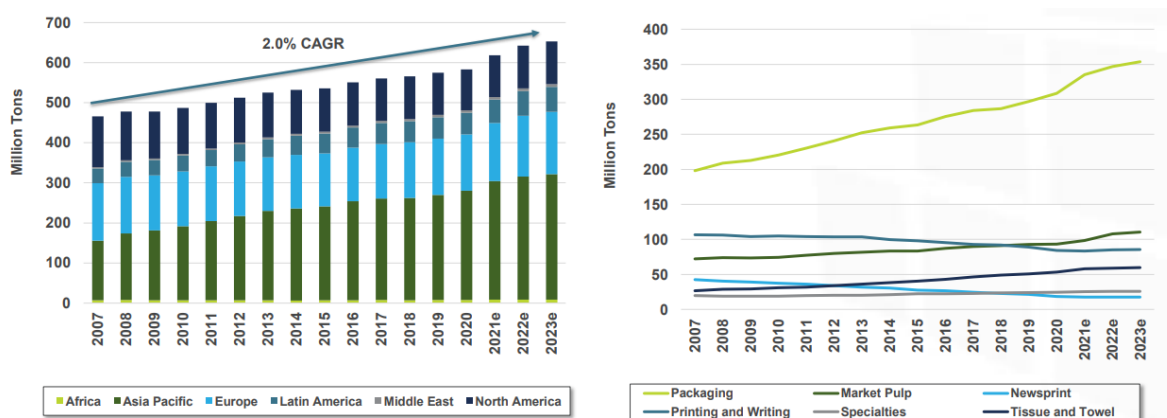


Figura 1.1 – Crescimento estimado crescimento estimado da capacidade do mercado de polpa, papel e *tissue* de 2007 a 2023, em milhões de toneladas. [5]

Para 2023, não se prevê uma recuperação da procura do papel gráfico, estimando-se uma continuação no declínio da sua capacidade. De facto, desde 2015, verificou-se a diminuição da capacidade instalada global de papéis finos não revestidos, devido ao encerramento de cerca de 1 milhão de toneladas na América do Norte, apesar do aumento de capacidade na Ásia, correspondente a aproximadamente 1.75 milhões de toneladas. [6]

Adicionalmente, o ano de 2020 ficará marcado na história pela dureza e extensão dos impactos negativos da crise pandémica que o assolou. Foi o ano com maior quebra do PIB mundial das últimas décadas (-3.2%), contrariando as perspetivas otimistas (+3.5%). [7]

O controlo da pandemia implicou implementar restrições de contacto social desde o início do 2º trimestre em inúmeros países, nomeadamente em mercados-chave para a indústria, como os países europeus, os EUA e países do Norte de África e Médio Oriente. A adoção de regimes de teletrabalho, os fechos transitórios do ensino presencial e encerramentos provisórios de atividades económicas não essenciais foram medidas de combate à pandemia que, entre outras, provocaram uma quebra transitória expressiva do consumo de papel, tanto de escritório quanto nos papéis para uso gráfico. Quebra esta que afetou e motivou períodos de parcial ou total cessação de atividade ao longo de toda a cadeia de valor: desde gráficos a transformadores, passando pelos distribuidores e até às fábricas de papel. De facto, observou-se uma queda de vendas do setor de cerca de 18%, atingindo os níveis de 2014. [7]

Apesar deste contexto difícil, o papel UWF revelou ser mais resiliente e versátil do que os restantes tipos de papéis de impressão e escrita, cujas aplicações finais estão muito mais dependentes do setor de publicação. A procura global de UWF caiu cerca de 13%, uma queda inferior à dos restantes segmentos de papéis de impressão e escrita, já que a procura de papel CWF se terá reduzido em 17% e os papéis Cme em 20%. Na Europa, a queda estimada acumulada é de 12%, e nos Estados Unidos os números apontam para uma redução de perto de 19%. [7]

1.2.2. Mercado Europeu

A capacidade de papéis finos não revestidos na Europa Ocidental tem diminuído a uma taxa anual de aproximadamente 4.8% desde 2018. [6] O mercado excedentário e custos elevados – alavancados pela crescente digitalização, devido à pandemia COVID-19 - afetam o lucro dos produtores, tornando inevitável que algumas fábricas encerrem.[8]

Relativamente ao mercado exportador do papel UWF, até 2018 as exportações da Europa Ocidental mantinham-se estáveis, devido principalmente à forte procura nos mercados do Norte de África, América do Norte e Médio Oriente, sendo Portugal o principal exportador (Figura 1.2.). [9] Em 2020, com a disrupção das cadeias de valor globais, limitações ao tráfego aéreo e marítimo e a priorização de transportes essenciais, criaram-se barreiras à exportação, verificando-se um declínio acentuado (-16%). Adicionalmente, estima-se que as pessoas utilizam em trabalho remoto apenas 25% do papel que utilizariam habitualmente no escritório. [9]

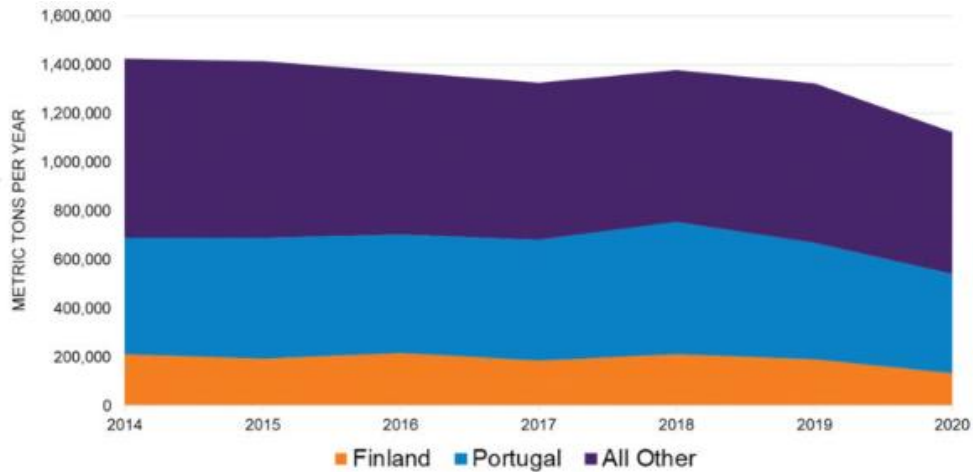


Figura 1.2 – Total de exportações de Papel UWF na Europa, em toneladas por ano. [9]

Na Europa, a capacidade instalada de papéis UWF é, para o 1º trimestre de 2021, de aproximadamente 9.5 milhões de toneladas (Figura 1.2), estando previsto para 2022 uma redução em 9.5%, devido ao encerramento da fábrica de Veitsiluoto da Stora Enso no último trimestre de 2021. [9] Conforme é possível verificar, a Navigator é a maior produtora de papel UWF e principal *player* europeu. [9] [10]

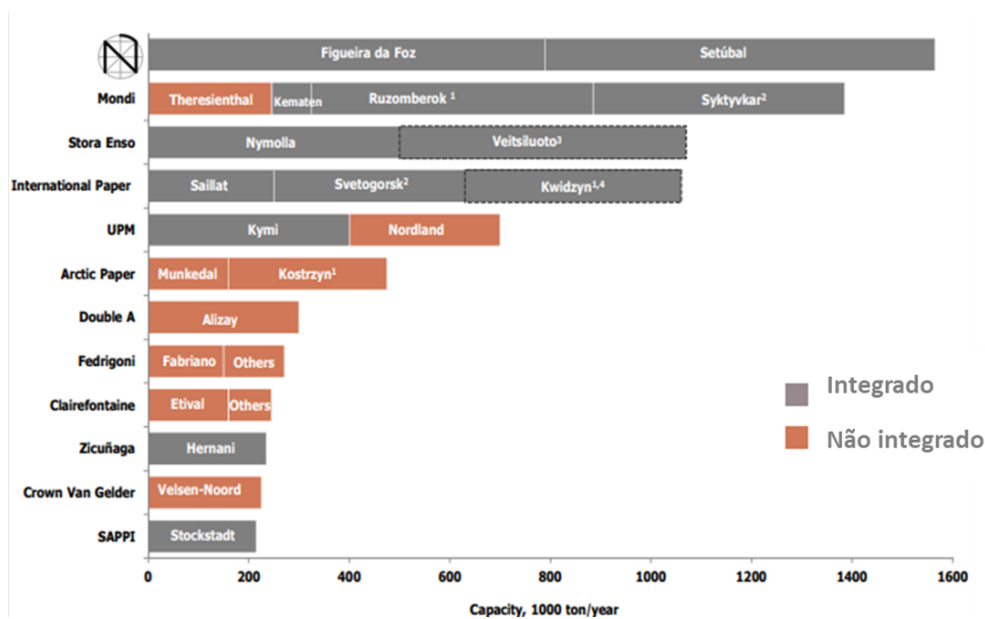


Figura 1.3 - Capacidades instaladas (ktons) das fábricas produtoras de UWF na Europa, em 2020. [10]

Com um modelo de negócio único, a Navigator conseguiu alcançar na Europa economias de escala através de custos menores e maior flexibilidade, sendo, por isso, o *player* com as margens mais elevadas da Europa (Figura 1.4). No geral, o grupo destaca-se da concorrência, devido: (1) à existência de fábricas de pasta e papel integradas, facto que se traduz na diminuição de 20% dos custos e num

processo mais rápido, comparativamente à concorrência, cuja integração não é na localização da fábrica (estima-se que 25% da capacidade da indústria não é integrada); (2) localização privilegiada das fabricas junto à costa e portos, reduzindo os prazos de entrega; (3) possuir a maior e mais moderna fábrica de papel UWF na Europa (500 kton comparativamente à média do sector de 175 kton) e (4) apresenta um portfólio forte de marcas, que representam 62% da venda total de papel.[10]

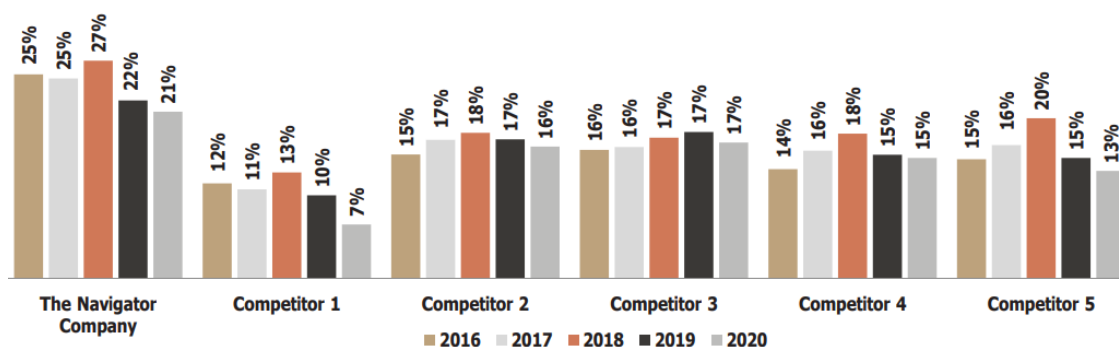


Figura 1.4 - Comparação do EBITDA dos produtores de papéis UWF na Europa, de 2016 a 2020.[10]

1.2.3. Mercado Nacional

Em Portugal, o consumo de pastas para a produção de papel diminuiu 3.7%, em 2020. A produção total de papel e cartão foi de 1.9 milhões de toneladas, representando um decréscimo de 6.2%, relativamente a 2019.

Em 2020, os papéis para escritório e uso gráfico não revisto (UWF) representaram 68.4% da produção nacional de papel, o que corresponde a 1 298.5 mil toneladas.[11]

1.3. The Navigator Company

1.3.1. Situação Actual

Com um modelo de negócio alicerçado na investigação e na inovação tecnológica, a Navigator é hoje uma referência em todo o mundo. De facto, a companhia, que tem como ambição “produzir e comercializar papel de alta qualidade a partir da fibra de eucalipto, obtida de uma floresta cuidada e sustentável, e transformada num parque industrial tecnologicamente avançado, maximizando o valor para os clientes e para os accionistas”, pretende “ser um fornecedor global dos mercados mundiais em papéis finos não revestidos e líder nos segmentos de papéis de escritório (*office*) e de papéis para a indústria gráfica (*offset*)”, de acordo com a sua visão.[12]

No ano de 2021, e num contexto de queda dos preços de pasta e papel, a empresa apresenta um volume de negócios anual superior a 1.59 mil milhões de euros (Figura 1.5), que representa cerca de 1% do PIB nacional. [7][10] A sua importância para o desenvolvimento da economia portuguesa revela-se na sua capacidade produtiva e exportadora, representando 3% do total de bens exportados por

Portugal.[7], [10], [13] Apesar de ter como principais mercados a Europa (59% em 2020 face a 60% em 2019), onde atingiu quotas de mercado particularmente expressivas nos países da Europa Ocidental, e a América do Norte, onde representa cerca de metade das vendas de produtores europeus, a Empresa tem respondido a um ambiente internacional competitivo ao obter vendas consistentes em novos mercados com potencial de desenvolvimento no sector, como África, América Latina e Médio Oriente.[7]

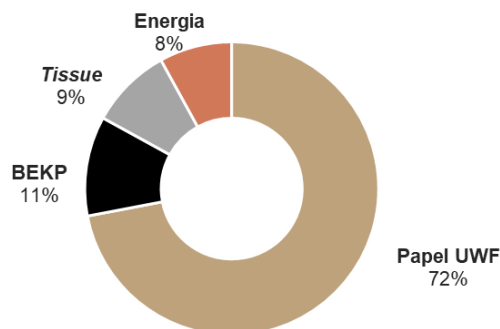


Figura 1.5 - Distribuição do volume de negócios pelas áreas de negócio, em 2011.[7]

Em 1952, a The Navigator Company - antigo grupo Portucel - começou como produtor exclusivo de pasta de papel de pinho crua, no entanto, a produção de papel UWF e energia têm ganho relevo, contribuindo com 72% e 8% para as suas receitas em 2021, respectivamente (vs 38% e 4%, em 2000). Pelo contrário, as receitas da produção de pasta diminuíram para 11%, comparativamente a 58% em 2000, dado que actualmente 80% da produção está integrada na produção de UWF.[7][10]

Apesar do ano de 2020 ter ficado marcado pela queda expressiva do consumo global de papel, em resultado da pandemia COVID-19, a Empresa conseguiu atenuar a quebra de vendas de UWF através de uma maior diversificação do seu negócio, com crescimento nas vendas de *pasta* e de *tissue*.

Tratando-se de uma das empresas com maior impacto na economia nacional, é líder europeu e 5º a nível mundial na produção de pasta de celulose de *Eucalyptus globulus* (BEKP). Com os seus produtos focados no segmento “*premium*” e nas marcas próprias, é líder europeu e 6º a nível mundial na produção de UWF.[13], [14]

Actualmente, a Navigator apresenta um novo ciclo de crescimento sustentado em duas vertentes: na consolidação de projectos em curso e na entrada em novos negócios. Relativamente à consolidação, ocorre o desenvolvimento do projecto integrado de floresta, pasta e energia em Moçambique, com um investimento de 2.3 mil milhões, e o aumento da capacidade de produção de pasta em Cacia. Já a entrada em novas áreas de negócio é marcada pelo investimento na construção de uma fábrica de *pellets* nos EUA, através da qual o grupo irá entrar noutra segmento de grande crescimento, que surge como uma alternativa renovável e sustentável à utilização de combustíveis fósseis, beneficiando, simultaneamente, de uma diversificação geográfica da sua base industrial. Em território europeu, ocorreu a aquisição da AMS BR Star Paper S.A., localizada em Vila Velha de Rodão, Portugal, produtor

de papel *tissue* mais eficiente e rentável da Península ibérica, com capacidade de produção de 30 mil toneladas e com um plano em curso de duplicação dessa capacidade, para que o grupo diversifique a sua actividade, tornando-se assim num dos líderes Europeus deste negócio.[7]

Tendo a seu cargo a gestão de 120 mil hectares de áreas agro-florestais, o grupo é também um dos principais responsáveis pela valorização e renovação da floresta portuguesa.[14] De facto, 73% da área florestal corresponde a plantações de *eucalyptus globulus*, cujas fibras são as que apresentam melhores características para a produção de papéis finos de impressão e escrita não revestidos, permitindo obter melhores resultados de impressão frente e verso, fruto da elevada espessura e opacidade das suas fibras.[15] Para tal, conta com o apoio do maior viveiro de plantas florestais certificadas na Europa, com uma capacidade de produção anual de 12 milhões de plantas, e o RAIZ, Instituto de Investigação da Floresta e Papel, através do qual o grupo colabora em diversos projectos científicos com universidades.[13]

Na indústria da pasta e do papel, a The Navigator Company assume uma grande importância na economia nacional, tendo sido distinguido, em Junho de 2013, como a “Melhor Empresa da Europa” pelo *European Business Awards* na categoria “*Business of the Year*”. No entanto, o contributo da Empresa estende-se à produção de energia, sendo responsável por mais de 50% do total da energia produzida em Portugal a partir de biomassa – sector no qual ocupa uma posição de destaque - e 5% da produção total de energia elétrica do país.[10], [13], [14]

1.3.2. Produtos e Marcas

A melhoria da composição do *mix* de produtos continuou a ser um factor diferenciador da The Navigator Company.[7] O portfólio de marcas englobam, principalmente, o papel de escritório (*office*) e *offset* (papel para impressão), mas também envelopes e papel reciclado. Esta gama abrange os segmentos *premium*, *standard* ou *economic*. Os produtos *premium* apresentam níveis superiores de qualidade, não na matéria-prima, que é a mesma, mas sim em suavidade, brancura, consistência, cor e opacidade. O grupo ao privilegiar a colocação no mercado de produtos *premium* atinge níveis de qualidade muito acima dos seus congéneres, reforçando assim a posição de liderança na produção Europeia de UWF, e muito em particular, no segmento de produtos de maior valor acrescentado. É fruto da qualidade percebida dos produtos e do reconhecimento das suas marcas, que os produtos deste segmento apresentam preços mais elevados que os restantes, e os *economic*, tal como o nome indica, têm preços mais acessíveis.[7]

Em 2006, o mercado europeu de papel UWF foi avaliado em 9 biliões de euros, tendo a categoria *Office Paper* apresentado uma quota de mercado de 45% e a categoria *Offset* a restante.

Dentro da categoria *Office Paper*, existem as marcas Navigator, Pioneer, Discovery, Target, Explorer, Multioffice e Inacópia, no entanto, a marca Navigator destaca-se junto dos grandes consumidores europeus como a marca com melhor qualidade percebida, a líder em termos de *Brand Equity* e a mais cotada em termos de *Brand Performance*. É a marca *premium* que mais vende no mundo, com consumidores diários em mais de 90 países, dos cinco continentes. De facto, devido ao

desempenho excepcional da marca ao longo dos últimos anos, já foi reconhecida com o título de “*World Best Selling Premium Office Paper*”. [16]

As características únicas desta marca, designadamente ao nível de espessura e opacidade para impressão frente e verso, consistência de qualidade, lisura e consequentemente reduzidos níveis de abrasividade, oferecem uma operacionalidade incomparável para todos os equipamentos de escritório, sendo 99.99% livre de encravamentos de papel. [16]

Relativamente ao papel *offset*, o grupo produz as marcas Soporset e Inaset e também uma variante da marca Pioneer. O grupo possui ainda as marcas Mail Star e Fast Mail para envelopes, e a marca Explorer Premium Recycled papel reciclado. Esta última tem como matéria-prima pasta reciclada e desperdícios, resultantes da produção das outras marcas. [7]

1.3.3. Complexos Industriais

A estrutura produtiva da Navigator engloba a três grandes complexos industriais localizados em Cacia, Figueira da Foz e Setúbal, todos equipados com elevado nível de tecnologia, e consequentemente, apresentando-se como grandes referências nas indústrias de Pasta e Papel a nível internacional.

O complexo industrial de Cacia, localizado no distrito de Aveiro, é o único que não produz papel, produzindo apenas pasta. É também aquele que menos produz, ficando-se pelas 320 mil toneladas de pasta branqueada de eucalipto (BEKP) por ano. Esta quantidade de pasta, não é utilizada como matéria-prima na produção de papel, sendo direcionada para a transformação em papéis especiais como décor, filtros, cigarros e lenços de alta qualidade.

As unidades de papel da Figueira da Foz e de Setúbal permitem que a Empresa assuma hoje o estatuto de líder europeu na produção de papel UWF.

O complexo industrial da Figueira da Foz é uma das maiores e mais eficientes unidades a fabricar papel na Europa. A operação do complexo está integrada verticalmente, da floresta ao papel, passando pela produção de “energia verde” através da biomassa, para além de uma cogeração a gás natural de ciclo combinado. Integra no fabrico de papel cerca 570 mil toneladas por ano de pasta e 750 mil toneladas de papel, por intermédio de duas máquinas, a segunda instalada no ano 2000. A produção de pasta é totalmente integrada no fabrico de pasta de papel UWF. Foi no complexo industrial da Figueira da Foz que “nasceu” a marca de papel Navigator. [17]

O complexo industrial de Setúbal localiza-se na zona industrial de Mitrena, junto à cidade de Setúbal. O complexo engloba três unidades fabris, a de produção de pasta e duas de produção de papel, uma das quais, foi inaugurada em 2009, sendo uma das maiores e mais sofisticadas do mundo. A fábrica de pasta, uma das mais importantes na Europa, tem capacidade para produzir cerca de 550 toneladas por ano de pasta BEKP, totalmente integradas no papel produzido no complexo de Setúbal. A primeira fábrica de papel, que arrancou em 1969, possui uma capacidade instalada de cerca de 290 mil toneladas de papel UWF obtida através de duas máquinas de produção de papel (MP): MP1 e MP2.

A segunda, denominada About the Future, possui a máquina MP4, cuja largura atinge os 10.4 m, sendo capaz de produzir mais de 500 toneladas de papel por ano. Com as duas fábricas, a capacidade de produção total de papel do complexo situa-se próximo das 800 mil toneladas por ano. O complexo integra ainda uma central de co-geração e uma central de biomassa.[18]

1.3.4. Processo Produtivo

1.3.4.1. Pasta de Papel

A pasta (suspensão aquosa de fibras de celulose) pode ser produzida através de processos mecânicos, termomecânicos e químicos, que separam a lenhina (elemento aglutinante, responsável pela rigidez da madeira), celulose e hemicelulose, do resto da madeira, para individualizar as fibras de celulose.[19]

O processo químico predominantemente utilizado na Indústria Papeleira para o cozimento da madeira é o processo ao sulfato, frequentemente denominado por Processo Kraft.[20] Através do uso de uma solução aquosa com hidróxidos de sódio e sulfureto de sódio, designada por licor branco, em grandes equipamentos (digestores contínuos ou descontínuos), sob condições de pressão e temperatura elevadas, promove-se a individualização das fibras de celulose por solubilização alcalina da lenhina, obtendo-se a pasta crua, de cor castanha. Esta cor deve-se à lenhina residual que não foi removida, e a outros componentes residuais que acompanham as fibras de celulose.[19], [20]

Embora as pastas cruas de cor castanha sejam normalmente utilizadas para a produção de papéis de embalagem, quando o objectivo é a produção de papéis branco de elevada qualidade, estas necessitam de ser branqueadas. O processo de branqueamento pretende eliminar a lenhina e os componentes residuais que constituem a pasta, em etapas sucessivas, utilizando agentes oxidantes - oxigénio, cloro, dióxido de cloro, peróxido de hidrogénio, entre outros – e soda cáustica, obtendo-se, após cada etapa, pastas cada vez mais branqueadas, sendo depois a pasta armazenada em torres. Actualmente, o branqueamento efectuado pelo grupo não utiliza produtos com cloro, mas sim reacções com peróxidos, elementos bem menos poluentes. [19]

Se a pasta tiver como destino o mercado, necessita de ser submetida a um processo de secagem para poder ser transportada. Esta operação é realizada na secção de Tiragem de Pasta Seca, onde a suspensão aquosa da pasta é depurada e depois transformada numa folha de gramagem variável, sendo a água removida sucessivamente por drenagem, prensagem e finalmente por vaporização. Quando a folha estiver seca, esta é cortada e empilhada em fardos de peso e dimensões aproximadamente constantes, sendo posteriormente embalados, na zona de acabamento.[19]

1.3.4.2. Papel

O processo de produção de papel encontra-se esquematizado na Figura 1.6, apresentando as seguintes etapas: desagregação da pasta de papel, refinação, preparação da receita, depuração e a máquina de papel. A máquina de papel, para melhor entendimento, pode ser dividida em partes

fundamentais: caixa de chegada, formação da folha, prensagem, secagem, enrolamento do papel e bloco de transformação.[1], [21]

A pasta branca chega às fábricas de papel em forma de folha, sendo posteriormente desagregada, num desintegrador, frequentemente designado por *Pulper*. No caso da fábrica de papel ser integrada na fábrica de pasta, a pasta branca é transferida através de conduta fechada (*pipelines*) para a fábrica de papel, na forma de suspensão aquosa, sendo armazenada em tanques de distribuição de massa.[21]

Nesta fase, a pasta branqueada ainda não se encontra nas condições ideais para o fabrico de papel, necessitando de ser refinada. A refinação é a etapa mais importante na produção do papel, na qual as fibras de celulose são submetidas a um tratamento mecânico para hidratar, fibrilar (facilitar a entrada de água na parede da fibra, aumentando a área de superfície da fibra, e diminuindo a sua rigidez, melhorando também a sua estrutura e flexibilidade) e cortar as fibras, de modo a aumentar a ligação interfibras, obtendo-se, posteriormente, um papel com maior resistência mecânica (resistência ao rebentamento e à tração). O grau de refinação aplicado varia em função das características do papel que se pretende fabricar. Este processo é realizado em refinadores cônicos e/ou discos.

Após a refinação, a pasta em suspensão aquosa entra num tanque de mistura, onde são adicionadas cargas minerais (carbonato de cálcio precipitado (21-22%) e outros aditivos (amidos, branqueadores ópticos, corantes, agentes de colagem e de retenção, etc.), com o objectivo de melhorar as propriedades de resistência e ópticas do produto final.

A depuração é a operação de limpeza da mistura de fibras e aditivos, na forma de suspensão aquosa muito diluída (contém em média 99% de água). Destina-se a retirar corpos estranhos, contaminantes ou fibras enroladas que são indesejáveis para a aparência e finalidade da folha de papel. Os sistemas de depuração mais conhecidos são os depuradores centrífugos ou ciclones e os depuradores verticais. De seguida, a suspensão é enviada para o início da máquina de papel chamada de caixa de chegada.

A caixa de chegada tem a largura da teia formadora, onde ocorre a formação da folha de papel, sendo a sua função distribuir a suspensão de fibras celulósicas e aditivos sobre a teia, como uma lâmina contínua, o mais uniformemente possível.

Na fase seguinte, formação de folha, as fibras são distribuídas sobre a mesa plana, onde a parte da água é drenada, formando-se a folha de papel. No final da mesa, a folha de papel apresenta ainda cerca de 80 a 85% de água, sendo de seguida transportada em feltros para a fase da prensagem. A folha de papel passa por um conjunto de prensas (cada com 2 rolos cilíndricos), as quais exercem pressão sobre a folha e os feltros, retirando parte da água da folha. No ponto de contacto entre os dois rolos, local onde é feita a prensagem do papel e do feltro, a água contida no papel é transferida para o feltro, de onde é removida. No final da prensagem, a folha de papel apresenta cerca de 50 a 65% de água. As prensas operam com feltro especial agulhado que serve de apoio e condução da folha.

Na última etapa, secagem, a folha de papel passa por um conjunto de cilindros secadores aquecidos, onde é removida a restante quantidade de água, com recurso a calor. A secagem do papel

ocorre em duas zonas distintas: na pré-secaria (antes da *Sym-sizer*) e na pós-secaria (após a *Sym-sizer*). A água evaporada é extraída por campânulas especiais.

Na *Sym-sizer*, o papel com um teor de humidade de cerca de 2% (depois da pré-secaria) é submetido a um processo intermédio: é aplicada uma solução de amido cozido na superfície da folha, ao passar nos rolos da *Sym-sizer*, que lhe confere maior resistência superficial, absorção mais controlada da tinta e melhores características de impressão. Para além do amido, o banho a aproximadamente 80°C contém ainda branqueador óptico, agente de colagem e sal, este último utilizado devido à estática do papel.[21], [22]

No complexo industrial de Setúbal, como mostra a Figura 8.1 do anexo 8.1, o amido de milho é armazenado em pó num silo. Antes do cozimento a 130°C, prepara-se uma solução aquosa com 4% de amido, num *slurry*. Após o cozimento, a solução é armazenada e bombeada para as máquinas de produção de papel.

Depois desta aplicação, o papel fica húmido e, por isso, tem que ser novamente seco na zona da máquina designada por pós-secaria. Depois de seca, a folha de papel é ainda submetida a um acabamento superficial designado por calandragem, na qual a espessura e lisura do papel são controladas. O controlo da qualidade é feito através de sensores que se movimentam continuamente através da folha, a toda a largura da máquina. Aqui, o papel contém entre 3.5 e 6.5% de água. Finalmente, o papel é enrolado nas bobinas adjacentes às máquinas, estando em condições de seguir para o bloco de transformação.[1], [21], [22]

A operação que se segue é o processamento da bobina Jumbo, que consiste em desenrolar o papel, numa operação a alta velocidade na bobinadora, de maneira a produzir bobinas mais pequenas, enroladas em mandris de cartão, com dimensões que permitem o seu envio para os clientes ou o envio para um armazém robotizado, sendo posteriormente cortadas em folhas. As bobinas que se destinam ao cliente são embaladas e seguem para o armazém de final de expedição. As bobinas cuja qualidade não obedeça aos parâmetros estabelecidos são desintegradas e retornam ao processo.[21]

Na transformação, o papel é cortado em folhas de grande formato, para utilização de *offset*, destinados à indústria gráfica, ou em folhas de formato reduzido, para utilização em ambiente doméstico e de escritório.

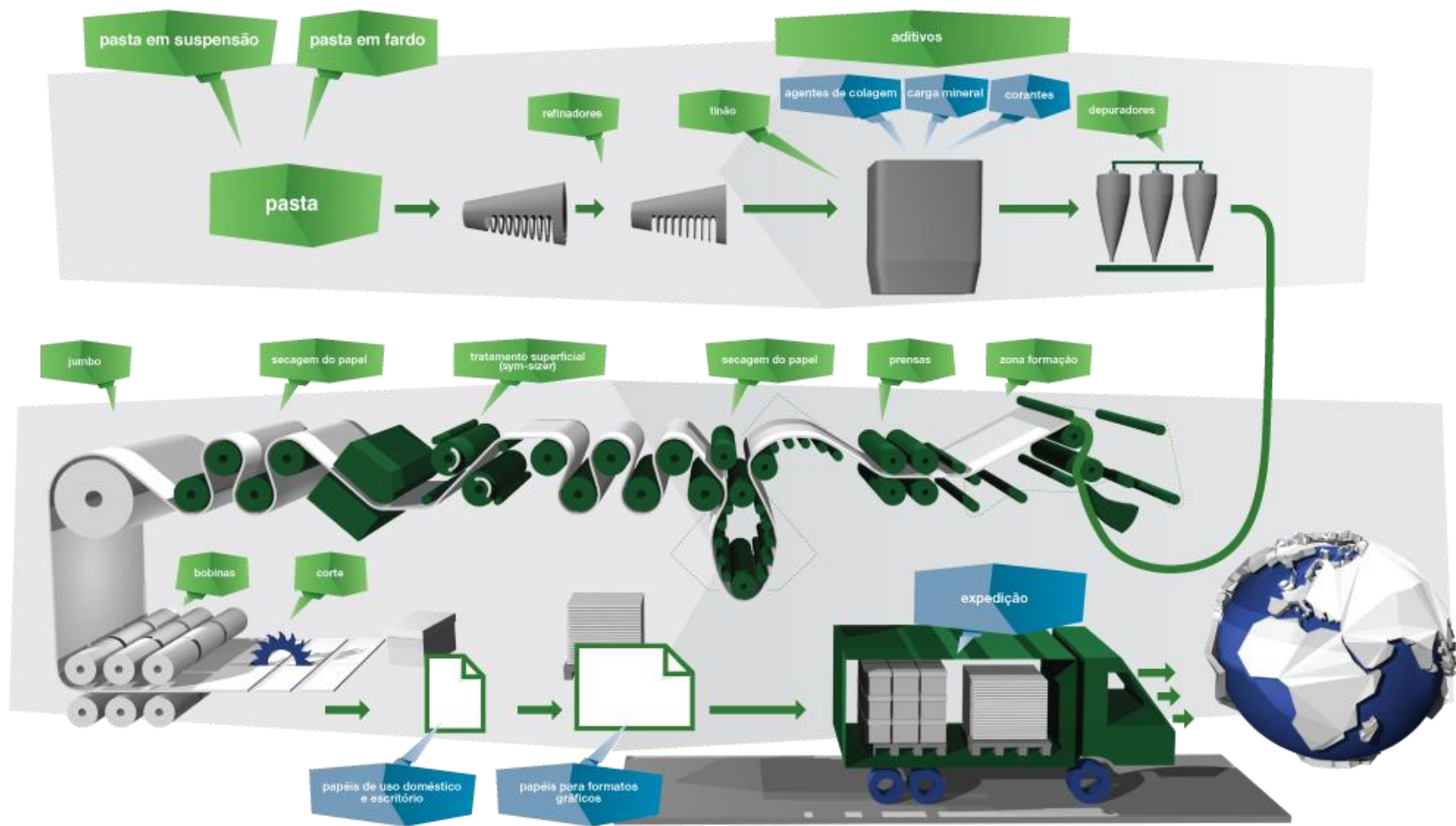


Figura 1.6 - Diagrama do processo de fabrico do Papel.[21]

1.4. Enquadramento e Principais Objectivos

Para a produção de papel de impressão e escrita, a hidrofobicidade é o principal requisito, e por isso, dependendo da tecnologia de impressão e da utilização final do papel, as exigências do processo de colagem variam. Para além disto, características de aparência (brilho, suavidade e rigidez) e eficiência de impressão são desejáveis. Nos últimos anos, a exigência destes requisitos tem-se acentuado, com o aumento da utilização de impressoras a jacto, aparecimento de impressoras e fotocopiadoras mais eficientes e, em alguns casos, a integração de fibra reciclada no papel, obrigando à combinação de processos de colagem interna e de superfície para atingir as propriedades requeridas.[23]

Conforme descrito na secção anterior, conclui-se que a unidade de produção de papel é um sistema bastante complexo, com destaque para a *Sym-sizer*, uma vez que se trata, no caso do papel UWF, da última oportunidade para alterar as propriedades químicas do papel.

