



Universidade de Aveiro

APLICAÇÃO DE CARBONATOS DE CÁLCIO NO REVESTIMENTO DE PAPÉIS

Natércia Maria Ferreira dos Santos

**AVEIRO
1999**

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
AGRADECIMENTOS	xi
RESUMO	xiii
<i>ABSTRACT</i>	xiv
INTRODUÇÃO	1
PARTE A - PAPÉIS REVESTIDOS	
I. TIPOS E FUNÇÃO DO CARBONATO DE CÁLCIO NO PAPEL	3
I. 1. Introdução	3
I. 2. Carbonato de cálcio natural (GCC)	7
I. 2. 1. Processos de preparação	8
I. 2. 2. Utilização como pigmento	11
I. 3. Carbonato de cálcio precipitado (PCC)	12
I. 3. 1. Processos de síntese	13
I. 3. 2. Utilização como pigmento	15
II. PAPEL	17
II. 1. Introdução	17
II. 2. História do papel	19
II. 3. Desenvolvimento das tecnologias de fabrico do papel	21
II. 4. História da utilização dos papéis	22
II. 5. O papel na actualidade	23
II. 5. 1. Produção e consumo de papel em Portugal	25
II. 5. 2. O papel e a revolução digital	25
III. REVESTIMENTO DO PAPEL	26
III. 1. Introdução	26
III. 2. História do revestimento	
III. 3. Papel revestido	29
III. 3. 1. Calda de revestimento	29
III. 3. 1. 1. Introdução	29
III. 3. 1. 2. Composição da calda	30
III. 3. 1. 2. 1. Pigmentos	31
III. 3. 1. 2. 2. Ligantes	31
III. 3. 1. 2. 3. Aditivos	33
III. 3. 2. Operação de revestimento	35
III. 3. 2. 1. Introdução	35
III. 3. 2. 2. Preparação da calda de revestimento	36
III. 3. 2. 3. Propriedades reológicas da calda de revestimento	37
III. 3. 2. 4. Operações de deposição, secagem e calandragem	39
III. 3. 2. 4. 1. Deposição	39

III. 3. 2. 4. 2. Secagem	43
III. 3. 2. 4. 3. Calandragem	44
III. 4. Propriedades dos papéis revestidos	46
III. 4. 1. Introdução	46
III. 4. 2. Grau de brancura	47
III. 4. 3. Opacidade	47
III. 4. 4. Brilho	48
III. 4. 5. Lisura	48
III. 4. 6. Absorção de tinta	49
III. 4. 7. Resistência ao arrepelamento	49
PARTE B - TRABALHO EXPERIMENTAL	
I. INTRODUÇÃO	51
II. CARACTERIZAÇÃO DOS PIGMENTOS	52
II. 1. Propriedades físicas dos pigmentos	53
II. 2. Análise química dos pigmentos	54
II. 3. Propriedades das misturas	55
III. CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES	58
III. 1. Determinação do pH das suspensões	58
III. 2. Estudo da influência do pH na viscosidade das suspensões	59
III. 3. Estudo da influência da quantidade de dispersante na viscosidade das suspensões	62
IV. CARACTERIZAÇÃO DAS CALDAS	66
IV. 1. Preparação da calda	66
IV. 2. Composição	66
IV. 3. Características das caldas	67
V. APLICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	68
V. 1. Equipamento	68
V. 2. Condições de operação	69
VI. CALANDRAGEM	70
VI. 1. Equipamento	70
VI. 2. Condições de operação	71
VII. CARACTERIZAÇÃO DOS PAPÉIS	72
VII. 1. Características físicas	74
VII. 1. 1. Características estruturais	74
VII. 1. 2. Características de resistência mecânica	75
VII. 2. Características ópticas	76
PARTE C - RESULTADOS E DISCUSSÃO	
I. INTRODUÇÃO	79

II. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	80
II.1. Gramagem	81
II. 2. Espessura	82
II. 3. Densidade aparente	83
II. 4. Lisura	84
II. 5. Permeabilidade ao ar	86
III. PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA MECÂNICA	88
III. 1. Resistência à tracção / Alongamento	89
III. 3. Resistência ao rebentamento	90
III. 4. Resistência ao rasgamento	91
III. 5. Resistência à dobragem	91
III. 6. Rigidez	92
III. 7. Coesão interna	93
IV. PROPRIEDADES ÓPTICAS	95
IV. 1. Brilho	96
IV. 2. Grau de brancura	97
IV. 3. Opacidade	98
IV. 4. L. a. b.	99
IV. 5. Coeficiente específico de dispersão da luz (CEDL)	101
IV. 6. Coeficiente específico de absorção da luz (CEAL)	102
V. PROPRIEDADES DE APTIDÃO À IMPRESSÃO	103
V. 1. Brilho de impressão	104
V. 2. Índice de penetração da tinta	105
VI. POROSIMETRIA DE INTRUSÃO DE MERCÚRIO	114
VI. 1. Introdução	114
VI. 2. Resultados e discussão	115
VII. CORRELAÇÕES ENTRE PROPRIEDADES	120
VII. 1. Introdução	120
VII. 2. Espessura	121
VII. 3. Permeabilidade ao ar Bendtsen	122
VII. 4. Lisura Bendtsen	123
VII. 5. Coeficiente específico de dispersão da luz (CEDL)	124
VII. 6. Índice de penetração da tinta	125
VII. 7. Brilho de impressão	126
CONCLUSÕES	129
INVESTIGAÇÕES FUTURAS	132
BIBLIOGRAFIA	133
ANEXOS	142

ÍNDICE DE TABELAS

PARTE A - PAPÉIS REVESTIDOS

Tabela I.1 - Taxas de incorporação de minerais por tipos de papel

Tabela I.2 - Consumo de minerais na indústria papelreira (%)

Tabela I.3 - Características de carbonatos de cálcio naturais e precipitados

Tabela I.4 - Necessidade de espaço para armazenamento

Tabela I.5 - Viscosidade de caldas com diferentes composições

Tabela II.1 - Cronologia da produção de papel

Tabela II.2 - Cronologia das alterações tecnológicas na produção de papel

Tabela II.3 - Cronologia da utilização dos papéis

Tabela III.1 - Classificação dos revestimentos

Tabela III.2 - Propriedades influenciadas pelos monómeros do ligante

Tabela III.3 - Relação ligante/pigmento para vários processos de impressão

Tabela III.4 - Evolução de várias propriedades do papel com o grau de calandragem

Tabela III.5 - Influência da forma das partículas do pigmento nas características ópticas de um papel revestido

PARTE B - TRABALHO EXPERIMENTAL

Tabela II.1 - Lotações de pigmentos

Tabela II.2 - Caracterização dos pigmentos

Tabela II.3 - Propriedades dos pigmentos

Tabela II.4 - Ensaio realizados

Tabela II.5 - Análise química utilizando Espectrometria de Fluorescência de RX, Espectrofotometria de Chama e Perda ao Rubro.

Tabela II.6 - Resultados das análises granulométricas

Tabela II.7 - Resultados referentes à absorção de óleo

Tabela II.8 - Avaliações do índice de empacotamento

Tabela III. 1 - pH das suspensões dos pigmentos

Tabela III.2 - Teores de sólidos

Tabela IV.1 - Composição das caldas

Tabela IV.2 - Características das caldas

Tabela V.1 - Condições de operação

Tabela VI.1 - Condições operacionais

Tabela VII.1 - Características dos papéis

Tabela VII.2 - Análises complementares

PARTE C - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela II.1 - Gramagens dos papéis revestidos

Tabela II.2 - Métodos para medição da lisura

Tabela III.1 - Desvio-padrão dos resultados de coesão interna

Tabela VI.1 - Resultados do ensaio de porosimetria de intrusão de mercúrio

Tabela síntese dos resultados - Aplicações preferenciais dos pigmentos

ÍNDICE DE FIGURAS

PARTE A - PAPÉIS REVESTIDOS

Figura I.1 - Localização dos afloramentos de calcários do Jurássico e de mármore do Paleozóico

Figura I.2 - Fluxograma do tratamento típico de carbonatos de cálcio naturais

Figura I.3 - Diferentes morfologias dos PCC

Figura III.1 - Tipos de fluidos distintos pela respectiva viscosidade

Figura III.2 - Sistema de rolos

Figura III.3 - Sistema de lâmina de ar

Figura III.4 - Sistema de lâmina

Figura III.5 - *Size-press* horizontal

PARTE B - TRABALHO EXPERIMENTAL

Figura II.1 - Variação da absorção de óleo com a composição da mistura

Figura II.2 - Variação do índice de empacotamento com a composição da mistura

Figura II.3 - Absorção de óleo *versus* índice de empacotamento

Figura III.1 - Variação da viscosidade da suspensão de GCC com o pH

Figura III.2 - Variação da viscosidade das suspensões de PCC(E) e PCC(R) com o pH

Figura III.3 - Variação da viscosidade da suspensão da mistura M1 com o pH

Figura III.4 - Variação da viscosidade da suspensão da mistura M2 com o pH

Figura III.5 - Variação da viscosidade da suspensão da mistura M3 com o pH

Figura III.6 - Variação da viscosidade da suspensão da mistura M4 com o pH

Figura III.7 - Variação da viscosidade da suspensão da mistura M5 com o pH

Figura III.8 - Variação da viscosidade da suspensão da mistura M6 com o pH

Figura III.9 - Influência na viscosidade da quantidade de GCC na mistura

Figura III.10 - Variação da viscosidade da suspensão de GCC em função da quantidade de dispersante

Figura III.11 - Variação da viscosidade da suspensão M1 em função da quantidade de dispersante

Figura III.12 - Variação da viscosidade da suspensão M3 em função da quantidade de dispersante

Figura III.13 - Variação da viscosidade da suspensão M5 em função da quantidade de dispersante

Figura III.14 - Variação da viscosidade da suspensão de PCC(E) em função da quantidade de dispersante

Figura V.1 - Máquina de revestir

Figura VI.1 - Calandra de laboratório

Figura VII.2 - Fenómenos físicos que influenciam a trajetória dos raios de luz que incidem sobre uma folha de papel

PARTE C - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura II.1 - Variação da espessura do papel com a composição do revestimento

Figura II.2 - Variação da espessura do papel com a composição do revestimento

Figura II.3 - Variação da densidade do papel com a composição do revestimento

Figura II.4 - Variação da lisura do papel com a composição do revestimento

Figura II.5 - Variação da lisura do papel com a composição do revestimento

Figura II.6 - Variação da permeabilidade ao ar Bendtsen do papel com a composição do revestimento

Figura II.7 - Variação da permeabilidade ao ar Parker Print-surf do papel com a composição do revestimento

Figura III.1 - Variação do índice de tracção do papel com a composição do revestimento

Figura III.2 - Variação do alongamento do papel com a composição do revestimento

Figura III.3 - Variação do índice de rebentamento do papel com a composição do revestimento

Figura III.4 - Variação do índice de rasgamento do papel com a composição do revestimento

Figura III.5 - Variação da resistência à dobraagem do papel com a composição do revestimento

Figura III.6 - Variação da rigidez do papel com a composição do revestimento

Figura III.7 - Variação da coesão interna do papel com a composição do revestimento

Figura IV.1 - Variação do brilho do papel com a composição do revestimento (face A)

Figura IV.2 - Variação do brilho do papel com a composição do revestimento (face B)

Figura IV.3 - Variação do grau de brancura do papel com a composição do revestimento

Figura IV.4 - Variação da opacidade do papel com a composição do revestimento

Figura IV.5 - Variação da luminosidade (L) do papel com a composição do revestimento

Figura IV.6 - Variação do parâmetro a do papel com a composição do revestimento

Figura IV.7 - Variação do parâmetro *b* do papel com a composição do revestimento

Figura IV.8 - Variação do coeficiente específico de difusão da luz do papel com a composição do revestimento

Figura IV.9 - Variação do coeficiente específico de absorção da luz do papel com a composição do revestimento

Figura V.1 - Variação do brilho de impressão com a composição do revestimento

Figura V.2 - Variação do brilho de impressão com a composição do revestimento

Figura V.3 - Variação do índice de penetração da tinta com a composição do revestimento

Figura V.4 - Variação do índice de penetração da tinta com a composição do revestimento

Figura V.5 - Manchas resultantes do ensaio para determinação do índice de penetração de tinta para os diferentes papéis revestidos (tamanho real)

Figura VI.1 - Variação da dimensão dos poros com a composição do revestimento

Figura VI.2 - CEDL *versus* incremento de intrusão de mercúrio

Figura VI.3 – Índice de penetração de tinta *versus* incremento de intrusão de mercúrio

Figura VI.4 - Incremento de intrusão de mercúrio nos papéis base, não calandrado e calandrado

Figura VI.5 - Incremento de intrusão de mercúrio nos papéis revestidos calandrados

Figura VII.1 - Espessura *versus* índice de empacotamento

Figura VII.2 - Espessura *versus* PAD

Figura VII.3 - Permeabilidade ao ar Bendtsen *versus* PAD

Figura VII.4 - Permeabilidade ao ar Bendtsen *versus* absorção de óleo

Figura VII.5 - Permeabilidade ao ar Bendtsen *versus* índice de penetração da tinta

Figura VII.6 - Lisura Bendtsen *versus* absorção de óleo

Figura VII.7 - CEDL *versus* índice de empacotamento

Figura VII.8 - Permeabilidade ao ar Bendtsen *versus* CEDL

Figura VII.9 - Índice de penetração *versus* absorção de óleo

Figura VII.10 - Índice de penetração *versus* PAD

Figura VII.11 - Brilho de impressão *versus* % < 2 μ m

Figura VII.12 - Brilho de impressão *versus* permeabilidade ao ar Bendtsen

Figura VII.13 - Brilho de impressão *versus* índice de penetração da tinta

RESUMO

O uso de minerais na indústria do papel remonta ao século XVIII. Nos papéis de impressão e escrita os minerais têm fundamentalmente dois objectivos: reduzir os custos de produção e melhorar a aptidão do papel à impressão. Existem duas formas de utilizar os minerais: como cargas, isto é, incorporados na estrutura fibrosa que constitui a base do papel ou como pigmentos, sob a forma de uma película depositada sobre a superfície do papel.

Este trabalho consistiu em estudar alguns carbonatos de cálcio (natural e precipitados) como pigmentos, em revestir um papel *offset* com caldas de diferentes composições (lotações de pigmentos) e em avaliar os papéis resultantes.

Um dos objectivos deste estudo residiu na avaliação do modo como as propriedades dos pigmentos influenciam as características das caldas de revestimento e as características finais dos papéis. Em paralelo, pretendia-se avaliar se o revestimento exercia a mesma influência sobre as características estruturais, mecânicas, ópticas e de aptidão à impressão dos papéis revestidos e se possível eleger a calda à qual correspondesse o melhor compromisso entre as propriedades dos papéis e o desempenho durante o processo de revestimento.

Os resultados das investigações levadas a efeito permitiram-nos concluir que não existe nenhuma calda ideal. Dependendo das exigências dos papéis revestidos, um revestimento com PCC(E) pode ser mais ou menos favorável do que um revestimento com GCC. Se o objectivo for produzir um papel com melhores características ópticas então o revestimento a seleccionar deverá conter PCC(E), se pelo contrário a prioridade for a aptidão à impressão então a escolha deverá recair sobre um revestimento com GCC.

ABSTRACT

Minerals are used in paper industry for decades, but presently the interest for paper higher brightness and good printability is being developed.

In printing and writing papers, minerals have predominantly two objectives: to reduce production costs and to improve printability and appearance.

It's possible to apply minerals in two forms: as filler, incorporated in the fibrous structure of the paper sheet or as pigment, in a thin coating layer applied to the paper sheet surface. Calcium carbonates and kaolin, are the main mineral fillers and pigments being used in the paper industry.