Actualmente, com a mudança de pH na produção de papel, o agente de colagem interna mais utilizado é o anidrido alquenil succínico (ASA), sendo o elemento chave do processo de colagem.[22] Para além da utilização de ASA representar uma das parcelas mais significativas dos custos de produção em fábrica, como o seu mercado é extremamente competitivo, a informação relativa à composição, matérias-primas e tecnologia de emulsificação do ASA escasseia, o que dificulta as decisões de compra da tecnologia do ASA por parte dos produtores de papel, dado desconhecer-se o impacto real nas propriedades do papel fabricado.

O trabalho realizado em parceria entre o Instituto Superior Técnico e a Empresa Navigator teve como objectivo a caracterização de amostras comerciais de ASA não emulsionadas e a optimização das condições de emulsificação industrial de ASA, de forma a contribuir para um maior conhecimento sobre a aquisição, incidências no processo de controlo de produção de emulsões de ASA, e consequente, impacto no amarelecimento do papel da marca Navigator.

1.5. Colagem interna do papel

O termo “colagem” utilizado pelos produtores de papel é relativamente ambíguo, existindo dois processos de colagem: a interna e a superficial. De facto, embora ambos os processos controlem a penetração de líquidos no papel; a colagem superficial - aplicação de uma camada de componente - melhora sobretudo o acabamento superficial do papel, controlando simultaneamente a porosidade, hidrofobicidade e resistência.[24]–[28] Relativamente à colagem interna esta será descrita com maior detalhe na secção abaixo.

1.5.1. Objectivo da colagem interna

O papel é constituído maioritariamente por fibras celulósicas, que quimicamente são hidrofílicas, o que faz com que em contacto com água, esta se espalhe na superfície e penetre nos poros da estrutura fibrosa do papel.[1] Este processo é vantajoso para alguns tipos de papel, como toalhas de cozinha ou

lenços, no entanto, para a grande maioria dos fins a se destina, torna-se necessário que este seja resistente a líquidos polares.[25] Para controlar este processo é necessário conferir ao papel uma maior resistência e carácter hidrofóbico e tal é conseguido com a adição de ligantes químicos à pasta e/ou superfície de papel, para além do processo de compactação mecânico subsequente. Sem a utilização de agentes de colagem interna, a superfície do papel apresenta uma elevada energia, devido à facilidade com que a água forma ligações de hidrogénio com os grupos hidróxilo da celulose. A elevada energia de interacção faz com que o ângulo de contacto entre a superfície do papel e a água seja inferior a 90°, provocando a penetração muito rápida da água. O aumento do ângulo de contacto é conseguido através da orientação da cadeia hidrofóbica dos agentes de colagem interna, originando uma barreira à penetração da substância aquosa.[1], [25], [29], [30]

É ainda necessário que o ligante forme uma ligação forte com a estrutura fibrosa e que esta seja bem distribuída em toda a superfície do papel.[26] Caso contrário, os agentes internos de colagem não retidos podem juntar-se ao excesso de água do processo e serem enviados para o sistema de tratamento de águas, ou atravessar algumas etapas do processo, afectando-o quimicamente e fisicamente ao depositarem-se nas superfícies molhadas da máquina, tornando-o, conseqüentemente, menos eficiente.[1], [24] De acordo a bibliografia [31], embora a cobertura total da superfície pelo ligante não seja necessária, a reorientação da cadeia hidrofóbica é essencial. Apesar destes aditivos serem formulados de maneira a apresentarem uma atracção natural aos materiais celulósicos, é comum adicionar-se coagulantes ou polímeros auxiliares de retenção.[30] Segundo Vadivel M.[32], a eficiência de *binding* (força da ligação) depende do tipo de ligação formada entre o agente de colagem e a celulose.

É de notar que os aditivos químicos necessitam de ser formulados de forma a serem compatíveis com a mistura aquosa, facto que parece contrariar o objectivo inicial de tornar o papel resistente a fluidos aquosos. Os níveis de adição típicos dos agentes de colagem interna mais eficientes encontram-se compreendidos na gama de 0.05 a 0.25% por peso de papel seco. [30]

Na produção de papel, a colagem é um dos parâmetros mais importantes no processamento e na qualidade do papel produzido, dado que influencia as suas características estruturais, sendo especialmente relevante para os papéis de impressão *offset*. [25] Exemplo disto, é o seu efeito no grau de penetração do amido, que é aplicado à superfície do papel. Todo o papel *offset* fabricado tem de atravessar a secção de prensa de colagem, na qual a superfície do papel é exposta ao banho de amido, utilizado como ligante, que aumenta o módulo de elasticidade do papel (resistência interna), a opacidade e a impermeabilidade. O favorecimento da penetração do amido à superfície pode ainda diminuir a tendência de transferir a fibra ou os componentes minerais durante a impressão, ou diminuir a possibilidade do papel quebrar quando em contacto com tintas pegajosas nas operações de impressão litográfica multicolor. Por outro lado, a penetração excessiva do amido, antes do papel ser seco novamente, poderá enfraquecer a estrutura da fibra de tal maneira, que a frequência das quebras na máquina aumentará significativamente, prejudicando a viabilidade económica do processo. [30]

1.5.2. Mercado da colagem interna

De acordo com *Global Industry Analysts (GIA)*, o mercado global de químicos utilizados na produção da pasta e papel, no ano de 2015, correspondeu a 58 milhões de toneladas (20 bilhões de dólares), com os países da América do Norte, Sul e Ásia a registar maior crescimento. Só nos Estados Unidos, atingiu-se 14 milhões de toneladas, ou seja, 4.8 bilhões de dólares, em 2015.[33]

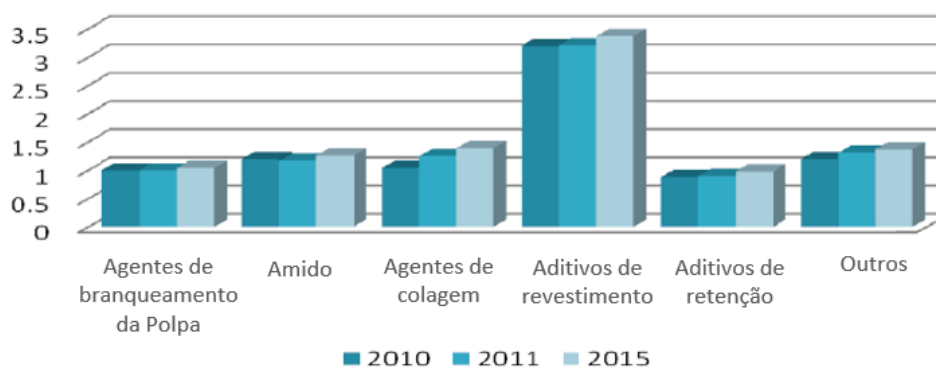


Figura 1.7 - Procura (milhões de toneladas) de químicos utilizados na Indústria Papel e Celulose, Estados Unidos.[33]

Para além do amido, que confere uma maior resistência interna ao papel, e os aditivos de polímeros, utilizados no revestimento, os agentes de colagem interna são os aditivos mais importantes no processamento e na qualidade do papel produzido. Nos Estados Unidos, em 2010, estima-se que a procura destes últimos correspondeu a aproximadamente 0.8 milhões de toneladas (Figura 1.6), e que atingiu aproximadamente 1.25 milhões de toneladas, em 2015.[33]

Em 2004, o agente com maior quota de mercado é o Rosin com aproximadamente 67%, seguido do dímero de alquil ceteno (AKD) com cerca de 17% e do anidrido alquenil succínico (ASA) com um consumo apenas ligeiramente superior a 8%.[1] No entanto, no período de 1999-2009, assistiu-se a uma conversão significativa de fábricas de produção de AKD para ASA, facto sustentado pelo aumento para o triplo do consumo de matérias-primas para o fabrico de ASA, o que sugere um crescimento acentuado da quota de mercado do ASA, comparativamente aos dados de 2004. Estima-se um aumento na produção do ASA de 2.0-2.5%, por ano.[34], [35] De acordo com a bibliografia, na década passada, a investigação focou-se essencialmente na estrutura hidrofóbica da molécula do ASA, verificando-se uma tendência para a produção de moléculas com uma cadeia alifática de maior peso molecular.[35]

Para além disto, a utilização de anidrido alquenil succínico (ASA) e dímero de alquil ceteno (AKD) aumentou, devido a conversão da produção de papel para condições neutras/alcalinas, desde os finais da década de 80. Esta mudança de pH apresenta bastantes vantagens em comparação com a colagem que ocorre em condições ácidas, tais como: (1) Aumento da estabilidade do processo; (2) Permite a utilização de carbonato de cálcio como carga, que confere uma maior opacidade, brilho e durabilidade ao papel; (3) Diminuição da corrosão dos equipamentos; (4) Aumento da resistência do papel; (5)

Aumento da rigidez do papel, o que favorece a alimentação de equipamentos de impressão; (6) Maior porosidade do papel, o que conduz a uma secagem mais rápida da tinta; (7) Não necessita de utilizar sulfato de alumínio como intermediário, uma vez que o AKD e o ASA reagem directamente com a celulose através de ligações covalentes. No entanto, também existem desvantagens da colagem interna neutra/alcalina, como a possibilidade de ocorrer reacções de hidrólise ou *milking* – desprendimento das partículas de carbonato de cálcio do papel.[1], [22]

Apesar de ter como principal aplicação na colagem alcalina, o ASA é também utilizado como aditivo para lubrificantes, como detergente, para tratamento de pele e como inibidor de corrosão.[35]

De acordo com a bibliografia, uma vantagem do ASA comercializado comparativamente ao AKD, é a flexibilidade da sua estrutura, sendo mais ou menos reactivo, dependendo do posicionamento do grupo reactivo.[22] No entanto, infelizmente, o ASA é um produto da Indústria Petroquímica, e por isso, está sujeito às oscilações de preço do petróleo. Dado que a maioria do ASA fabricado é feito em refinarias, e não pelos fornecedores de químicos da Indústria do Papel (com algumas excepções), existe pouca escolha relativamente à posição do grupo reactivo, e os fabricantes de Papel têm de se sujeitar ao que está disponível no mercado. No entanto, os maiores fornecedores de ASA na Indústria do Papel incluem os que produzem ASA “próprio” directamente da olefina, conseguindo optimizar comprimentos específicos da cadeia da olefina/ASA, e consequentemente, obter ASA de elevada pureza (95-100% C18), comparativamente às misturas 35-65% ou 65-35% de C16/C18 utilizadas previamente.[22] Para evitar a dependência à Indústria Petroquímica, recentemente, efectuou-se um estudo em parceria com a Kemira Chemie para produzir um agente de colagem a partir de óleo vegetal.[2]

Nos Estados Unidos, o maior produtor de ASA é a Albermarle, que o comercializa com o nome Accosize. Outros produtores são Dixie Chemical Company, Miliken Chemical e Vertellus Specialties. Na Europa Ocidental, o maior produtor é a Kemira Chemie, em Krems, Áustria, que utiliza o nome comercial, Fennosize. A Eka Chemicals, Pentagon e BASF também são produtores.[35]

1.5.3. Agentes de colagem interna

1.5.3.1. Cola Resínica (Rosin)

Rosin é uma forma de resina natural sólida de cor âmbar. A popularidade deste aditivo deve-se essencialmente à produção barata a partir de matérias-primas renováveis, como o pinheiro e outras plantas.[1], [22], [30] O ingrediente activo dos produtos rosin é obtido sob condições alcalinas através do processo de formação da pasta de kraft.[36]

No fabrico de papel, as colas resínicas são usadas em conjunto com sulfato de alumínio (alúmen), uma vez que este actua como agente de retenção, formação, drenagem e controlo de pH.[31] O agente de colagem é adicionado à pasta de papel e precipita nas fibras através do alúmen. A complexidade do complexo rosin-alumínio deve-se à elevada reactividade do grupo Al^{+3} com outros constituintes da solução aquosa. Os agentes de colagem interna do tipo rosin são normalmente designados por agentes

ácidos, uma vez que para se atingir uma eficiência de colagem óptima com estes materiais, o pH óptimo deve ser mantido dentro da gama 4-5.5.[22], [30], [31]

A maioria destes agentes é comercializado ou na forma de dispersão (ou emulsão) de partículas de rosin ácidas ou como uma solução micelar. De acordo com a bibliografia, o mecanismo de colagem e o tipo de compostos formados dependem de várias variáveis, como por exemplo o tipo de rosin utilizado e o pH. No caso da dispersão, a interacção com o alúmen – previamente adicionado - ocorre durante a etapa de secagem, enquanto a solução de produtos derivados de rosin precipita na superfície das fibras, devido à adição do alúmen na secção húmida da máquina de papel.[1], [30], [31]

As dispersões de rosin representam uma quota crescente do mercado das colas resínicas, dado que quando estabilizadas com polímero catiónico, apresentam vantagens como a auto-retenção à superfície da fibra, pontos de fusão inferiores comparativamente às partículas precipitadas em solução e tolerância a valores de pH superiores (pH > 6).[22], [30]

A molécula rosin (Figura 1.8) possui um grupo polar (grupo carboxílico) e uma região hidrofóbica rígida (19 átomos de carbono distribuídos em anéis com duplas conjugadas). No entanto, na produção de papel, a maioria do rosin utilizado foi parcialmente “fortificado” com anidrido maleico ou fumárico, o que permite a introdução de dois grupos adicionais carboxílico, após reacção com água.[1], [30], [36] Estes grupos hidrofílicos facilitam a formação de emulsões e sabões mais estáveis, com menor tamanho de partícula, e melhoram a ligação ao alúmen.[31] Este processo inibe também a cristalização dos produtos rosin.[1], [30]

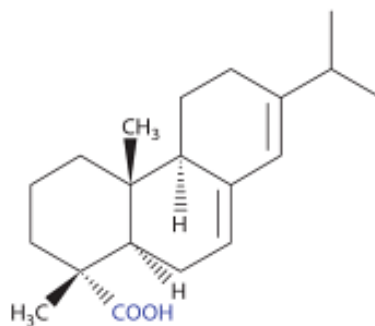


Figura 1.8 - Molécula rosin.[31]

De forma a proporcionar uma colagem eficiente, a região hidrofóbica da molécula deve estar orientada na direcção contrária à das fibras, onde pode desempenhar a sua função de repelir a água.[30]

A adição média de rosin é de 1% de sólido por peso de papel, dependendo, no entanto, do grau de colagem necessária, sendo a retenção na ordem de 70%, se os agentes de retenção típicos forem utilizados.[1] Os produtos de rosin normalmente necessitam de ser adicionados em quantidades superiores às do AKD e ASA. A colagem com Rosin não é normalmente adequada para aplicações de superfície.[1], [25], [30]

1.5.3.2. Dímero de alquil ceteno (AKD)

O dímero de alquil ceteno (AKD) foi o primeiro agente de colagem interno sintético[22], sendo patenteado em 1953.[1], [36], [37] À temperatura ambiente, é um sólido de cor amarela pálida insolúvel em água, sendo utilizado maioritariamente para papel de impressão *ink-jet* e outras classes de papel que necessitam de ser impermeáveis à água.[25], [30], [36]

A molécula de AKD (ver Figura 1.9) é composta por um anel de lactona di-substituído com 2 cadeias carbonadas, normalmente de 14 ou 16 carbonos, sendo preparada através da dimerização de cloreto do ácido esteárico. [1], [22]

O anel rígido reage com o grupo hidroxilo da celulose, formando um β -cetoéster. O pH óptimo para esta reacção é entre 7.5 e 8, gama que também favorece a hidrólise.[22], [30], [37] A baixa reactividade do AKD também faz com que a colagem interna seja bastante morosa podendo mesmo desenvolver-se ao longo de várias semanas.[1], [22], [30], [36] O AKD pode ainda sofrer hidrólise, o que é desvantajoso, porque irá originar um ácido β -ceto, que após perder o grupo carboxílico, transformar-se-á numa cetona, que por ser sólida (ponto de fusão 80-85°C) poderá ficar retida na folha de papel.[22], [36] Actualmente, a estabilidade da hidrólise da maioria dos produtos comerciais melhorou significativamente, e a cetona apesar de não contribuir no processo de colagem interna, também não a irá comprometer. O risco de formação de depósitos é relativamente baixo.[1], [24], [30]

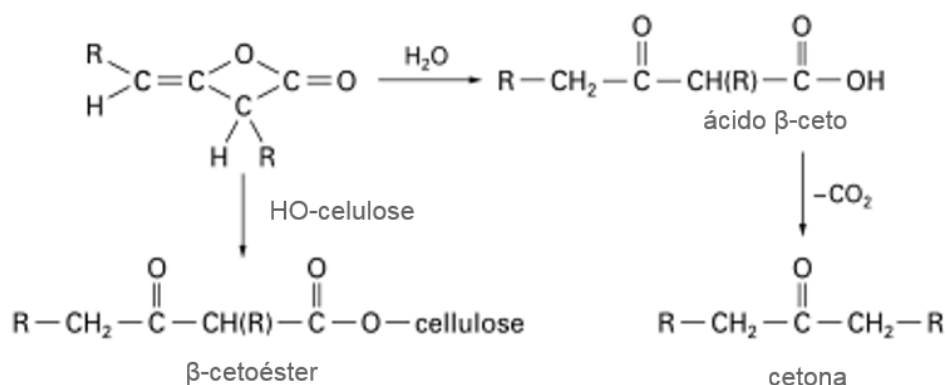


Figura 1.9 - O dímero de alquil ceteno reage com a celulose e água, originando o β -cetoéster e o ácido β -ceto, respectivamente.[24]

Para o manuseamento e utilização na fábrica de papel, a cera de AKD deve ser convertida em partículas pequenas dispersas (0.5-2 mm) numa solução aquosa com estabilizador.[1], [22], [36], [37] Devido à baixa reactividade do AKD, a emulsão é estável durante vários meses, permitindo que esta seja formulada em instalação própria e possibilitando o transporte e armazenamento de dispersões de AKD prontas a usar nas fábricas de papel. A emulsificação do AKD é habitualmente realizada numa solução quente, a temperaturas entre os 75-90°C, utilizando amido catiónico como estabilizador e uma pequena quantidade de surfactante, como, por exemplo, a lignina de sulfato.[1], [22], [29], [30], [37] Após a fusão do AKD, a mistura passa por um microfluidizador e é arrefecida. Pequenas quantidades

de iniciador – polímero catiónico com baixo peso molecular e elevada densidade de carga – e biocida podem ainda ser adicionadas. Nas emulsões comerciais, o conteúdo em sólidos varia de 6 a 30%. [1]

De acordo com a bibliografia, considera-se que 0.005-0.008% de AKD reactivo é suficiente para originar uma cobertura monomolecular do papel seco, no entanto, utiliza-se 0.05-0.2% de cera AKD por peso de papel seco. Para uma colagem eficiente e económica, a cura – orientação das partículas de AKD – deve ser efectuada de forma adequada, uma vez que a reacção por si só não é suficiente. Esta poderá ser melhorada através da secagem da tela com temperaturas de contacto elevadas - devido ao baixo ponto de fusão do AKD, a sua difusão nas fibras é facilitada - e com baixo teor de humidade. Outra alternativa é proceder à colagem com AKD na presença de resinas de poliamida ou poliacrilamida contendo epicloridrina, que conferem ao papel impregnado resistência na zona húmida da máquina. [1]

1.5.3.3. Anidro alquenil succínico (ASA)

O anidrido alquenil succínico (ASA) foi patenteado para a colagem de fibra de papel em 1974, sendo o mais recente de todos os agentes de colagem interna usados actualmente. Á temperatura ambiente, trata-se de um líquido com aspecto semelhante a um óleo, sendo pouco solúvel em água. [1], [30], [37]

Praticamente, todos os ASA comerciais são preparados a partir da reacção eno, que requer temperaturas elevadas, entre o anidrido maleico e uma mistura isomerizada de olefinas com cadeias que variam desde 8 até 24 átomos de carbono [25], existindo tipicamente em misturas de cadeias alifáticas de C16 e C18 lineares ou parcialmente ramificadas. [1], [22], [24], [30], [38] Cadeias mais longas e lineares contribuem para uma colagem mais eficiente de ASA, no entanto, estudos revelam que o ASA é sólido à temperatura ambiente, quando a cadeia tem mais de 20 carbonos, sendo, consequentemente, menos adequado para emulsificação. [25], [30], [37] No entanto, se pelo contrário, a cadeia apresentar menos do que 14 carbonos, o anel anidrido não é tao reactivo. [25], [38]

Para a preparação do ASA, é possível utilizar diferentes olefinas, tais como, olefinas lineares, ramificadas, α -olefinas e olefinas internas. A localização da dupla ligação é muito importante, dado que se verifica um aumento significativo na eficiência da colagem com olefinas internas, comparativamente a α -olefinas, para além, do ASA produzido pelas últimas ser mais susceptível a hidrolisar. [24]

A síntese de ASA (Figura 1.10) ocorre a altas temperaturas o que também aumenta a probabilidade de ocorrerem reacções laterais, como, a oxidação das matérias-primas, a polimerização do enófilo (anidrido), a oligomerização da olefina, a copolimerização entre enófilo e olefina e decomposição térmica do ASA (reacção de retro-eno), no qual o ASA se decompõe para formar os reagentes iniciais. [39] Os produtos resultantes das reacções secundárias são habitualmente compostos de cor escura e com sólidos em suspensão. [40] Para reduzir a formação destes produtos são adicionados diferentes aditivos (catalisadores ou inibidores), que incluem compostos aromáticos com átomos de enxofre e/ou azoto, antioxidantes fenólicos e compostos metálicos. [39]

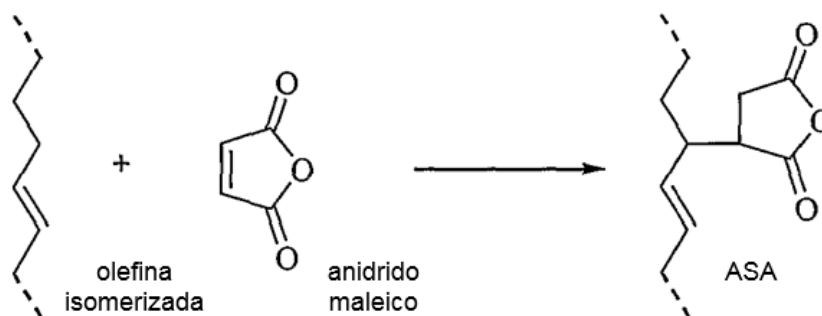


Figura 1.10 - Síntese do ASA através da reacção entre olefina isomerizada e anidrido maleico.[25]

O ASA caracteriza-se por apresentar uma elevada reactividade, devido principalmente à presença do anel anidrido na sua composição, permitindo que a maioria do efeito hidrofóbico ocorra antes da etapa de prensagem na máquina de papel.[24], [25], [29], [30], [37], [41] A colagem é mais eficiente e permanente quando o anel de anidrido reage com o grupo funcional hidroxilo da celulose formando rapidamente um éster durante o processo de secagem (ver Figura 1.10), facto que justifica a utilização do ASA a temperaturas relativamente baixas, a aproximadamente 80°C, conforme mostra a Figura 8.1 do anexo 8.1.[25], [30] A reactividade também poderá ser justificada pela proximidade entre o grupo anidrido e a dupla ligação da cadeia carbonada. [30], [37] De facto, conforme referido anteriormente, uma vantagem do ASA comparativamente ao AKD, é que o anel anidrido pode situar-se em qualquer ponto da cadeia, logo, dependendo do seu posicionamento, o ASA comercializado é mais ou menos reactivo (e hidrofóbico).[22]

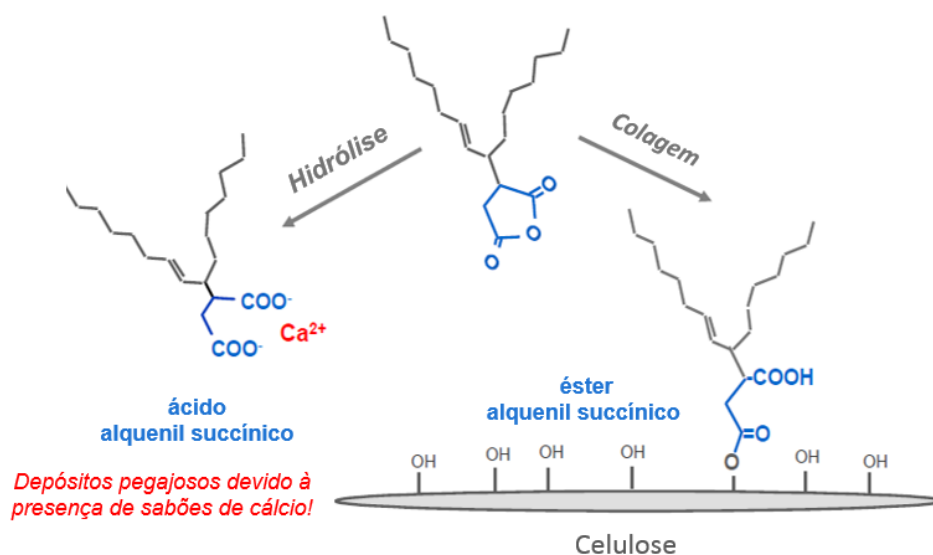


Figura 1.11 - Reacção do ASA com a celulose (esterificação) e com a água (hidrólise).[41]

O ASA é classificado como agente de colagem alcalino, podendo ser utilizado eficientemente em sistemas que contenham proporções substâncias de carbonato de cálcio como carga, o que confere uma maior opacidade e durabilidade ao papel.[36] A colagem óptima ocorre a $7.5 < pH < 8.4$. [30]

Assim, para que haja concentração adequada nas vizinhanças das fibras, é necessário adicioná-lo sob a forma de emulsão, que deverá ser preparada momentos antes da sua adição à máquina de papel. Esta emulsificação é normalmente efectuada com amido catiónico ou polímeros sintéticos, que também vão actuar com ligantes das fibras.[1], [22], [29], [30], [37]

Um parâmetro muito importante na colagem do ASA é a elevada retenção de sólidos.[1], [22] Se isto for garantido e o ASA aplicado correctamente, a adição de apenas 0.1-0.2% de ASA por peso de papel seco conduz a uma colagem eficiente. No caso da Navigator, a gama actual utilizada é de 0.065-0.075%. É por isto, que a selecção do agente de retenção (composto polimérico) é um factor muito importante do processo de colagem interna.[1]

A dosagem do ASA resulta de cálculos específicos de processo: quanto maior a quantidade de ASA utilizada, melhor o efeito da colagem, no entanto o processo é mais caro e os problemas de depósitos aumentam.[1], [25], [37], [41] Para uma placa de cartão e papéis finos, a dose típica de ASA é de 0.2-0.35% e 0.1-0.18% de ASA por peso de papel seco, respectivamente.[25], [37] A diferença entre a dosagem de ASA na pasta química e na mecânica é apreciável. Na primeira, a dosagem é menor, devido à remoção de lignina, uma vez que apenas as substâncias reactivas à base de celulose permanecem na polpa, enquanto nas polpas mecânicas, todos os componentes, incluindo a lenhina, permanecem na matriz da fibra, aumentando, conseqüentemente, o consumo de ASA.[1], [25], [41]

A utilização de ASA, como agente de colagem interna, é favorecida, quando se pretende produzir papéis com uma resistência satisfatória aos líquidos como é o caso dos papéis de escritório.[30], [36]

Em comparação com o AKD, o ASA surgiu como alternativa para resolver alguns dos problemas que ocorrem aquando da utilização deste como agente de colagem interna.[29] A colagem com ASA desenvolve-se mais rapidamente do que a com AKD, onde mais de 90% da colagem é realizada antes da zona de prensagem e a reacção com os grupos hidroxilo da celulose ocorrem na zona de secagem, existindo, no entanto, algumas desvantagens, como o reduzido tempo de conservação que obriga a que as unidades fabris procedam à preparação da emulsão de ASA *in-situ*. [25], [37], [41], [42]

1.5.3.3.1 Hidrólise do ASA

Devido à elevada reactividade do ASA, a sua cinética de hidrólise (Figura 1.10) ocorre mais rapidamente do que a do AKD.[1], [22], [25] É muito importante que a hidrólise do ASA seja minimizada, pois a formação do di-ácido conduz a uma diminuição da tensão superficial dos líquidos polares e a uma inviabilização da reacção à temperatura que ocorre o processo de emulsão (esterificação do ácido carboxílico, requer temperaturas mais elevadas, na ordem dos 200°C), reduzindo a eficiência da colagem, aumentando a viscosidade da mistura, e, conseqüentemente, afectando a operabilidade da máquina de papel, devido à formação de depósitos de sabões de cálcio e magnésio.[25], [30], [38], [41] Para além disto, de acordo com Hubble M.[30], os sabões de cálcio são hidrofóbicos e tendem a reverter o efeito de colagem desejado. Recentemente, estudos revelam que a viscosidade da mistura é reduzida quando o ASA é formulado a partir de ésteres etílicos de ácidos gordos monoinsaturados.[2], [30]

É de notar, que pode ocorrer a vaporização do ASA na etapa de secagem, uma vez que os fabricantes de papel detectaram a presença de subprodutos do ASA na máquina de papel. A quantidade destes depósitos pode ser reduzida com o aumento da massa molecular do ASA, isto é, aumentando o comprimento da cadeia alifática.[25], [30]

Para tal, a emulsão é preparada o mais próximo possível do passo de emulsificação com controlo de condições operacionais, tais como pH, temperatura, viscosidade e distribuição de tamanho de partículas. No entanto, a preparação de uma emulsão estável de ASA é tanto mais difícil, quanto maior a hidrofobicidade da molécula do ASA.[1], [22], [37], [41]

A distribuição do tamanho de partículas é um parâmetro muito relevante na optimização das emulsões de ASA, dado que partículas menores possuem uma área superficial superior, tornando o anel de anidrido mais suscetível à reacção de hidrólise com a água.[30] No armazenamento das emulsões, a hidrólise do ASA é favorecida com o aumento de pH, temperatura e tempo, facto que sugere que os produtos em decomposição aceleram a reacção.[1], [25], [30] De facto, o grupo funcional carboxilato leva ao aumento da concentração de água, que se irá difundir com a partícula de ASA.[25], [30]

Por forma a minimizar a hidrólise da emulsão, alguns produtores de papel recorrem ao tamponamento da solução de amido na gama de pH ácido, adicionando substâncias, como ácido adípico ou cítrico ou sulfato de alumínio.[1], [22], [30] Foi comprovado que a presença de espécies de alumínio na água de processo tende a reduzir a pegajosidade do ASA hidrolisado, sendo actualmente possível ultrapassar este problema adicionando sulfato de alumínio à máquina de papel. Para além disto, os sais de alumínio tendem em aumentar a eficiência da colagem interna pelo ASA.[1], [2], [22], [25], [30]

1.5.3.3.2 Emulsificação

A optimização da preparação das emulsões de ASA – principalmente utilizando soluções de amido catiónico e cisalhamento hidrodinâmico controlado – tem sido foco de intensa análise.[25], [30] O amido catiónico evita a colisão e coalescência das gotículas dispersas do agente de colagem (carga negativa) e contribui para que estas se unam à superfície das fibras de celulose e a outras superfícies carregadas negativamente existentes na suspensão.[1], [25], [30], [37], [41], [43] As gotículas de ASA são estabilizadas esfericamente e electricamente.[25], [43] A estabilização da emulsão é melhor com polímero sintético e a eficiência da colagem é superior utilizando amido catiónico, melhorando com a quantidade de amido utilizado. O rácio de amido por ASA é de 2:1 a 4:1. A estabilidade das emulsões de ASA depende do peso molecular e da densidade de carga da molécula estabilizadora.[25], [43]

Existem diferentes tipos de amido catiónico, como o de batata, milho - utilizado pela Navigator no complexo industrial de Setúbal, e ervilha.[1], [25], [30] O amido de batata era utilizado quase exclusivamente, quando se iniciou a mudança para o fabrico de papel em condições neutras/alcalinas, em 1980s, devido às interacções de retenção sinérgica entre o alumínio e os grupos fosfato.[24] Mais recentemente, para a emulsificação do ASA, é habitual utilizar-se variedades de amido de milho,

incluindo o milho ceroso. Relativamente à eficiência da colagem, o amido catiónico hidrofobicamente modificado superou o amido utilizado tradicionalmente. É de notar que o aumento da eficiência da colagem interna é atribuída a tamanhos de partícula menores.[25], [30], [37] Outros estabilizadores de ASA comuns são as poliacrilamidas catiónicas e aniónicas, que se caracterizam por criarem várias camadas à superfície da molécula de ASA.[25]

Os estabilizadores e surfactantes têm um impacto significativo no tamanho de partícula e, conseqüentemente, estabilidade da emulsão, sendo utilizados para reduzir os custos da emulsificação *in-situ* e reduzir as perdas por hidrólise do ASA. Alguns ASA comerciais possuem quantidades reduzidas de surfactante para facilitar a emulsificação, dado que o seu excesso interfere no processo de colagem.[1], [24], [25], [37]

No geral, à escala industrial, a emulsificação do ASA é efectuada em ambos equipamentos de baixo cisalhamento como o sistema venturi e de elevado cisalhamento como o sistema de turbinas, podendo-se obter uma gama de tamanho de partículas de 0.5 a 2 μm . [24], [25], [30] Actualmente, a turbina de elevado cisalhamento (Figura 1.11) é o sistema mais utilizado, pois devido à mistura eficiente, a emulsão preparada é mais homogénea e estável durante mais tempo. Apesar do sistema venturi ser o emulsificador mais simples, exige a utilização de surfactante e o tamanho de partícula obtido é grande (superior a 1 μm , no mínimo).[22], [25]

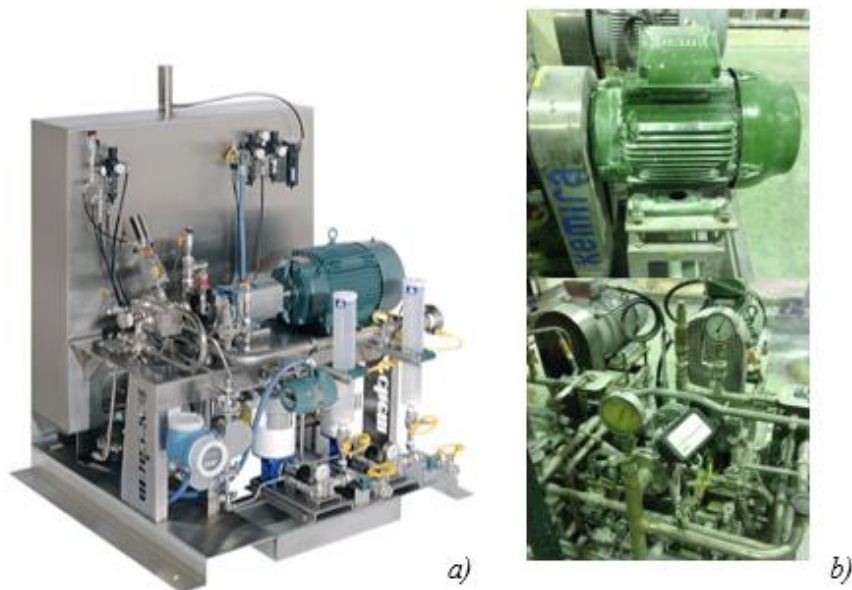


Figura 1.12 - Emulsificador Norchem A3000 ASA (a). Emulsificador ASA – Kemira (Navigator, Setúbal) (b)

Na emulsificação do ASA com equipamento de ultrassom, obtém-se partículas menores (aumento da área superficial) com diminuição simultânea do consumo de energia, contribuindo, assim, para uma colagem mais eficiente, para além de não necessitar da adicção de surfactante. Em emulsificadores de elevado cisalhamento, utiliza-se normalmente 0-1% de surfactante.[25], [38]

Para a optimização da emulsificação, o tamanho de partícula desejado é aproximadamente 1 μm (entre 0.5-1.5 μm), quando a velocidade de reacção é elevada o suficiente para assegurar um bom efeito de colagem, sendo no entanto, suficientemente baixa para não favorecer a reacção de

hidrólise.[25] Na prática, as emulsões típicas de ASA apresentam uma distribuição do tamanho de partículas com 50% das partículas abaixo de $1\ \mu\text{m}$ e 90% abaixo de $2.5\ \mu\text{m}$. [41]

O aumento da concentração de ASA apresenta um impacto muito negativo no tamanho de partículas obtido, uma vez que para concentrações elevadas, o processo de emulsificação é comprometido. Este problema também se verifica para tempos de emulsificação elevados. Verificam-se tamanhos de partícula menores de ASA para temperaturas mais elevadas, sendo importante referir que durante o processo de emulsificação ocorre um aumento adicional de temperatura, devido à fricção. Após a emulsificação, as temperaturas são superiores em 10-15 °C. [41]

1.5.3.4. Agentes de colagem poliméricos

Embora copolímeros de vários tipos sejam mais utilizados na secção de *size press* para aumentar a hidrofobicidade do papel, a sua aplicação na zona de pós-secaria é vantajosa do ponto de vista técnico e económico, especialmente quando comparada à utilização do rosin, AKD e ASA. [30], [37] A melhoria do efeito da colagem dá-se pelo contacto intenso nas superfícies metálicas quentes (cilindros de secagem) durante a secagem. A colagem obtida é resistente a ácidos e bases e as propriedades do papel melhoram, especialmente a resistência e capacidade de impressão.

Os agentes de colagem poliméricos (PSA) são principalmente baseados em estireno-acrilatos, poliuretanos ou co-polímero estireno-anidrido maleico (SMA), existindo na forma de soluções aquosas ou dispersões à base de água. Estes produtos foram desenvolvidos em 1960, e começaram a ser comercializados, em 1980. [1], [37]

Os polímeros de estireno-maleato aniónicos (1ª geração) são soluções aquosas com um teor de 20-30% de sólidos e pH alcalino, sendo principalmente indicados para aplicações em superfícies. As suas principais vantagens são a excelente compatibilidade com outros produtos químicos aniónicos (amidos, carboximetil celulose (CMC), branqueadores ópticos e poliacrilamidas aniónicas) e a elevada estabilidade na secção de *size press*. Como desvantagens, têm-se: o facto de a colagem depender de uma quantidade específica de alúmen, limitações na melhoria da capacidade de impressão de papéis brancos finos, para além, destes produtos não serem adequados para a adicção na zona de pós-secaria. [1], [30], [37] Devido a isto, as dispersões catiónicas de estireno-acrilato são muito mais comuns. Apresentam elevada afinidade com a fibra e o efeito de colagem é praticamente independente do conteúdo de alúmen e pH da suspensão, podendo ser utilizadas na produção da maioria dos tipos de papel, dependendo da densidade catiónica do polímero. É de notar que com o aumento desta densidade, ocorre a redução do brilho do papel. A maioria destes polímeros podem ser utilizados na zona de pós-secagem e para aplicação superficial. [1]

As quantidades aplicadas de PSA dependem do tipo de colagem efectuada. Na colagem interna, utilizam-se quantidades de 0.5-1 % de produto sólido por peso de papel seco. Um agente de retenção catiónico melhora a retenção e, conseqüentemente, o efeito de colagem. [1] Na colagem de superfície, primeiro a compatibilidade com os outros químicos (amido, branqueador óptico e corantes) utilizados na preparação e a estabilidade de cisalhamento devem ser examinados. Para conseguir uma colagem

eficiente, o PSA deve penetrar o suficiente no papel e a quantidade adequada de solução deve ser adicionada: 2-4 g.l⁻¹ de polímero sólido combinado com 40-80 g.l⁻¹ de amido. [1]

A colagem com PSA tende a ser menos eficiente do ponto de vista de massa e custo, comparativamente às quantidades de AKD e ASA necessárias para atingir determinado nível de hidrofobicidade. No entanto, os polímeros apresentam potencial para atingir uma colagem mais precisa e fidedigna, sendo o efeito da colagem irreversível. Quando correctamente formulados, os PSA apresentam o *shelf-life* longo.[1], [37]

1.6. Envelhecimento do papel

Na maioria dos casos, o amarelecimento é visto como um dos primeiros sinais de envelhecimento e deterioração do papel. De acordo com a função (composição) do papel e das condições de armazenamento, a tonalidade amarela pode eventualmente progredir para castanho. Este amarelecimento pode ser atribuído à presença de grupos cromóforos nos produtos formados a partir da degradação de um ou mais componentes do papel. Actualmente, a investigação na área centra-se na identificação dos grupos cromóforos que são formados, dos mecanismos que causam o amarelecimento, e no estudo da possibilidade de utilizar reagentes químicos que inibam este processo.[1], [44], [45]

O papel é composto por celulose, hemicelulose, lenhina, aditivos, corantes, agentes de colagem, amido, pigmentos, entre outros, sendo que a extensão do amarelecimento do papel depende da percentagem da composição destes componentes. É devido à oxidação destes componentes, que os produtos resultantes contêm grupos carbonilos (C=O) e ligações duplas (C=C), e conseqüentemente, apresentam coloração. O amarelecimento do papel ocorre por oxidação, causada pela presença de calor, humidade, gases poluentes, como o SO₂ ou NO₂, e iões metálicos, como Cu²⁺ e Fe³⁺, ou foto-oxidação – processo de oxidação que ocorre, devido à absorção de luz pelos grupos cromóforos dos componentes do papel.[44]

Apesar da concentração da lenhina residual ser o principal responsável pelo amarelecimento do papel[2], os agentes de colagem interna podem actuar como foto-sensibilizadores ao absorverem radiação e transferirem a energia de excitação para o oxigénio, que uma vez activado, juntamente com a água (reacção da humidade com o oxigénio activado) foto-oxida a cadeia de celulose, formando grupos cromóforos. De acordo com a bibliografia, a remoção destes grupos, em particular por redução dos grupos carbonilo a hidroxilo, apresenta um efeito estabilizador no papel.[1], [44], [45]

2. Matérias-Primas

2.1. Amostras Comerciais do ASA

Utilizaram-se oito amostras comerciais de ASA fornecidas pela Empresa Navigator. A identificação das amostras é a seguinte: Mare ASA 220 VS, Mare ASA 31 EX, Mare 31 NE, do fornecedor Mare, Fennosize AS 1000, Fennosize AS 3000, do fornecedor Kemira, Ivax 111 S, Amostra I, do fornecedor IVAX, e S, do fornecedor Solenis.

3. Métodos experimentais

Foram utilizadas e desenvolvidas diversas técnicas para a caracterização das amostras comerciais do ASA fornecidas. Entretanto, neste capítulo descrevem-se brevemente os principais fundamentos das técnicas adoptadas.

3.1. Emulsões

Para obter uma boa eficiência de colagem, os parâmetros mais importantes a analisar nas emulsões de ASA são: a estabilidade do ASA durante a sua emulsificação e o tamanho de partícula.

Material: Vial funil de 50 ml, Fischerbrand®; Vortex, modelo VV3 da marca VWR; Balança analítica, Shimadzu Corp., com capacidade de leitura até 0.0001g; NANO-flex DLS Microtrac -Europe GmbH; Emulsificador de 800 ml, UFESA BS4704; Reactor de 1L; Manta de aquecimento, JP Selecta, S.A.; Termopar, tipo K, gama de temperaturas de -200 a 1200°C, OMEGA Engineering inc.; Cabeça de agitação, Heidolph.

Reagentes: Amido catiónico de milho, RAIZ; Acetona (como solvente de lavagem) - Labchem, 99,6% de pureza.

3.1.1. Preparação das emulsões

3.1.1.1. Emulsificação em água

O procedimento efectuado consiste num teste preliminar da emulsificação em fábrica sem amido catiónico.

Para análise da estabilidade das emulsões, preparou-se primeiro uma mistura com 9 g de água e 5g de amostra de ASA num vial funil. O rácio água/ASA é igual a 1.8, à semelhança do que é utilizado em fábrica, conforme mostra a Figura 8.1 do anexo 8.1. A mistura foi emulsionada durante 1 minuto num vortex com nível de velocidade 3 numa escala de 1 a 6, sendo, de seguida, analisada a respectiva cinética de quebra emulsão ao longo de 30 minutos com posterior caracterização das fases formadas. Arbitrou-se para a realização dos ensaios 1 minuto de agitação contínua, mimetizando o procedimento utilizado por E. Lackinger *et al.*[2].

Numa segunda fase, para reproduzir a emulsificação industrial à escala laboratorial, tal como Jarno-Petteri Merisalo[25] e Chen[42], utilizou-se uma emulsificador com lâmina de fundo, conforme mostra a Figura 3.2, com agitação contínua durante 1 minuto. Neste equipamento, procedeu-se à emulsificação das amostras de ASA variando o rácio água/ASA de 1.0 a 3.0, para obter o rácio óptimo e a gama operatória de cada amostra. A Tabela 3.1 apresenta as condições experimentais utilizadas para preparar um volume total de 42 ml, devido ao facto do volume de cada amostra de ASA disponibilizado ser reduzido face ao número de testes planeados.

Tabela 3.1 - Massa (g) de ASA e volume (ml) de água destilada utilizados na emulsificação em função do rácio água/ASA de 1.0 a 3.0.

| | Rácios | | | | | | | | | | |
|------------------|---------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | 1.0 | 1.2 | 1.4 | 1.6 | 1.8 | 2.0 | 2.2 | 2.4 | 2.6 | 2.8 | 3.0 |
| ASA (g) | 21 | 19.2 | 17.9 | 16.3 | 15 | 14 | 13.2 | 12.5 | 11.5 | 11.1 | 10.7 |
| Água (ml) | 21 | 23 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 30 | 31 | 32 |

3.1.1.2. Emulsificação com amido catiónico

Para a preparação da solução de amido com 4% (m/m) de amido catiónico de milho e água destilada, aqueceu-se primeiro 576 g de água a 75°C, num reactor de 1L, e pesaram-se 24g de amido para posterior diluição. Depois, procedeu-se ao cozimento à temperatura de 80°C com agitação da mistura a aproximadamente 350 rpm, durante 30 minutos. Finalmente, removeu-se através da válvula de fundo a mistura quente, a qual se adicionou ao homogeneizador, juntando-lhe ASA. Os volumes da solução de amido e ASA utilizados (ver Tabela 3.1) dependem do rácio óptimo amido/ASA determinado para cada amostra fornecida pelo procedimento anterior. A Figura 3.1 representa a instalação experimental de cozimento de amido.

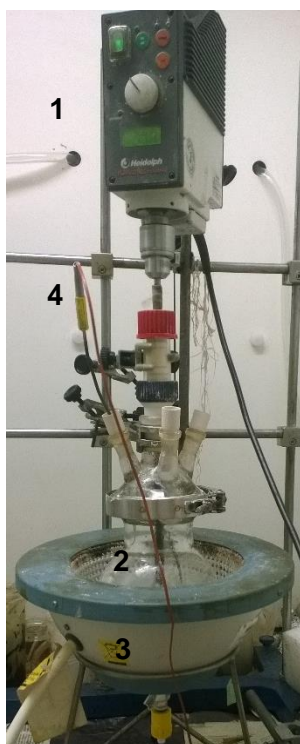


Figura 3.1 - Montagem experimental do cozimento de amido (4% m/m) a 80°C: 1 – Cabeça de agitação; 2 – Reactor de 1L; 3 - Manta de aquecimento; 4 – Termopar.

3.1.2. Determinação do tamanho de partículas

O tamanho das partículas nas emulsões de ASA é medido utilizando o aparelho NANO-flex. A análise é feita de acordo com o princípio de espelhamento de luz dinâmico (DLS), baseado no movimento Browniano. É possível obter a distribuição do tamanho de partículas da emulsão através da relação entre a velocidade de movimentação das partículas, a intensidade do laser e a mudança de frequência da luz espelhada (efeito de Doppler).[46]

Os índices de refração da água destilada (branco) e do ASA são 1.333 e 1.52, respectivamente.[41] Procedeu-se ao registo do tamanho de partículas, imediatamente após a preparação e agitação das emulsões (1 min.), durante 1 minuto e 20 segundos, para as emulsões com água e 30 segundos, para as emulsões com solução de amido. A Figura 3.2 representa a montagem experimental usada para a emulsificação de ASA e posterior registo do tamanho de partículas das emulsões.



Figura 3.2 - Montagem experimental da emulsificação do ASA, utilizando o aparelho NANO-flex DLS Microtrac e o software Microtrac FLEX versão 11.0.0.2.

3.2. Rancimat

A partir do estudo por estabilidade oxidativa com Rancimat, pretendeu-se estudar o parâmetro corresponde ao período de indução (PI) das amostras de ASA na presença de um agente oxidante.

O método Rancimat, desenvolvido por Hadorn e Zürcher (1974), permite a avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras, no qual o óleo é submetido a um teste de oxidação acelerada, sob condições padronizadas, observando-se no final sinais de deterioração oxidativa.[47], [48] O processo de oxidação ocorre através da passagem de um fluxo de ar numa amostra termostaticada. Como resultado existe o arrastamento de ácidos carboxílicos voláteis que se solubilizam na água aumentando a sua condutividade eléctrica. Nos testes realizados, verificou-se que os primeiros compostos obtidos por degradação térmica são detectados como um aumento na medida de condutividade que conduz à obtenção do período de indução (PI). O PI (ou índice de estabilidade oxidativa) designa o tempo decorrido até este súbito aumento, ou seja, o tempo necessário para atingir um nível de rancidez detectável, sendo expresso em horas.[47]

O índice de estabilidade oxidativa do ASA foi determinado no Rancimat 679 Metrohm. Os parâmetros determinantes na determinação da estabilidade oxidativa são o fluxo de ar e a temperatura a que a amostra é aquecida. O fluxo de ar garante o fornecimento de oxigénio que oxida as duplas ligações presentes na estrutura.

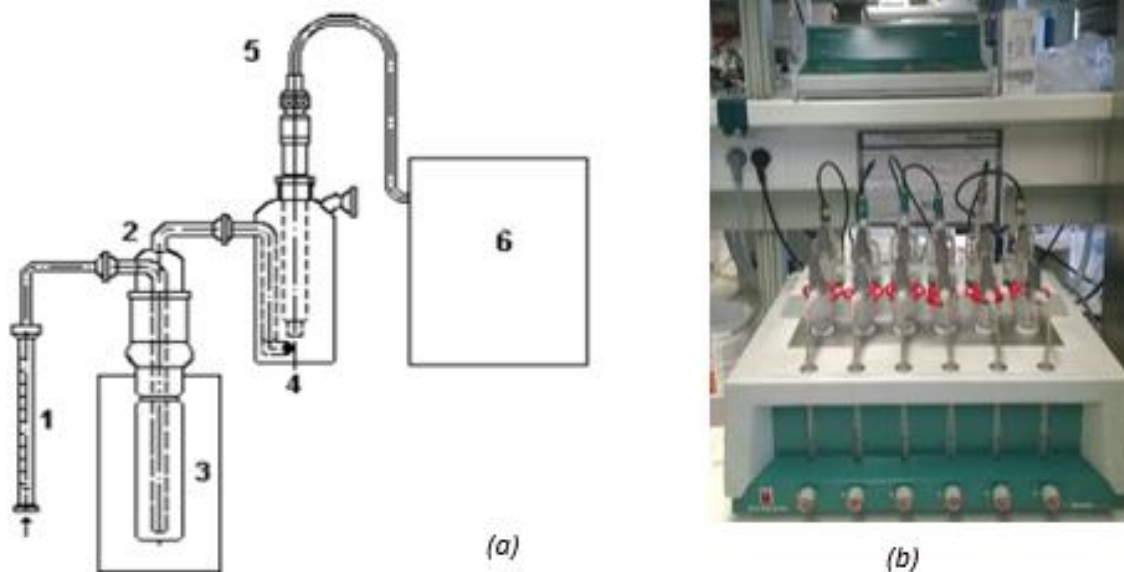


Figura 3.3 - (a) Esquema de funcionamento do *Rancimat 679*. [47] (b) *Rancimat 679* (*Metrohm-Herisau*, Switzerland) com 6 posições e respectivo painel de controlo. 1- Rotâmetro (ar); 2- Célula reaccional (composta por tubo de entrada do ar e cabeça); 3- Bloco de aquecimento; 4- Célula de medida (recepção dos voláteis); 5- Eléctrodo de platina; 6- Amplificador do sinal de condutividade eléctrica.

Procedimento:

Colocam-se os eléctrodos nos recipientes de medida, onde previamente foram adicionados 70 ml de água destilada. Depois, pesa-se 3g de amostra com composição volumétrica definida. Considerou-se uma composição base de 90% de óleo de linhaça e 10% de amostra de ASA. Posteriormente, para reproduzir a cinética de hidrólise do ASA, adicionou-se uma quantidade específica de água: 89% de óleo de linhaça, 1% de água destilada e 10% de amostra de ASA. O teste foi realizado à temperatura de 80°C.

3.3. Titulação Karl-Fisher

O teor em água é uma das características mais relevantes a analisar nas amostras, dado que se trata de um contaminante indesejável no ASA, comprometendo a sua utilização como agente de colagem interna do papel.

Utilizou-se o método de Karl Fisher para a determinação de pequenas quantidades de água, utilizando o equipamento 831 KF Coulometer (*Metrohm-Herisau*, Switzerland), com gama de operabilidade de 10 µg a 200 mg H₂O e resolução de 0.1 µg H₂O.

A titulação Karl Fisher método coulométrico utiliza uma solução metanólica de iodeto, SO₂ e um tampão. As reacções que ocorrem durante a titulação podem ser resumidas na seguinte reacção. [49]



O iodo, I_2 , é gerado electroquimicamente *in situ*, por oxidação anódica do iodeto, e reage com a água, H_2O . Este é o princípio da determinação de humidade pelo método de *Karl-Fischer*. O teor em água é calculado através da medição da intensidade de corrente gerada ao longo do tempo, que é medida por um eléctrodo duplo de platina, e que diminui drasticamente na presença de pequenas quantidades de iodo. Este facto é utilizado para determinar o ponto final da titulação. [49]

Material: 831 KF *Coulometer*, *Metrohm*; Balança analítica, VVR, com capacidade de leitura até 0,0001 g; Seringa de 5 ml.

Reagentes: Solução *Hydranal*, Fluka; Acetona (como solvente de lavagem), 99,6% de pureza, Labchem.

Procedimento:

Dependendo do teor esperado de água, introduz-se uma quantidade de amostra de ASA na seringa. Coloca-se a seringa com a amostra na balança de precisão e calibra-se. Introduce-se a amostra em menos de 6 segundos no aparelho 831 KF *Coulometer*, colocando novamente a seringa na balança previamente calibrada (de modo a não se contabilizar a quantidade de amostra que fica na agulha da seringa). Digita-se no aparelho o peso dado na balança. Finalmente, regista-se o teor de água presente na amostra dado pelo aparelho. O procedimento é repetido, até obter três resultados próximos.

3.4. Congelamento

Procedeu-se ao congelamento a -13°C das oito amostras de ASA de forma a estudar o comportamento durante o congelamento e a estabilidade do congelado no período de aquecimento, obtendo desta forma informação preliminar acerca da composição das amostras de ASA. Este teste vem possibilitar que qualquer operador em fábrica possa testar a estabilidade de uma amostra de ASA recebida de um fornecedor.

Material: Congelador, Sangiorgio elettrodomestici; Vial cilíndrico de 50 ml, DELTALAB; Cronómetro.

Procedimento:

Para o congelamento do ASA, colocou-se 15 ml de cada amostra de ASA no respectivo vial cilíndrico (DELTALAB), repetindo-se o processo 3 vezes para avaliação da reprodutibilidade do processo. Procedeu-se ao congelamento a -13°C durante 3 horas e finalmente, registou-se o tempo de descongelamento das amostras a 26°C (temperatura ambiente).

3.5. Determinação do teor de cinzas

A quantificação do conteúdo inorgânico das amostras de ASA faz-se por meio da determinação do resíduo da incineração ou cinzas. Desta forma, a amostra de ASA é submetida a uma temperatura de 800°C , onde os resíduos obtidos são compostos inorgânicos na forma de cinzas.

Material: Mufla, *Naberthem*; Cadinhos; Balança analítica, Shimadzo Corp., com capacidade de leitura até 0,0001 g.

Procedimento:

Primeiro, pesam-se oito cadinhos vazios e depois com as amostras de ASA. Introduce-se os cadinhos na mufla e programa-se a incineração para 3 níveis de temperatura estável: 120°C, 500°C e 800°C durante 1h, sendo que entre cada nível existe um período de aquecimento homogêneo de 1h cada. Retiram-se os cadinhos da mufla e, após o arrefecimento até atingir a temperatura ambiente, pesam-se os cadinhos incinerados.

3.6. Eficiência de *binding*

Para analisar e comparar a eficiência da colagem das várias amostras do ASA, preparam-se pastilhas de ASA e carboximetil celulose (CMC), que funciona como padrão de celulose. Conforme descrito na Introdução, o ASA é o agente preferencial, uma vez que não necessita de longos tempos de cura para a eficiência da colagem ser maximizada.[2]

O CMC é habitualmente utilizado para melhorar a resistência e a uniformidade da folha de papel produzida, e dependendo da sua aplicação, utilizam-se misturas de CMC de baixa ou alta viscosidade. A utilização de CMC favorece a eficiência dos agentes branqueadores ópticos (OBA) e a retenção da água na mistura de revestimento.[1]

Material: Estufa, Memmert; Balança analítica, VVR, com capacidade de leitura até 0,0001 g; Seringa de 20 ml, Injekt®.

Reagentes: CMC, RAIZ; Acetona (como solvente de lavagem), 99,6% de pureza, Labchem.

Procedimento:

Na preparação das pastilhas de ASA, misturou-se 0.323 g de CMC e 1g de amostra numa seringa de 20ml. O rácio CMC/ASA utilizado é igual a 3.14, uma vez que o consumo médio de ASA na fábrica de Setúbal é de 700g por tonelada de papel seco e de acordo com a referência [50], utiliza-se 2.2kg de CMC para obter a mesma produção. Posteriormente, colocou-se a mistura na estufa a 80°C durante 20 h para assegurar a colagem, pesando-a de seguida. Procedeu-se à lavagem das pastilhas com água desionizada para arrastar o ASA que não reagiu com o CMC, colocando novamente as pastilhas na estufa, de forma a assegurar que todo o ASA hidrolisado é evaporado. A eficiência de *binding* é calculada como a percentagem do quociente entre o peso final da pastilha e o peso inicial da pastilha antes da lavagem.

3.7. Espectroscopia de Infravermelho Médio (MIR- *Mid InfraRed*)

Foram retirados e analisados espectros por Espectroscopia MIR (Mid InfraRed) das amostras de ASA fornecidas. Para tal, recorreu-se a um espectrofotómetro FT-MIR da BOMEM FTLA2000-100, ABB CANADA, equipado com uma fonte de luz de SiC e um detector DTGS (*Deuterated Tryglycine Sulfate*).

A aquisição dos espectros (em duplicado) foi feita utilizando o *software* BOMEM Grams/32. O acessório utilizado foi um dispositivo ATR de reflexão única horizontal (HATR), equipado com um cristal de ZnSe de 2 mm de diâmetro, da PIKE Technologies. Cada espectro foi obtido a partir da média de 32 scans. O espectro cobre uma gama de 4000-650 cm^{-1} , com uma resolução espectral de 16 cm^{-1} .

3.8. Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

A técnica de HPLC permite quantificar os diferentes tipos de compostos presentes na amostra com base em diferentes tempos de retenção, devido ao empacotamento específico da coluna de HPLC e da polaridade do solvente utilizado. Este teste englobou apenas 6 amostras devido à avaria ocorrida no mesmo durante a realização desta tese.

Procedimento:

O sistema HPLC é composto por uma unidade de cromatografia Alliance 2695 HPLC (Waters, part# WAT270008 e WAT270852) e um espectrómetro de massa Micromass Triple Quadrupole modelo Quattro Micro (Micromass, Manchester, U.K., register# 3162904) suportado por um gerador de azoto capaz de fornecer um caudal ininterrupto de 1800 l.h^{-1} com 99% de pureza, e uma unidade de alimentação de reserva.

Para a preparação das amostras de ASA a analisar, diluíram-se 25mg de ASA em 25 ml de acetato de etilo (CARLO ERBA), efectuando depois uma segunda diluição com 25 μl da diluição anterior em 25 ml de acetato de etilo.

3.9. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os diferentes espectros de RMN das amostras de ASA foram obtidos pelo equipamento Bruker "AVANCE II", operando a 300 MHz, utilizando o *software* Topspin para a aquisição e o *software* MestReNova para tratamento.

As amostras de ASA a analisar, 200 mg cada, foram dissolvidas em 200 μl de solvente, clorofórmio deuterado, CDCl_3 , (Aldrich), num tubo de NMR.

3.10. Teste de Envelhecimento Acelerado

Diferentes condições de calor e humidade são testadas para o estudo do envelhecimento acelerado do papel. De acordo com Karlovits, M. *et al.* [51], a degradação oxidativa da celulose, acompanhada pela formação de grupos radicais hidroxilo ocorre após exposição prolongada a radiação com $\lambda > 340 \text{ nm}$.

Originalmente, pretendia-se que o método utilizado respeitasse o procedimento descrito pela ISO 5630-3 que define a utilização de 80°C e 65% de humidade relativa como parâmetros experimentais, uma vez que o teor de humidade do papel nestas condições é semelhante ao de uma sala com 23°C e

50% de humidade relativa. No entanto, devido a restrições da máquina de envelhecimento (QPanel QUV/BASIC 230V 50Hz), efectuaram-se dois ensaios a 60°C: o primeiro, sem ciclo de condensação (ultravioleta, UV) e o segundo com ciclo de condensação. A duração do teste foi 24 horas que corresponde a aproximadamente 9 dias, em meio ambiente, (1000 horas de teste equivale a 1 ano).

4. Resultados e Discussão

4.1. Testes de caracterização

As amostras de ASA fornecidas foram caracterizadas, recorrendo a métodos analíticos como a FT-MIR, HPLC e NMR, de forma a obter informações importantes ao nível da estrutura molecular das mesmas.

4.1.1. Análise por espectroscopia de infravermelhos (FT-MIR)

A interpretação experimental do total de vibrações de uma molécula complexa como o ASA não é viável, recorrendo-se, por isso, à extrapolação de bandas de grupos funcionais presentes das moléculas.[52] A Tabela 4.1 apresenta a atribuição das bandas FT-MIR aos grupos funcionais dos espectros da molécula de ASA, representados na Figura 4.1. Conclui-se através da sua observação que todas as amostras apresentam um espectro semelhante, excepto a amostra Ivax 111 S.

Tabela 4.1 - Distribuição das bandas FT-MIR das amostras de ASA fornecidas.[52]

| Amostras de ASA | | |
|------------------------------------|-------------|--|
| Número de onda (cm ⁻¹) | Absorvância | Descrição |
| 3006 ^a | - | ν (C-H) vibração de <i>stretching</i> –CH=CH- |
| 2955 | 0.0934 | ν_{as} (CH ₃) |
| 2924 | 0.1478 | ν_{as} (CH ₂) |
| 2855 | 0.0827 | ν_{sy} (CH ₂) |
| 1860 | 0.0467 | ν_{as} (C=O) anel de anidrido |
| 1782 | 0.3049 | ν_{sy} (C=O) anel de anidrido |
| 1709 ^b | 0.0554 | ν_{as} (C=O) vibração de <i>stretching</i> do grupo do ácido carboxílico [53] |
| 1458 | 0.0318 | δ (CH ₂) C-H deformação |
| 1288 ^b | 0.0132 | ν (C-O) vibração de <i>stretching</i> do grupo do ácido carboxílico [53] |
| 1219 | 0.0653 | ν_{as} (=C-O-C=) anel de anidrido |
| 1065 | 0.1199 | ν_{sy} (=C-O-C=) anel de anidrido |
| 975 | 0.0641 | δ (C-H), C=C-H vibração de <i>bending</i> fora do plano de um grupo trans alqueno. |
| 910 | 0.2192 | ν (C-C), anel de anidrido |
| 725 | 0.0529 | r (C-H) vibração de <i>rocking</i> da cadeia alifática de –(CH ₂) _n e δ (C-H) of –CH=CH- vibração de <i>bending</i> for a do plano de um grupo <i>cis</i> -alqueno |

^a Banda não observadas nos espectros das amostras.