In the experimental studies we have been carrying out, two main categories of calcium carbonate were used: ground calcium carbonate (GCC) and two precipitated calcium carbonate [PCC(E) - scalenohedral and PCC(R) – rhombohedral]. After the determination of their specific properties as well as their application in woodfree paper with different coating formulation, the coated papers were evaluated. The optical, physical, mechanical characteristics are determined as well as printability.

The main goal of the present study was to determine the relationship between pigments intrinsic characteristics and their influence upon coated paper properties and rheology of the coating suspension. We pretended also to evaluate coating influence on paper characteristics and, if possible, to select the coating formulation showing the best compromise between paper performance and runnability during the coating process.

The overall basic results of the investigation being carrying out show that it doesn't exist an optimal coating formulation. Depending on the application of the paper grade, one paper coated with GCC can be better than another coated with PCC(E), but the opposite can be also true. If gloss is considered to be the most important paper property, the selection would go to GCC, but if good optical parameters are required, then the choice has to go to PCC(E) because this pigment makes the paper sheet structure more open therefore favouring light diffusion.

INTRODUÇÃO

Actualmente os minerais utilizados na indústria do papel deparam-se com novos desafios que são consequência das exigências técnicas dos diferentes tipos de papéis e da evolução tecnológica associada a este sector.

Em 1996, a nível mundial, produziram-se 280 milhões de toneladas de papel e cartão. Um estudo da Jakko Poyry estimou a produção para os próximos 15 anos em cerca de 420 milhões de toneladas de papel e cartão, isto significa um aumento de 140 milhões de toneladas ou seja um incremento anual de 3%. Os papéis revestidos são aqueles que, de acordo com o referido estudo, irão sofrer uma maior taxa de crescimento nos próximos anos, estimando-se o crescimento em 4% ao ano para os papéis com pasta mecânica e 5% ao ano para os papéis sem pasta mecânica (Hieber, O., 1999).

Estas razões levaram a concluir que o estudo dos papéis revestidos era importante. Este trabalho surgiu então com o objectivo de estudar a aplicação de diferentes pigmentos minerais no revestimento de papel e avaliar as propriedades finais dos papéis revestidos. A escolha de um pigmento é sempre um compromisso entre as características desse pigmento e o modo como influencia as propriedades finais dos papéis após o revestimento. O caulino, apesar das suas características intrínsecas excelentes para revestir papel, nomeadamente a forma e a distribuição dimensional das partículas e a estabilidade química, tem vindo a perder mercado em Portugal. Os carbonatos de cálcio naturais e precipitados, têm vindo a substituir progressivamente o caulino.

Perante este facto, a selecção dos pigmentos para este trabalho recaiu sobre três carbonatos de cálcio diferentes, um natural e dois precipitados (um de hábito romboédrico e outro de hábito escalenoédrico). Os pigmentos foram usados quer isoladamente quer em misturas com o objectivo de determinar a calda que apresentasse o melhor compromisso entre as características dos papéis e o desempenho durante o processo de revestimento.

PARTE A – PAPÉIS REVESTIDOS

I. TIPOS E FUNÇÃO DO CARBONATO DE CÁLCIO NO PAPEL

I. 1. INTRODUÇÃO

A indústria do papel, a nível mundial, consome cerca de 40 milhões de ton/ano de matérias primas não fibrosas. Destas, cerca de 75% são matérias primas minerais com maior ou menor grau de refinação e beneficiação que têm como objectivo fundamental melhorar as propriedades dos papéis nomeadamente no que diz respeito à aptidão à impressão. Utilizavam-se minerais na indústria do papel antes de se utilizar pasta proveniente de materiais lenhosos. O seu uso remonta aos finais do século XVIII, quando Samuel Hooper patenteava primeiro o alabastro, o talco e o gesso (1787) e mais tarde a argila (1790) como minerais para o fabrico do papel (Delgado, H., et al, 1989).

Entende-se por mineral, qualquer sólido cristalino e inorgânico, parte de uma rocha, minério ou agregado dispersóide ou coloidal, formado por processos físico-químicos que ocorrem na crosta terrestre ou nas camadas a esta adjacentes: manto superior, hidrosfera ou atmosfera. O carbonato de cálcio, particularmente sob as formas de calcário, de cré e de mármore micronizados, constituía cerca de 25% do total dos minerais utilizados pela indústria do papel (Gomes, C., 1990). Em 1998 e segundo Huggenberger, na Europa, essa percentagem atingiu mais de 50% sendo

predominantemente carbonato de cálcio natural e, prevê-se que no ano 2000 atinja os 60% (Delgado, H., 1995).

De um modo geral, podemos dizer que a introdução de minerais nos papéis de impressão e escrita tem principalmente dois objectivos: por um lado, reduzir os custos de produção, uma vez que aos minerais corresponde um custo por tonelada que ronda os 10 a 20% do preço da tonelada de pasta química (Williams, D., 1997) e por outro lado melhorar as características de imprimabilidade. Como a palavra-imprimabilidade - não figura no dicionário de língua portuguesa, advindo muito provavelmente da tradução do termo inglês "printability", vamos adoptar a seguinte definição para este termo: "conjunto de características de um suporte e de interacções entre este e o resto dos materiais que intervêm num processo de impressão, que permitem avaliar a aptidão do dito suporte para fornecer impressos com a qualidade e a produtividade desejada, sob determinadas condições operatórias e ambientais" (Coma, F. A., 1982).

A escolha dos minerais é função das características técnicas que estes apresentam, do seu preço e do local onde são extraídos. Este último factor explica as diferenças que existem nos padrões de consumo das indústrias papelarias na Europa, nos E.U.A. e ainda na Ásia onde dominam os talcos provenientes das grandes reservas existentes na China.

As taxas de incorporação mineral nos papéis é variável atingindo o seu máximo em papéis revestidos. Apresenta-se seguidamente na tabela I.1 as taxas de incorporação de minerais por tipo de papéis.

Tabela I.1 - Taxas de incorporação de minerais por tipos de papel

Tipos de papéis	% de incorporação mineral
Jornal	< 12%
Papel com pasta mecânica não revestido	< 35%
Papel sem pasta mecânica não revestido	< 30%
Papel revestido	< 50%
Cartão	< 7%
Sanitário	0

(adaptado de Williams, D., 1997)

Em geral, os minerais que são incorporados na massa fibrosa do papel designam-se por cargas e os que são depositados sobre a superfície do papel na forma de revestimento são designados por pigmentos. Trata-se muitas vezes dos mesmos minerais, mas os pigmentos apresentam-se com uma granulometria mais

fina, com um maior grau de pureza e são habitualmente mais brancos. Como estes últimos são mais finos têm maior poder de cobertura, melhorando a opacidade e o grau de brancura (porque permitem uma maior difusão da luz), o brilho (principalmente após a calandragem) e a imprimabilidade do papel (Valette, P., et al, 1989).

Desde os anos 60 que, na Europa, o carbonato de cálcio natural - CCN (esta é a sigla mais correcta, mas industrialmente esta matéria prima é conhecida por GCC - carbonato de cálcio moído ou micronizado e, como tal, ao longo deste texto será assim referido) é utilizado na indústria do papel como carga, mas só mais tarde começou a ser usado como pigmento, por volta do início dos anos 80 (Ishley, J. N., 1998). A sua utilização como pigmento tem vindo a crescer continuamente desde 1981, por se ter verificado ser mais conveniente do que o caulino no processo alcalino de fabrico de papel.

A indústria papelreira também utiliza carbonato de cálcio precipitado - CCP (pela razão apontada relativamente ao GCC esta sigla será substituída por PCC) produzido por diferentes processos, alguns deles usando como matéria prima o próprio carbonato de cálcio natural. Para sintetizar PCC, é seleccionado carbonato de cálcio de elevado grau de pureza (95% de CaCO_3), o qual é calcinado de modo a produzir dióxido de carbono e óxido de cálcio. Para o efeito, a matéria prima deve estar isenta de impurezas coradas ou abrasivas. O dióxido de carbono é então arrefecido, depurado, se necessário, a fim de remover contaminantes e armazenado para posterior utilização na síntese do PCC. O óxido de cálcio é disperso em água sob controlo rigoroso das condições de dispersão para produzir uma suspensão de hidróxido de cálcio que será posteriormente submetida a uma crivagem para eliminar impurezas e algum óxido de cálcio que não tenha reagido. Na preparação de PCC, a pureza, a dimensão das partículas, a concentração e a temperatura da suspensão exercem uma grande influência nas propriedades físicas do produto final (Ishley, J. N., 1998).

Na tabela I.2 listam-se alguns dados relativamente à evolução do consumo de minerais na indústria papelreira, na Europa Ocidental.

Tabela I.2 - Consumo de minerais na indústria papelreira (%)

	1991	1996	2001
Gesso/GCC	45	49	45
Caulino	49	40	33
Outros	5	5	4
PCC	1	6	18
Total (Mt)	7.2	8.7	10.8

(Tettrup, P. B., 1999)

Inicialmente, as principais razões para usar PCC no revestimento de papel prendiam-se com o facto deste pigmento favorecer apenas a brancura e a opacidade do papel. No entanto, com o avanço das exigências dos papéis suporte para a impressão, para uma melhor receptividade à tinta e para a obtenção de papel de elevado brilho, tem-se verificado que a utilização de PCC tem satisfeito aquelas exigências (Ishley, J. N., 1998).

Na tabela I.3 figuram as principais características dos dois tipos de carbonatos de cálcio.

Tabela I.3 - Características de carbonatos de cálcio naturais e precipitados (Delgado, H., 1995).

Características	Carbonato de cálcio natural (GCC)	Carbonato de cálcio precipitado (PCC)
Mineralogia	geralmente calcite	calcite ou aragonite
Forma das partículas	romboédrica	muitas formas possíveis (romboédrica, esférica, prismática, escalanoédrica, acicular)
Impurezas	geralmente silicatos	quase isento de impurezas
Opacidade	média	excelente
Propriedades reológicas	bom comportamento mesmo em suspensões com elevado teor de sólidos	problemáticas em suspensões com elevado teor de sólidos
Interferência nas ligações entre as fibras de celulose	média, permitindo a sua utilização em percentagem elevada	elevada, reduzindo as propriedades mecânicas das folhas de papel e limitando a sua utilização (<15%)
Porosidade das partículas	reduzida	elevada, tem tendência para a aglomeração aprisionando vazios
Abrasividade	geralmente mais abrasivos	geralmente menos abrasivos
Tamanho das partículas	geralmente mais grosseiras e maior variedade de tamanhos	geralmente mais finas e menor variedade de tamanhos
Utilização	carga e pigmento	principalmente como carga: também em formulações de cobertura mas em conjunto com outros pigmentos
Preço	geralmente mais baratos	geralmente mais caros

I. 2. CARBONATO DE CÁLCIO NATURAL (GCC)

Em Portugal, existem reservas muitíssimo grandes de calcários, estando os seus depósitos distribuídos pelos distritos de Coimbra, Leiria, Santarém, Lisboa, Setúbal e Faro. As ocorrências principais do calcário de melhor qualidade e de maior potencial para aplicação no papel pertencem, fundamentalmente, ao Jurássico médio.

O GCC é obtido a partir da moagem de rochas sedimentares (calcários) mas também pode ser obtido a partir de rochas metamórficas (mármore). Os calcários e os mármore são compostos essencialmente pelo mesmo mineral, calcite. Possuem, contudo, propriedades diferentes e diversas variedades.

As melhores variedades de calcário que podem ter utilização no papel, em Portugal, são os calcários litográficos e sublitográficos pertencentes ao Jurássico e mais especificamente ao Batoniano os quais têm grande desenvolvimento nas Serras do Sicó, dos Candeeiros e no planalto de Santo António. Quanto ao mármore, a melhor variedade é o branco sacaróide que ocorre particularmente na região de Borba - Vila Viçosa - Estremoz (Delgado, H. et. al. , 1989).

A composição e estrutura dos depósitos podem variar consideravelmente quer na horizontal quer na vertical de acordo com as condições físicas, químicas, biológicas e climáticas que presidiram durante a sedimentação e diagénese (conjunto de modificações químicas e físicas sofridas pelos sedimentos desde a deposição até à consolidação e transformação em rocha composta). Os processos metamórficos actuantes sobre os calcários por acção da temperatura e pressão crescente proporcionam recristalização que causa o aumento progressivo do grão de calcite dando origem a mármore. Os calcários mais puros contêm mais de 95% de calcite, um dos minerais mais abundantes na crosta terrestre (Gomes, C., 1990).

Os carbonatos de cálcio naturais são extraídos de rochas constituídas principalmente pelos minerais calcite (CaCO_3), aragonite (CaCO_3) e dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e apresentam partículas, quando moídos, com forma romboédrica.

Na figura I.1 apresenta-se um mapa com a localização dos afloramentos de calcários Jurássicos bem como do mármore Paleozóico da região de Borba - Vila Viçosa - Estremoz.

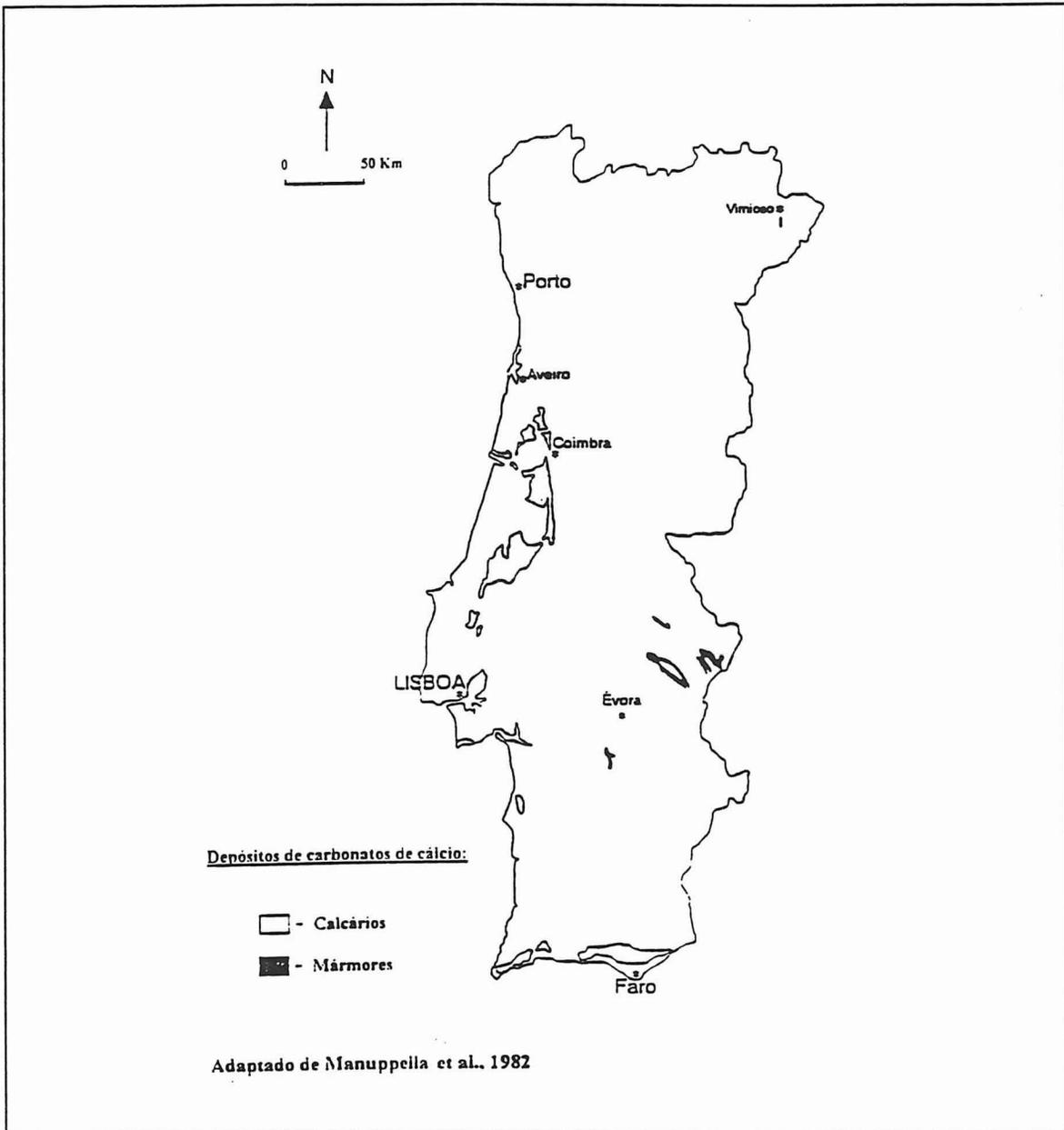


Figura I.1 - Localização dos afloramentos de calcários do Jurássico e de mármore do Paleozóico

I. 2. 1. Processos de preparação

A moagem do (GCC) pode ser realizada quer em meio aquoso quer em meio seco (ar) nas cerca de 60 unidades que existem a nível mundial, das quais mais de 30 estão na Europa. A exploração de calcários é feita a céu aberto de uma forma tradicional e, dependendo do fim a que se destina o produto final, assim se define se o processo de moagem deve ser em meio seco ou meio aquoso. A necessidade de outra beneficiação, além da moagem, como por exemplo a remoção de componentes

corados também é função da aplicação do produto acabado. A figura 1.2 ilustra as diferentes fases da preparação do GCC (Velho, J. et al, 1998).