^b Banda exclusiva da amostra Ivax 111 S.

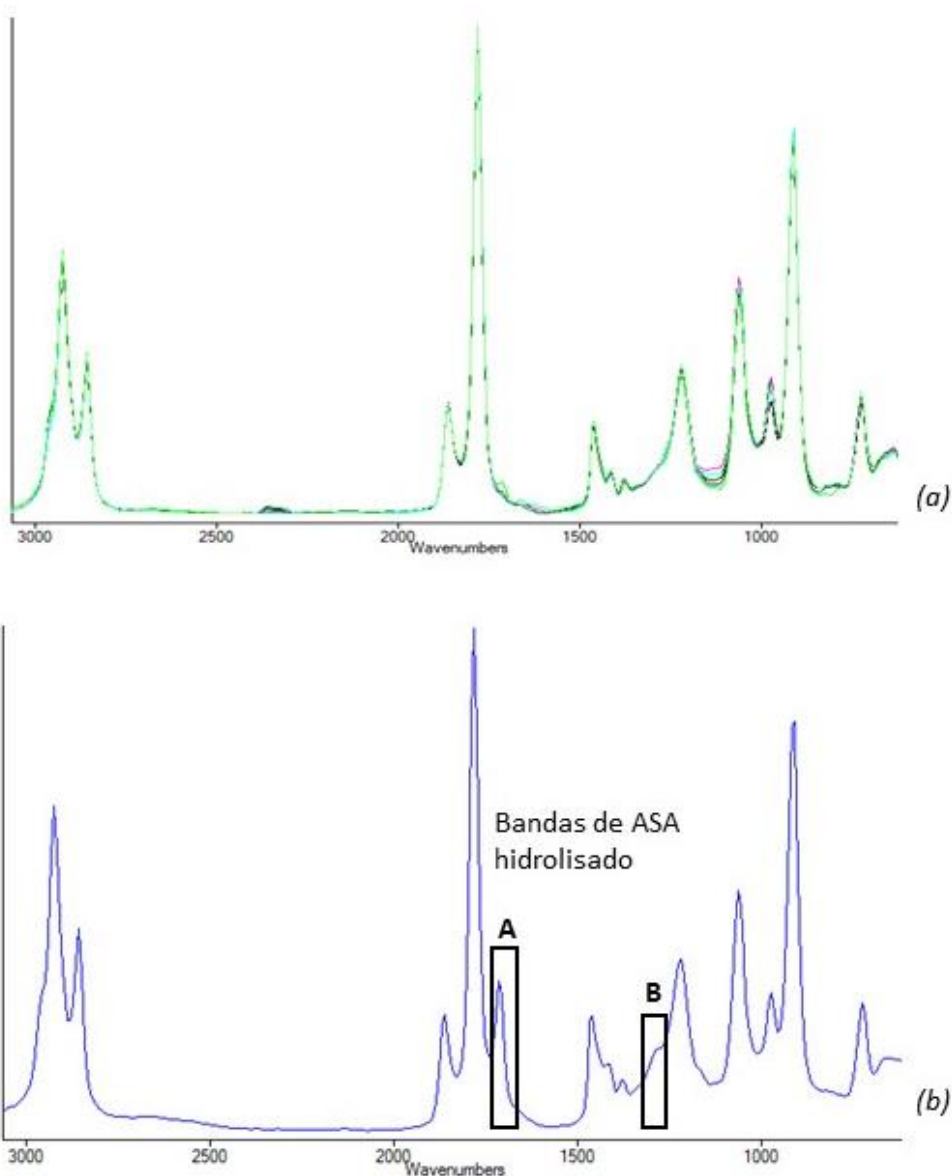


Figura 4.1 - Espectro de absorção FT-MIR das amostras de ASA: (a) Espectro com sobreposição das amostras Mare ASA 220 VS e 31 EX, Mare 31 NE, FennoSize AS 1000 e 3000 e amostras I e S; e (b) Ivax 111 S (A- *carboxylic acid* C=O stretch, 1709 cm^{-1} e B- *carboxylic acid* C-O stretch, 1288 cm^{-1}).

De acordo com *Silverstein et al.* [52], os anidridos possuem três tipos de bandas identidade no espectro de IV. Na região dos modos de alongamento C=O assimétrico e simétrico, existem duas bandas de alongamento 1860 cm^{-1} e 1782 cm^{-1} , respectivamente. De facto, como estudado por *Pliev et al.* [54] (ver Figura 4.2), verifica-se que a banda mais intensa do espectro do anidrido puro corresponde à vibração de alongamento simétrico da ligação C=O. De acordo com diversos autores, como *Pliev et al.*[53], [54] e *Peng et al.*[55], ao passar de anidrido a ácido (hidrólise), o espectro IV do ASA hidrolisado, deixa de apresentar estas duas bandas do grupo funcional carbonilo anidrido, aparecendo nos seus lugares, uma banda intensa a 1720 cm^{-1} , correspondendo às vibrações de alongamento assimétrico da ligação C=O dos grupos carboxilo. [53], [54] No presente caso, da análise da Figura 4.1, é de salientar que não se verifica a alteração das bandas succinicas acima mencionadas, excepto para a amostra Ivax 111 S, com o aparecimento da banda A da Figura 4.1.b.

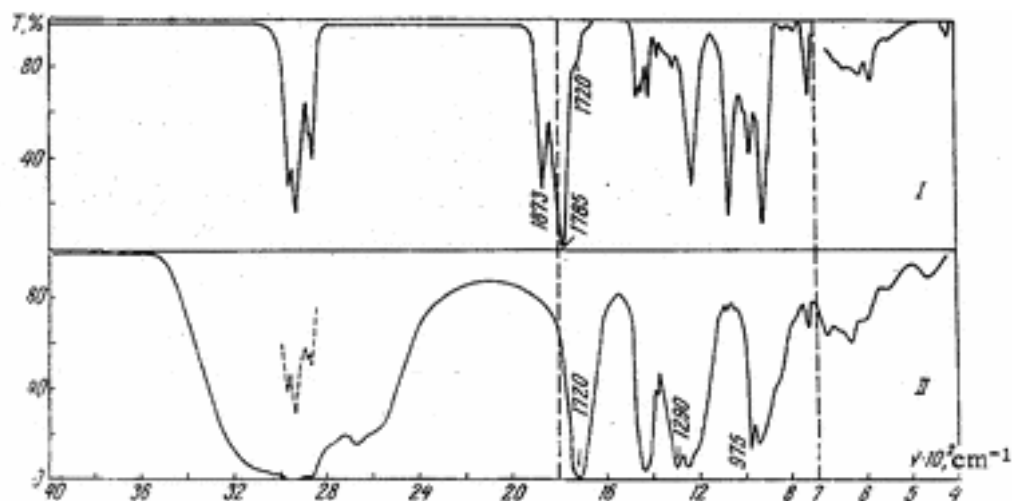


Figura 4.2 – Espectro de absorção IV do anidrido octadecenil sucínico, 18-ASA (I) e ácido (II). [54]

Outra das bandas identidade do grupo anidrido resulta das vibrações do alongamento das ligações C-CO-O-CO-C. Em específico no caso de anidridos cíclicos estas bandas encontram-se nos intervalos de 952-909 cm^{-1} e 1299-1176 cm^{-1} . [2], [52] Novamente, segundo *Pliev et al.*[54] (Figura 4.2), quando o anidrido é convertido a ácido, desaparece a banda C-CO-O-CO-C (1065 cm^{-1}) e ocorre a formação de duas bandas C-O, originando interações vibracionais complexas do grupo COOH, que correspondem a uma banda intensa a 1288 cm^{-1} (banda B da Figura 4.1.b), sendo possível concluir a presença de ASA hidrolisado na amostra Ivax.

Por último, o anel de anidrido apresenta bandas identidade correspondentes aos grupos CH_2 *scissoring* e C-H *stretch* nos intervalos 1458 e 2987-2880 cm^{-1} , respectivamente. É de notar, que de acordo com *Peng t al.*[55], o pico do grupo O-H *stretch* do ácido carboxílico é indistinguível dos grupos C-H *stretch* na gama de 2400-3400 cm^{-1} .

O espectro IV da cadeia alifática pode ser interpretado segundo quatro vibrações: o alongamento e flexão das ligações C-H e C-C. As vibrações da flexão C-C ocorrem para valores de frequência muito reduzidos (abaixo de 500 cm^{-1}), não aparecendo, por isso, representadas no espectro, e as vibrações do alongamento da ligação C-C são fracas e aparecem na região 1200-800 cm^{-1} , acrescentando geralmente pouca informação para a identificação da estrutura da molécula.

A absorção resultante do alongamento C-H dos alcanos ocorre na região 3000-2840 cm^{-1} e correspondem a uma das vibrações mais estáveis do espectro. O alongamento assimétrico e simétrico da ligação CH_2 ocorre a 2924 e 2855, respectivamente, e a vibração *scissoring* do grupo possui uma posição constante a 1458 cm^{-1} . Verificou-se a existência de uma banda a 2955 cm^{-1} devido à presença do grupo metilo.

Novamente, segundo *Pliev et al.*[54], as três bandas características do anidrido em 1400-1500 cm^{-1} , que correspondem às vibrações dos grupos CH_2 e CH_3 , também presentes nos resultados das amostras fornecidas, fundem-se numa única banda intensa visível no espectro do ASA hidrolisado.

Finalmente, da análise da estrutura do ASA é visível uma ligação dupla C=C. O modo de alongamento da ligação C=C ocorre a 3006 cm^{-1} , segundo *Lackinger, El et al.*[2], com uma intensidade moderada ou fraca[52], o que dificulta a sua identificação na Figura 4.1. No entanto, na interpretação de bandas no intervalo 1000 e 650 cm^{-1} encontram-se as vibrações características dos alcenos correspondendo às vibrações de flexão C-H *out-of-plane trans* (975 cm^{-1}) e *cis* (725 cm^{-1}), facto que confirma a existência desta ligação.[2], [52]

É de salientar que a presença de ASA hidrolisado deve-se muito provavelmente não a questões de armazenamento, mas sim devido à célula de aquisição de FT-MIR proporcionar uma maior superfície de contacto com a atmosfera, logo com humidade presente.

4.1.2. Análise por cromatografia líquida de alta eficiência

A aplicação da técnica de HPLC teve como intuito verificar quantos compostos se apresentavam nas amostras de ASA.

Com base no cromatograma obtido, verificou-se que logo a seguir à banda de solvente (banda A da Figura 4.3) sai um primeiro composto ou conjunto de compostos com um tempo de retenção semelhante que atribuímos à molécula de ASA (banda B).

A banda D corresponderá ao surfactante presente nas amostras. No caso da amostra Fennosize AS 1000, verifica-se a presença de um composto com um tempo de retenção elevado que se julga ser correspondente a um estabilizador presente na amostra.

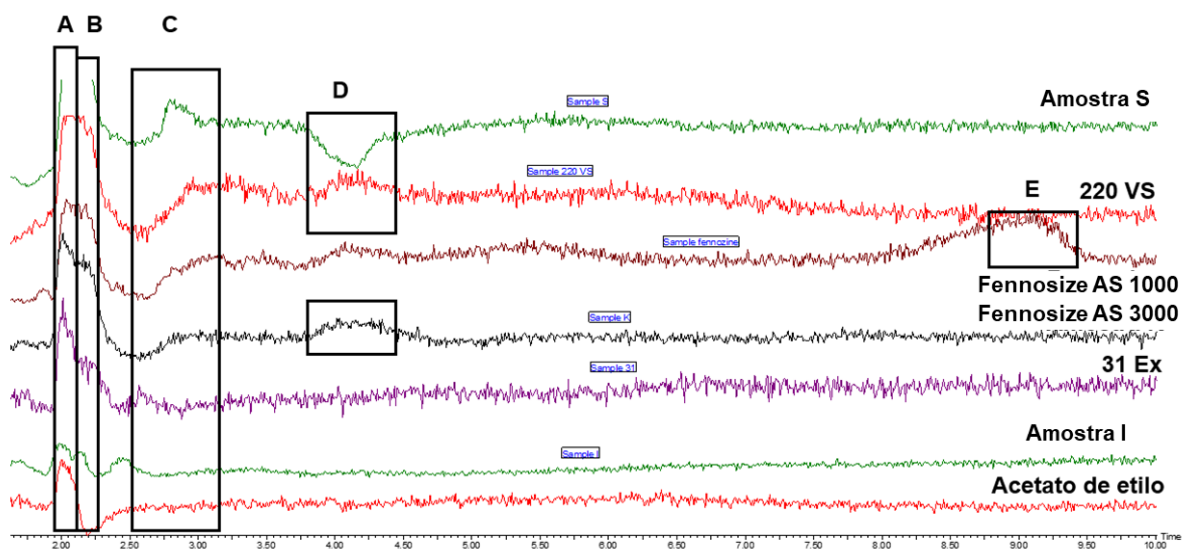


Figura 4.3 - Espectro de HPLC de 6 amostras de ASA diluídas em acetato de etilo e do acetato de etilo (solvente).

4.1.3. Análise por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Para esta análise obtiveram-se espectros de ^1H RMN e ^{13}C RMN para as oito amostras, tendo-se verificado que a maioria da informação estrutural que seria útil na determinação de que tipo de cadeia alifática está presente reside no espectro de ^{13}C RMN.

Desta forma, a estrutura química das moléculas de ASA foi verificada através da interpretação dos espectros de ^{13}C RMN obtidos (ver Anexo 8.2) pelo equipamento *Bruker "AVANCE II"*, operando a 300 MHz. Os desvios químicos obtidos foram analisados em relação ao pico de solvente ($\delta_c = 77.07$ ppm, CDCl_3).

A Tabela 4.2 apresenta a distribuição dos desvios químicos (ppm) de ^{13}C -RMN pelos grupos funcionais correspondentes. Observa-se que existem desvios químicos ao nível dos intervalos δ 29.7-27.1ppm, correspondentes aos carbonos da cadeia alifática do ASA, os picos δ 173.2 – 170.3 ppm, referem-se aos carbonos do anel anidrido e os picos δ 136.9-126.4ppm correspondem aos carbonos das ligações duplas da olefina. [52], [56]

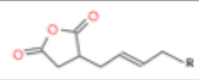
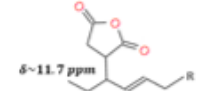
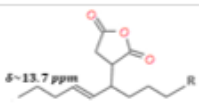
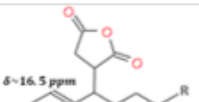
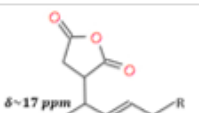
Tabela 4.2 - Distribuição dos picos dos espectros de RMN ^{13}C das amostras de ASA fornecidas.

| Desvio químico (ppm) | Atribuição |
|----------------------|---|
| 14.1 | CH_3 |
| 22.6 | $\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ |
| 28.6-29.7 | $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ |
| 30.2 | CH_2 no succ. |
| 31.8 | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ |
| 32.6-32.7 | $\text{CH}(\text{succ.})\text{-CH-CH=CH-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ |
| 42.6 | $\text{-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}(\text{succ.})\text{-}$ |
| 45.5 | $\underline{\text{C}}\text{H}$ no succ. |
| 126.4-136.9 | $\text{CH}(\text{succ.})\text{-CH-}\underline{\text{C}}\text{H=}\underline{\text{C}}\text{H}$ |
| 170.3-173.2 | C(=O)-O-C(=O) no succ. |

Da análise do intervalo de desvio químico corresponde ao anel de anidrido da molécula de ASA das Figuras do Anexo 8.2, é possível diferenciar quantos tipos de ASA diferentes estão presentes nas amostras fornecidas. Conclui-se que as amostras Mare ASA 220 VS, 31EX, 31 NE, Fennosize AS 3000, amostra S e IVAX 111 S apresentam 2 tipos de moléculas de ASA, enquanto as amostras I e Fennosize AS 1000 possuem 3 tipos diferentes.

De acordo com a Tabela 4.2, a ressonância a 14.1 ppm é atribuída ao grupo metil terminal da cadeia alifática do ASA, no entanto, conforme é apresentado na Tabela 4.3, a vibração do grupo metil terminal numa cadeia de ASA ramificada depende do comprimento da mesma. Com base na informação obtida pelos espectros de ^{13}C RMN, obteve-se a informação estrutural das amostras fornecidas esquematizada na Tabela abaixo. De notar que os valores apresentados na Tabela 4.3. correspondem ao número de moléculas de ASA em cada amostra com a estrutura química dos desvios químicos do grupo metil terminal: $\delta \sim 14.1$ ppm; $\delta \sim 11.7$ ppm; $\delta \sim 13.7$ ppm; $\delta \sim 16.5$ ppm e $\delta \sim 17$ ppm.

Tabela 4.3 - Estrutura química das moléculas de ASA das amostras fornecidas com base nos desvios químicos do grupo metil terminal da cadeia do ASA: $\delta \sim 14.1 \text{ ppm}$; $\delta \sim 11.7 \text{ ppm}$; $\delta \sim 13.7 \text{ ppm}$; $\delta \sim 16.5 \text{ ppm}$ e $\delta \sim 17 \text{ ppm}$.

| ESTRUTURA DO ASA | Fennosize 3000 | Fennosize 1000 | Mare ASA 220 VS | Mare ASA 31 EX | Mare 31 NE | Amostra S | IVAX 111 S | Amostra I |
|---|----------------|----------------|-----------------|----------------|------------|-----------|------------|-----------|
|  | 1 | | | 2 | | 1 | | |
|  | | | | | | | | |
|  | | 1 | 2 | | 2 | 1 | 1 | 3 |
|  | 1 | 1 | | | | | 1 | |
|  | | 1 | | | | | | |

Da análise da Tabela constata-se que as amostras Fennosize AS 3000, S e Mare ASA 31 Ex são as únicas que apresentam cadeias alifáticas lineares na sua estrutura. As amostras S e Fennosize 3000 apresentam ainda moléculas com cadeias ramificadas, à semelhança das restantes amostras fornecidas.

A maioria das amostras apresenta uma estrutura química igual à das moléculas de ASA com um desvio químico do grupo metil terminal de 13.7 ppm, sendo que o número de moléculas apresentado resultado dos diferentes tamanhos da cadeia alifática.

4.2. Testes preliminares

4.2.1. Análise do teor de água pelo método de Karl-Fischer

Um dos factores fundamentais para a conservação durante a armazenagem e transporte de ASA reside na isenção de humidade. Para estimar o valor de água existente nas amostras aplicou-se o método de Karl-Fischer.

Os resultados obtidos na Tabela 4.4 para as amostras de ASA fornecidas mostram que o teor de água nas amostras é residual (0,001% e 0,01%) e que se encontra dentro do erro experimental do aparelho utilizado. Dificilmente os vestígios de água detectados poderão derivar do manuseamento das amostras e mau isolamento por parte da tampa dos frascos. De acordo com a bibliografia, o ASA é estável por mais de 1 ano, caso não seja exposto a humidade, e seja armazenado a temperaturas relativamente baixas e condições ligeiramente ácidas (pH 3.5-4).[22], [57]

Tabela 4.4 - Teor de água (ppm) para as 8 amostras de ASA e para o óleo de linhaça.

| Teor (ppm) de água | |
|---------------------------|--------|
| Óleo | 636.03 |
| Mare ASA 220 VS | 29.39 |
| Mare ASA 31 EX | 41.80 |
| Mare 31 NE | 13.34 |
| Fennosize AS 1000 | 59.88 |
| Fennosize AS 3000 | 96.48 |
| Amostras I | 84.81 |
| Amostra S | 20.35 |
| Ivax 111 S | 35.80 |

4.2.2. Congelamento

Na Figura 4.5, encontra-se a representação gráfica da média dos tempos de descongelamento de cada amostra de ASA congelada a -13°C . Este teste apesar de qualitativo é de grande importância visto permitir concluir que as primeiras amostras a descongelar são as que possuem provavelmente cadeias laterais mais curtas, ramificadas ou insaturadas, sendo este o caso das amostras Mare ASA 220 VS, Mare ASA 31 Ex, Mare 31 NE e Amostra S. Pelo contrário, as amostras com tempo de descongelamento mais elevado são amostras mais cristalinas e, por isso, mais estáveis, provavelmente com uma cadeia proveniente da olefina mais saturada ou mais comprida. As amostras que demonstraram este comportamento são I, Ivax 111 S, Fennosize AS 3000 e Fennosize AS 1000. Em particular, as amostras Fennosize apresentam tempos de descongelamento consideravelmente mais elevados o que leva a concluir que possuem um peso molecular superior às restantes, e por isso, maior efeito hidrofóbico. No entanto, conforme referido na Introdução, quanto maior a hidrofobicidade da molécula de ASA, maior a dificuldade de preparação de uma emulsão de ASA estável devido à dificuldade de difusão da água por entre as moléculas de ASA.

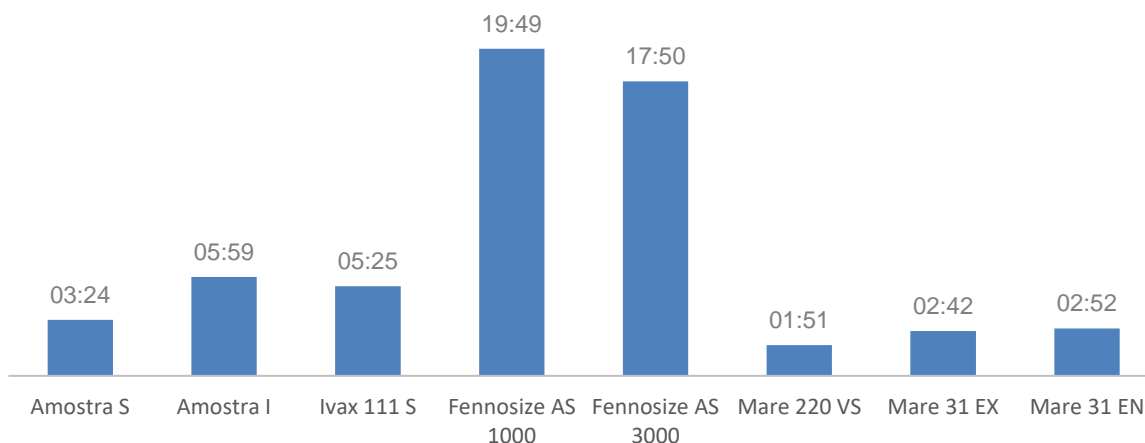


Figura 4.4 - Tempo de descongelamento (média) de cada amostra de ASA à temperatura ambiente.

4.2.3. Determinação do teor de cinzas

Com o intuito de estabelecer qual o procedimento de produção de ASA por detrás da amostra estudada pensou-se em determinar qual o teor de inorgânicos presentes. Este tipo de inorgânicos daria informação de qual o catalisador usado na produção, no passo de isomerização, e por conseguinte a sua interligação com o processo de fabrico do ASA.

Para tal, procedeu-se a um aquecimento das amostras aos 800°C e verificou-se que o teor de inorgânicos obtido é residual como pode ser observado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Teor (%) do resíduo inorgânico para as 8 amostras de ASA.

| Teor (%) de cinzas | |
|--------------------------|------|
| Mare ASA 220 VS | 0 |
| Mare ASA 31 EX | 0.21 |
| Mare 31 NE | 0.04 |
| FennoSize AS 1000 | 0.31 |
| FennoSize AS 3000 | 0.21 |
| Amostras I | 0 |
| Amostra S | 0.32 |
| Ivax 111 S | 0.13 |

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que as amostras Mare ASA 220 VS e I não utilizam catalisadores na produção (0% teor de cinzas).

4.2.4. Rancimat

Procedeu-se à análise da estabilidade oxidativa das amostras de ASA através do método de Rancimat, sendo apresentados abaixo alguns dos resultados. Como se trata de um método

recomendado para óleos, considerou-se uma composição base de 90% de óleo de linhaça e 10% de amostra de ASA. Posteriormente, para reproduzir a cinética de hidrólise de ASA, adicionou-se uma quantidade específica de água: 89% de óleo de linhaça, 1% de água destilada e 10% de amostras de ASA. Para a realização dos ensaios, admitiu-se um caudal de ar de 10l/h e uma temperatura definida de 80°C, uma vez que, tal como referido na Introdução, esta é a temperatura utilizada em fábrica.


Os resultados obtidos para o PI do óleo de linhaça (branco) e as soluções de ASA com óleo de linhaça, à temperatura de 80°C, encontram-se discriminados nas Tabelas 4.6 (óleo de linhaça), 4.7 (sem água destilada adicionada) e 4.8 (com um teor de 1% de água). Os resultados apresentados resultam da média de seis resultados experimentais.

Tabela 4.6 - Média dos tempos de indução (h) do óleo de linhaça (branco).

| Óleo de linhaça | P.I. (h) |
|--------------------------------|-----------------|
| Sem presença de água destilada | 5.50 |
| Presença de água destilada | 2.68 |

Tabela 4.7 - Comparação da média dos tempos de indução (h) para as 8 amostras de ASA sem adição de água destilada.

| Amostra | P.I. (h) |
|-------------------|-----------------|
| Mare ASA 220 VS | 2.52 |
| Amostra S | 2.76 |
| Fennosize AS 3000 | 4.37 |
| IVAX 111 S | 4.43 |
| Amostra I | 4.60 |
| Mare ASA 31 EX | 5.10 |
| Mare 31 NE | 5.11 |
| Fennosize AS 1000 | 5.51 |




ORDEM
CRESCENTE
DEGRADAÇÃO
OXIDATIVA

Da interpretação dos resultados do período de indução das amostras conclui-se não existir formação de compostos secundários, enquanto acima deste ocorre um acréscimo da taxa de oxidação, da absorção de oxigénio e de formação de voláteis. Deduzindo-se que quanto maior o tempo de indução da amostra, maior é a sua estabilidade oxidativa e maior resistência a degradação térmica e oxidativa.

Pode concluir-se que as amostras de ASA com maior estabilidade relativamente à resistência e degradação são: Fennosize AS 1000, Mare 31 NE e Mare ASA 31 Ex, enquanto as amostras S e Mare ASA 220 VS são as menos estáveis.

Tabela 4.8 - Comparação da média dos tempos de indução (h) para as 8 amostras de ASA com um teor de água destilada de 1%.

| Amostra | P.I. (h) |
|-------------------|-----------------|
| Mare ASA 220 VS | 0.21 |
| Amostra S | 2.17 |
| IVAX 111 S | 2.98 |
| Amostra I | 3.72 |
| Mare 31 NE | 3.98 |
| Mare ASA 31 EX | 3.99 |
| Fennosize AS 3000 | 4.02 |
| Fennosize AS 1000 | 4.32 |


**ORDEM
CRESCENTE
DEGRADAÇÃO
OXIDATIVA**

Da análise da Tabela 4.8, verifica-se que conforme seria de esperar os valores de P.I. obtidos diminuem quando se adiciona água à mistura, uma vez que a presença de humidade acelera o processo de degradação das amostras.

Tabela 4.9 - Comparação dos tempos de indução para as situações com e sem água adicionada.

| | Mare ASA 220 VS | Mare ASA 31 Ex | Fennosize AS 1000 | Fennosize AS 3000 | Amostra I | Amostra S | Ivax 111S | Mare 31 NE |
|------------------------|----------------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| Varição (%) | 92 | 22 | 22 | 8 | 19 | 21 | 33 | 22 |

Constata-se que a amostra Fennosize AS 3000 é a mais resistente à degradação por hidrólise, facto que se irá certamente reflectir na estabilidade das emulsões utilizadas na máquina de papel. Prevê-se que as emulsões preparadas com este ASA sejam mais estáveis, o que resultará não só em menor formação de lamas e agregados, mas também no aumento da efectividade de hidrofobização, uma vez que o anel anidrido mantém-se durante mais tempo sem hidrolisar. Ora acontecendo que a celulose tem uma área superficial elevada, isto aumenta a probabilidade de moléculas de ASA reagirem com a superfície da celulose como pretendido.

Pelo contrário, a amostra Mare ASA 220 VS evidencia uma degradação acentuada (92%), o que mostra que em máquina deverá hidrolisar muito rapidamente, resultando em dois tipos de problemas: maior formação de lamas e agregados e menor eficácia, uma vez que a quantidade de moléculas de ASA que vão reagir com a celulose é bastante inferior, devido à hidrólise quase imediata do ASA, ficando uma pequena quantidade para reagir com a celulose. É de notar que a reacção do ASA com a celulose é de 2ª ordem, e portanto, a eficácia depende muito da concentração de ASA que ainda não hidrolisou.

É interessante notar que as restantes amostras apresentam uma aceleração da oxidação de aproximadamente 20% (Tabela 4.9).

4.2.5. Eficiência de *binding*

Para hidrofobização do papel é essencial que a eficiência da colagem seja completa. Embora existam evidências experimentais que o ASA forma ligações éster com os grupos hidroxilo da celulose durante a secagem, verificam-se casos em que parte do ASA adicionado não reage ou fica fracamente ligado, sendo actualmente um desafio quantificar estas reacções.[30] Constatam-se que as diferenças de eficiência de *binding* (Tabela 4.10) são insignificantes, encontrando-se a variação dentro do erro experimental.

Tabela 4.10 - Valores experimentais de eficiência da colagem do ASA com CMC.

| | $\eta_{binding}(\%)$ |
|--------------------------|----------------------|
| Mare ASA 220 VS | 90 |
| Mare ASA 31 EX | 89 |
| Mare 31 NE | 90 |
| Fennosize AS 1000 | 88 |
| Fennosize AS 3000 | 89 |
| Amostras I | 90 |
| Amostra S | 90 |
| Ivax 111 S | 91 |

Conforme referido na Introdução, a arquitectura da molécula do ASA afecta o comportamento e, por isso a eficiência, de colagem.

A vantagem de utilizar uma mistura de olefinas isomerizada na síntese do ASA é a obtenção de moléculas com a dupla localizada em direcção à parte central da molécula de ASA. Esta transformação, para além de reduzir o ponto de fusão do ASA, permitindo que a emulsificação ocorra a temperaturas relativamente baixas, de acordo com Ek, M. *et al.*[24] e Hubble, M. *et al.*[30], a eficiência da colagem destas moléculas é superior à do ASA preparado com α -olefinas. O seu desempenho favorável é atribuído à forma da molécula, que se assemelha a um "T" quando ligada à fibra de celulose. A cadeia alifática que se encontra acoplada à molécula de ASA protege não só a ligação éster, mas também o grupo carboxilo formado após o *binding* da molécula de ASA com a superfície da fibra. É comum as cadeias lineares mais longas, características do ASA mais cristalizado, rodearem a estrutura, criando uma "esfera de cera", que previne o avanço da frente da solução aquosa sob a fibra.[30] Estruturas de ASA com cadeias mais ramificadas são menos hidrofóbicas, porque o carbono terciário é mais polar apresentando maior compatibilidade com a água.

Relativamente à interacção entre o ASA e amido, verifica-se que a eficiência de *binding* aumenta com o rácio de AMIDO/ASA utilizado.

4.3. Emulsões do ASA

Conforme referido na Introdução, a natureza reactiva do ASA obriga a adicioná-lo à máquina de papel sob a forma de emulsão, que deverá ser preparada momentos antes, normalmente menos de 30 minutos. De facto, a elevada reactividade apesar de benéfica por um lado, visto conduzir a uma boa retenção da dispersão de ASA nas fibras de celulose, e conseqüentemente, contribuir para a colagem interna do papel mais eficiente, é também desvantajosa, devido à elevada velocidade da reacção de hidrólise, que converte em di-ácido o ASA não retido. O ASA é então misturado a um componente catiónico, habitualmente amido catiónico da fábrica, e emulsificado num equipamento desenvolvido pelo fornecedor do ASA.

De acordo com Martorana *et al.* [25], emulsões de ASA eficientes revelam elevada estabilidade, hidrofobização apropriada e baixa tendência para a formação de depósitos, nas condições do processo. Devido a isto, os principais objectivos do trabalho experimental foram averiguar a estabilidade das emulsões para as actuais condições fabris e achar/definir melhores parâmetros de estabilidade das emulsões, que conduzem a uma molhagem da fibra mais eficiente.

Contudo o estudo terá como base em primeiro lugar as condições aplicadas em fábrica actualmente incidindo-se mais tarde em rácios óptimos para cada amostra de ASA, que permitam uma melhor colagem com uma melhor economia em termos de rácio utilizado.

4.3.1. Estabilidade das emulsões

De forma a testar a estabilidade do ASA durante a sua emulsificação, procedeu-se à caracterização das fases formadas, de modo a identificar a eventual existência de surfactante nas amostras fornecidas. O procedimento efectuado consiste num teste preliminar da emulsificação em fábrica sem amido catiónico. As Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 representam as emulsificações das amostras de ASA preparadas e a respectiva cinética de quebra de emulsão ao longo do tempo.