Figura 1.2 - Fluxograma do tratamento típico de carbonatos de cálcio naturais.

A britagem é a primeira fase da preparação e tem por objectivo reduzir o tamanho dos blocos de calcário para fragmentos com cerca de 6 cm, em média. Posteriormente, dá-se uma crivagem para separar os fragmentos de maior dimensão e encaminhá-los novamente para o processo de britagem. Depois desta classificação, os fragmentos são então direccionados para o processo de moagem, em geral por via húmida, permitindo este processo produzir um pó com granulometria muito fina.

Na moagem seca, os fragmentos são reduzidos a pó em moínhos de bolas ou de martelos que originam produtos com diferentes dimensões consoante as condições de operação. Uma das variáveis mais importantes desta fase é o tempo de residência no moínho, por ser determinante na granulometria do produto final. O carbonato de cálcio obtido por este processo tem características que lhe permitem ser utilizado como carga na indústria do papel.

A moagem por via húmida é semelhante à anterior mas usa água como meio envolvente das partículas em vez de ar. Este método pode necessitar de uma adição de agentes químicos para evitar a floculação tornando assim mais fácil a operação de moagem. Estes agentes, dispersantes, melhoram a dispersão ao manter as partículas com um certo afastamento entre si, isto é, dispersas, dificultando a sua atracção por efeito de forças de Van der Waals. Os dispersantes são quase sempre de natureza aniónica baseados em poliácridatos ou polifosfatos de sódio (mas também existem suspensões estabilizadas cationicamente) e fornecem dois elementos essenciais:

- aniões OH^- que saturam a superfície do pigmento e incrementam a carga electronegativa favorecendo assim a repulsão entre as partículas negativas;

- catiões Na^+ que, ocupando o lugar dos catiões H^+ de menores dimensões, aumentam a espessura do filme de água que envolve a camada anterior constituída por OH^- . Esta dupla camada aumenta o potencial electronegativo, denominado potencial zeta, favorece a dispersão, impede a floculação e diminui a viscosidade da suspensão.

A viscosidade é uma outra característica muito importante para as caldas de revestimento. Segundo Newton, existe uma relação entre a viscosidade e a tensão de cisalhamento, traduzida pela seguinte expressão:

$$\eta = \tau / D$$

sendo η : viscosidade dinâmica em mPa.s (1 mPa.s = 1cp)

τ : tensão de cisalhamento em mPa

D: gradiente de velocidade em s^{-1}

Quando existe proporcionalidade entre D e τ , estamos perante um fluido com escoamento do tipo newtoniano. As caldas de revestimento em geral não obedecem a esta relação, sendo preferível que apresentem um escoamento pseudoplástico, em detrimento do escoamento dilatante, que deve ser evitado sob pena de não se conseguir revestir convenientemente o papel suporte.

A quantidade de dispersante que se utiliza depende da granulometria das partículas e da percentagem de sólidos existentes na suspensão, mas varia geralmente entre 0.1 e 1.0% (em massa) relativamente à massa do pigmento seco.

Na indústria do papel, mais de 80% do total de GCC é consumido sob a forma de *slurry* ou suspensão, isto é, processado por via húmida, porque esta suspensão apresenta numerosas vantagens tais como: poupança de energia, possibilidade de ser bombeada, menor volume de armazenamento (ver tabela I.4), menor impacte ambiental e possibilidade de aplicação directa nos processos quer como carga quer como pigmento (Huggenberger, L. et al, 1998).

Tabela I.4 - Necessidade de espaço para armazenamento

CaCO ₃ (suspensão) % de sólidos	Densidade (ton/m ³)	ton CaCO ₃ (seco) por m ³ de suspensão
65	1.69	1.10
70	1.79	1.25
75	1.89	1.42
78	1.96	1.53
80	2.01	1.61
CaCO ₃ em pó (30% < 2µm)	-	1.00
CaCO ₃ em pó (98% < 2µm)	-	0.50

O GCC é comercializado com uma quantidade de partículas de diâmetro esférico equivalente inferior a 2µm que pode variar entre 40 e 98% e um grau de brancura situado entre 80 e 96% (TAPPI Test Method T-452), dependendo da sua origem. A concentração de sólidos da suspensão pode atingir os 78% com uma viscosidade Brookfield de cerca de 500 mPa.s avaliada a 100 rpm (Wener, C., 1989).

I. 2. 2. Utilização como pigmento

Actualmente, na Europa, o GCC representa cerca de 50% do consumo de minerais que são utilizados como pigmentos no revestimento de papéis (Huggenberger, L. et al, 1998). Isto deve-se ao facto desta matéria prima apresentar excelentes características reológicas devido essencialmente à forma romboédrica das suas partículas. A adição de carbonato de cálcio numa calda de revestimento com caulino tem como efeito a diminuição da viscosidade como se mostra na tabela I.5.

Tabela I.5 - Viscosidade de caldas com diferentes composições

Suspensão	Composição	Teor de sólidos (%)	Viscosidade Brookfield (100 rpm)
1	100% Caulino	73	600 Mpa.s
2	65% Caulino + 35% GCC (90 < 2µm)	73	380 mPa.s
3	35% Caulino + 65% GCC	73	170 mPa.s
4	100% GCC	73	90 mPa.s

(adaptado de Huggenberger, L et al, 1998)

Além de um comportamento reológico muito favorável, o carbonato de cálcio possibilita ainda a formulação de caldas com elevado teor de sólidos, permitindo um aumento significativo da brancura dos papéis revestidos bem como uma redução apreciável nos custos de produção. O brilho do papel também melhora com a adição de GCC em caldas de caulino com teores de sólidos situados entre 67 e 70% se o GCC tiver entre 90 e 98% das partículas com diâmetro esférico equivalente inferior a $2\mu\text{m}$. A necessidade de ligante numa calda de caulino decresce à medida que a incorporação de GCC aumenta, devido ao seu elevado poder de empacotamento relativamente ao caulino usado tradicionalmente nos revestimentos (Huggenberger, L., 1998). As razões mais importantes para utilizar GCC como pigmento podem resumir-se deste modo:

- propriedades reológicas favoráveis
- melhor desempenho na máquina de revestimento
- teor de sólidos elevado
- poupança de energia no processo de secagem
- menor necessidade de ligantes
- boa imprimabilidade e elevado brilho de impressão

Devido ao facto de reunir todas estas vantagens prevê-se para 2005 um consumo mundial de GCC de cerca de 8.10^6 toneladas, considerando os GCC disponíveis actualmente e outros que venham a ser desenvolvidos para fazer face às exigências do mercado (Laufmann, M. et al, 1992). Relativamente à Europa Ocidental, está previsto para 2001 um consumo de cerca de $4,7.10^6$ toneladas. No tocante ao consumo como pigmento, no ano 2000 a Europa Ocidental deverá consumir cerca de $3,5.10^6$ toneladas (Hieber, O., 1999)

I. 3. CARBONATO DE CÁLCIO PRECIPITADO (PCC)

O carbonato de cálcio precipitado (PCC) pode ser obtido como produto principal da reacção ou como subproduto tendo sido produzido pela primeira vez em Birmingham, em 1850, e destinando-se quase exclusivamente a aplicações farmacêuticas (Chegwidden, J., 1997).

Na natureza, o carbonato de cálcio cristaliza segundo estruturas cristalinas muito diferentes: a calcite, que cristaliza no sistema trigonal, a aragonite que cristaliza

no sistema ortorrômbico e a vaterite que cristaliza no sistema hexagonal (Delgado, H., 1995). Por sua vez, os PCC mais comuns, à base de calcite trigonal apresentam partículas com hábitos distintos: romboédrico, prismático e escalenoédrico. Nos PCC à base de aragonite ortorrômbica, os hábitos mais vulgares das partículas são: prismático alongado ou acicular. A figura I.3 ilustra os diferentes hábitos cristalinos dos PCC (Linderstrøm-Lang, S. et al, 1997).

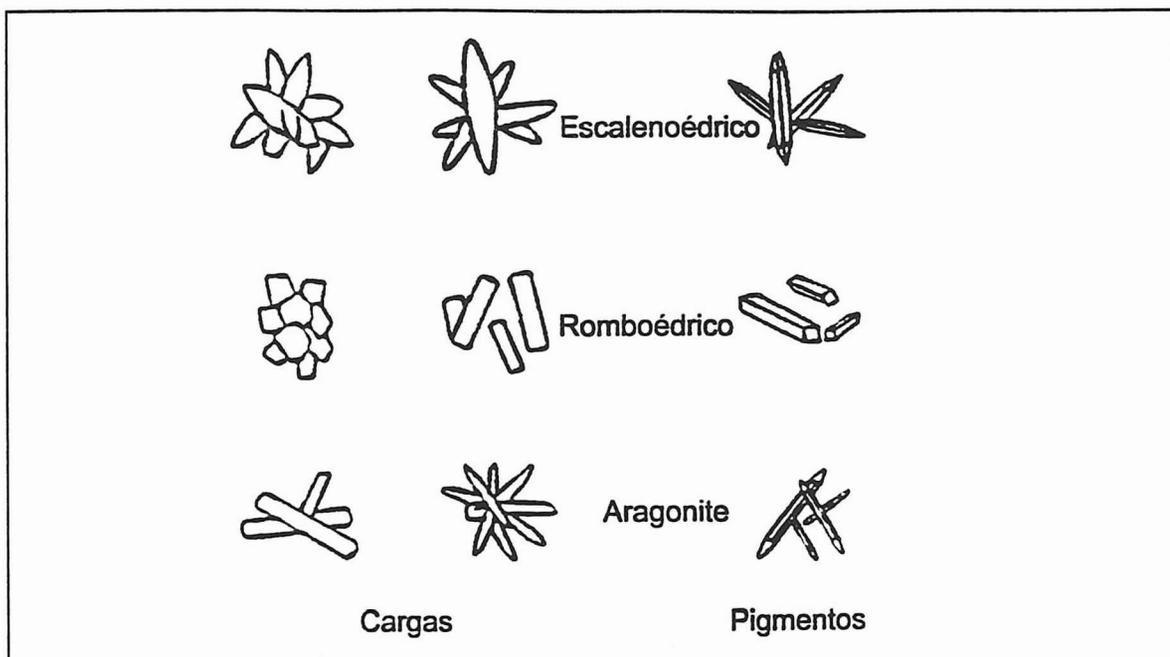


Figura I.3 - Diferentes morfologias dos PCC

I. 3. 1. Processos de síntese

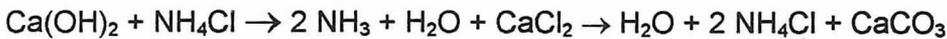
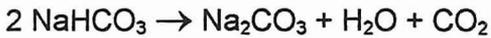
O hábito das partículas do PCC é função das condições de precipitação do carbonato de cálcio tais como: concentração, perfil de temperatura, tipo e grau de agitação, pH, pressão da corrente gasosa na etapa de carbonação e o uso de alguns aditivos. Por exemplo, a precipitação de aragonite é promovida pela presença de pequenas quantidades de outros catiões bivalentes ou iões sulfato (Ishley, J. N., 1998).

Descrevem-se seguidamente três métodos para obtenção de PCC, estando os dois primeiros em desuso (Renha, L. R., 1989):

Processo Solvay

Este processo foi desenvolvido pelo belga Ernest Solvay em 1864 e consiste na obtenção do carbonato de cálcio como subproduto do processo de produção do carbonato de sódio.

As reacções do processo são as seguintes:

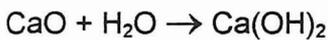


Neste método, o custo da produção do carbonato de cálcio precipitado é elevado e a sua produção é limitada à produção do carbonato de sódio.

Processo Wyan Dotte Chemical

Neste processo o carbonato de cálcio precipitado é obtido na forma de subproduto, como resultado da produção de hidróxido de sódio.

As reacções do processo encontram-se indicadas a seguir:

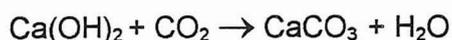


Este método não tem sido utilizado nos últimos anos porque o hidróxido de sódio é produzido electroliticamente.

Processo John Sturge

Este método foi usado pela primeira vez em 1898, em Inglaterra, sendo o carbonato de cálcio precipitado obtido a partir de calcinação de calcário seguida de hidratação e carbonação.

As reacções do processo são as seguintes:



O conceito de fábricas de carbonato de cálcio precipitado integradas nas fábricas de papel é recente, datando apenas dos anos 50 mas, só em 1986 é que foi inaugurada a primeira fábrica satélite da Pfizer nos E.U.A. (Chegwidden, J., 1997). Em Portugal, existem duas fábricas de papel que têm unidades satélite para a produção de PCC (Papéis Inapa em Setúbal e Soporcel na Figueira da Foz). Desde meados da década de 80, tem-se assistido a uma grande expansão dessas fábricas estimulada por um rápido crescimento da procura de PCC, nomeadamente como carga.

Estima-se que na Europa Ocidental, em 1997, o consumo de PCC tenha atingido as 650.000 toneladas, valor muito reduzido se comparado com $2.75 \cdot 10^6$ ton. que foi a meta conseguida pelo GCC em 1996 (Chegwidden, J., 1997). Infelizmente, não se podem estabelecer comparações a nível nacional porque não existem estatísticas oficiais relativamente à produção e ao consumo de carbonatos de cálcios para a indústria do papel (Delgado, H., 1995). No entanto, estima-se em 80 a 100.000 ton a quantidade de PCC produzida em Portugal.

I. 3. 2. Utilização como pigmento

Os PCC já são utilizados como pigmentos há mais de 20 anos por uma papeleira americana na produção de papéis revestidos sem pasta mecânica, mas a maior parte dos outros fabricantes considerava que era difícil usar PCC. Provavelmente, porque o comportamento reológico não é o melhor e a percentagem de sólidos que este pigmento permitia não excedia os 67%. Desenvolvimentos recentes tornaram possível a obtenção de caldas com um teor de sólidos de 71% sem afectar negativamente o comportamento reológico para além de se obter papel com um brilho mais elevado do que se conseguia tradicionalmente com o GCC (Ishley, J. N., 1998).

O PCC, mineral sintético, tem a vantagem de ser manipulado durante a produção, actuando como foi referido nas variáveis do processo de síntese, de modo

a satisfazer as necessidades da indústria papelreira em termos de dimensão, distribuição dimensional e morfologia das partículas.

As principais vantagens que o PCC apresenta são as seguintes:

- baixa abrasividade
- brancura extremamente elevada
- excelente opacidade e macieza

Por estas razões, pode tornar-se um produto alternativo do dióxido de titânio (Velho, J., et al, 1989). Trabalhos recentes com PCC demonstraram que a inerente suavidade dos revestimentos com PCC associada à sua estrutura pode permitir um revestimento mais compressível com uma superfície lisa, características estas que podem levar a uma melhoria da impressão no processo de rotogravura (Duncan, P. A., 1995), contrariamente aos fracos resultados que o carbonato de cálcio natural origina neste processo de impressão (Velho, J., et al, 1989 e Duncan, P. A., 1995).

Actualmente, no que concerne os consumos, na Europa Ocidental, os PCC ocupam apenas um terceiro lugar depois do GCC e do caulino. Prevê-se, no entanto, um consumo de cerca de $1,9 \cdot 10^6$ toneladas no ano 2001 - carga e pigmentos enquanto como pigmento no ano 2000, estima-se que se atinja um consumo de 272.000 toneladas (Hieber, O., 1999).

II. PAPEL

II. 1. INTRODUÇÃO

A necessidade de comunicação sentida pelo Homem influenciou de modo inegável os avanços tecnológicos e a procura de novas matérias primas para o fabrico de papel. É pois perceptível que, desde que Tsai Lung na China, no século I d. C. utilizou farrapos de seda e cascas de amoreira moídos, tenham sido já utilizados na produção de papel diversos materiais (Baptista, C. et al, 1999).

A invenção do papel foi um processo desenvolvido ao longo de muitos séculos, simultaneamente por diferentes povos e em diferentes regiões geográficas.

O papiro que é um dos predecessores do papel como o são outros produtos similares obtidos por “martelagem” ou prensagem de materiais fibrosos faz parte de uma série de produtos conhecidos pelo nome genérico de “tapa”. Estes produtos eram obtidos não só a partir de papiro mas também e principalmente da camada interior das cascas (liber) de várias plantas lenhosas, tais como, amoreira, figueira e outras com destaque para as do género *Daphne*.

Hoje em dia, ainda se utiliza em algumas regiões dos Himalaias e do Sudoeste Asiático uma técnica que consiste no cozimento de fibras do liber de certas árvores e arbustos e posterior “martelagem” com maços de madeira até que se forme uma camada delgada de fibras que depois é misturada com água numa celha até formar uma pasta.

Numa outra celha grande com água, um caixilho de madeira (fôrma) com um fundo de pano é colocado ligeiramente abaixo da superfície da água. O “papeleiro” despeja na fôrma a quantidade de pasta necessária para fazer uma folha de papel e espalha-a até formar uma camada fina e uniforme sobre o fundo de pano. A fôrma é retirada da água e colocada a secar ao sol ou ao lume até que a folha se destaque do tecido. A folha assim formada não necessita de mais tratamentos para ser utilizada para escrita ou desenho.

Descobertas recentes em túmulos chineses, mostraram que na China se fabrica papel desde os últimos séculos antes da Era Cristã, mas é comum citar como data da invenção do papel, o ano de 105 d. C. e atribuir este feito a Tsai Lung, um membro da Guarda Imperial do Imperador Chinês (Weidenmüller, R., 1984; Whitney, R. P., 1984).

A tabela II.1 passa em revista os aspectos mais marcantes da história do papel a partir do século XI (adaptado de Canavarro, J. M., 1985).

Tabela II.1 - Cronologia da produção de papel

Séc. XI	Itália - Pergaminho substitui papiro
Séc. XII	<u>Espanha</u> - Toledo e Valência, surge o primeiro produtor de papel europeu (1150). <u>Sicília</u> - Início da produção no final do século como consta da <i>Charta Cuttunea</i> . <u>Síria</u> - Início do fabrico de papel fino de cânhamo - Charta Damascena (Damasco).
Séc. XIII	<u>Itália</u> - Bolonha torna-se um grande centro produtor de papel. <u>Pérsia</u> - Samarkand tornou-se célebre pela produção de papel e também por possuir grandes plantações de linho e cânhamo. <u>Bélgica, Inglaterra e Rússia</u> - Início do fabrico de papel. <u>França</u> - Desenvolvimento da produção com a implementação de moínhos.
Séc. XIV	<u>França</u> - Troyes é local de instalação de uma empresa produtora de papel (1348). <u>Alemanha</u> - Nuremberga, inicia-se o fabrico de papel (1390).
Séc. XV	<u>Portugal</u> - Leiria, primeira fábrica de papel com existência registada, instalada por Gonçalo Lourenço de Gomide na margem do Liz (1411).
Séc. XIX	Início de grandes inovações no domínio papeleiro. 1800 - M. Koops produz papel branco a partir de papéis velhos impressos. 1801 - Seguin patenteou papel a partir de pasta de palhas, cânhamo e outras fibras vegetais. 1803 - Louis Robert inventa a 1ª mesa plana para fabrico de papel contínuo. Posteriormente Henry e Sealey Fourdrinier compraram a patente e desenvolveram o invento em Boxmoor - Inglaterra. 1815 - Instalação da 1ª máquina Fourdrinier em França. 1843 - Inicia-se o fabrico de pastas mecânicas de resinosas. 1852 - Fabrico de pastas químicas de resinosas.
Séc. XX	Início da utilização mundial de pasta de folhosas. 1906 - Pela 1ª vez no mundo, na Fábrica de Celulose do Caima, utilizou-se madeira de eucalipto na produção de pasta química bissulfito. 1957 - Pela 1ª vez na Europa, na Companhia Portuguesa de Celulose - Cacia, realizou-se o 1º cozimento kraft experimental, utilizando madeira de eucalipto.

II. 2. HISTÓRIA DO PAPEL

O processo de produção que utilizava várias matérias primas vegetais (por exemplo - bambú) foi secreto até ao século VIII, época da grande expansão dos povos muçulmanos. Alguns chineses, presos por mongóis que invadiram territórios orientais, revelaram o segredo que foi transmitido para o ocidente nomeadamente para Samarkand (Pérsia) que se tornou por volta do ano 750 um importante centro de produção. Os árabes divulgaram esta técnica em todo o Médio Oriente, principalmente na Síria (Damasco) e na Mesopotâmia (Bagdad), onde os trapos de linho, de cânhamo e de algodão substituíram o bambú como matéria prima.

O Mediterrâneo, que se tornou no século VIII um "lago árabe" (expressão de Henri Pirenne) apenas permitia comunicações aleatórias entre o Ocidente e o Médio Oriente. Assim o papel ficou quase desconhecido na Europa até ao tempo das cruzadas que tiveram como consequência, entre outras, dar o domínio deste mar a algumas cidades italianas (Veneza, Pisa, Génova) e francesas (Marselha, Aigues-Mortes, Montpellier, Narbonne). As trocas comerciais estabeleceram-se então entre os portos das costas oriental e ocidental e os comerciantes italianos e franceses faziam os seus aprovisionamentos em mercadorias diversas como tecidos, especiarias, perfumes e papel de Damasco e Bagdad. Estas mercadorias eram vendidas no sul da Europa (existe papel nos arquivos italiano, desde o século XII e no francês desde o século XIII) ou então encaminhadas para os grandes mercados que dominaram durante cerca de 200 anos o comércio com as regiões setentrionais, célebres feiras da Champanhe e da Brie onde eram trocadas por lençóis flamengos.

O papel aparece nos arquivos do norte da França, da Suíça, dos Países Baixos e da Alemanha por volta de 1300. A Espanha, onde a influência árabe foi durante muito tempo preponderante, escapou ao referido movimento comercial mas recebeu durante o século X, por Gibraltar, um papel igualmente fabricado na Síria. Foi no século XII, que os Espanhóis começaram a produzir papel na zona de Valência. Os italianos iniciaram a sua produção em data desconhecida, mas em 1250 a pequena cidade de Fabriano tornou-se um centro de produção muito activo que fornecia toda a Europa em *Charta Damascena*. Estes desenvolveram o uso da energia hidráulica, as fôrmas com rede metálica, a prensa (de parafuso) com guias para alimentação e a secagem das folhas em estendais. Mas apesar de todos estes avanços não conservaram durante muito tempo a sua proeminência porque grandes consumidores transalpinos (universidades, abadias, chancelarias) e comerciantes sentiram a necessidade de garantir que os fornecimentos fossem mais

regulares e mais baratos e resolveram assim importar a tecnologia em vez do produto acabado. Esta ideia foi posta em prática em meados do século XIV, duzentos anos mais tarde a França já era mais do que auto-suficiente tornando-se exportadora. Este papel importante dos Gauleses manteve-se até finais do século XVIII - época das guerras do Rei Sol (Luís XIV) que fecharam as fronteiras europeias aos seus produtos. Esta política de Luís XIV associada ao desenvolvimento lento mas contínuo da imprensa teve como consequência que a maior parte dos países da Europa tivesse uma produção própria a partir de 1725. Em Portugal, a primeira fábrica de papel de que há registo data de 1411.

A técnica ocidental, fundada como a de Samarkand sobre a utilização de trapos de linho, cânhamo e algodão manteve-se quase inalterada durante 500 anos até meados do século XIX. Foi nesta altura, que surge uma nova matéria prima - a madeira, a partir da qual o alemão Keller produziu pasta mecânica pela primeira vez. A pasta química surge alguns anos depois, sendo as primeiras patentes registadas em 1854 por Mellier Watt. Convém no entanto referir que em Portugal, em 1798, Francisco Joaquim Moreira de Sá projectou a construção da fábrica de papel da Cascalheira, junto ao rio Vizela, a qual só se concretizou em 1802 ensaiando o fabrico de papel com pasta de madeira sob a orientação do inglês Thomas Bishop. Infelizmente, esta iniciativa não sobreviveu ao período conturbado das invasões francesas, que obrigaram Moreira de Sá a emigrar para o Brasil em 1808 (Bandeira, A. M. L., 1995).

O consumo de madeira evoluiu muito rapidamente e cem anos mais tarde (meados do século XX) constituía cerca de 95% da matéria prima utilizada na fabricação de papéis, os outros 5% eram palha (de cereais clássicos), alfa (gramínea do norte de África) e bagaço (cana de açúcar), os trapos representando menos de 0.5%.

Os trapos e a madeira ou outras matérias primas vegetais apresentam uma grande diferença em termos de composição, enquanto os primeiros são quase exclusivamente constituídos por celulose, os outros contêm além dos elementos celulósicos um determinado número de substâncias diversas, entre as quais figura a lenhina que tem um papel fundamental (une as fibras vegetais e confere rigidez às plantas) o que justifica que os tratamentos papeleiros modernos sejam mais complexos do que aqueles que foram aplicados aos trapos durante séculos (Martin, G., 1984).

De uma forma muito simples descrevem-se as duas principais etapas na fabricação do papel (Martin, G., 1984):

- a primeira etapa consiste na dissociação dos aglomerados de fibras de celulose ligada entre si pela lenhina, de modo a individualizar as fibras (decorre nas fábricas de pasta);

- a segunda etapa consiste no acréscimo da superfície das fibras e na sua aproximação íntima de modo a formar uma folha (decorre nas fábricas de papel).

II. 3. DESENVOLVIMENTO DAS TECNOLOGIAS DE FABRICO DE PAPEL

Como seria de esperar, uma indústria com mais de 1800 anos sofreu desenvolvimentos tecnológicos muito importantes. Na tabela II.2 apresentam-se os desenvolvimentos mais significativos da história do papel.

Tabela II.2 - Cronologia das alterações tecnológicas na produção de papel (Hunter, D., 1978)

Ano	Desenvolvimentos tecnológico
105 d.C.	Invenção do papel por Tsai Lung
700	Primeira colagem do papel
1282	Primeira utilização de marcas de água (Itália)
1680	Invenção da pila holandesa (Países Baixos)
1764	Primeiro revestimento de papel na Europa (Inglaterra)
1774	Descoberta do cloro (usado mais tarde como agente branqueador na indústria do papel)
1798	Máquina de papel inventada por Nicholas Louis Robert (França)
1807	Colagem interna aplicada pela 1ª vez (Alemanha)
1809	Forma redonda inventada por John Dickinson (Inglaterra)
1817	Primeira máquina de papel nos E.U.A.
1820	Invenção dos cilindros secadores (Inglaterra)
1823	Primeira utilização do gesso como carga no papel
1825	Invenção do rolo Dandy (Inglaterra)
1840	Invenção dos processos mecânicos de obtenção de pasta (Alemanha)
1851	Invenção do processo soda - processo químico de obtenção de pasta (E.U.A.)
1856	Descoberta ad anilina como corante para o papel (Alemanha)
1856	Primeira patente sobre cartão canelado galardoada (Inglaterra)
1857	Invenção do processo sulfito (França)
1864	Criação dos feltros para prensas (E.U.A.)
1884	Invenção do processo sulfato (Alemanha)
1887	Invenção nos E.U.A. de um aparelho para determinação da resistência ao rasgamento (Mullen)
1945	Desenvolvimento da tecnologia de manuseamento do dióxido de cloro
1950-65	Aperfeiçoamento do branqueamento com dióxido de cloro e aumento da utilização da madeira na produção de papel
1970-presente	Desenvolvimento de máquinas de papel mais sofisticadas, de novos agentes branqueadores, do controlo do processo computadorizado,... etc.

Podem destacar-se alguns pontos desta cronologia, como por exemplo, a invenção das máquinas de papel (formas redondas e Fourdrinier) que ocorreu entre 1798 e 1809. É comum dizer-se que estas invenções foram as mais importantes da história do papel e que tiveram uma grande influência no desenvolvimento da civilização. Estes equipamentos permitiam produzir grandes quantidades de papel tornando escassa a matéria prima utilizada - os trapos. Este desenvolvimento associado à grande procura conduziu à necessidade de substituir os trapos e a tecnologia; foi então que surgiu, no período 1840-1884, a madeira como fonte de matéria prima e os processos de obtenção de pasta a partir deste material. O processo mecânico foi o primeiro a utilizar a madeira, em 1840 na Alemanha e, pouco mais de uma década depois, foi inventado um processo químico, o processo soda (patenteado em 1854). Cerca de trinta anos mais tarde surge o processo Kraft - o mais utilizado hoje em dia e patenteado em 1884 (Scott, W. E. et al, 1995). O processo sulfito surgiu entre estes dois processos químicos, tendo sido patenteado em 1867 por Benjamin Tilghman (Smook, G. A., 1982). Na transição do século XIX para o século XX foi obtida a noção de que soluções alcoólicas quentes, contendo vestígios de ácidos minerais ou orgânicos podiam servir para deslenhificar a madeira, foi então que surgiu o processo organosolv (Paszner, L. et al, 1989).

Entre 1860 e 1950, ocorreram grandes desenvolvimentos relativamente à velocidade das máquinas papeleiras que passou de 5 m/min em 1820 para mais de 500 m/min em 1930, ao consumo de energia eléctrica, à concepção de máquinas para produzir tipos particulares de papel e cartão (cilindro Yankee, máquina de cilindros múltiplos) assim como alterações ao nível das dimensões da teia que aumentou a largura de 85 cm em 1830 para 770 cm em 1930. A partir de 1950 e até 1980 verificaram-se mudanças sem precedentes, paralelamente a mais aumentos na largura da teia e na velocidade de fabrico foram introduzidos novos materiais, novas técnicas de formação (dupla teia) e foi atribuída maior ênfase à protecção do ambiente reduzindo a carga poluente dos efluentes e o consumo de água e de energia. O impacte destas mudanças também é visível em sectores paralelos como o desenvolvimento de novos produtos ou a produção e abastecimento de matéria prima.