É de notar que não foi possível efectuar o mesmo estudo para as emulsões com amido catiónico, devido à espessura e opacidade destas, o que impedia a visualização da separação das fases.

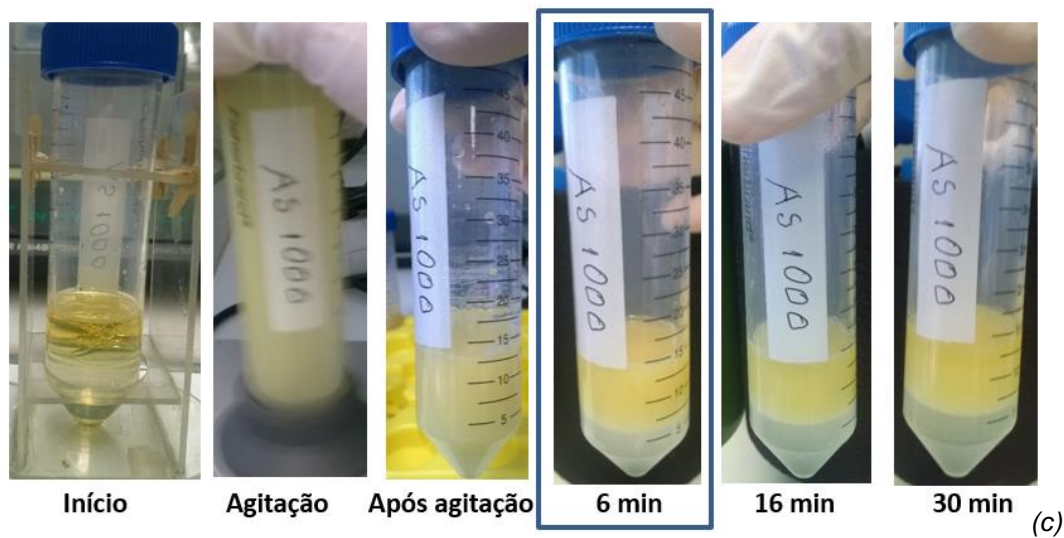
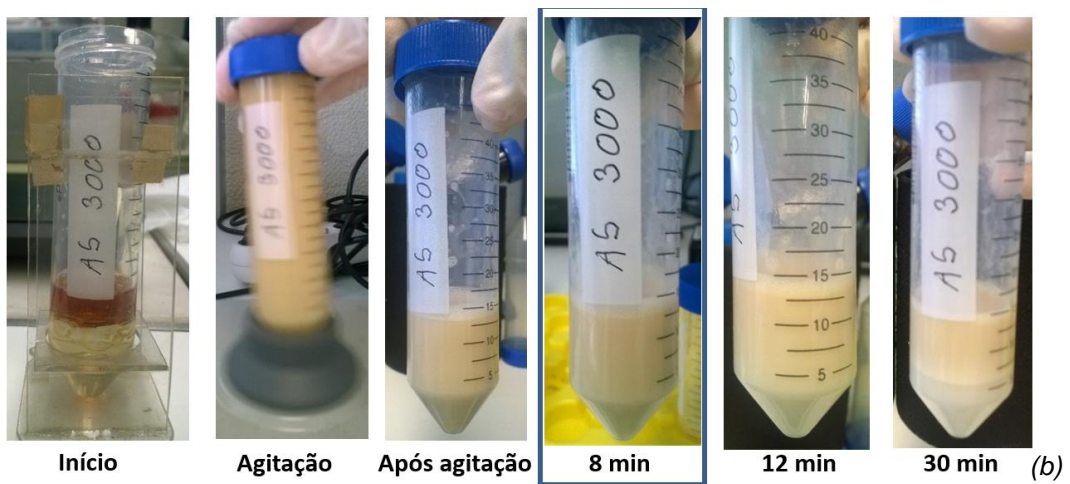
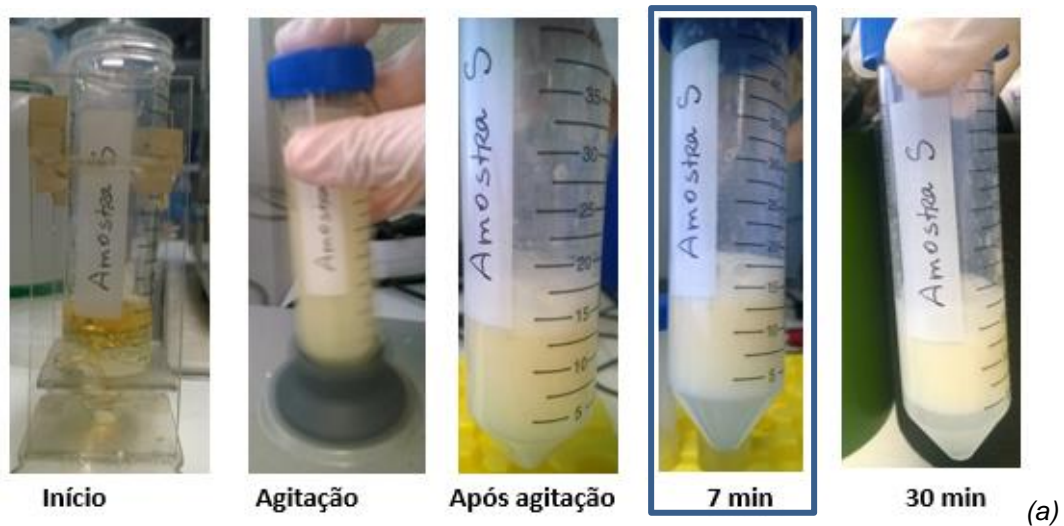


Figura 4.5 - Emulsões das amostras S (a), Fennozise AS 3000 (b) e AS 1000 (c). O contorno azul indica o momento em que a separação das fases se torna visível.

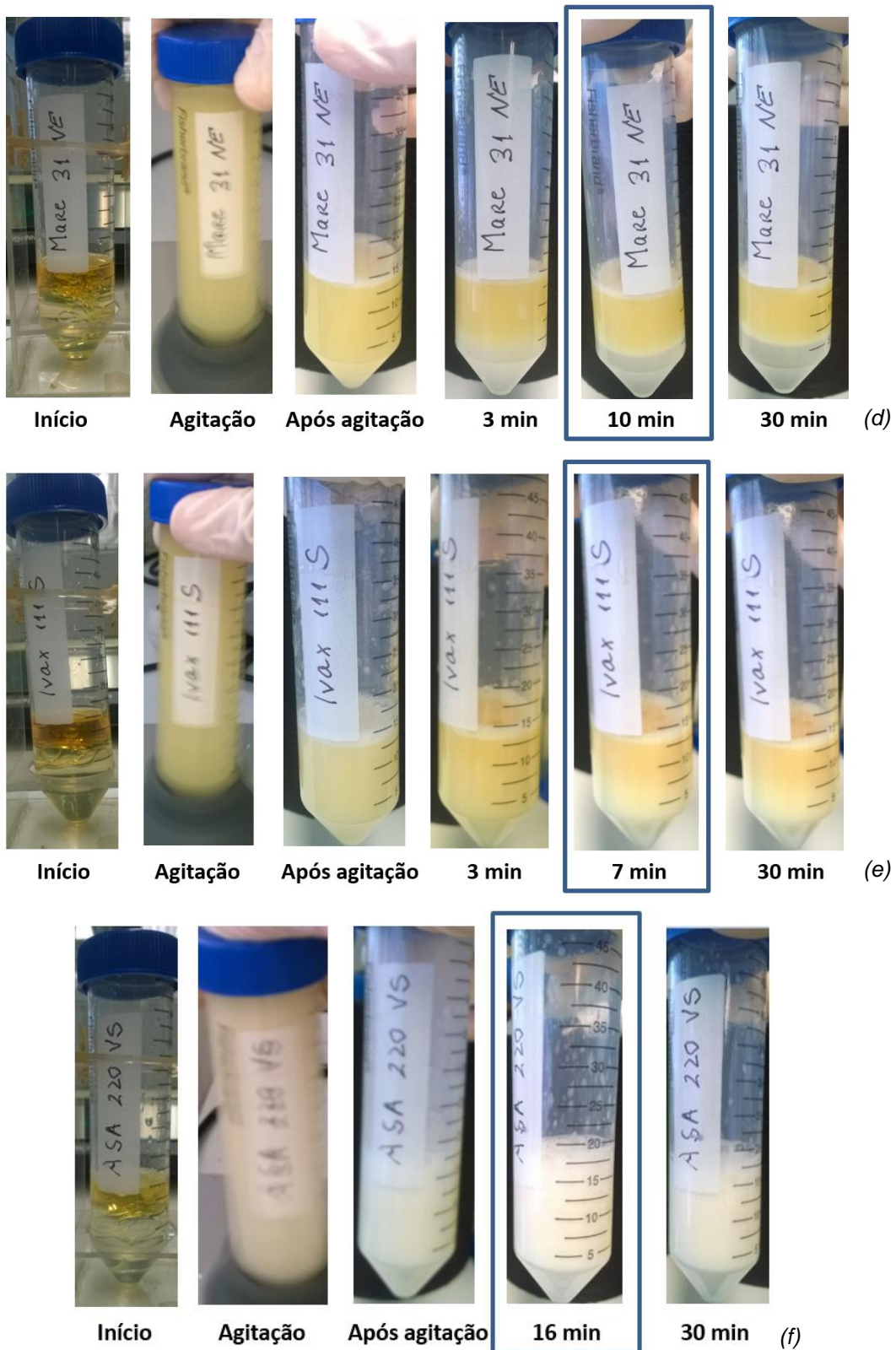


Figura 4.6 – Emulsões das amostras Mare 31 NE (d), Ivax 111 S (e) e Mare ASA 220 VS (f). O contorno azul indica o momento em que a separação das fases se torna visível.

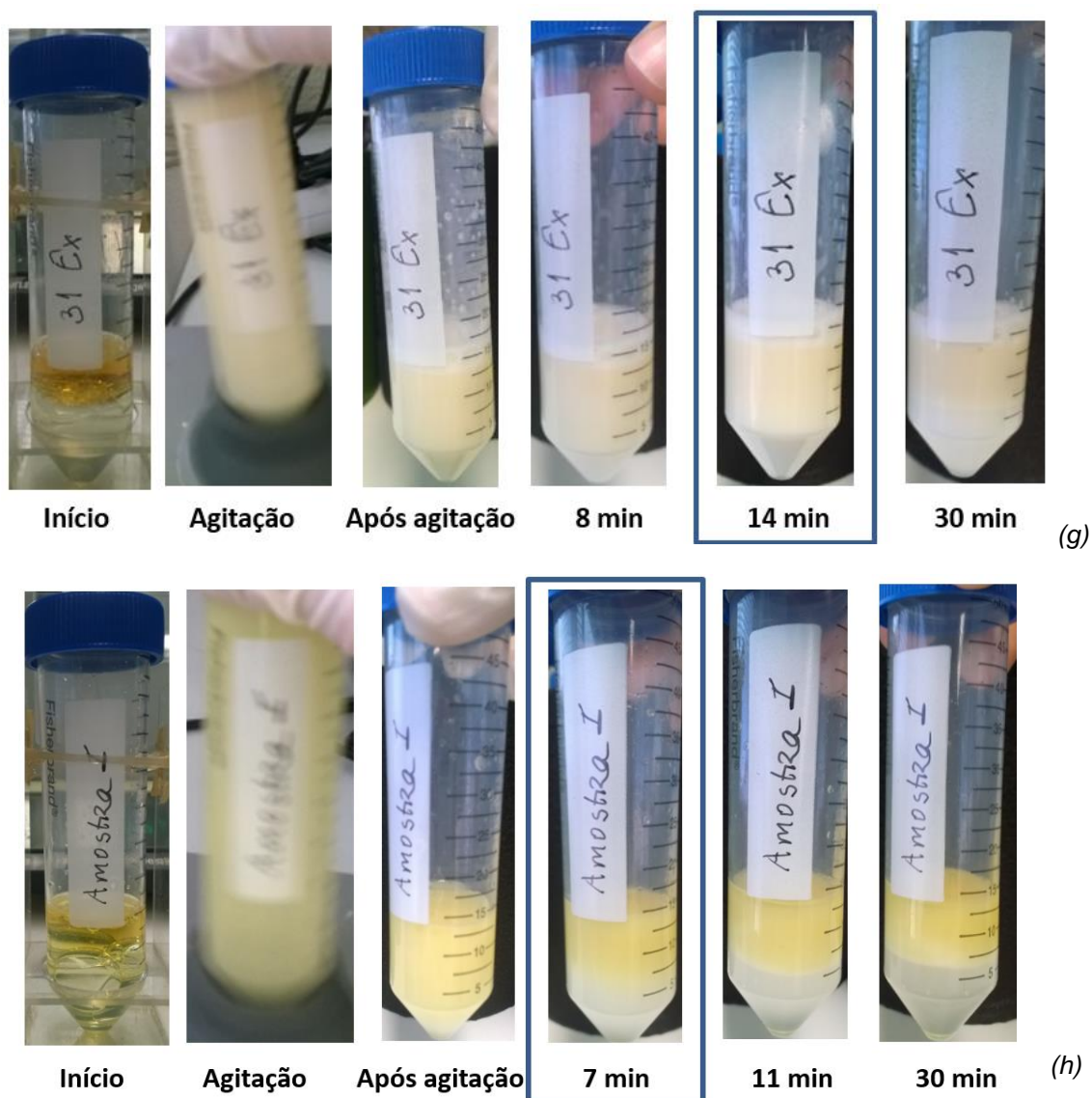


Figura 4.7 – Emulsões das amostras Mare ASA 31 EX (g) e Amostra I (h). O contorno azul indica o momento em que a separação das fases se torna visível.

As amostras FennoSize AS 3000, Mare ASA 220 VS, 31 NE e 31 EX apresentam uma fase de ASA relativamente estável após emulsão. A amostra 31 EX foi a que apresentou a emulsão mais estável com a passagem do tempo. É de notar que quanto maior a estabilidade do ASA, melhor é a molhagem da fibra.

Relativamente à formação de espuma, nas amostras AS 3000, 31 NE, IVAX e 31 EX, observa-se resíduos superficiais, enquanto as amostras S e 220 VS apresentam bastante espuma, o que evidencia a presença de surfactante. Esta última aparenta ter a fase orgânica (topo) composta muito largamente por espuma, com gotículas dispersas de ASA à superfície. É de notar que a presença de estabilizadores e de surfactantes em amostras de ASA comerciais tem um impacto significativo no tamanho de partículas e na estabilidade da emulsão, sendo utilizados para reduzir os custos de sucessivas emulsificações *on-site* e a percentagem de ASA hidrolisado.[22]

As amostras Fennosize 1000, 31 NE e I apresentam a fase aquosa límpida, após o término das emulsificações (30 minutos). Com base no aspecto final, a amostra I é provável que solidifique com o tempo.

4.3.2. Distribuição do tamanho de partículas

A determinação do tamanho de partícula é um parâmetro importante de controlo em qualquer unidade de emulsificação de ASA. A medição é feita de acordo com o princípio de espelhamento de luz dinâmico (DLS), a mesma técnica utilizada pelo equipamento NANO-flex DLS Microtrac.

Conforme referido na Introdução, para a optimização da emulsificação do ASA, o tamanho de partícula desejado é aproximadamente $1 \mu m$, visto a cinética reaccional ser elevada de forma a assegurar um bom efeito de colagem, sendo no entanto, suficientemente baixa para não favorecer a reacção de hidrólise. Na prática, admitiu-se como gama aceitável de diâmetros 0.5 a $2 \mu m$.

Os factores mais relevantes que influenciam o tamanho de partícula inicial na emulsificação de qualquer tipo de ASA são: o tempo de emulsificação, a concentração de ASA, temperatura, rácio AMIDO/ASA e viscosidade. A temperatura de $80^{\circ}C$ e rácio Amido/ASA de 1.8 são os utilizados em fábrica e os adoptados nos testes laboratoriais efectuados nesta tese.

Para uma melhor reprodutibilidade das condições de fábrica, estudou-se o tipo de emulsificador que deveria ser adoptado. Para este tipo de teste utilizou-se apenas uma amostra a Fennosize AS 1000. A amostra foi sujeita a uma emulsificação com água destilada durante 1 minuto. Os emulsificadores escolhidos para este teste tiveram por base diferentes tipos de agitação, que por sua vez levaria a uma melhor emulsificação. Foi utilizado um emulsificador de alta velocidade, um agitador que produz um vortex, um agitador magnético, e um emulsificador com lâmina de fundo. Os resultados são os apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Valores de tamanho de partícula (μm) e respectiva percentagem para a amostra Fennosize AS 1000, relativamente à emulsificação com água destilada feita com diferentes tipos de emulsificador, após 1 minuto de agitação.

| Emulsificador de Alta velocidade ULTRA-TURRAX | Agitador de Vortex | Agitação Magnética | Emulsificador com Lâmina de fundo |
|--|--------------------|--------------------|--------------------------------------|
| 3.500 (100%) | 5.640 (100%) | 0.185 (100%) | 1.161 (93.7%) 0.046 (6.3%) |

Com base nos resultados da tabela anterior, optou-se pela utilização do emulsificador com lâmina de fundo, validando, desta forma, a técnica laboratorial utilizada nos trabalhos de Jarno-Petteri Merisalo [25] e Chen [42] para a reprodução do processo de emulsificação em fábrica, podendo-se dizer que este é o tipo de emulsificação que melhor vai reproduzir as condições de emulsificação de ASA e amido em fábrica.

4.3.2.1. Emulsificação em água

A distribuição média do tamanho de partículas das emulsões de ASA com água destilada (rácio 1.8) ao longo de 80 segundos encontra-se na Tabela 4.12. Embora as emulsões Mare ASA 31 EX e Fennosize AS 3000 apresentem maior percentagem de partículas dentro da gama de 0.5 – 2 μm , com 54.1% e 35.3%, respectivamente, a maioria das emulsões preparadas possui um diâmetro de partícula D50 na gama de 4-6 μm , facto que poderá sugerir que a proporção de ASA nestas amostras não seja a correcta e que se tenha de incorrer a uma optimização desta variável para um melhor processo de emulsificação. As emulsões das amostras Ivax, Fennosize AS 1000 e 31 NE são as que apresentam piores resultados no que se refere a um diâmetro de partícula D50 na gama de 0.5 – 2 μm , com valores de 0%, 6% e 9.6%, respectivamente.

Tabela 4.12 – Distribuição do tamanho de partículas (μm) e respectiva percentagem das emulsões de ASA e água destilada.

| TEMPO (s) | Fennosize 3000 | Fennosize 1000 | Mare ASA 220 VS | Mare ASA 31 EX | Mare 31 NE | Amostra S | IVAX 111 S | Amostra I |
|-----------|--|--|--|--------------------------------|--|---|--------------|---|
| 10 | 1.258 (27.7%) 0.539 (72.3%) | 1.161 (93.7%) 0.046 (6.3%) | 5.560 (7.3%) 3.330 (45.8%) 0.183 (46.9%) | 3.630 (59.5%) 0.485 (40.5%) | 6.000 (100%) | 4.820 (100%) | 5.960 (100%) | 4.250 (100%) |
| 20 | 6.000 (14%) 0.693 (86%) | 3.470 (68.7%) 2.950 (31.3%) | 4.440 (79.9%) 0.576 (20.1%) | 2.982 (87%) 0.2741 (13%) | 6.000 (100%) | 5.970 (14%) 0.864 (50%) 0.723 (36%) | 5.070 (100%) | 3.470 (100%) |
| 30 | 3.240 (86.9%) 0.336 (13.1%) | 0.296 (100%) | 1.856 (73.4%) 0.290 (26.6%) | 4.870 (73.7%) 0.353 (26.3%) | 6.000 (100%) | 0.314 (100%) | 6.000 (100%) | 6.000 (100%) |
| 40 | 5.870 (8.4%) 0.778 (91.6%) | 6.000 (100%) | 2.185 (100%) | 6.000 (1.5%) 0.660 (98.5%) | 6.000 (100%) | 0.302 (100%) | 5.250 (100%) | 0.183 (100%) |
| 50 | 1.454 (88.2%) 0.145 (11.8%) | 4.980 (23.8%) 0.321 (76.2%) | 2.563 (61.8%) 1.172 (38%) | 1.575 (24.8%) 0.546 (67.1%) | 6.000 (100%) | 4.700 (78.7%) 0.243 (21.3%) | 6.000 (100%) | 6.000 (100%) |
| 60 | 2.537 (100%) | 5.110 (100%) | 5.410 (33%) 0.1649 (67%) | 6.000 (1.5%) 0.678 (98.5%) | 6.000 (100%) | 2.488 (31.8%) 0.474 (68.2%) | 6.000 (100%) | 6.000 (100%) |
| 70 | 4.190 (100%) | 6.000 (100%) | 6.000 (3%) 0.655 (41%) 0.193 (56%) | 5.230 (64.2%) 0.567 (35.8%) | 6.000 (7.7%) 0.765 (76.5%) 0.116 (15.8%) | 0.342 (100%) | 6.000 (100%) | 1.011 (75.9%) 0.201 (24.1%) |
| 80 | 3.120 (100%) | 4.400 (100%) | 5.700 (41%) 1.188 (17%) 0.187 (42%) | 4.510 (63.7%) 0.614 (36.3%) | 6.000 (100%) | 0.740 (76%) 0.223 (24%) | 4.150 (100%) | 6.000 (100%) |
| MÉDIA | 5.890 (4.4%) 3.410 (46%) 1.477 (14.6%) 0.788 (20.7%) 0.473 (14.6%) | 5.180 (69.6%) 0.916 (6%) 0.304 (24.4%) | 4.940 (23.7%) 2.352 (29%) 1.196 (12%) 0.570 (8%) 0.184 (28%) | 4.010 (45.9%) 0.576 (54.1%) | 6.000 (88.4%) 0.765 (9.6%) 0.116 (2%) | 4.830 (29.8%) 2.487 (3.3%) 0.813 (15.8%) 0.321 (51.2%) | 5.750 (100%) | 5.960 (74.4%) 1.002 (10.1%) 0.187 (15.5%) |

De acordo com os fabricantes, os emulsificadores industriais de ASA procedem à monitorização da qualidade da emulsão em tempo real [58], sendo, por isso, também interessante analisar a distribuição do tamanho de partícula 10 segundos após a agitação da emulsão. De facto, as amostras Fennosize AS 1000 e 3000 destacam-se das restantes com valores de 93.7% e 100%, na gama 0.5-2 μm , conforme mostra a Tabela 4.12.

Com base nas conclusões anteriores, procurou-se de seguida analisar para cada amostra de ASA o valor de rácio óptimo, que conduz à melhor molhagem da fibra, e respectiva gama de concentrações operável. De acordo com estes critérios, a amostra óptima deve simultaneamente apresentar uma gama operatória suficientemente abrangente que permita responder às exigências do processo e um valor de rácio Amido/ASA que permita uma diminuição do consumo de ASA de forma a reduzir os

custos operatórios e formação de agregados na máquina de papel. Os valores de rácio óptimo são os apresentados na Tabela 4.13., com os resultados experimentais na Tabelas 8.1 e 8.2 do Anexo 8.4.

Tabela 4.13 – Valores de rácio óptimo (0.5 -2 μ m) para as 8 amostras de ASA analisadas, após 10 segundos de emulsificação.

| | Rácio óptimo |
|--------------------------|--|
| Mare ASA 220 VS | 1.4 (61.5%) |
| Mare ASA 31 EX | 1.0 (64.6%) 1.8 (54.1%) |
| Fennosize AS 1000 | 1.0 (35.6%) 1.6 (31.2%) |
| Fennosize AS 3000 | 1.8 (35.3%) 3.0 (54.8%) |
| Mare 31 NE | 1.6 (36.1%) |
| Ivax 111 S | 2.6 (32.2%) |
| Amostra S | 2.0 (55.2%) |
| Amostra I | 1.4 (61.7%) 2.4 (67.9%) |

Para o rácio 1.8, apenas a amostra Mare ASA 31 EX apresentava um diâmetro médio (D50) dentro da gama desejável. Após a optimização, as emulsões com Mare ASA 220 VS, Fennosize AS 3000, S e I possuem tamanhos de partícula (D50) entre 0.5-2 μ m.

Da análise da tabela acima, verifica-se que para nenhuma amostra analisada com rácio operatório de 1.8 (valor de fábrica) conduz à melhor distribuição de tamanho de partícula.

No entanto, é de notar que este teste é um teste exploratório para se conseguir chegar à melhor gama operatória de proporção de Amido/ASA que produza uma melhor emulsificação com o tamanho de partícula pretendido.

4.3.2.2. Emulsificação com amido catiónico

Conforme observado nas Tabelas 4.14 e 4.15, ao proceder-se aos ensaios com adição de amido catiónico, a distribuição de tamanho de partículas mostra que o tamanho de partícula diminui em todas as amostras de ASA, excepto na amostra Mare ASA 220 VS, provavelmente devido à elevada presença de surfactante nesta amostra. A presença do surfactante é visível visto a amostra apresentar uma elevada produção de bolhas à superfície da emulsão. Tal como no caso do surfactante, a presença de estabilizador na amostra Fennosize AS 1000 apresenta um impacto significativo no tamanho de partícula obtido, 85.3%, com rácio optimizado, 1.6, diminuindo a agregação das partículas formadas durante a emulsão.

Tabela 4.14 – Valores de distribuição de tamanho de partícula de emulsões das amostras Mare ASA 31 EX, Fenno size AS 1000 e 3000.

| Mare ASA 31 EX | | Fenno size AS 1000 | | Fenno size AS 3000 | |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| 1.0 | 1.8 | 1.0 | 1.6 | 1.8 | 3.0 |
| 5.500 (44.2%) | 4.840 (28.9%) | 3.540 (5.1%) | 3.900 (7.6%) | 5.810 (45.7) | 5.730 (30.2%) |
| 1.473 (55.8%) | 0.550 (71.1%) | 2.509 (32.5%) | 1.989 (18.8%) | 2.107 (2.4%) | 1.485 (2.8%) |
| | | 1.711 (45.1%) | 0.954 (66.5%) | 0.522 (51.9%) | 0.577 (67%) |
| | | 1.034 (17.3%) | 0.304 (7.1%) | | |

Tabela 4.15 - Valores de distribuição de tamanho de partícula de emulsões das amostras Mare 31 NE, Ivax 111 S, amostra S, I e Mare ASA 220 VS.

| Mare 31 NE | Ivax 111 S | Amostra S | Amostra I | | Mare ASA 220 VS |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| 1.6 | 2.6 | 2.0 | 1.4 | 2.4 | 1.4 |
| 5.550 (26.6%) | 5.920 (24.9%) | 3.310 (22.2%) | 5.830 (8.9%) | 5.140 (43.8%) | 5.620 (66%) |
| 1.162 (73.4%) | 4.340 (22.1%) | 1.011 (77.8%) | 1.788 (45.2%) | 1.582 (8.3%) | 1.387 (32%) |
| | 1.088 (31.9%) | | 0.638 (30.8%) | 0.501 (47.9%) | 0.277 (1.3%) |
| | 0.504 (10.6%) | | 0.1431 (15.1%) | | |
| | 0.1645 (10.4%) | | | | |

De acordo com o ensaio da separação de fases, verificou-se que a amostra 31 EX apresentava a emulsão mais estável para o rácio 1.8, e conforme apresentado na tabela 4.14, esta é a única amostra cujo rácio fabril corresponde ao rácio optimizado (71.7%), confirmando-se que quanto maior a estabilidade do ASA, maior a molhagem da fibra, isto é, maior a distribuição de tamanho de partícula dentro da gama óptima.[30]

Estes dados permitem-se relacionar com certos pontos obtidos nas análises acima mencionadas, nomeadamente que as amostras mais ramificadas, apresentam-se como moléculas menos hidrofóbicas que apresentam uma melhor molhagem. No entanto no caso da Mare ASA 31 Ex, que se mostrou ser linear através do estudo espectroscópico por RMN, também apresentou bons valores de molhagem com uma gama óptima de rácio de 1.0, o que significa um maior consumo de ASA. Em termos económicos de consumo de ASA e melhor gama de molhagem pode-se concluir que a amostra Fenno size AS 3000 apresenta como rácio óptimo 3.0.

4.4. Teste de Envelhecimento Acelerado

Uma das variáveis mais importantes no fabrico do papel é garantir que as suas características ópticas não são alteradas.

Com o objectivo de estudar se o ASA pode ser ou não um dos problemas para o amarelecimento do papel efectuou-se testes de envelhecimento acelerado com recurso a UV e a ciclos de condensação.

O recurso de UV mimetiza o envelhecimento num ambiente de alta temperatura, num cenário de deserto, enquanto que o ciclo de condensação com UV vai mimetizar um ambiente de armazenagem onde pode ocorrer ciclos de humidade e calor. As consequências do envelhecimento acelerado com recurso a UV e com ciclo de condensação encontram-se representadas nas Figuras 4.8 e 4.9, respectivamente. É de salientar que as amostras de ASA foram espalhadas em igual quantidade na forma de gota em cima de uma folha de fardo de celulose. A escolha do fardo de celulose deve-se ao facto de esta não ter sofrido nenhum tipo de tratamento ao nível de branqueadores ópticos.

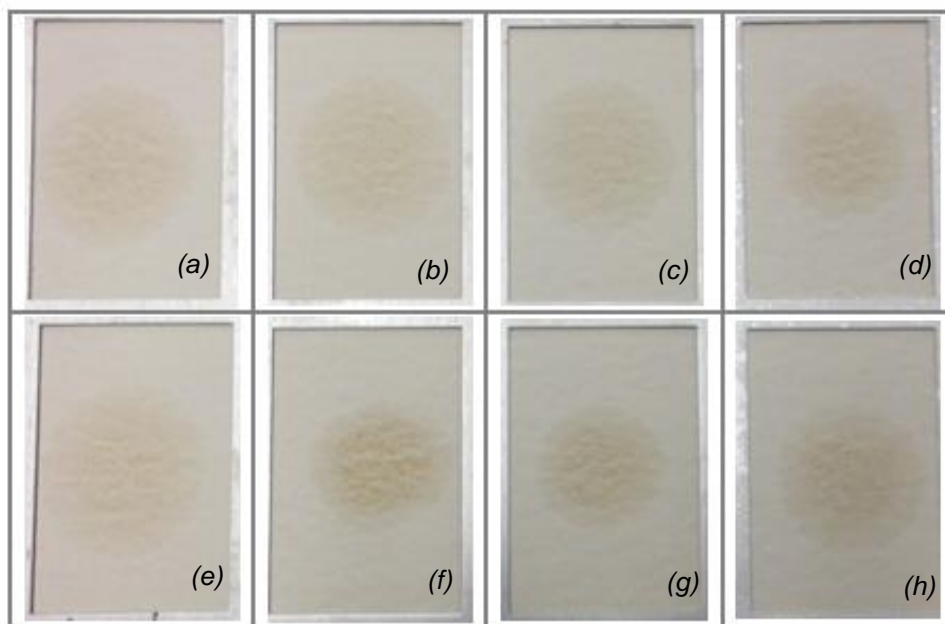


Figura 4.8 – Resultados do teste de envelhecimento acelerado com UV: (a) Mare ASA 31 EX; (b) Mare ASA 220 VS; (c) Amostra S; (d) FennoSize AS 1000; (e) Mare 31 NE; (f) IVAX 111 S; (g) Amostra I; (h) FennoSize AS 3000.

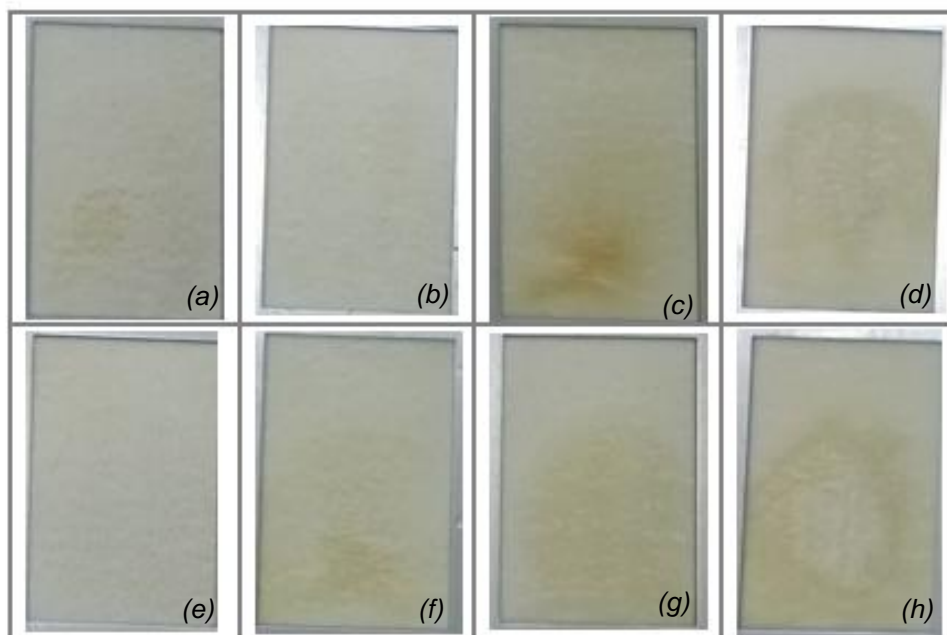


Figura 4.9 – Resultados do teste de envelhecimento acelerado com 1 ciclo de condensação: (a) Mare ASA 31 EX; (b) Mare ASA 220 VS; (c) Amostra S; (d) Fennosize AS 1000; (e) Mare 31 NE; (f) IVAX 111 S; (g) Amostra I; (h) Fennosize AS 3000.