II. 4. HISTÓRIA DA UTILIZAÇÃO DOS PAPÉIS

A versatilidade do papel torna-o um elemento indispensável e muito utilizado em áreas tão diferentes como a saúde, a educação, a higiene ou a comunicação entre outras.

Para ilustrar este facto a tabela II.3 apresenta a evolução dos usos mais comuns dos papéis.

Tabela II.3 - Cronologia da utilização dos papéis (Hunter, D., 1978)

Ano	Utilização / Aplicação
105 d. C.	Utilização do papel como suporte da escrita
807	Primeira utilização de papel moeda (China)
875	Primeira utilização de papel higiénico na China
969	Primeira utilização de um baralho de cartas (China)
1035	Papel utilizado como material de embalagem em mercados egípcios (Cairo)
1450-55	Impressão da bíblia - Gutenberg (Alemanha)
1470	Primeiro cartaz de papel impresso (Europa)
1480	Primeira circular impressa distribuída na Alemanha
1497	Papel utilizado pela primeira vez na impressão de um guia (Itália)
1545	Primeiro catálogo impresso (Suíça)
1550	Aparecimento na Europa do papel de parede (provavelmente inventado na Pérsia)
1609	Primeiro jornal com datas de publicação regulares (Alemanha)
1758	Primeiras notas (Inglaterra)
1772	Papel utilizado como ecrãs (Europa)
1829	Primeira utilização como toalha de mesa (França)
1840	Primeira utilização em selos de correio (Inglaterra)
1842	Primeiros cartões de boas festas (Inglaterra)
1843	Primeiro papel "segurança" para cheques e outros documentos
1844	Primeiras caixas comerciais produzidas nos E.U.A.
1849	Primeiro papel fotográfico conhecido (E.U.A.)
1850	Primeira utilização de sacos de papel
1895	Primeira utilização de guardanapos de papel nos E.U.A., vindos do Japão
1903	Primeira utilização de caixas de cartão canelado (E.U.A.)
1905	Papel <i>Glassine</i>
1906	Primeiras embalagens de papel para leite (E.U.A.)

II. 5. O PAPEL NA ACTUALIDADE

Após esta resenha histórica, vamos falar do papel dos nossos dias, o qual é constituído por uma rede de fibras de celulose com espaços vazios ou poros entre elas¹.

¹ Os papéis absorventes têm uma densidade de 0.3g/cm³, os papéis de impressão e escrita 0.5 a 0.7g/cm³ e papéis altamente refinados 1.4g/cm³, a celulose tem uma densidade de 1.54g/cm³ o que leva a concluir que a

Sem esses espaços vazios, a celulose formaria um filme transparente e incapaz de absorver fluidos, é por isso fundamental a existência de poros num papel, no entanto não devem ser demasiadamente grandes, devem ter um diâmetro que ronde $0.3\mu\text{m}$ para não permitirem a penetração da tinta de uma face para a outra do papel (Williams, D., 1991). O tamanho dos poros é crítico para se conseguir uma boa opacidade e uma imprimabilidade adequada aos fins a que se destinam os papéis. Uma forma de reduzir o número e a dimensão dos poros e melhorar consideravelmente a opacidade é utilizar na produção do papel, minerais que modificam a sua estrutura porosa com a vantagem de diminuir o seu custo de produção como já foi referido.

No entanto, para obter uma impressão com melhor definição é necessário diminuir ainda a porosidade, isso consegue-se revestindo o papel. Este revestimento consiste na deposição de uma camada de minerais de granularidade muito fina - pigmentos, que alteram a superfície do papel e melhoram a sua aptidão à impressão.

As melhorias que ocorrem com a introdução de cargas e pigmentos não se limitam à impressão. A formação da folha torna-se mais regular, a opacidade aumenta e a transmissão decresce. Os pigmentos, tendo em vista o preenchimento dos requisitos exigidos pelos produtores de papel, devem apresentar algumas características entre as quais destacamos as seguintes (Velho, J. et al, 1989):

- baixa densidade
- isenção de impurezas
- reduzida abrasividade
- inércia química
- insolubilidade aquosa
- correcta distribuição das partículas
- elevada brancura
- elevada opacidade
- boa dispersabilidade em água
- preço competitivo
- compatibilidade com outros intervenientes na calda
- afinidade com tintas de impressão
- superfície suficientemente flexível para originar um acabamento lustroso
- elevado índice de refração
- adequada absorção de óleo (baixa necessidade de adesivo)

fracção de vazio no papel varia entre 5 e 80%, sendo de 50 a 70% em papéis de impressão (Colom Pastor, J. F., 1974)

A contribuição dos pigmentos para a qualidade da impressão deriva fundamentalmente da sua influência na permeabilidade do papel (Williams, D., 1991).

II. 5.1. Produção e consumo de papel em Portugal

De acordo com os dados disponíveis, sabemos que em Portugal entre 1988-1998, a produção total de papel e cartão passou de 681.10^3 ton/ano para 1136.10^3 ton/ano, uma taxa de crescimento de 13.97%. Os papéis para usos gráficos, em 1998, atingiram as 551 mil toneladas o que representa relativamente a 1997 um acréscimo de cerca de 4% na produção. Os papéis não revestidos participam com 536.10^3 ton (97.2% do total), os revestidos com 2.7%. Quanto ao consumo aparente dos papéis para usos gráficos, este apresentou relativamente a 1997 um aumento de cerca de 11.3%, colocando-se nas 415 mil ton.

O consumo de papéis de impressão aumenta nomeadamente nas áreas da publicidade. O sucesso das promoções depende do poder que um folheto ou cartaz tem para chamar a atenção do consumidor. Um dos factores mais importantes, para alcançar este objectivo, é o contraste entre as imagens e o fundo do papel e, esse contraste consegue-se através de (Williams, D., 1991) :

brancura do papel

brilho das tintas

densidade do filme de tinta.

II. 5. 2. O papel e a revolução digital

O desenvolvimento das comunicações digitais ameaçou afectar a indústria do papel, mas verificou-se exactamente o contrário. O consumo de papel tem vindo a aumentar com a banalização dos computadores pessoais e respectivas impressoras, dos faxes...etc. As revistas que podiam ser ultrapassadas pela televisão ou pela internet tornaram-se mais coloridas e atraentes e mais numerosas já que se criaram algumas para tratar temas novos como computadores ou comunicações digitais de uma forma geral. Quanto à publicidade, esta prolifera em suportes cada vez mais caros e de melhor qualidade, invadindo caixas de correio, *outdoors*, *mupis*,...etc.

III. REVESTIMENTO DO PAPEL

III. 1. INTRODUÇÃO

Fundamentalmente, a aplicação de um revestimento contendo pigmento mineral sobre um papel tem por objectivo melhorar a imprimabilidade e a aparência. De uma forma simplificada podemos dizer que uma calda de revestimento consiste numa suspensão de minerais com ligantes adequados que vão estabelecer as ligações entre as fibras vegetais do papel suporte e os pigmentos. Estes representam a parte mais importante da calda, os ligantes e outros aditivos, no conjunto apenas atingem uma fracção de cerca de 20% da formulação.

Os pigmentos proporcionam à superfície do papel um perfil mais uniforme e mais receptivo para as tintas de impressão do que as fibras criando uma superfície mais lisa e com uma estrutura porosa mais fina (Kline, J. E., 1991). A melhoria na impressão é mais significativa quando o papel contém imagens ou quando várias cores são envolvidas.

Estes revestimentos para impressão diferem dos revestimentos funcionais que se destinam a melhorar características para além das de impressão, como por exemplo - resistência à humidade, aos óleos ou gorduras, aderência sob a acção do calor,...etc (Canavaro, J. M., 1985).

Os revestimentos podem ser classificados de acordo com a técnica de revestimento. A tabela III.1 apresenta resumidamente os principais processos de revestimento utilizados no papel.

Tabela III.1 - Classificação dos revestimentos (adaptado de Canavarro, J. M., 1985)

Tipo	Características / Aplicações
Aquoso	É o mais frequente. Emprega polímeros naturais ou sintéticos e outros agentes químicos, dissolvidos, dispersos ou emulsionados em água. Os revestimentos com pigmentos naturais melhoram a aptidão à impressão do papel. O acabamento com emulsões de cloreto de polivinilo, poliuretano, silicone, ...etc aplica-se na protecção dos papéis contra humidade e gorduras e ainda em papéis para selagem a quente.
Solvente orgânico	Estes revestimentos têm por objectivo melhorar a impermeabilidade dos papéis ou aumentar a sua resistência à tracção.
Fusão quente - <i>Hot Melt</i>	Neste processo, uma resina não polimerizável é submetida à acção do calor até atingir um estado semi-líquido necessário para a sua aplicação formar uma película superficial. As substâncias utilizadas são: poliolefinas, resinas betuminosas, poliamidas e poliésteres. Este tipo de revestimento é utilizado principalmente na manufactura de embalagens de produtos alimentares, tornando-as impermeáveis à água.
Extrusão	Esta técnica utiliza resinas termoplásticas. O polietileno é o polímero mais utilizado por proporcionar os melhores resultados.
Laminado	Neste processo, unem-se duas lâminas de natureza celulósica por meio de um adesivo. O adesivo pode ser de base aquosa (amido, caseína,...etc), hot melt (asfalto, cera), laca ou verniz (nitrato de celulose em solvente) e do tipo emulsão. Os produtos obtidos são muito utilizados em caixas de cartão canelado.
Vácuo	Trata-se de uma deposição controlada de metais ou outros sólidos vaporizados sobre o papel. Os materiais normalmente utilizados são: zinco, alumínio, ouro e crómio.
Electrostático	É o processo mais frequente na produção de papéis abrasivos (lixas) em que partículas carregadas electricamente são atraídas e depositadas sobre o papel previamente coberto com um adesivo.

III. 2. HISTÓRIA DO REVESTIMENTO

A origem do papel revestido é desconhecida, embora se saiba que os árabes revestiam folhas de papel, em ambas as faces, com pasta de amido a fim de melhorar a aparência final e a aptidão à escrita. Algumas referências históricas indicam que foram feitos esforços no sentido de revestir papel, com minerais, há algumas centenas de anos. Mas, até 1850, o volume de produção era praticamente insignificante. Na segunda metade do século XIX a situação alterou-se com o desenvolvimento de alguns processos

mecânicos. O pigmento mais utilizado era caulino de origem inglesa e o ligante era cola animal (Hagemeyer, R. W., 1983).

Estas operações de revestimento já se efectuavam em 1950 em empresas especializadas, separadas das fábricas de papel, que faziam parte do sector da transformação. O papel base ou suporte era adquirido em bobines e posteriormente revestido em máquinas lentas (50 a 80 m/min) que aplicavam a calda (suspensão aquosa de minerais e outros aditivos) em excesso e igualizavam a superfície com a ajuda de um jogo de escovas. A secagem era conseguida através da passagem da folha revestida numa câmara aquecida. Este processo era extremamente dispendioso e a procura dos papéis produzidos era muito limitada.

Depois de 1950, vários equipamentos mecânicos começaram a ser instalados em fábricas de papel, na máquina de papel em si ou em máquinas diferentes. Esta inovação permitiu aumentar a produção e tornou o papel revestido um material de grande consumo. A maioria dos papéis revestidos para impressão é produzida em máquinas de revestimento integradas nas máquinas de papel contrariamente aos revestimentos funcionais que são muitas vezes manufacturados em equipamentos separados (Williams, R. L., 1988).

Actualmente, distinguem-se três tipos principais de papéis revestidos:

- os revestidos (ou *couchés*) "clássicos" que são caracterizados por um revestimento mineral com uma gramagem de 20 a 30 g/m² por face do papel. São produzidos em máquinas que espalham e igualizam o excesso de calda recorrendo a uma lâmina de ar, muito plana e fina, convenientemente orientada e que age como um "raspador". A secagem já não ocorre em câmaras aquecidas mas sim em túneis. As instalações têm sempre duas cabeças de revestimento, uma para cada face do papel, associadas a um túnel com dupla circulação de ar cuja eficácia é por vezes melhorada com secagem por infravermelhos. O suporte é geralmente constituído apenas por pasta química e a velocidade de produção é lenta, podendo variar entre 2 e 300 m/min;

- os revestidos "modernos" são caracterizados por um revestimento mineral com gramagem compreendida entre 10 e 20 g/m² por face. A deposição do revestimento é efectuada em máquinas que removem o excesso de calda com uma lâmina de aço que forma com o suporte um ângulo regulável. A secagem dá-se em túneis com ar quente ou mais frequentemente em cilindros metálicos cobertos com *hottes* individuais onde é injectado ar quente sob pressão e em contra corrente. Neste caso também, as máquinas contam com duas cabeças de revestimento e dispositivos de secagem. O suporte também é constituído geralmente por pasta química à qual pode eventualmente ser adicionada uma pequena quantidade de pasta mecânica. A velocidade de produção é elevada atingindo várias centenas de metros por minuto;

- os revestidos “leves” ou “LWC” (LWC- *Light Weight Coated*) caracterizam-se por um revestimento mineral com uma gramagem que varia entre 5 e 8 g/m² por face. Estes papéis foram durante muito tempo produzidos a uma velocidade modesta (350 m/min) nas máquinas de papel onde eram colocados uns dispositivos de deposição de calda. Estes sistemas eram montados a meio da secaria e consistiam num determinado número de rolos em que o último revestia o suporte. A deposição era feita simultaneamente nas duas faces e a eliminação da água era assegurada pela secaria normal da máquina. A tendência actual é para fazer este tipo de revestimento em máquinas semelhantes às que se utilizam nos revestimentos “modernos”. O suporte para este tipo de papel pode conter mais de 50% de pasta mecânica.

A gramagem dos revestidos “clássicos” situa-se geralmente acima de 120 g/m², no caso dos revestidos “modernos” acima de 80 g/m² e, no caso ainda dos revestidos LWC abaixo de 72 g/m² ou mesmo 64 g/m².

Os papéis com revestimento de elevada gramagem apresentam superfícies brilhantes que foram durante muito tempo atractivas para os utilizadores. Todavia, hoje em dia o aspecto “mate” dos revestidos modernos é muito apreciado pelos consumidores. Todos estes papéis podem ser ou não calandrados mas como sucede nos papéis não revestidos, a calandragem se favorece o brilho, prejudica a brancura e a opacidade (Martin, G., 1984).

Os papéis podem ser revestidos nas duas faces ou apenas numa, consoante a sua função. Os papéis revestidos de um único lado são usados principalmente em etiquetas, os outros papéis revestidos são consumidos na produção de revistas, catálogos ou suportes publicitários.

Desde 1950, algumas investigações têm vindo a produzir resultados no sentido de diminuir a gramagem do revestimento e do papel a fim de reduzir os custos de expedição das revistas sem prejudicar a qualidade de impressão (Hagemeyer, R. W., 1983).

III. 3. PAPEL REVESTIDO

III. 3. 1. Calda de revestimento

III. 3. 1. 1. Introdução

Uma calda de revestimento é uma combinação de ingredientes seleccionados para desempenhar uma função específica. Estes compostos interagem física e quimicamente de

forma que a selecção deve ter em consideração essas interacções. Numa formulação, o efeito total é superior à soma dos efeitos individuais dos diferentes elementos (Andersson, L., G., 1995). Os requisitos do produto final que, em geral, envolvem a aparência e a *performance* na impressão influenciam a formulação da calda, mas as características das operações de produção, tais como: limites de viscosidade, desempenho da caladragem e propriedades do papel base também impõem algumas limitações.

III. 3. 1. 2. Composição da calda

Numa calda de revestimento participam três componentes básicos: os pigmentos, os ligantes e o veículo - a água. Os pigmentos mais vulgarmente utilizados são o caulino, o carbonato de cálcio e o dióxido de titânio. Quanto aos ligantes mais comuns, estes são: amido, caseína e polímeros sintéticos em emulsão ou na forma de latex. A água é o veículo utilizado em todos os sistemas por ser mais barato e mais eficiente, embora outros meios tenham sido testados como por exemplo o processo electrostático através do qual o revestimento é depositado sobre o papel utilizando um forte campo electrostático, no entanto, os resultados não apresentaram um nível satisfatório.

Os pigmentos por si só não controlam a qualidade do papel quanto à sua imprimabilidade, uma vez que um número elevado de variáveis influencia a homogeneidade da superfície revestida e, conseqüentemente, a sua aptidão para a impressão. Provavelmente, o factor mais importante é o papel base que representa cerca de 70% da massa e 90% do volume de um papel revestido nas duas faces. O papel é poroso porque é constituído por fibras de diferentes dimensões e graus de aglomeração originando uma superfície descontínua com espaços vazios, microscópicos e muito irregulares. A variabilidade do suporte influencia a espessura e a estrutura da camada de revestimento proporcionando um papel com diferentes características superficiais. Algumas deficiências da base, tais como: fraca formação ou marcas da teia, são frequentemente amplificadas pela camada de revestimento, especialmente nos papéis LWC (Hagemeyer, R. W., 1983).

III. 3. 1. 2. 1. Pigmentos

O componente com maior peso na calda de revestimento é o pigmento e as suas características mais importantes são: forma das partículas, porque influencia o empacotamento; distribuição dimensional das partículas; composição química e

empacotamento das partículas. O pigmento representa cerca de 25% em massa e de 9% em volume de um papel revestido.

III. 3. 1. 2. 2. Ligantes

A principal função destes aditivos é ligar os pigmentos entre si e à superfície do papel, mas apresentam outras funções importantes; pode destacar-se a sua importância na viscosidade, na reologia, na remoção da água durante a secagem e no tempo de fixação do revestimento ao papel base. As propriedades ópticas e características de impressão do papel revestido podem também ser afectadas pela quantidade de ligante e pela sua distribuição na camada de revestimento. Para um desempenho ideal, a quantidade de adesivo (ou ligante) deve ser a necessária para manter a continuidade do revestimento seco durante a impressão e/ou outras operações de transformação. O uso de um excesso de ligante deve ser evitado por representar um incremento nos custos e por prejudicar as propriedades ópticas e de imprimabilidade.

Um adesivo deve apresentar uma grande capacidade para estabelecer ligações fortes com os pigmentos assim como um baixo custo, uma cor que não desfavoreça a cor do revestimento, uma elevada plasticidade e uma viscosidade estável e ajustável.

A grande maioria dos adesivos usados na indústria do papel tem como base a água. Os sistemas que envolvem solventes orgânicos são, em geral, reservados para revestimentos funcionais. Estes podem portanto ser divididos em dois grupos relativamente à sua solubilidade:

- ◇ colóides solúveis em água: amido, proteínas, álcool polivinílico... etc;
- ◇ emulsões aquosas de polímeros sintéticos: estireno-butadieno, poliacrilato e acetato de polivinilo.

O amido e os seus derivados dominavam o mercado mas, recentes desenvolvimentos permitiram que os adesivos sintéticos passassem a liderá-lo porque apresentam a possibilidade de formar suspensões com teores de sólidos mais elevados (Hagemeyer, R. W., 1983).

Na tabela III.2 apresentam-se as características do papel revestido em que os monómeros do ligante têm influência (adaptado de Bluvol, G., 1990).

Tabela III.2 - Propriedades influenciadas pelos monómeros do ligante

Monómero	Características
estireno	rigidez, brilho, porosidade, absorção de tinta
acrilonitrilo	rigidez, absorção de tinta, resistência aos solventes e aos óleos
metacrilato de metilo	rigidez, brilho, absorção de tinta, estabilidade UV
acetato de vinilo	porosidade
acrilato de butilo	coesão, macieza, estabilidade UV
butadieno	coesão, macieza

Latex - estireno-butadieno

Um latex é uma dispersão em água de partículas de polímeros de elevada massa molecular (Wicks, Z. W. Jr et al, 1992).

Os adesivos baseados no estireno-butadieno são os mais usados na indústria papelreira e prevê-se que o seu consumo continue a aumentar devido às suas características extremamente importantes na preparação de caldas com teores de sólidos muito elevados.

Os mesmos pigmentos podem ser utilizados no revestimento de papéis com fins diferentes, mas o tipo e a quantidade de ligante deverão ser ajustados para atingir o ponto óptimo quer em termos económicos quer em termos de desempenho no tipo de impressão escolhido. O latexes são ideais para esta situação uma vez que permitem uma variação ampla da sua composição permitindo atingir os objectivos propostos.

Os principais ingredientes utilizados na síntese deste ligante, a qual pode demorar 16 horas a 70°C, são o estireno como monómero "duro" (50 a 60%) e o butadieno como monómero "macio" (40 a 50%) que plasticiza internamente o monómero "duro". Qualquer alteração na relação estireno/butadieno tem influência nas propriedades do papel revestido. Os latexes de estireno-butadieno usados actualmente nesta indústria não são tóxicos, nem inflamáveis (Hagemeyer, R. W., 1983).

III. 3. 1. 2. 3. Aditivos

Embora apenas representem 5% em massa e 1% em volume de um papel revestido os aditivos desempenham funções extremamente importantes na formulação de uma calda.

Dispersantes

Os dispersantes incrementam o potencial superficial das partículas minerais e são compostos cujas moléculas possuem uma parte hidrofílica e uma parte hidrófoba (Hirsch, G., 1986). O processo de dispersão consiste na adsorção da parte aniónica do dispersante por parte do pigmento.

As consequências da utilização destes agentes são (Snyder, K., L., 1995):

- ⇒ reduzir a energia necessária para separar os minerais em partículas discretas;
- ⇒ providenciar estabilidade evitando a aglomeração durante o armazenamento das suspensões;
- ⇒ proporcionar a viscosidade mínima numa suspensão com elevado teor de sólidos (quando usado nas quantidades óptimas).

Os dispersantes, através da sua influência na concentração de sólidos das caldas, afectam a forma de consolidação da camada de calda e a sua estrutura depois de seca. Estas interferências alteram o volume dos poros e a sua distribuição dimensional modificando a capacidade que o revestimento tem para receber tinta e para dispersar a luz.

Classificação dos dispersantes

Os dispersantes podem ser agrupados em cinco classes de acordo com a sua estrutura química e eficiência de dispersão:

- polímeros aniónicos
- polifosfatos
- polímeros não-aniónicos
- alcalinos (hidróxidos ou carbonatos de metais alcalinos)
- silicatos alcalinos

Os polímeros aniónicos são os mais vulgarmente utilizados, porque fornecem suspensões muito estáveis. Outras classes de dispersantes sofrem hidrólise e requerem a utilização de um dispersante adicional. Os polímeros mais utilizados são os poliácridatos de sódio e são produzidos pela co-polimerização de ácidos carboxílicos, por exemplo ácido acrílico, com ésteres de ácidos acrílicos, por exemplo etilacrilato ou butilacrilato (Snyder, K., L., 1995). Alguns estudos demonstraram que nas dispersões de GCC com elevado teor de sólidos os polifosfatos tinham um pior desempenho do que os poliácridatos (polímeros aniónicos) nomeadamente no que se refere ao espessamento durante o armazenamento (Fender, M., 1974). A causa principal para este facto reside na formação de complexos com os iões cálcio e os iões fosfato.

Retentores de água e modificadores de viscosidade

Estes aditivos são por vezes designados por espessantes e são adicionados às caldas para basicamente cumprirem duas funções, reduzir a migração da água para o papel e controlar a viscosidade da calda. Estas funções são determinantes no comportamento em máquina, na gramagem do revestimento e nas propriedades ópticas e mecânicas do papel revestido.

Estes agentes apresentam-se, em geral, na forma de polímeros que dilatam na presença de água ou que aí são solúveis. Os grupos funcionais que contribuem para a afinidade do polímero com a água podem ser não-aniónicos ou aniónicos, tais como os sais de ácidos carboxílicos - estes são os mais usados, em particular a carboximetilcelulose (CMC). Em virtude da sua elevada afinidade com a água e grande hidrodinamismo em meio aquoso, os retentores de água conseguem para além de espessar a calda, alterar a estrutura de revestimento através da interacção com os pigmentos e/ou os ligantes (latex).

A carboximetilcelulose é um derivado da celulose e é sintetizado a partir de pasta de celulose ou *linters* de algodão. O processo de produção consiste em converter alguns grupos hidroxilo da molécula de celulose em grupos carboximetilsódio. O polímero daí resultante é um polissacárido aniónico linear similar em alguns aspectos ao alginato de sódio mas com uma estereoquímica diferente. Estes polímeros, além das suas óptimas propriedades como retentores de água, são agentes que favorecem a formação de filmes e que também intervêm como co-ligantes (Young, T-S., et al, 1995).

Anti-Espumas

Na última década ocorreram grandes modificações nos processos industriais nomeadamente o fecho dos circuitos e o aumento da velocidade de produção. Estas alterações contribuíram para um arrastamento de ar na calda provocando um incremento da viscosidade e causando imperfeições na superfície do papel revestido aquando da ruptura das bolhas de ar na zona de secagem. Os ligantes também participam na formação de espuma assim como o *design* do equipamento, a sua manutenção e as condições de operação.

Para minimizar os defeitos causados pelas espumas utilizam-se agentes que se designam por anti-espumas, que podem ser à base de água, à base de óleo ou poliméricos. Os produtores de ligantes deverão em breve adicionar anti-espuma aos seus produtos tal como os fornecedores de pigmentos incorporam dispersantes nas suspensões,

porque adesivos *low foaming*, isto é, com pouca tendência para formar espuma já não são suficientes, os sistemas requerem agentes que não permitam a formação de espuma (Hill, J., A., 1995).

Branqueadores ópticos

A elevada brancura de alguns papéis favorece a legibilidade e permite ilustrações de melhor qualidade. Existem compostos químicos derivados de estilbeno cianúrico que actuam como branqueadores absorvendo luz ultra-violeta e re-emitindo-a na zona do azul como luz visível (Andersson, L., G., 1995).

III. 3. 2. Operação de revestimento

III. 3. 2. 1. Introdução

Numa primeira abordagem, a operação de revestir papel pode parecer simples, mas isto só se verifica se o nível de qualidade não for muito exigente. A produção de papel revestido envolve complexas interacções de ordem mecânica e química e o controlo de um considerável número de variáveis para se conseguir um papel com as características necessárias a uma boa impressão. Podem ser referidos como alguns dos factores mais importantes, os seguintes: a escolha das matérias primas (suporte de celulose, pigmentos e ligantes); o procedimento seguido para preparar a calda; as propriedades reológicas da calda ou suspensão de revestimento; o método de aplicação do filme; a secagem e, finalmente, as especificações e exigências do produto acabado.

III. 3. 2. 2. Preparação da calda de revestimento

O rigor técnico nesta fase de preparação do banho de revestimento (ou calda) é fundamental para se conseguir posteriormente um revestimento de qualidade. Hoje em dia, os pigmentos são quase exclusivamente fornecidos na forma de suspensão, facilitando assim esta etapa. Quando os pigmentos eram adquiridos secos, a primeira operação na elaboração da calda era a dispersão, que consiste, como já foi referido, na individualização

das partículas dos pigmentos. A quantidade de dispersante devia ser a necessária e suficiente para obter uma suspensão estável com um mínimo de viscosidade - uma das características mais importantes da calda a par da concentração de sólidos.

A segunda etapa na formulação do revestimento consiste na adição do ligante que deve ser realizada nas quantidades indispensáveis para permitir uma impressão sem arrancamento das partículas que formam o revestimento. O volume de adesivo também é extremamente importante porque é o elemento mais caro que entra na composição de uma calda de revestimento (Hagemeyer, R. W., 1983). Dependendo do tipo de impressão a que o papel vai ser sujeito, assim as forças de arrancamento serão maiores ou menores. Se a resistência intrínseca do papel revestido não for superior à força de arrancamento haverá danos na superfície do papel e, conseqüentemente, na qualidade da impressão (Ramos, A. M., 1994). O arrancamento é caracterizado por espaços não impressos no papel devido à remoção de partículas de revestimento durante o processo de impressão; esta ocorrência pode resultar de diferentes factores, dos quais se salienta a falta de adesivo.

O tipo e a quantidade de ligante a adicionar na preparação de um banho de revestimento depende de algumas variáveis tais como: tipo de pigmento, tipo de papel suporte, processo de revestimento e processo de impressão a que o papel se destina. A tabela III.3 apresenta o rácio ligante/pigmento para diferentes processos de impressão (adaptado de Heiser, E. J., et al, 1975).

Tabela III.3 - Relação ligante/pigmento para vários processos de impressão

Processo de impressão	Ligante (sólido) por 100 partes de pigmento
Impressão offset	12 a 20
Impressão tipográfica	8 a 16
rotogravura	7 a 12

Podem associar-se em três grupos os factores que determinam a quantidade de adesivo necessária para cada calda de revestimento (Jaussaud, B., et al, 1974):

- factores físicos, tais como, dimensão das partículas, índice de empacotamento das partículas e ainda uma característica resultante destes dois factores que diz respeito à quantidade de vazios;
- factores químicos, tais como, tendência para a floculação dos polímeros ligantes devido à influência que tem na perda do poder colante;
- factores mecânicos, tais como, retenção de água e processo de secagem:
 - a retenção de água na película de revestimento não se processa uniformemente, existindo zonas preferenciais de escoamento que

- facilitam a drenagem da água e desse modo arrastando consigo partículas de adesivo e causando a formação de pontos fracos;
- a secagem pode igualmente dar origem a pontos com alguma deficiência em cola devido ao facto de a evaporação se fazer mais intensamente em zonas preferenciais.

A terceira fase da elaboração da calda diz respeito à adição dos aditivos: co-ligantes, se for caso disso; retentores de água; anti-espumas; branqueadores ópticos... etc.

III. 3. 2. 3. Propriedades reológicas da calda de revestimento

Os actuais processos de revestimento exigem grande rigor no comportamento reológico dos banhos tornando as propriedades do fluxo cada vez mais importantes. A quantidade de suspensão a ser transferida quase instantaneamente para o papel deve apresentar grande uniformidade, permitir uma boa cobertura, uma superfície regular e uma estrutura final adequada aos fins a que se destinam os papéis. Todos estes parâmetros têm níveis de exigência cada vez maiores devido ao aumento que se verifica nas velocidades de aplicação e na concentração de sólidos. A necessidade de coberturas com gramagens mais reduzidas também vem dificultar o desempenho eficaz das caldas e, provavelmente, impor algumas alterações nas suas propriedades reológicas.