Através da comparação dos ensaios de envelhecimento acelerado verifica-se que a impregnação de ASA na folha de celulose mantém-se sem alteração de cor na maioria das amostras, à excepção das amostras (c) Amostra S, (d) Fennosize AS 1000, (f) Ivax 111 S, (g) Amostra I e (h) Fennosize AS 3000. A amostra S apresenta uma tonalidade castanha que revela a degradação fotoquímica com formação de compostos corados. Através destes ensaios conclui-se que mesmo em baixas concentrações o ASA pode ser uma das causas do amarelecimento do papel. É de salientar que neste teste de envelhecimento as amostras que apresentaram melhor performance são (a) Mare ASA 31 EX, (b) 200 VS e (e) 31 NE, mantendo a folha de celulose sem aquisição de tonalidade.

5. Conclusão

O objetivo deste trabalho foi desenvolver e testar métodos simples de avaliação da qualidade do ASA para estudo da sua influência no amarelecimento do papel, potenciando vantagens na negociação com fornecedores.

Os ensaios realizados evidenciam que a qualidade e pureza do ASA têm influência na cinética de amarelecimento do papel. Os ensaios de envelhecimento acelerado revelam que mesmo em baixas concentrações o ASA pode ser uma das causas de amarelecimento do papel, com destaque para a amostra S cujo fardo de celulose apresenta uma tonalidade castanha, revelando a degradação fotoquímica com formação de compostos corados. De facto, através da análise dos espectros de ^{13}C RMN, verifica-se esta amostra possui na sua composição moléculas lineares e ramificadas.

No teste de envelhecimento, as amostras que apresentam melhor performance são a Mare ASA 200 VS e a Mare 31 NE, mantendo a folha de celulose sem aquisição de tonalidade, pertencendo ambas ao fornecedor Mare. É de notar, que de acordo com a análise dos espectros de ^{13}C RMN, as amostras anteriores possuem o mesmo tipo de cadeia alifática ramificada.

A qualidade do ASA depende fundamentalmente do tipo de olefina utilizada (α -olefina ou olefinas internas) na sua produção, sendo o comprimento da cadeia outro factor determinante.

Os testes de congelamento permitem obter informação preliminar acerca da composição das amostras de ASA, nomeadamente sobre o comprimento da cadeia alifática. As amostras FennoSize apresentam tempos de descongelamento consideravelmente mais elevados que as restantes amostras, uma vez que possuem um peso molecular superior, com cadeias mais longas, e por isso, com maior efeito hidrofóbico. É ainda de notar que conforme verificado pela técnica de ^{13}C RMN, as amostras comerciais FennoSize utilizam olefinas internas na sua produção o que conduz teoricamente a um aumento significativo da eficiência da colagem comparativamente à amostra Mare ASA 31 EX com cadeia linear. As cadeias mais longas rodeiam a estrutura ligada à fibra de celulose, criando uma barreira ao avanço da solução aquosa sob a fibra, aumentando a probabilidade das moléculas do ASA reagirem com a superfície da celulose. Finalmente, através do método de Rancimat, constata-se que as amostras FennoSize que são das mais reactivas, apresentam a cinética de hidrólise mais lenta.

A qualidade do ASA depende também do processo utilizado na sua produção e purificação. O teor de inorgânicos presentes nas amostras fornecidas corresponde provavelmente ao catalisador usado no passo de isomerização. É interessante notar que a amostra S, que contribui para o amarelecimento do papel, possui o teor de inorgânicos mais elevado (0.32%) e as amostras Mare ASA 220 VS e 31 NE que não impactam na tonalidade do papel, não apresentam vestígios de matéria inorgânica.

Os ensaios cinéticos e de emulsificação, com determinação do tamanho de partícula mostram que deverá ser possível reduzir a quantidade de ASA se se respeitar o intervalo em que a hidrólise ainda é lenta, mas em que o tamanho médio de partícula permite melhor eficácia, entre 0.5 a 2 μm .

Novamente, verifica-se que a amostra FennoSize AS 3000 é a mais resistente à degradação por hidrólise, facto que se reflete na estabilidade das emulsões utilizadas na máquina de papel com um valor de distribuição de tamanho de partículas óptimo de 69.8%. As emulsões preparadas com este ASA são mais estáveis, o que conduz não só a uma menor formação de lamas e agregados, mas também no aumento da efectividade de hidrofobização, uma vez que o anel anidrido mantém-se durante mais tempo sem hidrolisar, e numa maior molhagem da fibra, isto é, maior distribuição de tamanho de partícula dentro da gama óptima.

Pelo contrário, a amostra Mare ASA 220 VS revela que em máquina deverá hidrolisar muito rapidamente, devido à obtenção de emulsões pouco estáveis (32%), resultando em dois tipos de problemas: maior formação de lamas e agregados e menor eficácia, uma vez que a quantidade de moléculas de ASA que vão reagir com a celulose é bastante inferior, devido à hidrólise quase imediata do ASA, ficando uma pequena quantidade para reagir com a celulose. De acordo com os resultados obtidos pelo método de Rancimat, esta amostra também evidencia uma degradação acentuada (92%). A presença de surfactante na amostra Mare ASA 220 VS poderá ter um impacto significativo no comportamento verificado.

A presença de estabilizador na amostra FennoSize AS 1000 apresenta um impacto significativo no tamanho de partícula obtido, 85.3%, com rácio optimizado, 1.6, diminuindo a agregação das partículas formadas durante a emulsão. A Mare ASA 31 EX é a única amostra cujo rácio fabril (1.8) corresponde ao rácio optimizado (71.7%).

Pelas razões referidas anteriormente e sendo vantajoso para o processo o aumento do rácio Amido/Asa utilizado, tanto ao nível de eficiência de *binding* e redução da formação de agregados como ao nível económico, a amostra FennoSize AS 3000 é a amostra que conduz à maior estabilidade das emulsões produzidas e maior eficiência da colagem. No entanto, ao contrário da amostra anterior, a Mare 31 NE não conduz ao amarelecimento do papel, sendo adicionalmente uma amostra com elevada estabilidade relativamente à resistência e degradação, de acordo com o método de Rancimat. Contudo, a Mare 31 NE apesar de apresentar bons valores de molhagem com uma gama óptima de rácio de 1.6 (73.4%) implica um maior consumo de ASA e, conseqüentemente, um aumento dos custos operatórios do processo.

Neste trabalho, desenvolveram-se e testaram-se métodos simples de avaliação da qualidade do ASA, e alguns deles poderão ser facilmente transpostos para o Controlo de Qualidade das fábricas da The Navigator Company, permitindo vantagens na negociação dos preços de fornecimento deste composto, e a adopção de uma especificação para consulta que mostre aos potenciais fornecedores que estão bem identificadas as características essenciais para o processo.

6. Trabalho Futuro

Alguns aspectos que seria interessante estudar/otimizar em trabalho futuro são:

- Caracterizar detalhadamente as amostras de ASA fornecidas ao nível da sua estrutura molecular, combinando as técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C .
- Determinar o potencial zeta das emulsões de ASA optimizadas, uma vez que este parâmetro complementa e fornece informação adicional acerca da estabilidade e operabilidade das emulsões em fábrica, contribuindo para a identificação da predisposição para a hidrólise das amostras de ASA fornecidas. Este teste permite assim relacionar a estabilidade das emulsões obtidas com a eficiência de colagem das amostras de ASA.
- Determinar o ângulo de contacto entre o ASA e as fibras de celulose, dado que a eficiência na molhagem de superfície das fibras pelas gotículas depende da tensão superficial e, em concreto, deste ângulo.
- Avaliar a eficiência da colagem do ASA com base na reacção com o CMC realizando ensaios de tracção.
- Avaliar a formação de depósitos, mergulhando uma placa de aço inoxidável 316 nas emulsões de ASA produzidas.[25]
- Medir e avaliar o pH das emulsões de ASA produzidas, analisando não só a reatividade das amostras comerciais com a celulose, mas também a sua predisposição para a hidrólise.
- Produzir folhas de papel utilizando as amostras de ASA fornecidas, de acordo com as normas ISO 3688 e 5269-2, aplicando, posteriormente o método de Cobb₆₀ (ISO 535) que permite testar a hidrofobicidade do papel fabricado. Aplicando este método e variando a quantidade ASA adicionado, é possível determinar a quantidade mínima do ASA que conduz à hidrofobização eficaz do papel, reduzindo custos.
- Simular a síntese de ASA em fábrica e proceder a respectiva avaliação económica do processo.

7. Bibliografia

- [1] H. Holik, *Handbook of Paper and Board*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2006.
- [2] E. Lackinger, “Novel ASA-Substitutes in paper sizing based on renewable raw materials,” Universität für Bodenkultur Wien, 2011.
- [3] E. Hansen, R. Panwar, and R. Vlosky, *The Global Forest Sector: Changes, Practices, and Prospects*, 1st ed. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2013.
- [4] M. Glass and EMGE & CO., “Graphic papers: Paper Market Outlook,” no. May. p. 33, 2007.
- [5] Fisher International, Inc., Pulp and Paper Industry Outlook, Main Forest Products Council, China, 2020.
- [6] J. Maine, “Outlook for Book Publishing Papers,” in *VP World Graphic Paper BMI Management Conference*, 2014, p. 36.
- [7] “THE NAVIGATOR COMPANY, S.A., "Assembleia Geral Anual", 11 de Maio de 2021.
- [8] S. Timonen and J. Kunttonen, “European Uncoated Woodfree Papers Risk of Closure Study,” *RISI*. [Online]. Available: <http://www.risiinfo.com/risi-store/do/product/detail/European-Uncoated-Woodfree-Papers-Risk-of-Closure-Study.html>.
- [9] M. Elhardt and M. Summanen, “Escalating Pressure for Uncoated Woodfree Producers in Europe Raises Essential Questions,” Paper 360º, 2022.
- [10] The Navigator Company, “Presentation to Investors.” Junho, 2021.
- [11] “Boletim estatístico: Indústria Papeleira Portuguesa,” Lisboa, 2020.
- [12] G. P. Soporcel, “Comunicação de Responsabilidade Social,” in *Responsabilidade Social e Sustentabilidade*, 2008, p. 35.
- [13] grupo Portucel Soporcel, “Perfil do Grupo,” 2015. [Online]. Acedido em: 15, maio, 2015. Available: <http://www.portucelsoporcel.com/Institucional/Perfil-do-Grupo>.
- [14] grupo Portucel Soporcel, “Economia,” 2015. [Online]. Acedido em: 15, maio, 2015. Available: <http://daflorestaopapel.com/p10/b/>.
- [15] grupo Portucel Soporcel, “Eucalipto globulus,” 2015. [Online]. Acedido em: 15, maio, 2015. Available: <http://daflorestaopapel.com/p4/>.
- [16] grupo Portucel Soporcel, “Navigator,” 2014. [Online]. Acedido em: 15, maio, 2015. Available: <http://www.navigator-paper.com/pt/features/performance.html>.
- [17] “Figueira da Foz,” grupo Portucel Soporcel, 2014. [Online]. Acedido em: 15, maio, 2015. Available: <http://www.portucelsoporcel.com/Institucional/A-Nossa-Actividade/Figueira-da-Foz>.
- [18] grupo Portucel Soporcel, “Relatório de sustentabilidade 10/11,” Mitrena, Setúbal, 2011.
- [19] grupo Portucel Soporcel, “A pasta de celulose,” *da floresta ao papel*. [Online]. Acedido em: 15, maio, 2015. Available: <http://daflorestaopapel.com/p6/>.
- [20] H. Tran and E. K. Vakkilainen, “The Kraft Chemical Recovery Process,” *Tappi Press*, pp. 1–8, 2012.
- [21] grupo Portucel Soporcel, “O papel,” *da floresta ao papel*. [Online]. Acedido em: 15, maio,

2015 Available: <http://daflorestaopapel.com/p7/>.

- [22] C. O. Thorn, Ian, Au, Ed., *Applications of Wet-End Paper Chemistry*, 2nd Editio. Springer Science & Business Media, 2009.
- [23] M. S. Deshpande, "Printing Papers: Sizing and its role," *J. Eng. Res. Stud.*, no. 2, pp. 17–21, 2011.
- [24] M. Ek, G. Gellerstedt, and G. Henriksson, *Paper Chemistry and Technology*, 1st ed., vol. 3. de Gruyter, 2009.
- [25] Jarno-Petteri Merisalo, "Optimization of Asa Emulsification Internal Sizing of Paper and Board," Tese de Mestrado em Ciências de Tecnologia, Helsinki University of Technology, 2009. pp 108.
- [26] J. C. Roberts, "The Chemistry of Paper," in *RSC Paperbacks*, Department of Paper Science, UMIST, Manchester: Royal Society of Chemistry, 1996, p. 190.
- [27] P. Fardim, "Papel e Química de Superfície Parte II – Revestimento e Printabilidade," *O Pap.*, pp. 75 – 83, 2002.
- [28] P. Fardim, "Papel e Química de Superfície-Parte I–A Superfície da Fibra e a Química da Parte Úmida," *O Pap.*, pp. 97–107, 2002.
- [29] R. Seppänen, "On the internal sizing mechanisms of paper with AKD and ASA related to surface chemistry , wettability and friction," School of Chemical Science and Engineering, Stockholm, Sweden, 2007.
- [30] M. a Hubbe, "Paper's resistance to wetting – a review of internal sizing chemicals and their effects," *BioResources*, vol. 2, no. 1, pp. 106–145, 2006.
- [31] J. W. J. Cornel Hagiopol, *Chemistry of Modern Papermaking*, 1st ed. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2011.
- [32] V. M and Ippta, "Collision of Sizing Agents on Wet End Fabric Performance and It's Life," *JKKM Coll. Technol. Gabi*, vol. 26, pp. 100–103, 2014.
- [33] C. Howe, R. Hogan, and S. Wildes, "Soy Chemicals for Paper Processing: A market opportunity study."
- [34] E. O. C. Greiner and Y. Inoguchi, "Chemical Economics Handbook: Linear alpha-Olefins," *IHS Chemical*, p. 78, Nov-2010.
- [35] P. Pruszynski, "Recent developments in Papermaking Chemicals," *Wood, Pulp and Paper Conference*, 2003. [Online]. Available: <http://educa.univpm.it/inglese/paperche.html>.
- [36] M. Hubbe, "Acidic and alkaline sizings for printing, writing, and drawing papers," *Pap. Gr. Annu.*, vol. 23, pp. 139–151, 2004.
- [37] P. Bajpai, *Pulp and Paper Industry: Chemicals*, 1st ed. Punjab, India: Elsevier, 2015.
- [38] J.C. Roberts, *Paper Chemistry*, 2nd ed. Springer Science & Business Media, 1996.
- [39] T. Leinweber, D., Rau, "Method for producing alkenyl succinic anhydrides," CA 2590633, 2006.
- [40] L. Candy, C. Vaca-Garcia, and E. Borredon, "Synthesis of alkenyl succinic anhydrides from methyl esters of high oleic sunflower oil," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 107, no. 1, pp. 3–11, Jan. 2005.

- [41] S. U. of A. S. – Martorana, E., Belle, J. and Kleemann and G. München, Department of Paper Technology, “ASA Optimisation - Control of Particle Size , Stability and Hydrolysis,” *Prof. Papermak.*, vol. 5, no. April, pp. 34–42, 2008.
- [42] T. W. Chen, G.C.I. & Woodward, “Optimizing the emulsification and sizing of alkenyl succinic anhydride,” *Tappi J.*, vol. 69, pp. 95–97, 1986.
- [43] B. Sun, Q. Hou, Z. Liu, Z. He, and Y. Ni, “Stability and efficiency improvement of ASA in internal sizing of cellulosic paper by using cationically modified cellulose nanocrystals,” *Cellulose*, vol. 21, no. 4, pp. 2879–2887, Aug. 2014.
- [44] H. A. Carter, “The Chemistry of Paper Preservation: Part 2. The Yellowing of Paper and Conservation Bleaching,” *J. Chem. Educ.*, vol. 73, no. 11, p. 1068, Nov. 1996.
- [45] H. A. Carter, “The Chemistry of Paper Preservation. Part 5. Permanent Paper,” *J. Chem. Educ.*, vol. 84, no. 12, p. 1937, Dec. 2007.
- [46] Particle Metrix Inc., “NANO-flex® - Particle Size Distribution - The 180° DLS-Method.” .
- [47] R. Antoniassi, “Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras,” *Boletim Ceppa*, vol. 19, no. 2, Rio de Janeiro, pp. 353–380, 2001.
- [48] F. a M. Silva, M. F. M. Borges, and M. a. Ferreira, “Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante,” Porto, Portugal, 1999.
- [49] Metrohm, “756/831 KF Coulometer,” *Instructions for Use*. 2003.
- [50] G. Pellegrini, “Replacement of Carboxymethylcellulose With a Synthetic Polymer,” 2013. [Online]. Available: <http://www.axchem.co.uk/case-history/replacement-with-synthetic-polymer/>.
- [51] M. Karlovits and D. Gregor-Svetec, “Durability of cellulose and synthetic papers exposed to various methods of accelerated ageing,” *Acta Polytech. Hungarica*, vol. 9, no. 6, pp. 81–100, 2012.
- [52] K. J. D. Silverstein M.Robert, Webster X. Francis, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed. New York: John Wiley & Sons. Inc., 2005.
- [53] T. N. Pliev and O. N. Karpov, “Infrared spectroscopic study of high-molecular alkenylsuccinic anhydrides,” *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 17, no. 6, pp. 1604–1608, 1972.
- [54] T. N. Pliev, O. N. Karpov, O. L. Glavati, and T. D. Popovich, “Infrared spectroscopic analysis of high-molecular alkenylsuccinic anhydrides for succinic anhydride groupings,” *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 18, no. 1, pp. 71–75, 1975.
- [55] E. Peng, J. Ding, and J. M. Xue, “Succinic anhydride functionalized alkenoic ligands: a facile route to synthesize water dispersible nanocrystals,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 27, p. 12, 2012.
- [56] E. Lackinger, M. Bacher, J. Sartori, T. Zweckmair, A. Potthast, and T. Rosenau, “Synthesis and Characterization of ¹³C-labeled Alkenyl Succinic Anhydride (ASA) with Defined Double Bond Location,” *Curr. Org. Chem.*, vol. 18, no. 9, pp. 1208–1217, Jun. 2014.
- [57] Christopher J. Biermann, *Handbook of Pulping and Papermaking*, 2nd ed. London: Academic Press Limited, 1996.
- [58] N. Industries, “ASA Emulsifiers.” [Online]. Acedido em: 15, maio, 2015. Available: <http://www.norchemindustries.com/asa-emulsifiers.html>.

8. Anexos

8.1. Processo de Adição do ASA em Fábrica

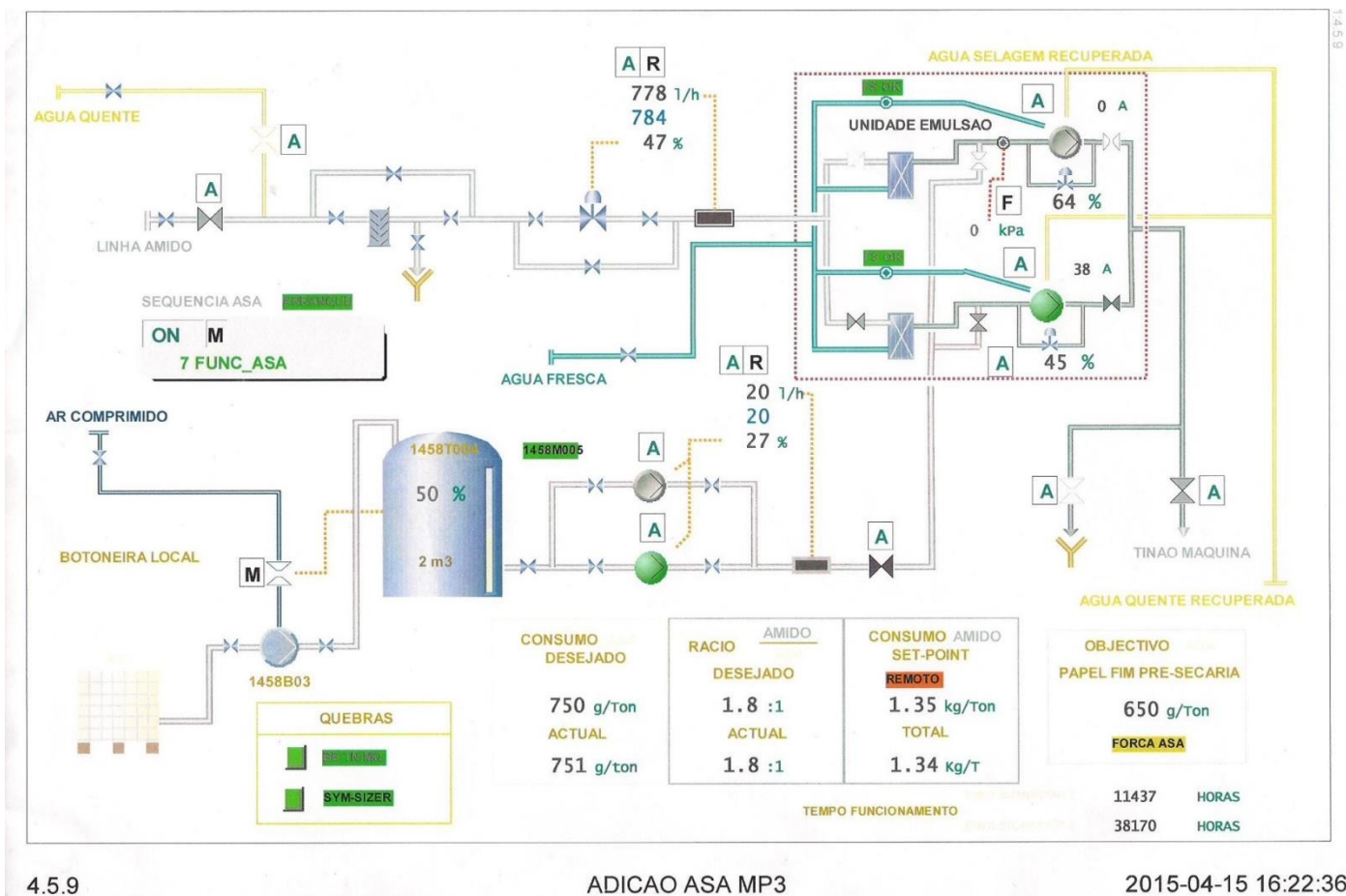


Figura 8.1 – Diagrama fabril do processo de adição do ASA na Máquina de Papel 3. Fonte: The Navigator Company

8.2. Espectros de ^{13}C RMN das amostras comerciais do ASA

Nas Figuras 8.2-8.9 encontram-se os espectros de ^{13}C RMN das amostras comerciais do ASA obtidos pelo equipamento *Bruker "AVANCE II"*, operado a 300 MHz.

Fennosize AS 3000

^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 173.20, 172.36, 170.50, 170.40, 136.70, 136.27, 134.11, 134.07, 128.99, 46.51, 45.65, 45.56, 44.97, 44.72, 44.42, 42.62, 40.56, 37.97, 37.10, 32.95, 32.71, 32.51, 32.43, 31.89, 31.77, 31.58, 29.64, 29.56, 29.47, 29.41, 29.33, 29.18, 27.36, 27.04, 22.65, 18.05, 17.85, 16.33, 14.06, 13.92.

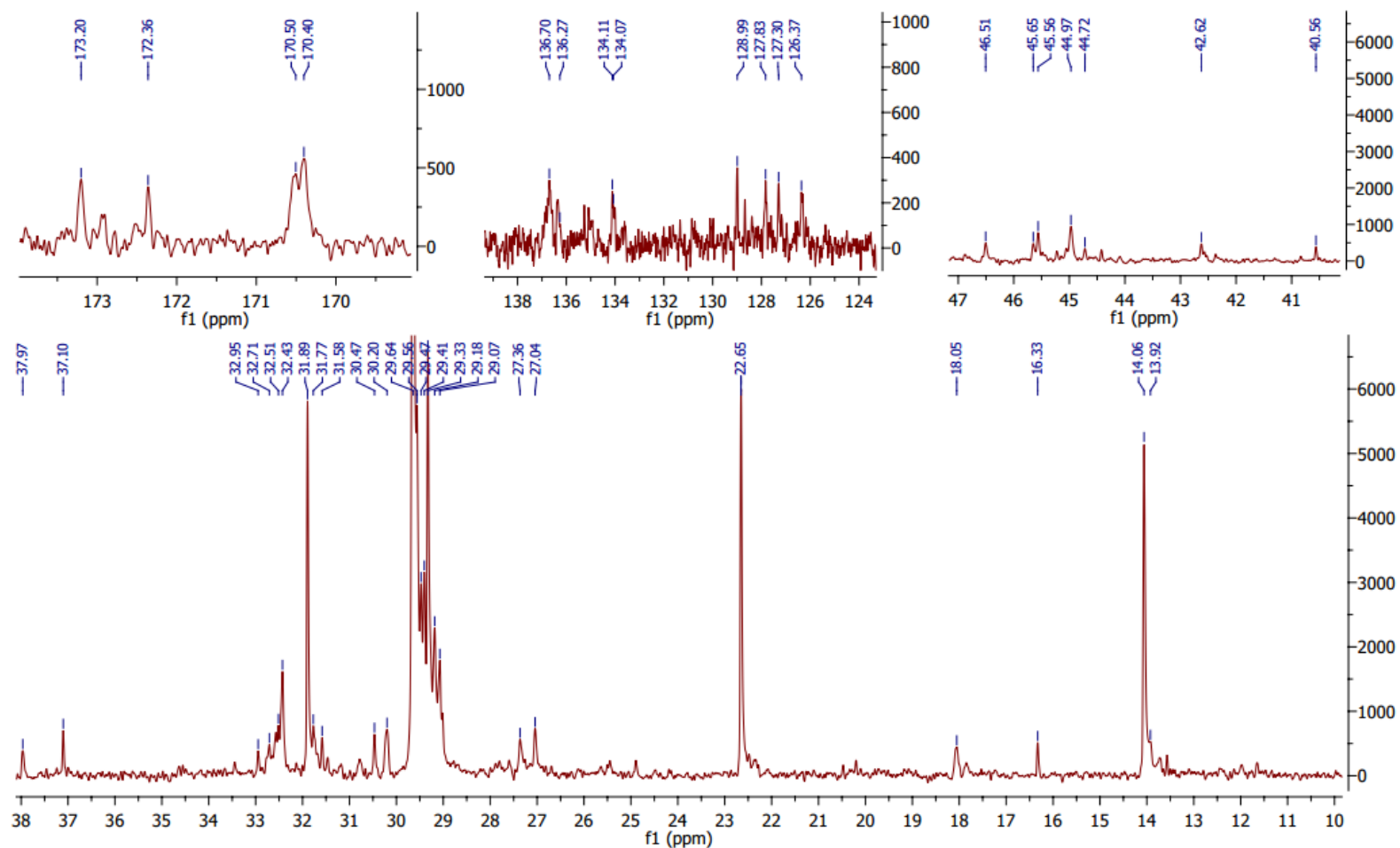


Figura 8.2 – Espectro ^{13}C RMN da amostra Fennosize AS 3000.

Fennosize AS 1000

^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 173.20, 172.92, 172.53, 172.35, 170.52, 170.39, 136.67, 136.35, 135.01, 134.07, 129.00, 127.82, 127.30, 46.50, 45.65, 45.56, 45.07, 44.98, 44.72, 42.63, 42.53, 42.37, 40.56, 37.97, 37.11, 32.95, 32.71, 32.57, 32.52, 32.43, 31.90, 31.77, 31.58, 30.47, 29.64, 29.57, 29.48, 29.41, 29.33, 29.19, 29.08, 29.02, 27.36, 27.05, 22.66, 18.07, 17.86, 17.53, 16.33, 14.06, 13.95, 13.72.

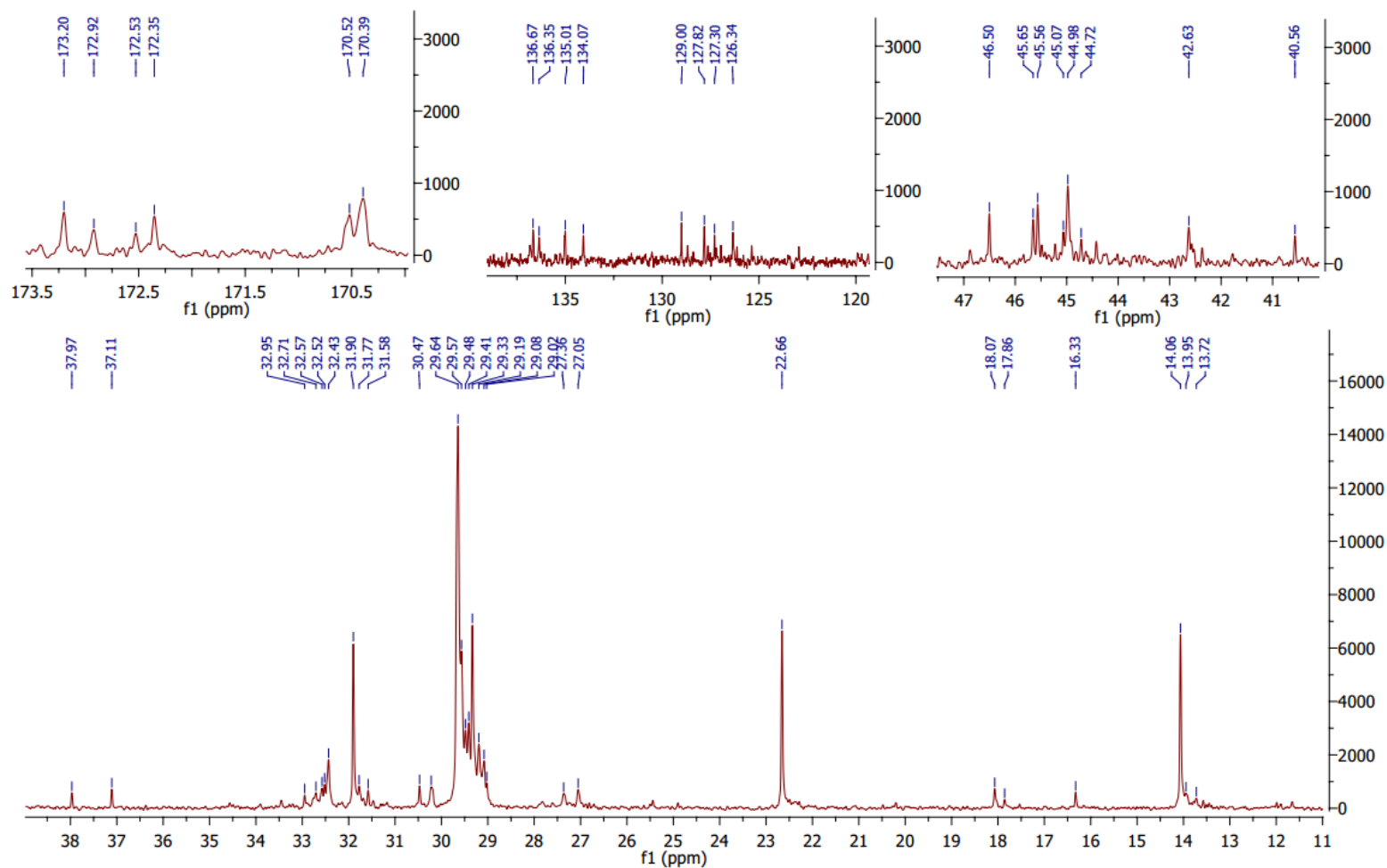


Figura 8.3 - Espectro ^{13}C RMN da amostra Fennosize AS 1000.

Mare ASA 220VS

^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 173.22, 172.37, 170.51, 170.41, 136.59, 136.31, 127.31, 126.36, 45.56, 44.97, 42.62, 38.66, 37.10, 32.70, 32.55, 32.42, 31.88, 31.77, 31.68, 31.59, 31.47, 31.25, 30.45, 30.19, 29.63, 29.55, 29.47, 29.39, 29.31, 29.17, 29.06, 29.00, 28.94, 28.87, 28.78, 28.69, 28.64, 27.80, 27.35, 27.26, 27.04, 26.70, 25.62, 24.89, 22.64, 22.55, 22.48, 22.37, 22.27, 22.00, 20.47, 20.18, 14.04, 13.93, 13.75, 13.56.