Os fluidos podem ter diferentes comportamentos relativamente à forma como fluem: ter escoamento newtoniano ou não-newtoniano. Entende-se por fluido newtoniano, um fluido cuja viscosidade é independente da velocidade de corte. Não-newtoniano é um fluido cuja viscosidade depende da velocidade de corte (ver figura III.1). Existem vários fluidos não-newtonianos que se podem agrupar em duas classes:

- quando a viscosidade depende do tempo
 - fluidos tixotrópicos (a viscosidade diminui com o tempo)
 - fluidos reopéticos (a viscosidade aumenta com o tempo)
- quando a viscosidade é independente do tempo
 - fluidos binghamianos
 - fluidos plásticos
 - fluidos pseudoplásticos
 - fluidos dilatantes

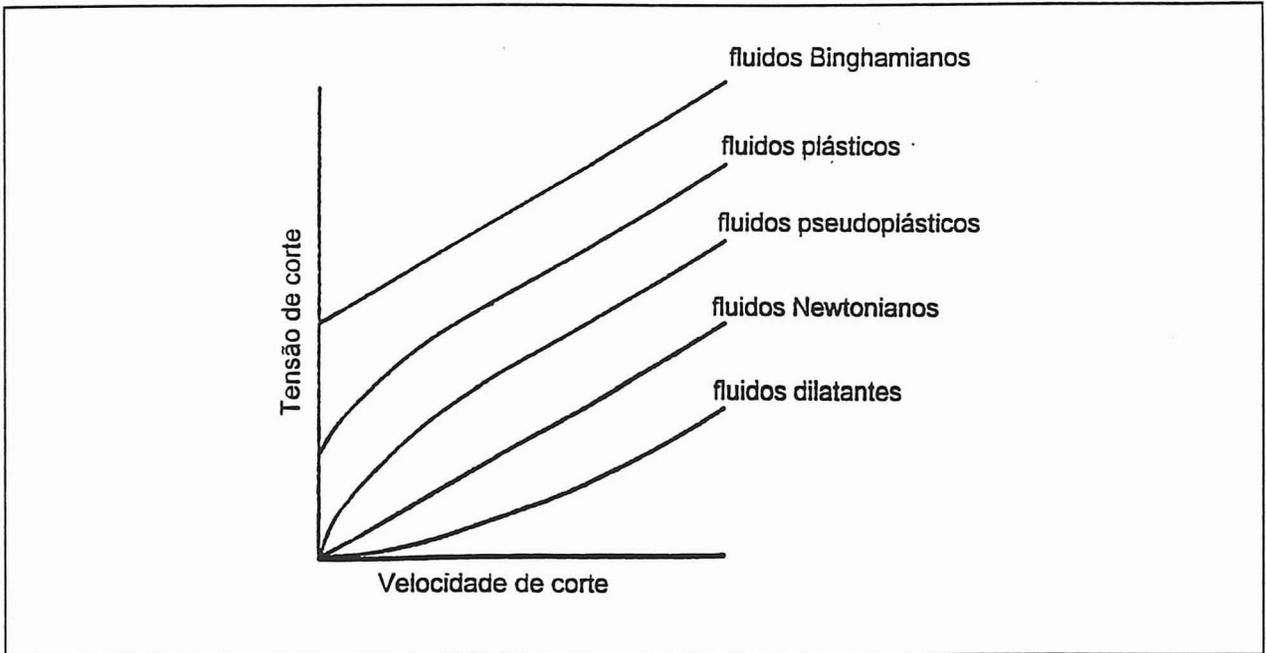


Figura III.1 - Tipos de fluidos distintos pela respectiva viscosidade

As caldas de revestimento apresentam, em geral, um dos quatro comportamentos seguintes ((Hagemeyer, R. W., 1983 e Doyle, M., H., 1991):

- ◇ pseudoplástico - um sistema com este tipo de comportamento exibe uma curva não linear na qual a velocidade de cisalhamento aumenta mais rapidamente que a tensão de corte (a viscosidade aumenta lentamente); este fenómeno é talvez devido ao alinhamento molecular das longas cadeias de polímeros quando a velocidade de cisalhamento é elevada;
- ◇ dilatante - neste sistema, o resultado das forças de cisalhamento aumenta mais rapidamente do que a velocidade de cisalhamento, tendo como consequência um aumento da viscosidade aparente; nos banhos de revestimentos o fenómeno de dilatação é mais parecido com um fenómeno de electrocinética, resultante de um empacotamento fechado das partículas que contêm uma elevada densidade de carga; a proximidade das fortes forças de repulsão permitem a formação de um campo de elevada velocidade de cisalhamento que é extremamente resistente ao fluxo; assim o começo da dilatância determina o limite acima do qual a percentagem de sólidos e as velocidades de revestimento permitem a operação de deposição;

- ◇ tixotrópico - um sistema deste tipo apresenta uma curva não linear onde a velocidade de cisalhamento aumenta mais rapidamente do que a tensão de cisalhamento; após a destruição da estrutura inicial a curva de fluxo é semelhante à de um fluido pseudoplástico;
- ◇ reopético - neste sistema a variação do fluxo verifica-se com a diminuição da velocidade de cisalhamento e é usada para a dependência do tempo da resistência ao cisalhamento a uma velocidade de corte constante.

III. 3. 2. 4. Operações de deposição, secagem e calandragem

III. 3. 2. 4. 1. Deposição

Os principais processos de deposição da calda sobre o papel suporte são: *cast coating*, sistema de rolo(s), sistema de lâmina de ar (ou faca de ar), sistema de lâmina ou *size press*. Estes processos podem ser utilizados independentemente ou em combinação (Hagemeyer, R. W., 1983). A descrição que se segue obedece à ordem cronológica de aplicação dos processos de deposição na indústria do papel.

Cast coating (revestimento de alto brilho)

Papéis revestidos com acabamento ultrafino são produzidos por este processo que foi desenvolvido por Donald Bradner em 1927 (patente registada em 1929). A gramagem do revestimento pode variar entre 15 e 37 g/m² por face, podendo uma parte constituir uma *pré-couche*; o revestimento apresenta um elevado *bulk* e exibe uma maior apetência para as tintas de impressão do que os outros (Casey, J. P., 1965). Neste processo, o banho de revestimento é aplicado numa das faces do papel que é imediatamente pressionada contra uma superfície aquecida e altamente polida até secagem completa, sendo esta operação muito delicada porque se deve manter o papel perfeitamente imóvel durante todo o tempo de secagem. A calandragem neste processo é dispensada, já que a superfície revestida apresenta um elevado brilho.

Esta forma de revestir representa elevados custos de produção e é extremamente lenta. A velocidade varia entre 30 e 90 m/min, porque a temperatura de secagem não deve

exceder os 100° C a fim de se evitar a formação de vapor que poderia causar depressões na superfície do papel.

Sistema de rolos

O desenvolvimento do revestimento com rolo teve grande impacto na evolução da tecnologia de revestimento. As características de operação e o elevado teor de sólidos das caldas exigiram um melhor conhecimento da reologia das suspensões e dos factores que a influenciam. Após cinco anos de estudos realizados por Massey P. J., que registou a patente em 8 de Agosto de 1933, o primeiro equipamento deste tipo foi instalado nos E.U.A., na Consolidated Water Power and Paper Company. O equipamento consistia num conjunto de 25 rolos de diferentes diâmetros que revestiam simultaneamente as duas faces do papel. As caldas continham entre 40 e 65% de sólidos, as gramagens de revestimento podiam variar entre 3 e 22 g/m² por face e a velocidade de aplicação atingia 550 m/min em papéis LWC (Kaulakis, F., 1965) (figura III.2).

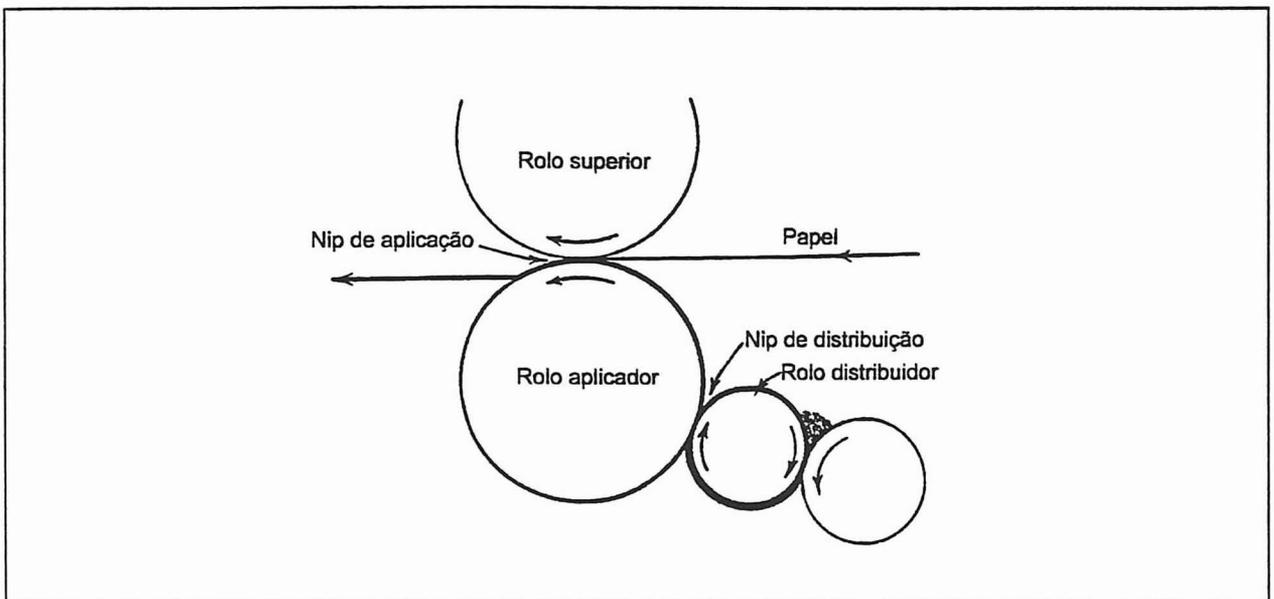


Figura III.2 - Sistema de rolos

Sistema de lâmina de ar (ou faca de ar)

Este processo foi introduzido na indústria papeleira no fim dos anos 30 em simultâneo com o desenvolvimento de sistemas de secagem de elevada capacidade. A

velocidade de aplicação variava entre 122 e 305 m/min, mas este equipamento tinha potencial para atingir velocidades mais elevadas estando apenas limitado pela capacidade dos sistemas de secagem (figura III.3).

Neste sistema existem quatro componentes: um "fornecedor" de ar, um sistema de aplicação da calda em excesso, um jacto de ar que remove o excesso do banho e um sistema de recuperação de calda.

As principais vantagens de um equipamento de lâmina de ar são a sua versatilidade quanto à larga gama de papéis base que permite revestir e a flexibilidade das condições de operação. A desvantagem mais importante que apresenta é necessitar de um teor de sólidos relativamente reduzido (30 a 50%).

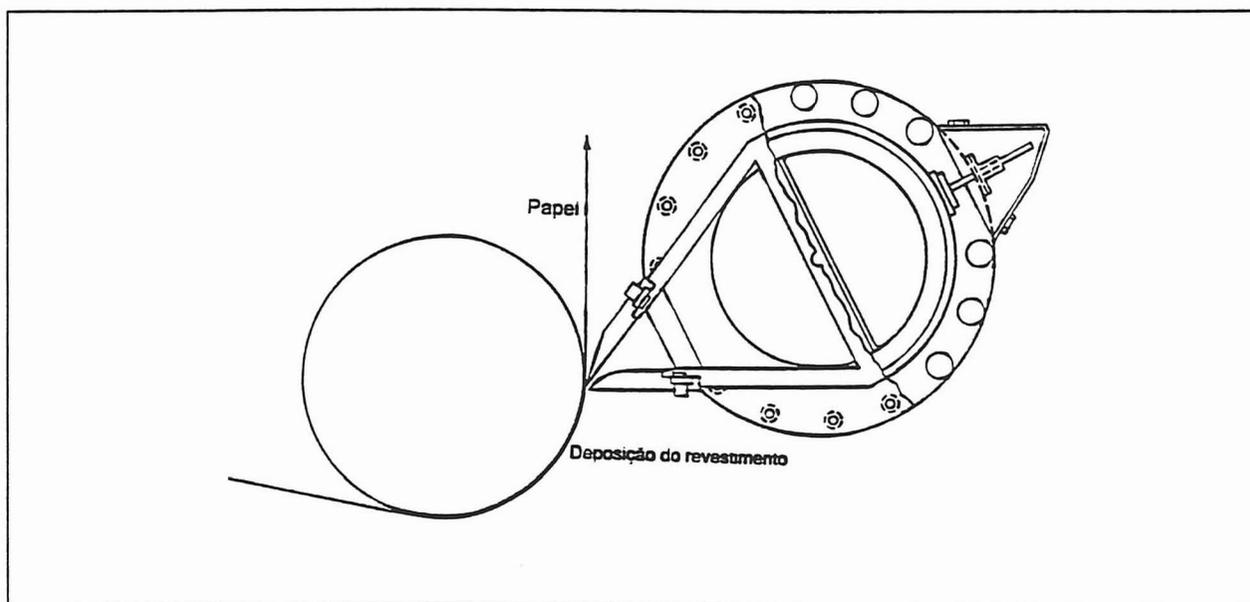


Figura III.3 - Sistema de lâmina de ar

Sistemas de lâmina

Actualmente, este sistema é o mais utilizado, mas é curioso verificar que nos dez primeiros anos da sua existência (1945-1956) não recebeu grande atenção por parte dos industriais. Existe um grande número de equipamentos diferentes com sistemas de lâmina. O último modelo - o *Bent Blade Coater* - permite variar a gramagem do revestimento numa grande amplitude movimentando a lâmina de modo a regular o ângulo que faz com a folha de papel ou aplicando uma pressão mais ou menos elevada na própria lâmina (figura III.4).

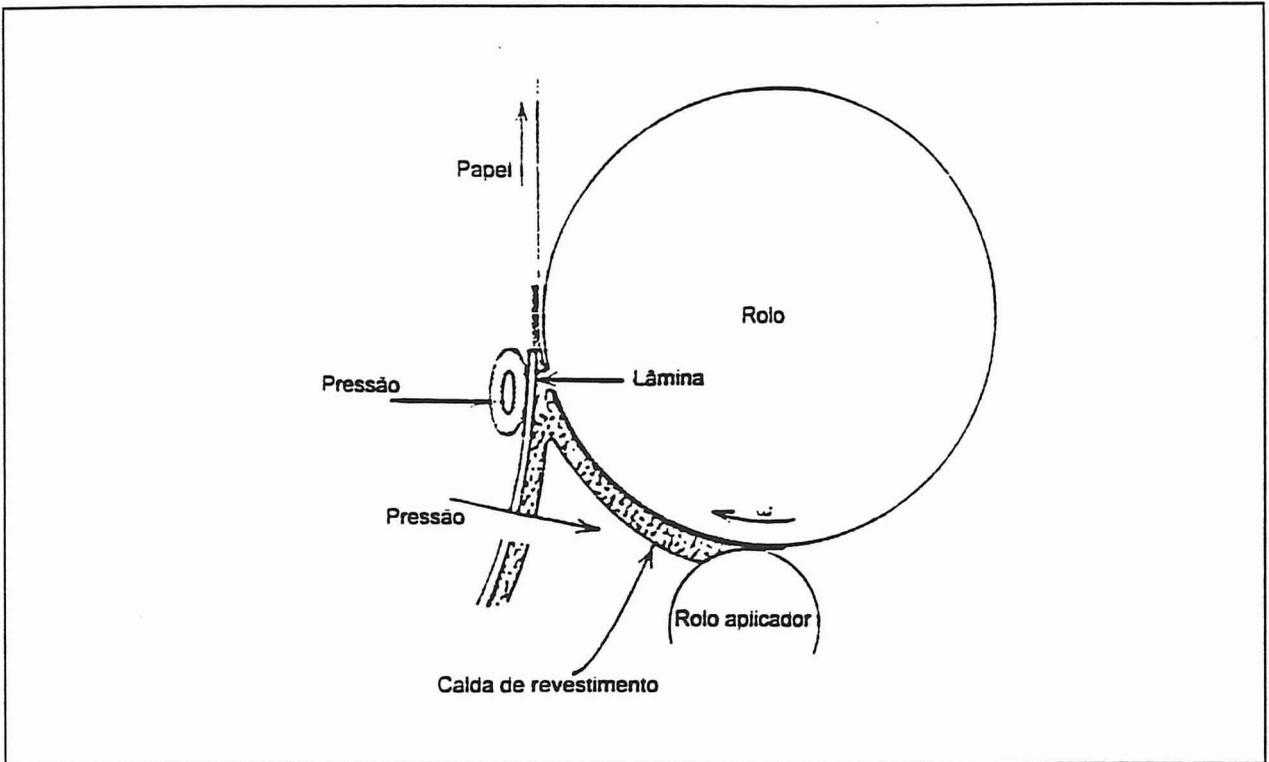


Figura III. 4 - Sistema de lâmina

Size press

Este conceito de aplicação foi implementado com sucesso em meados dos anos 50. Actualmente, este método é ,principalmente, utilizado na *pré-couche* em sistemas de dupla deposição ou em papéis com apenas uma camada de revestimento, também designados por papéis semi-revestidos.