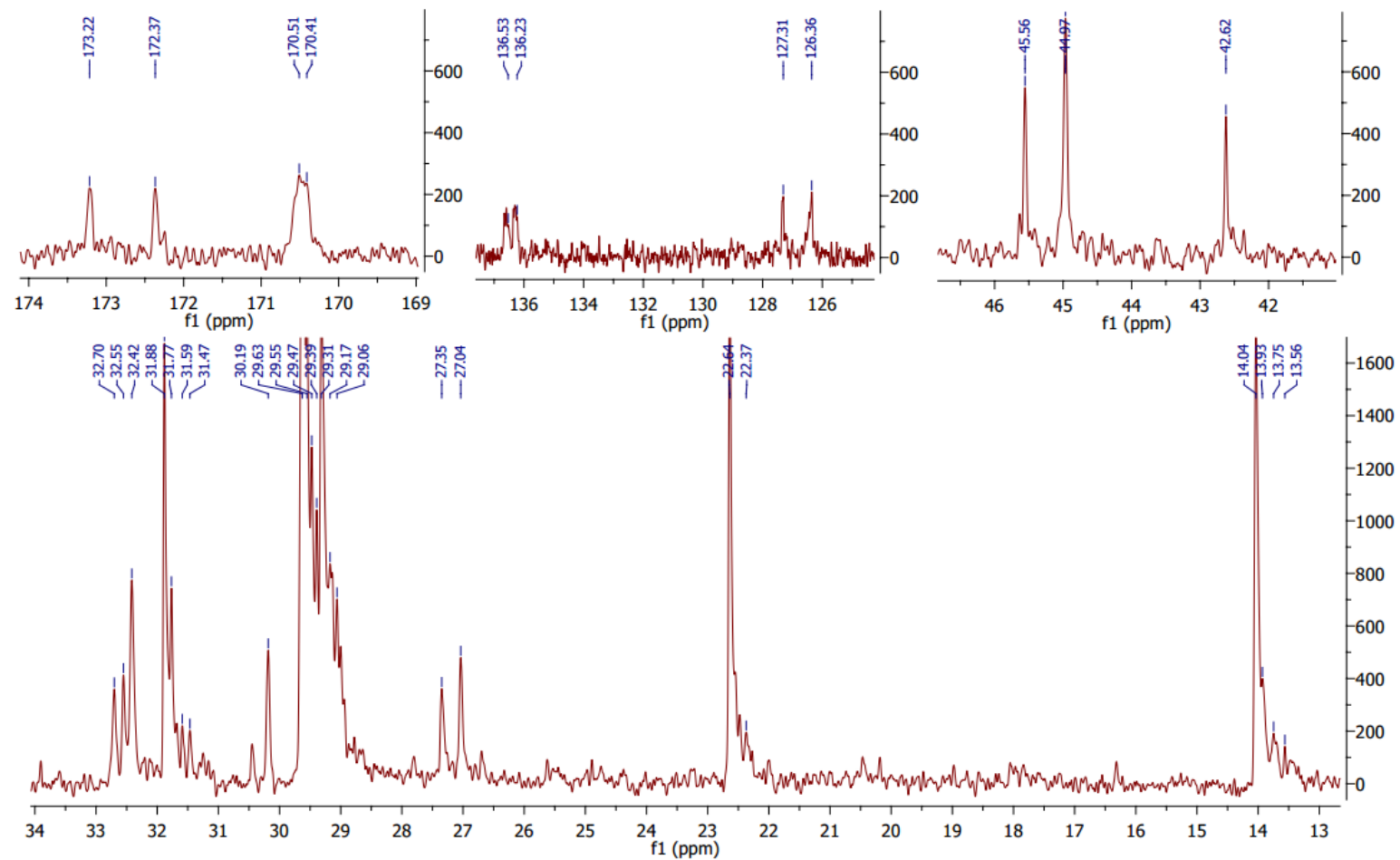


Figura 8.4 - Espectro ^{13}C RMN da amostra Mare ASA 220 VS.

Amostra ASA 31EX

^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 173.18, 172.34, 170.51, 170.38, 136.70, 136.38, 127.29, 126.32, 45.57, 44.98, 42.63, 32.78, 32.72, 32.57, 32.51, 32.43, 31.89, 31.77, 31.69, 31.60, 31.47, 30.81, 30.47, 30.21, 29.63, 29.56, 29.48, 29.40, 29.32, 29.18, 29.14, 29.07, 29.01, 28.84, 28.79, 27.36, 27.05, 22.65, 22.56, 22.48, 22.39, 22.35, 14.06, 13.94.

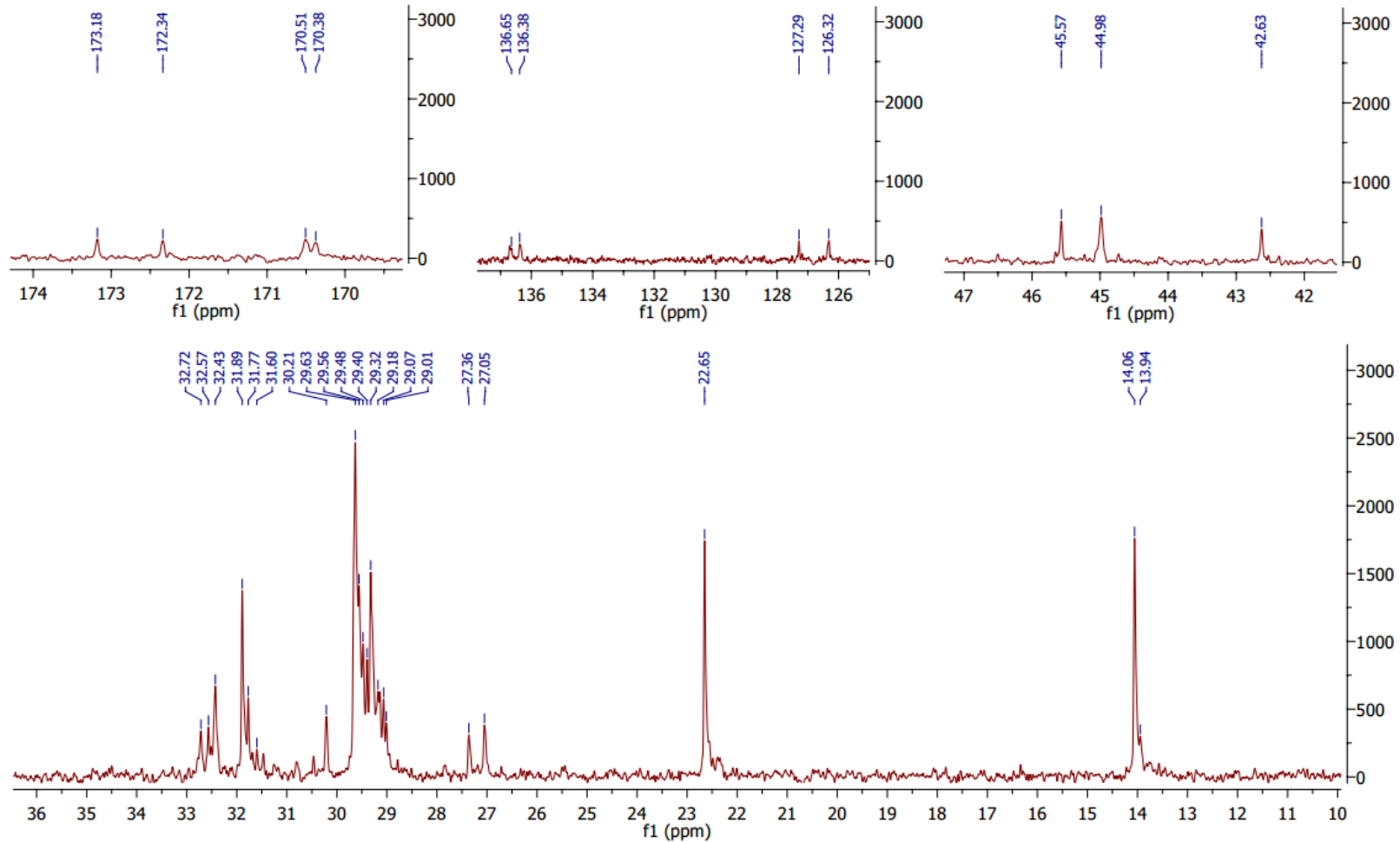


Figura 8.5 - Espectro ^{13}C RMN da amostra Mare ASA 31 EX.

Amostra ASA 31NE

^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 173.19, 172.34, 170.50, 170.39, 136.67, 136.36, 127.30, 126.33, 45.57, 42.63, 32.71, 32.57, 32.43, 31.89, 31.77, 31.89, 31.77, 31.59, 31.47, 29.64, 29.56, 29.48, 29.40, 29.32, 29.18, 29.14, 29.07, 27.36, 27.05, 22.65, 22.48, 22.38, 14.05, 13.94, 13.77, 13.57.

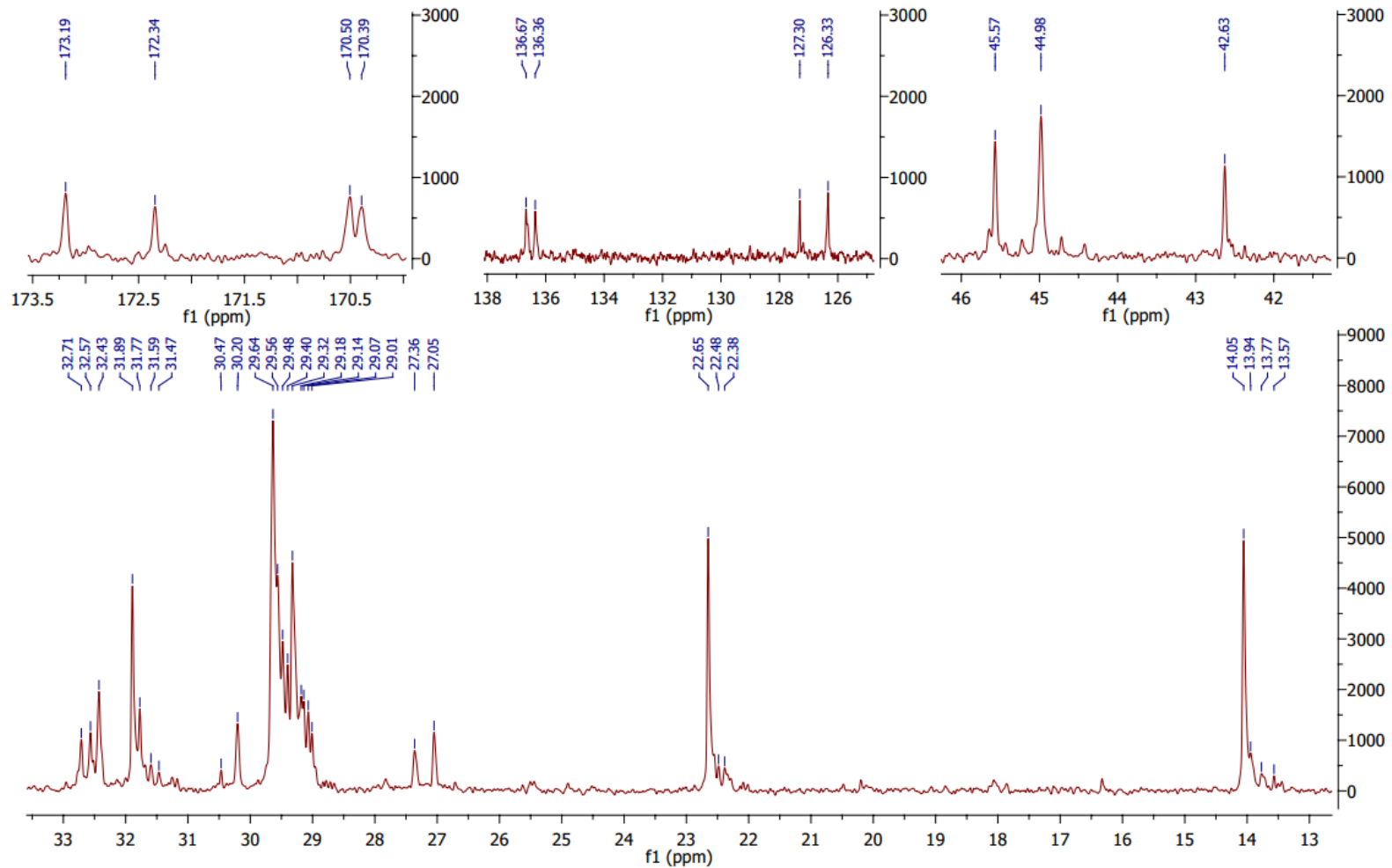


Figura 8.6 - Espectro ^{13}C RMN da amostra Mare 31 NE.

Amostra S

^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 173.22, 172.37, 170.51, 170.43, 136.67, 136.36, 127.25, 126.35, 45.57, 44.99, 42.63, 37.11, 34.57, 34.47, 32.72, 32.57, 32.44, 32.15, 31.90, 31.79, 31.59, 31.18, 30.47, 30.21, 29.64, 29.41, 29.33, 29.21, 29.08, 29.02, 27.84, 27.36, 27.05, 25.44, 22.66, 22.35, 14.06, 13.77.

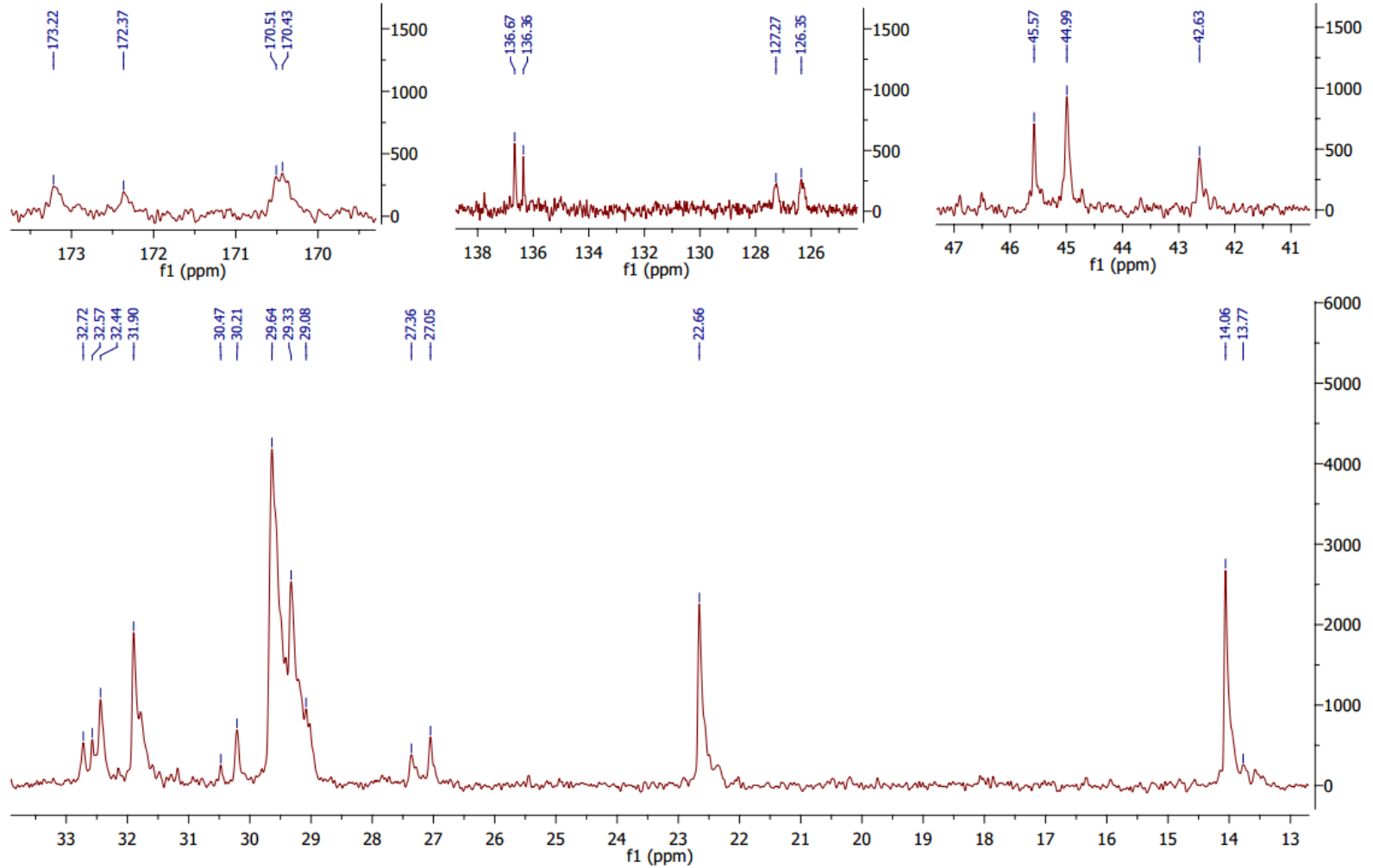


Figura 8.7 - Espectro ^{13}C RMN da amostra S.

IVAX 111S

^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 173.19, 172.92, 172.34, 170.40, 136.65, 136.37, 127.30, 126.34, 46.50, 45.65, 45.57, 45.24, 44.97, 44.73, 44.29, 43.68, 42.62, 37.99, 37.10, 32.71, 32.58, 32.43, 32.21, 31.98, 31.89, 31.77, 31.59, 31.47, 31.32, 30.20, 29.64, 29.41, 29.33, 29.20, 29.08, 27.73, 27.36, 27.05, 22.65, 22.49, 22.38, 18.05, 17.86, 16.34, 14.06, 13.73, 13.57, 11.99.

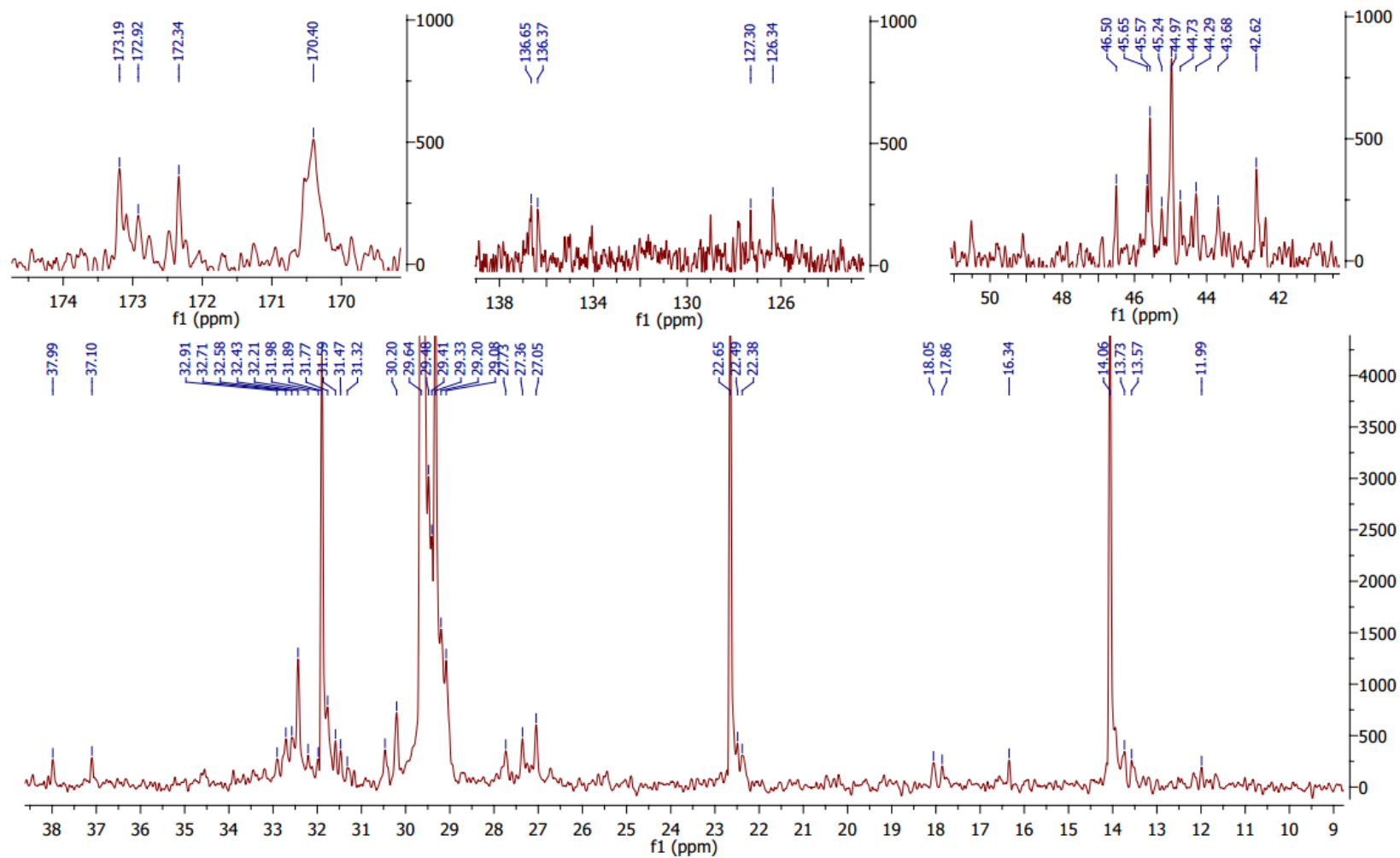


Figura 8.8 - Espectro ^{13}C RMN da amostra IVAX 111 S.

Amostra I

^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 173.15, 172.73, 172.30, 170.45, 170.32, 170.28, 136.76, 135.14, 134.16, 128.96, 127.26, 126.25, 46.53, 45.67, 45.58, 44.98, 44.74, 44.30, 42.63, 38.00, 37.11, 32.93, 32.53, 32.44, 31.90, 31.77, 31.60, 30.85, 30.48, 30.21, 29.64, 29.57, 29.48, 29.41, 29.33, 29.19, 29.08, 27.70, 27.34, 27.05, 25.65, 22.66, 18.10, 14.08, 13.96, 13.75, 13.58, 12.01.

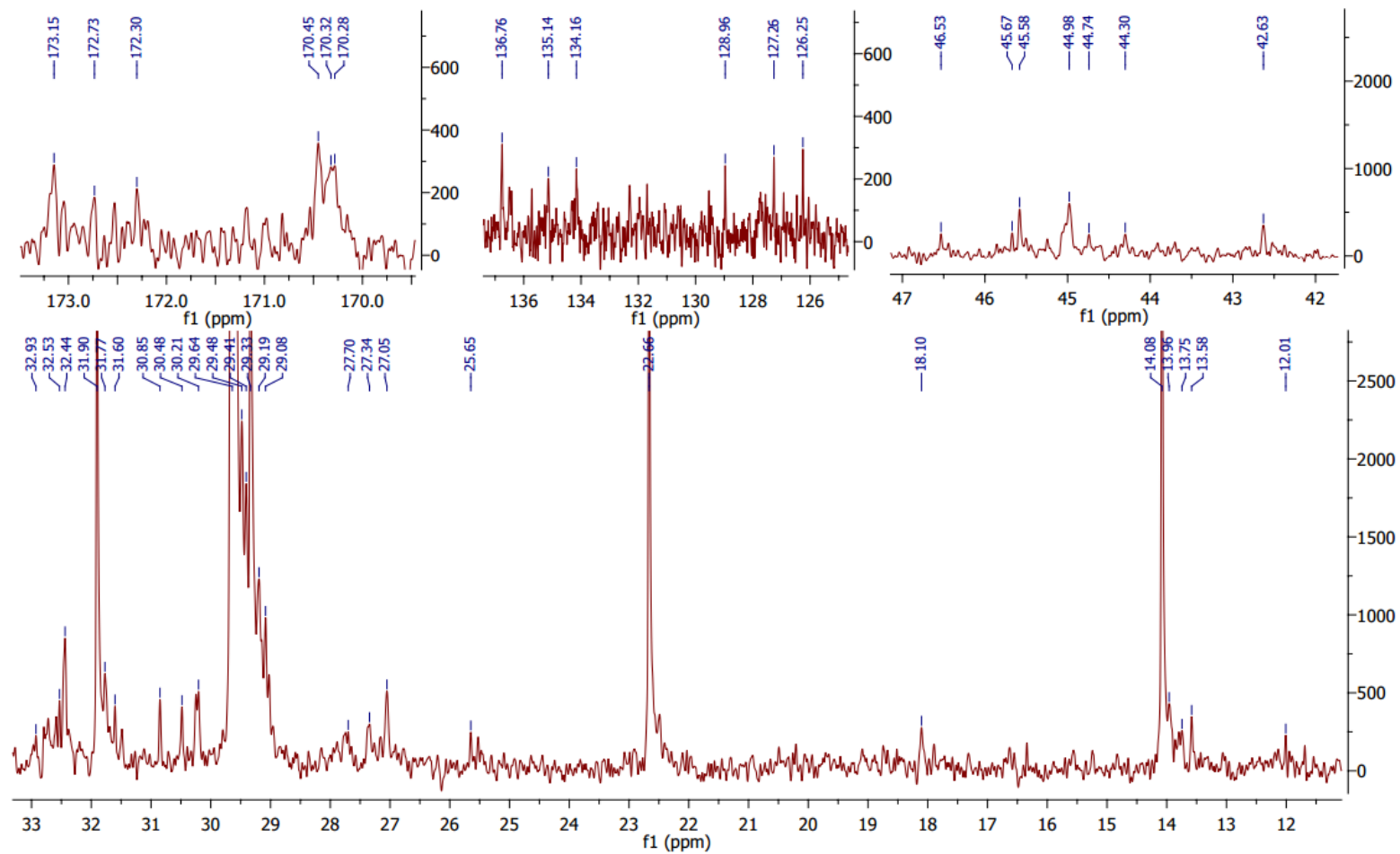


Figura 8.9 - Espectro ^{13}C RMN da amostra I.

8.3. Testes Preliminares - Rancimat

Através do estudo por estabilidade oxidativa com Rancimat 679 *Metrohm*, obteve-se informação sobre a reatividade das amostras de ASA na presença de um agente oxidante. As Figuras 8.10-13 representam os gráficos de condutividade eléctrica obtidos para as 8 amostras comerciais com e sem água adicionada.

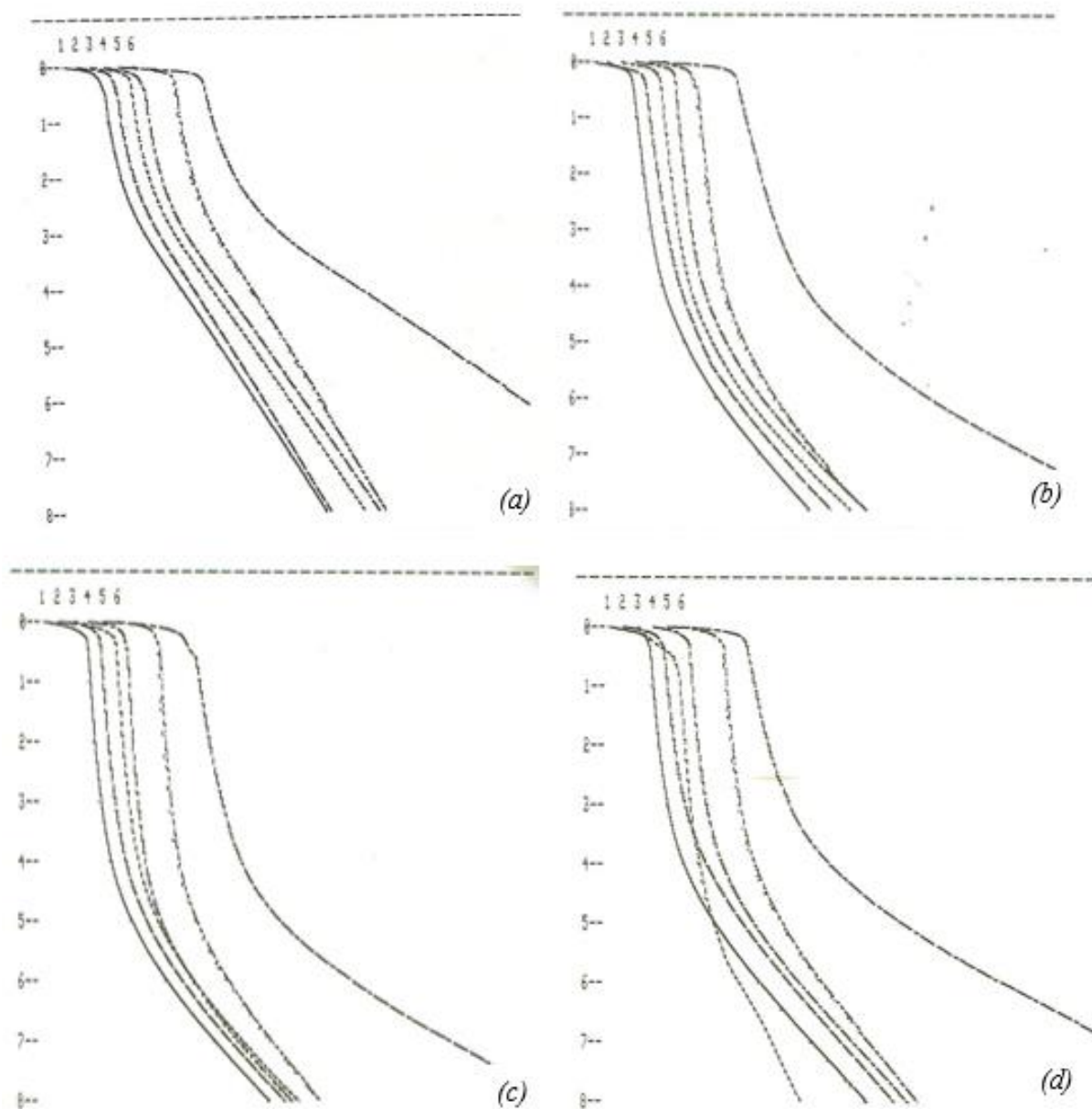


Figura 8.10 - Representação gráfica de condutividade eléctrica (μS) em função do tempo (h) das amostras: (a) Mare ASA 220 VS, (b) Mare ASA 31 EX, (c) Mare 31 NE e (d) IVAX 111 S, sem adição de água destilada.

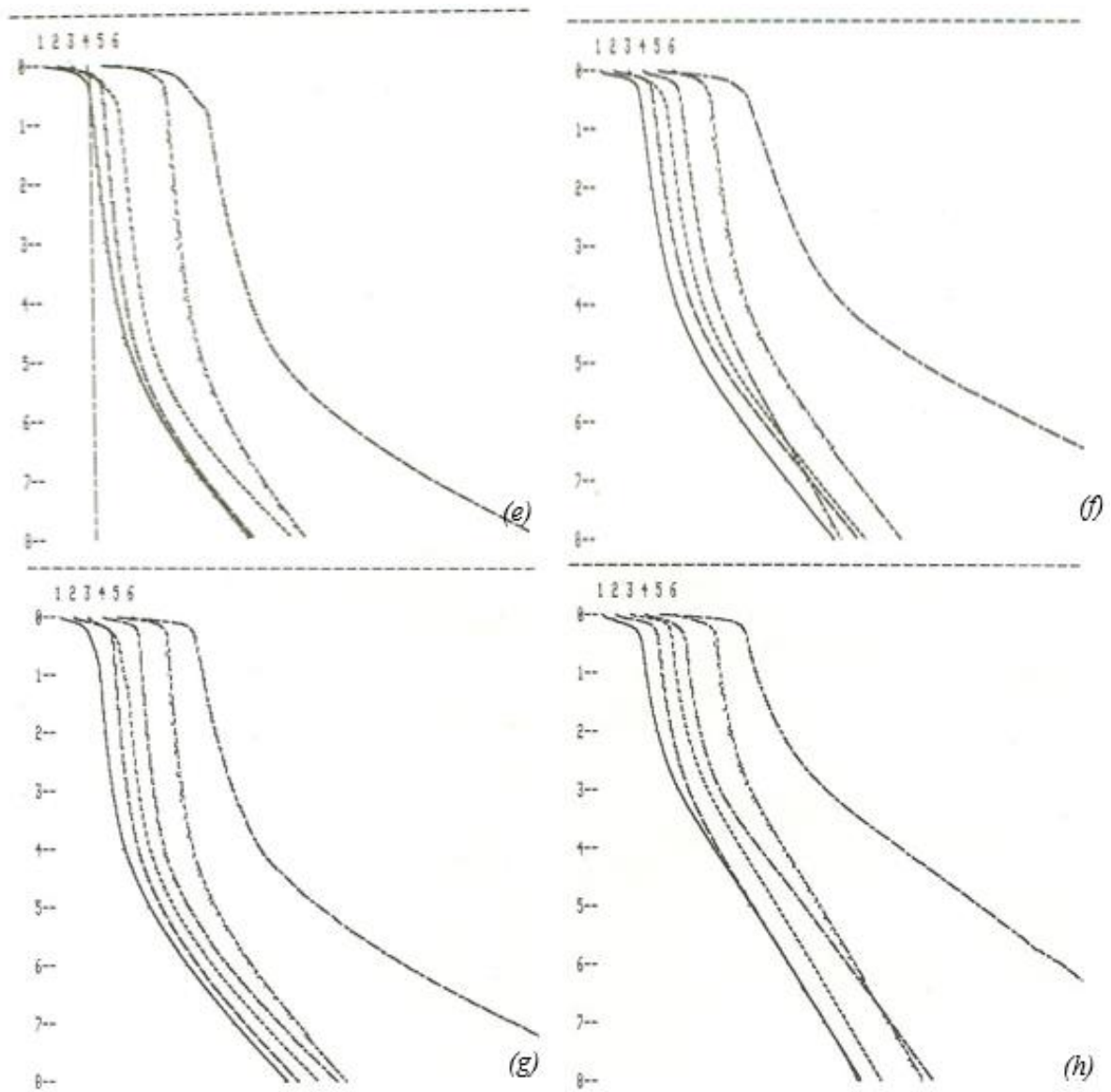


Figura 8.11 - Representação gráfica de condutividade eléctrica (μS) em função do tempo (h) das amostras: (e) Fennosize AS 1000, (f) Fennosize AS 3000, (g) Amostra I e (h) Amostra S, sem adição de água destilada.

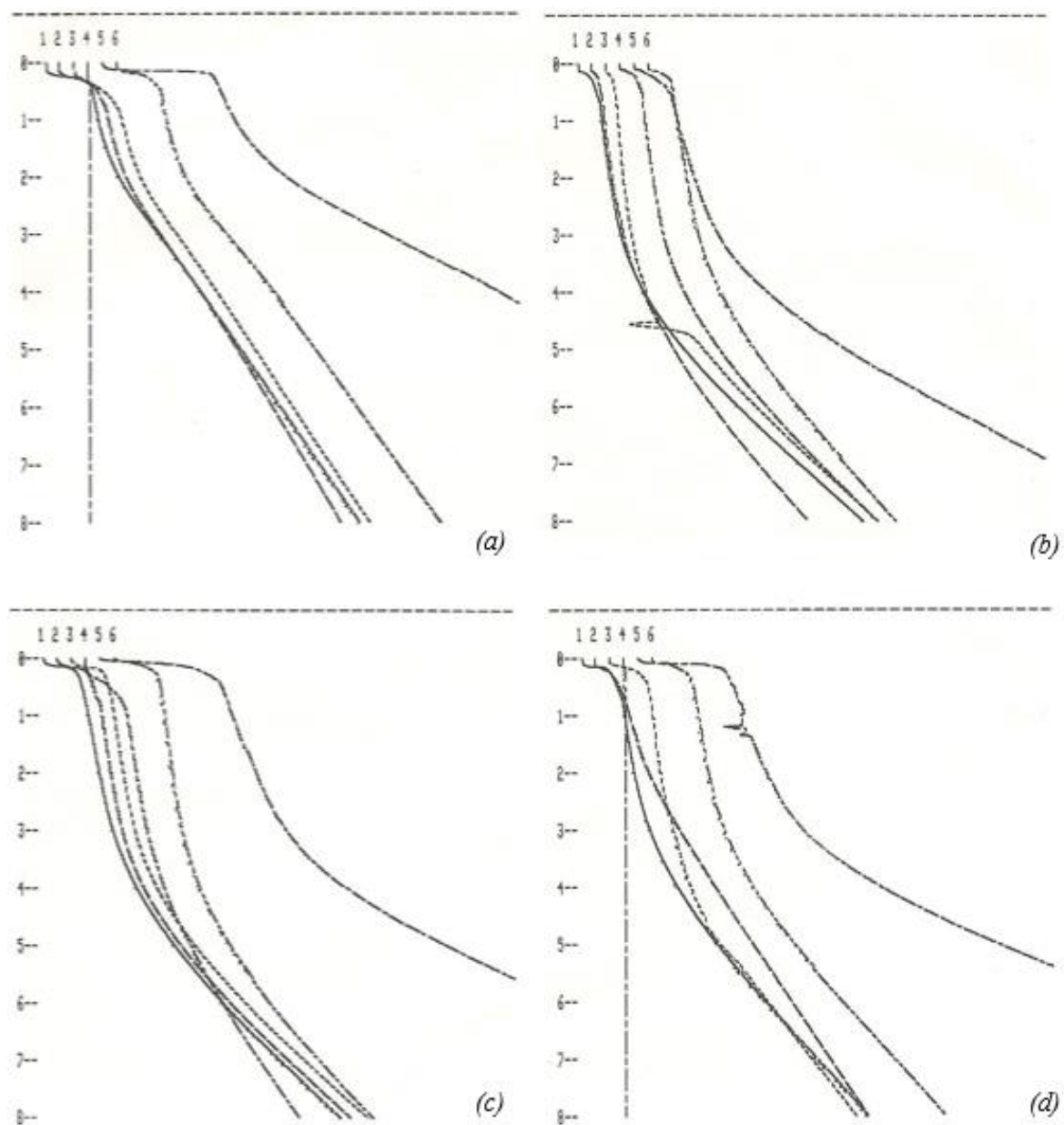


Figura 8.12 - Representação gráfica de condutividade eléctrica (μS) em função do tempo (h) das amostras: (a) Mare ASA 220 VS, (b) Mare ASA 31 EX, (c) Mare 31 NE e (d) IVAX 111 S, com adição de água destilada.

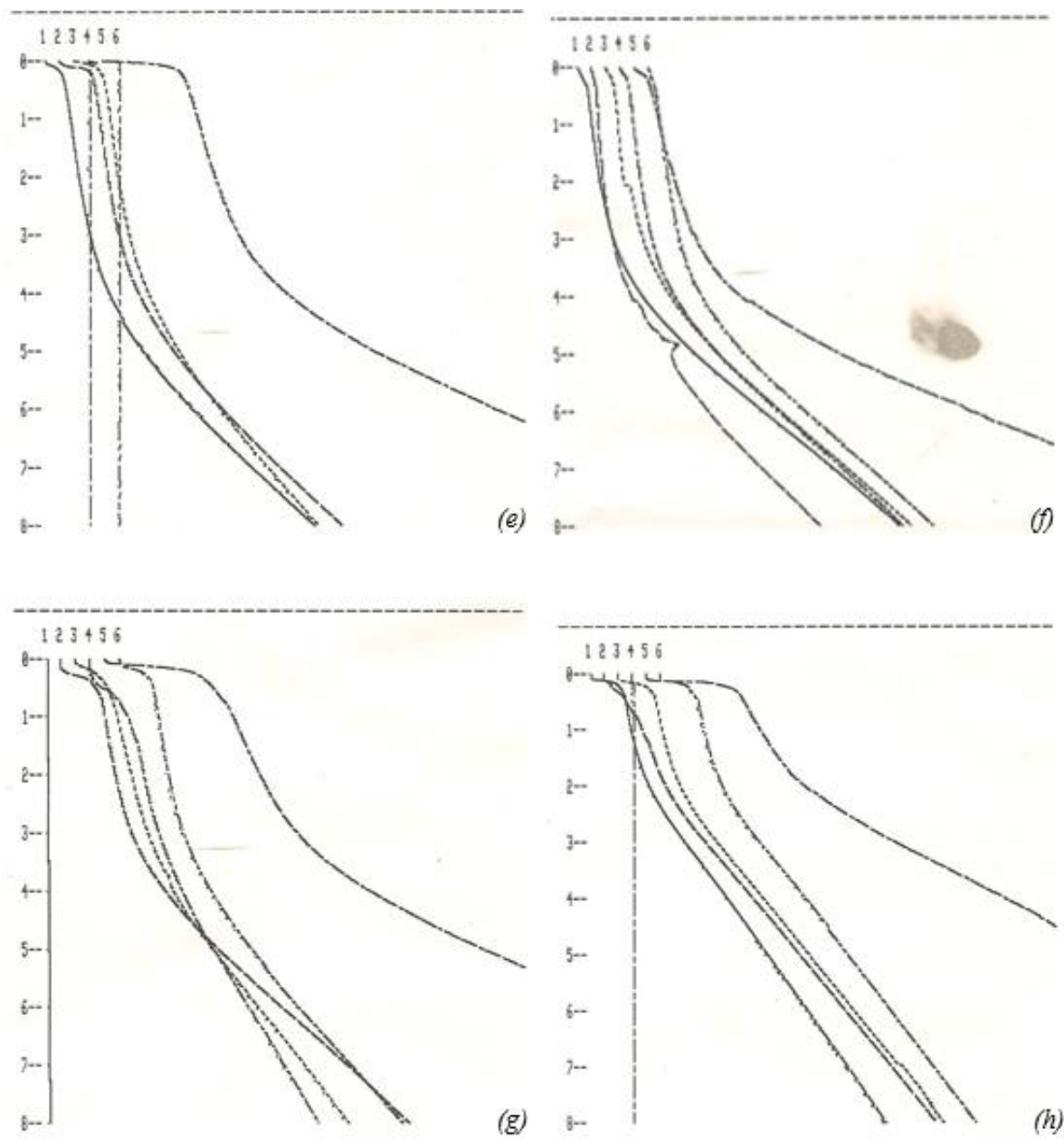


Figura 8.13 - Representação gráfica de condutividade eléctrica (μS) em função do tempo (h) das amostras: (e) Fennosize AS 1000, (f) Fennosize AS 3000, (g) Amostra I e (h) Amostra S, com adição de água destilada.

8.4. Emulsões do ASA – Distribuição do Tamanho de Partícula

As Tabelas 8.1 e 8.2 apresentam os resultados experimentais de distribuição do tamanho de partícula para o intervalo de rácio amido/ASA entre 1.0 e 3.0, permitindo determinar para cada amostra o valor de rácio óptimo.

Tabela 8.1 - Distribuição do tamanho de partículas (μm) e respectiva percentagem das emulsões de ASA e água destilada para valores de rácio AMIDO/ASA entre 1.0 e 1.8

| Rácio | Fennosize 3000 | Fennosize 1000 | Mare ASA 220 VS | Mare ASA 31 EX | Mare 31 NE | Amostra S | IVAX 111 S | Amostra I |
|-------|--|--|---|---|--|---|--------------|---|
| 1.0 | | 4.460 (30.9%) 2.728 (30.4%) 0.814 (35.6%) 0.145 (3.1%) | 5.820 (70%) 2.843 (26.2%) 0.480 (3.8%) | 5.930 (35.4%) 1.457 (64.6%) | | 2.842 (69.6%) 1.342 (30.4%) | | |
| 1.2 | 4.690 (75%) 1.373 (7%) 0.340 (18%) | 2.187 (78.3%) 0.615 (20.2%) 0.218 (1.5%) | 5.020 (16.1%) 3.070 (58.3%) 1.223 (25.6%) | 5.510 (56.9%) 2.167 (18.1%) 0.527 (25%) | 5.910 (85.4%) 1.138 (3.8%) 0.401 (4.9%) 0.187 (5.9%) | 5.180 (65.5%) 0.652 (16.4%) 0.254 (18.1%) | | 5.680 (52.5%) 1.337 (7.6%) 0.805 (12.2%) 0.306 (27.7%) |
| 1.4 | 5.250 (55%) 1.616 (12%) 0.719 (19.6%) 0.197 (12.9%) | 5.450 (36.8%) 3.170 (51.7%) 0.559 (11.5%) | 5.730 (20%) 3.410 (18.5%) 1.654 (61.5%) | 4.720 (49.2%) 0.603 (50.8%) | 5.830 (69.7%) 1.329 (9.6%) 0.352 (20.7%) | 5.610 (50.4%) 0.464 (49.6%) | | 5.910 (31.7%) 1.563 (29.8%) 0.721 (31.9%) 0.217 (6.6%) |
| 1.6 | 5.530 (59.6%) 2.172 (14.4%) 0.802 (22.1%) 0.161 (3.9%) | 5.840 (57.3%) 3.360 (11.5%) 1.952 (13.9%) 0.882 (17.3%) | 5.920 (39%) 4.200 (31.9%) 2.517 (16.7%) 0.883 (12.4%) | 5.360 (32.5%) 2.410 (34.2%) 0.798 (21.3%) 0.254 (12%) | 5.920 (48.9%) 3.530 (15%) 1.712 (36.1%) | 4.780 (64.8%) 0.985 (14.4%) 0.363 (20.8%) | | 5.760 (15.9%) 0.853 (34%) 0.300 (50.1%) |
| 1.8 | 5.890 (4.4%) 3.410 (46%) 1.477 (14.6%) 0.788 (20.7%) 0.473 (14.6%) | 5.180 (69.6%) 0.916 (6%) 0.304 (24.4%) | 4.940 (23.7%) 2.352 (29%) 1.196 (12%) 0.570 (8%) | 4.010 (45.9%) 0.576 (54.1%) | 6.000 (88.4%) 0.765 (9.6%) 0.116 (2%) | 4.830 (29.8%) 2.487 (3.3%) 0.813 (15.8%) 0.321 (51.2%) | 5.750 (100%) | 5.960 (74.4%) 1.002 (10.1%) 0.187 (15.5%) |

Tabela 8.2 - Distribuição do tamanho de partículas (μm) e respectiva percentagem das emulsões de ASA e água destilada para valores de rácio AMIDO/ASA entre 2.0 e 3.0.

| Rácio | FennoSize 3000 | FennoSize 1000 | Mare ASA 220 VS | Mare ASA 31 EX | Mare 31 NE | Amostra S | IVAX 111 S | Amostra I |
|-------|--|---|---|--|---|--|--|--|
| 2.0 | 5.900 (38.1%) 2.300 (18.5%) 1.235 (10.1%) 0.579 (24.7%) 0.189 (8.6%) | 5.880 (57.9%) 3.640 (17.1%) 1.644 (12.5%) 0.208 (12.5%) | 5.120 (64.9%) 1.658 (27.4%) 0.314 (7.7%) | 5.620 (51.4%) 1.290 (25.2%) 0.357 (23.4%) | 5.700 (26.3%) 2.634 (59.4%) 0.862 (14.3%) | 5.780 (24%) 3.640 (12.2%) 0.672 (55.2%) 0.001 (8.6%) | 6.000 (100%) | 6.000 (66.9%) 0.310 (33.1%) |
| 2.2 | 3.240 (63.4%) 1.409 (22.5%) 0.256 (14.1%) | 5.020 (87.3%) 1.825 (11.4%) 0.384 (1.3%) | 5.840 (24.7%) 2.368 (47%) 0.636 (10%) 0.271 (18.3%) | 3.560 (46.9%) 2.069 (28.1%) 0.849 (4.1%) 0.263 (20.8%) | 4.390 (40.35%) 2.499 (21.4%) 1.389 (22.3%) 0.371 (16%) | 5.840 (12.4%) 3.590 (38.5%) 1.306 (8.3%) 0.430 (40.8%) | 5.980 (94.1%) 0.729 (5.9%) | 5.980 (90.7%) 0.636 (9.3%) |
| 2.4 | 5.480 (59.7%) 2.221 (10.3%) 0.391 (30%) | 5.900 (31.4%) 3.740 (56%) 0.369 (12.6%) | 5.660 (76.3%) 0.972 (6.8%) 0.271 (16.9%) | 5.870 (54.3%) 1.202 (11.8%) 0.614 (17.4%) 0.256 (16.4%) | 5.220 (31.7%) 2.589 (36.3%) 1.289 (22.3%) 0.406 (9.7%) | 4.660 (82.7%) 0.746 (17.3%) | 5.930 (46.8%) 3.150 (13.6%) 1.539 (10.5%) 0.338 (29.1%) | 5.120 (24.6%) 1.174 (67.9%) 0.238 (7.5%) |
| 2.6 | 5.770 (31.8%) 2.763 (46.1%) 0.783 (10.5%) 0.292 (11.6%) | | | | 5.870 (74.3%) 3.250 (13%) 0.498 (12.7%) | 5.330 (85.8%) 0.989 (5.1%) 0.469 (9.1%) | 5.960 (28%) 2.760 (10.1%) 1.254 (32.2%) 0.350 (29.7%) | 5.890 (42.2%) 2.441 (9.1%) 0.656 (14.5%) 0.257 (34.2%) |
| 2.8 | 5.900 (18.2%) 3.810 (28%) 1.418 (24%) 0.525 (10.7%) 0.250 (19.1%) | | | | 5.930 (63.2%) 3.530 (13.8%) 0.805 (10.6%) 0.272 (12.4%) | 5.940 (24.1%) 4.240 (13.6%) 2.850 (22%) 1.478 (21%) 0.489 (19.3%) | 5.540 (62.2%) 1.389 (13%) 0.140(24.8%) | 5.950 (96.4%) 0.955 (3.6%) |
| 3.0 | 3.580 (39.8%) 1.964 (15.7%) 1.091 (19.6%) 0.658 (19.5%) | | | | 5.780 (87.5%) 1.648 (12.5%) | 5.200 (54%) 1.569 (11%) 0.492 (35%) | 5.840 (86.8%) 2.397 (7.8%) 0.130 (5.4%) | |

As Figuras 8.14-21 correspondem aos gráficos gerados automaticamente pelo *software* Microtrac FLEX versão 11.0.0.2 durante o processo de emulsificação do ASA.

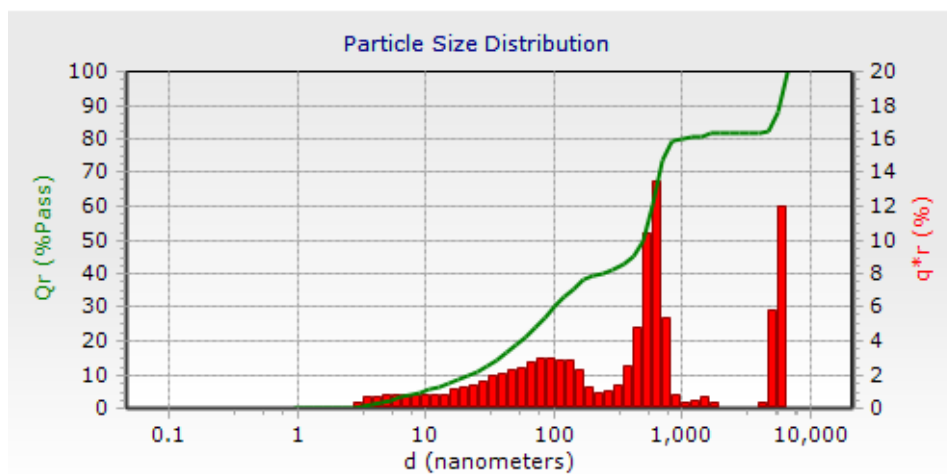


Figura 8.14 – Gráfico de distribuição do tamanho de partícula para o rácio óptimo (3.0) no ensaio com amido catiónico para a amostra FennoSize AS 3000.

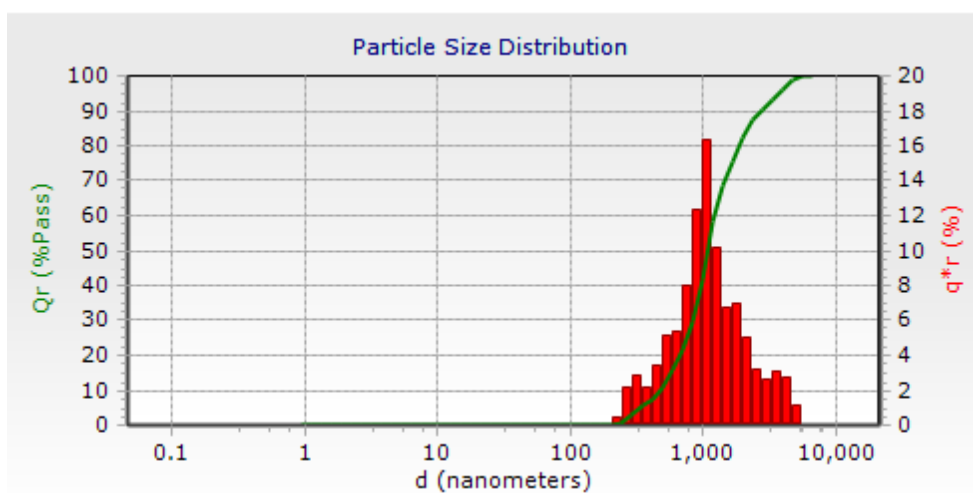


Figura 8.15 - Gráfico de distribuição do tamanho de partícula para o rácio óptimo (1.6) no ensaio com amido catiónico para a amostra FennoSize AS 1000.

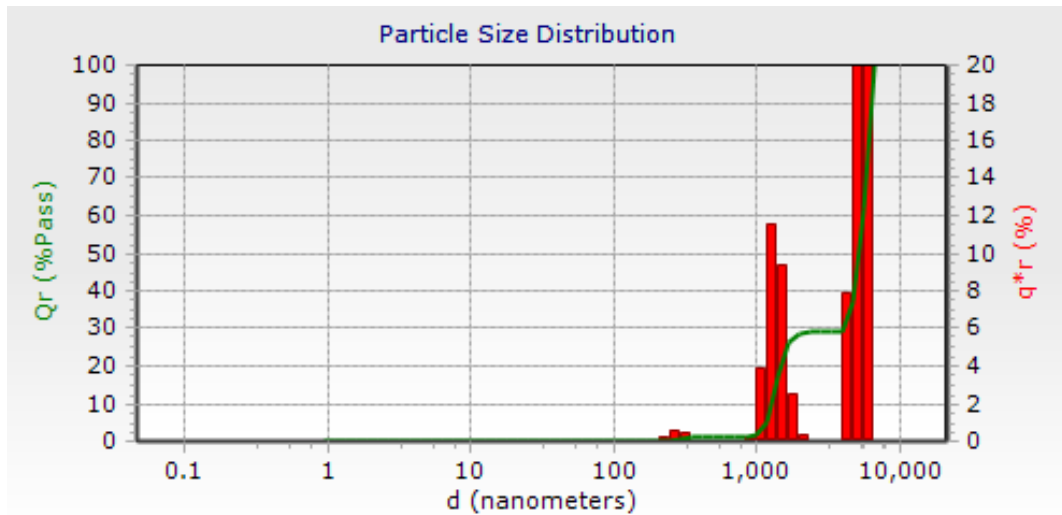


Figura 8.16 - Gráfico de distribuição do tamanho de partícula para o rácio óptimo (1.4) no ensaio com amido catiónico para a amostra Mare ASA 220 VS.

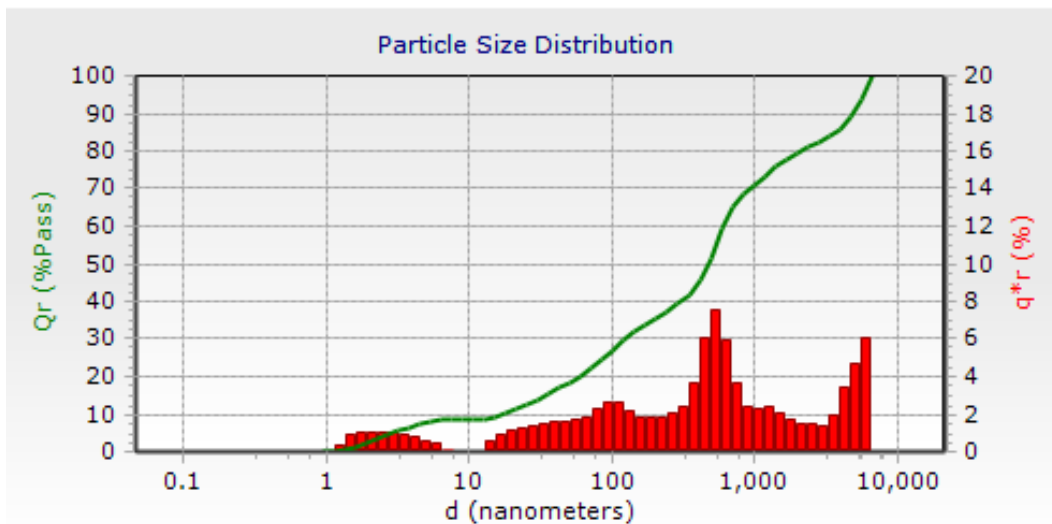


Figura 8.17 - Gráfico de distribuição do tamanho de partícula para o rácio óptimo (1.8) no ensaio com amido catiónico para a amostra Mare ASA 31 EX.

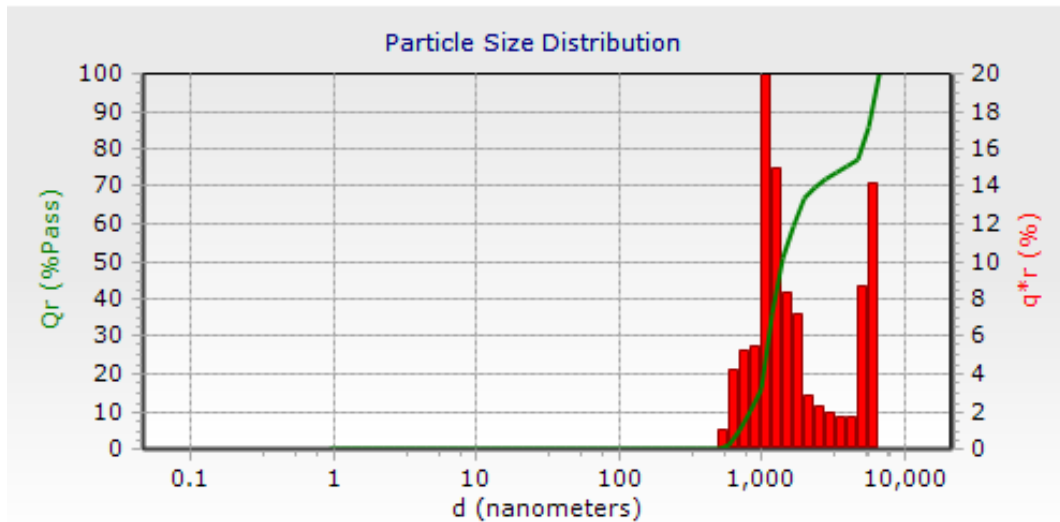


Figura 8.18 - Gráfico de distribuição do tamanho de partícula para o rácio óptimo (1.6) no ensaio com amido catiónico para a amostra Mare 31 NE.

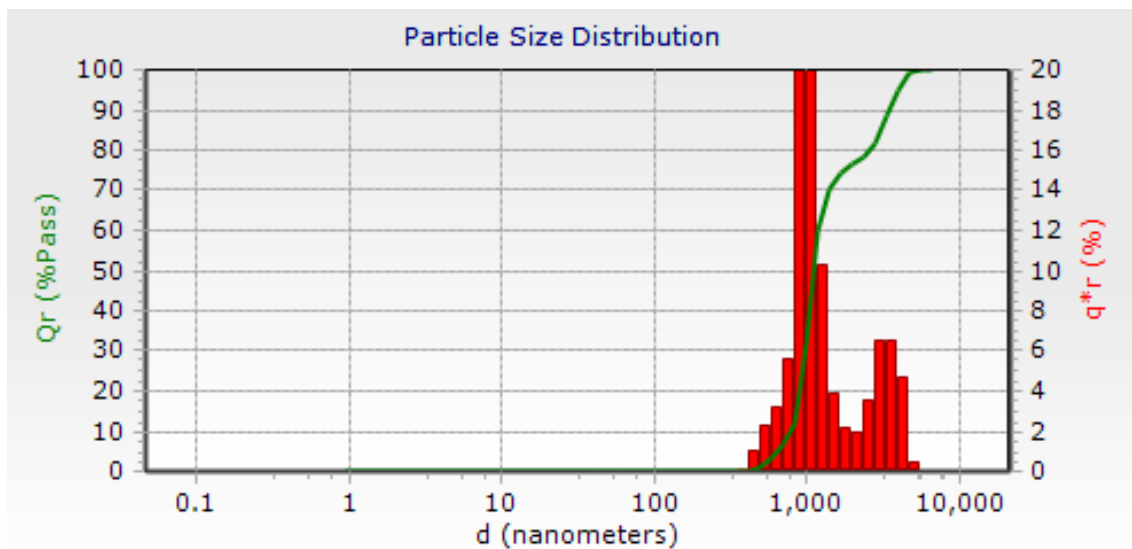


Figura 8.19 - Gráfico de distribuição do tamanho de partícula para o rácio óptimo (2.0) no ensaio com amido catiónico para a amostra S.

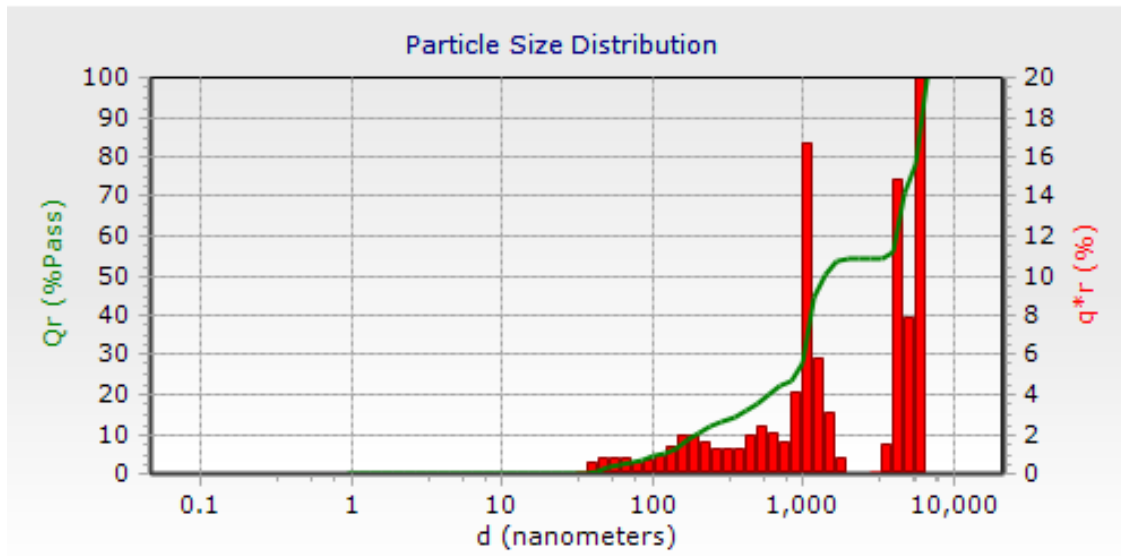


Figura 8.18 - Gráfico de distribuição do tamanho de partícula para o rácio óptimo (2.6) no ensaio com amido catiónico para a amostra Ivax 111 S.

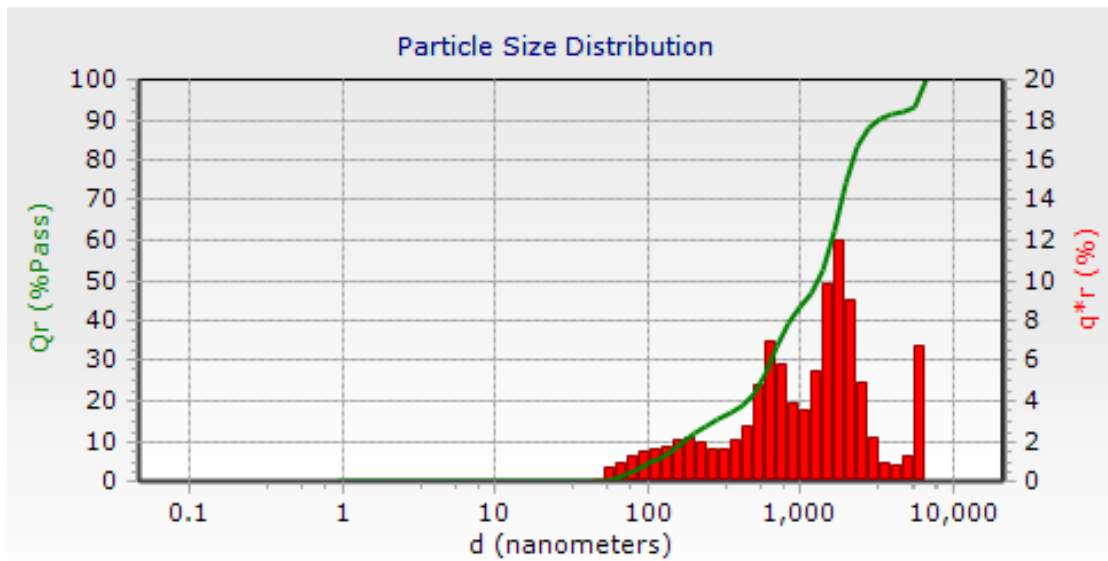


Figura 8.19 - Gráfico de distribuição do tamanho de partícula para o rácio óptimo (1.4) no ensaio com amido catiónico para a amostra I.