As caldas que se aplicam neste equipamento requerem maior quantidade de ligante do que as caldas aplicadas noutros processos devido à elevada capacidade de absorção que o papel apresenta no momento em que é realizado o revestimento (entre a pré-secaria e a pós-secaria, quando o papel tem cerca de 98% de secura). Esta forma de revestir revela relativamente às outras um custo mais elevado e uma menor eficiência. O revestimento neste tipo de equipamento apresenta resultados pouco interessantes em termos de lisura, brilho do papel e brilho de impressão, todavia são resultados satisfatórios no que diz respeito à porosidade, ao grau de brancura e à opacidade (Bailey, D. F. et al, 1990) (figura III.5).

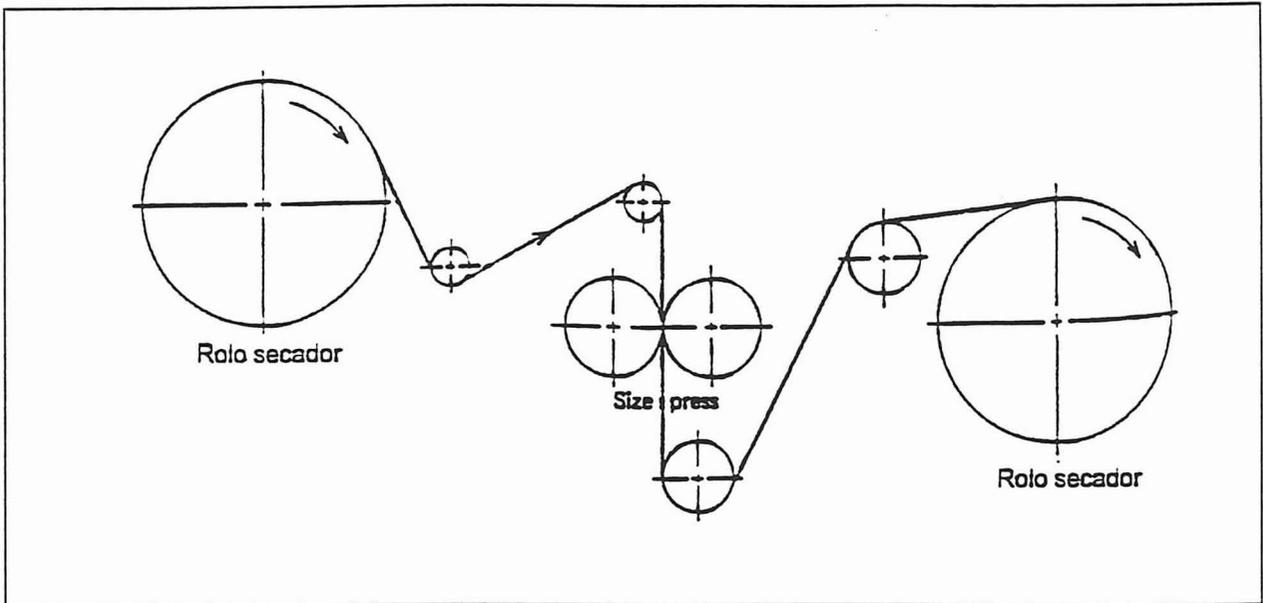


Figura III.5 - Size press horizontal

III. 3. 2. 4. 2. Secagem

O processo de consolidação do revestimento é complicado e influenciado por muitos factores, incluindo a composição da calda, as características do papel suporte (capacidade de absorção e rugosidade) e as condições de secagem. Durante a secagem, a estrutura sofre processos de contracção e de migração que afectam as propriedades finais do papel (Lepoutre, P., 1989 e Stanislawski, A. et al, 1996).

A operação de secagem é fundamental num processo de revestimento e a razão para essa importância reside no facto de que a direcção e a força da remoção da água influenciam fortemente a migração do ligante. A distribuição do adesivo na estrutura do revestimento é determinante da qualidade do papel revestido e está directamente relacionada com as suas propriedades ópticas, físicas e de aptidão à impressão.

A desidratação inicia-se no momento da aplicação da calda no papel base - a migração dá-se imediatamente pelos poros do papel; antes da secagem, a evaporação parece ser desprezável quando se compara com a drenagem para o interior do papel suporte (Lepoutre, P., 1989). Para reduzir o fenómeno de migração da água e por consequência do ligante utilizam-se retentores de água, tais como a CMC, especialmente quando são usados ligantes do tipo latex.

Durante a secagem, que em geral é feita por circulação de ar quente num túnel onde a folha circula suportada pela acção do ar, ocorre a remoção de água por evaporação que arrasta o ligante para a camada superior do revestimento (Kline, J. E., 1991). O

enriquecimento em adesivo dos limites inferior e superior do revestimento deve-se a estes dois fenómenos de deslocação.

Estas migrações dependem do teor de sólidos da calda, da colagem superficial do papel base, da presença de agentes de retenção e finalmente da velocidade com que a estrutura se solidifica. Os mecanismos de drenagem tornam-se mais difíceis à medida que o revestimento se consolida impedindo o fluxo das partículas (Lepoutre, P., 1991).

A distribuição das partículas de pigmento e ligante depende de diferentes parâmetros e é fundamental para a qualidade do produto final. Os factores que influenciam o arranjo são os seguintes (Lepoutre, P., 1989 e 1991):

- forma e distribuição dimensional das partículas
- características dos adesivos
- capacidade de absorção do papel suporte
- interacções coloidais
- condições de secagem
- calandragem

III. 3. 2. 4. 3. Calandragem

A calandragem é uma operação mecânica que envolve temperatura e pressão com o objectivo de alterar a estrutura superficial do papel revestido a fim de melhorar a sua imprimabilidade (Gratton, M., F., et al 1988). A resposta do papel à calandragem depende das propriedades do papel suporte e da camada de revestimento existindo um ponto crítico a partir do qual qualquer alteração nas propriedades do papel e/ou do revestimento causa mais degradação do que melhoria na qualidade do produto final (Hagemeyer, R. W., 1983).

Existem dois tipos de equipamentos com funções de calandragem, as calandras e as supercalandras e, a diferença entre eles reside fundamentalmente no tipo de rolos já que ambos são constituídos por um conjunto de rolos dispostos verticalmente com possibilidade de regular a pressão entre eles. As calandras apenas dispõem de rolos metálicos enquanto as supercalandras são uma combinação de rolos metálicos com rolos macios (ou elásticos). Os rolos metálicos são polidos, possuem uma elevada dureza e são de grande durabilidade; os rolos macios dividem-se em três grupos consoante a sua dureza: macios, médios e duros e são fabricados com fibras que podem ser de algodão - designando-se então por rolos de papel, de origem animal, mineral ou química dependendo da resiliência que se pretende.

A eficiência da supercalandra pode ser melhorada pelo ajuste dos seguintes parâmetros (Hagemeyer, R. W., 1983):

- humidade do papel
- pressão de contacto entre rolos
- rolos macios mais duros
- temperatura de calandragem

Existem ainda duas variáveis que podem influenciar a operação de calandragem (Vilars, J., 1977):

- velocidade da calandragem
- número de passagens

Se a estrutura do revestimento não for uniforme a calandragem ou supercalandragem ampliará a não uniformidade, por exemplo as áreas com maior quantidade de ligante irão desenvolver um brilho menor do que as áreas adjacentes e o papel apresentará um aspecto "manchado" (Smook, G. A., 1982).

Os papéis revestidos, onde se utilizou latex como ligante na calda, originam melhores resultados nesta operação em termos de brilho e lisura (objectivos primordiais) do que aqueles onde foram utilizados colóides naturais como sejam a caseína ou o amido. Esta diferença deve-se a uma maior contracção durante a secagem por parte dos colóides naturais (Casey, J. P., 1983).

A alteração mais importante que ocorre nesta fase de produção de papel revestido é a compactação da camada de revestimento, aumentando a sua densidade (Keller, S. F., 1992), mas esta modificação pode ser desfavorável a algumas propriedades como a compressibilidade do papel, a brancura e a rigidez. A temperatura elevada nas supercalandras também pode afectar intensamente a compressibilidade do papel, mas favorece a deformação das fibras e da camada de revestimento, fechando mais a estrutura superficial, aumentando conseqüentemente o brilho e a lisura. Esta operação é fundamental quando se trata de um papel destinado à impressão do tipo rotogravura (LaFaye, J. F. et al, 1988).

A tabela III.4 exemplifica a influência que a calandragem tem sobre algumas características do papel (Silvy, J. et al, 1979).

Tabela III.4 - Evolução de várias propriedades do papel com o grau de calandragem

Tipo de papel	Espessura (μm)	Volume Específico (cm^3/g)	Porosidade Total (%)	Porosidade Superficial (%)	Porosidade Interna (%)	Lisura Bekk (Seg)	
						Feltro	Teia
Não calandrado	67	1.67	60	39	21	6	9
Pouco calandrado	44	1.09	43	24	21	72	101
Muito calandrado	39	0.96	33	12	21	172	1032

III. 4. PROPRIEDADES DOS PAPÉIS REVESTIDOS

III.4. 1. Introdução

Podemos citar alguns factores que influenciam as propriedades dos papéis e, nomeadamente, as suas características de imprimabilidade (Coma, F. A., 1982) que são as que neste caso, nos interessam mais:

- composição fibrosa
- grau de refinação
- orientação das fibras
- prensagem
- calandragem

Estas influências podem ser atenuadas através do revestimento dos papéis.

Nos papéis revestidos que se destinam fundamentalmente à impressão, as propriedades mais importantes são as de superfície directamente relacionadas com o aspecto, tendo as características físico-mecânicas um papel secundário. Assim, as propriedades fundamentais são: grau de brancura, opacidade, brilho, rugosidade ou lisura, absorção de tinta e resistência ao arrepelamento. Outras propriedades com interesse para algumas aplicações são: porosidade, opacidade de impressão e resistência em húmido. Existem cinco factores determinantes na uniformidade do papel revestido e que influenciam as suas propriedades (Lepoutre, P., 1978):

1. Características superficiais do papel base
2. Composição do revestimento
3. Método de revestimento
4. Método de secagem
5. Grau de calandragem

III. 4. 2. Grau de brancura

O grau de brancura é definido como a reflectância difusa no azul que tem um comprimento de onda de 457 nm. O grau de brancura de um papel revestido depende do grau de brancura do papel base, este deve ser o mais próximo possível do grau de brancura do revestimento depois de seco a fim de evitar um efeito manchado. Em geral, um aumento de 10 a 13 pontos na brancura ISO do papel base não revestido proporciona um incremento de 5 a 10 pontos na brancura ISO do papel revestido. Uma maior gramagem do revestimento, um revestimento multicamada e o uso de pigmentos de elevada opacidade podem reduzir a influência do grau de brancura do papel base.

Não são apenas os ingredientes duma calda que influenciam o grau de brancura dum papel revestido mas também a proporção com que cada um participa na formulação. A dimensão das partículas também influencia o grau de brancura final do papel, este aumenta à medida que diminui o diâmetro esférico equivalente. Quanto aos ligantes, os sintéticos (latexes) fornecem uma cor mais favorável do que os naturais e, quanto menor for a quantidade de ligante utilizada melhor é o grau de brancura (Hagemeyer, R. W., 1983).

III. 4. 3. Opacidade

A opacidade é determinada pela quantidade de luz que é transmitida pelo papel. Uma transmitância nula corresponde a uma opacidade de 100%.

Os principais factores que influenciam a opacidade de um papel revestido são os pigmentos, os adesivos, a relação pigmento/adesivo, o papel base, o grau de cobertura do papel suporte e o acabamento. Nos pigmentos, a sua influência provém mais da dimensão das partículas do que do pigmento em si. No que diz respeito aos ligantes, uma redução na quantidade utilizada beneficia a opacidade, uma vez que o número e o tamanho dos vazios num revestimento determina a eficiência da difusão da luz (Alince, B., et al, 1980). A opacidade também é influenciada negativamente por um excesso de pressão na operação de calandragem.

III. 4. 4. Brilho

O brilho do papel determina a sua qualidade como suporte de impressão, tendo uma maior influência no brilho de impressão do que a própria absorção de tinta.

Os factores que alteram o brilho do papel revestido são a dimensão das partículas do pigmento, a sua morfologia, a sua orientação, o tipo e a quantidade de ligante e o grau de cobertura do papel base. As partículas do pigmento de dimensão reduzida tendem a empacotar bem e a produzir uma superfície micro-rugosa com grande potencial para favorecer o brilho. Os ligantes sintéticos permitem um maior desenvolvimento do brilho do que os naturais.

A tabela III.5 apresenta alguns dados que confirmam a importância da morfologia das partículas do pigmento nas propriedades ópticas dos papéis revestidos (adaptado Linderstrøm-Lang, S. et al, 1997).

Tabela III.5 - Influência da forma da partícula do pigmento nas características ópticas de um papel revestido

	50% GCC 50% caulino	80% PCC (grosseiro) 20% caulino	80% PCC (fino) 20% caulino
Brancura (%)	82.7	83.9	83.8
Opacidade (%)	92.4	92.0	92.1
Brilho do papel (%)	21	18	27
Brilho de impressão (%)	39	36	48

III. 4. 5. Lisura

A rugosidade apresenta uma grande importância nos papéis revestidos porque quanto menor esta for melhor será o contacto entre o papel e o sistema impressor aquando da impressão. A área de contacto entre o papel e a matriz impressora pode ser alterada através da proporção de monómero macio no ligante, porque este influencia a compressibilidade do revestimento. O contacto e a compressibilidade são factores primordiais em processo de rotogravura onde a matriz de impressão é em baixo relevo (Gonçalves, A. C., 1987). Esta propriedade é determinada de acordo com o fluxo de ar que se escapa entre a superfície do papel e um sensor sendo função do volume de vazios que o papel possui na sua estrutura superficial.

Esta é uma característica que é drasticamente influenciada pela calandragem e depende muito da compressibilidade do papel. Outros factores com importância nos

resultados desta propriedade são as quantidades de ligantes e de co-ligantes que à medida que aumentam provocam um incremento na rugosidade do papel (Stephan, A., 1991). Sempre que se fala em rugosidade, pode-se distinguir a micro-rugosidade e a macro-rugosidade. Atribui-se a macro-rugosidade a uma fraca dispersão das fibras, à rugosidade do papel suporte e à insuficiência de revestimento ou calandragem (Fugett, G. P., 1991). A micro-rugosidade deve-se, fundamentalmente, à distribuição dimensional das partículas do pigmento, à forma das partículas, ao tipo de ligante, à temperatura e ao tempo de secagem e à gramagem do revestimento (Lee, D. I., 1974).

III. 4. 6. Absorção de tinta

Um grande número de parâmetros afecta a absorção de tinta de um papel revestido, mas o mais importante é a quantidade de ligante, porque quanto menor for o teor de adesivo maior será a capacidade que o papel apresenta para absorver a tinta. Outro factor relevante é o tipo de pigmento: se o empacotamento das partículas não for muito compacto, a absorção de tinta aumenta melhorando a penetração e a secagem desta (Hagemeyer, R. W., 1983). Esta característica está directamente relacionada com a porosidade que aumenta, geralmente, à medida que o índice de empacotamento dos pigmentos diminui (Engström, G. et al, 1992).

III. 4. 7. Resistência ao arrepelamento

O arrepelamento é um fenómeno que se produz quando a resistência à separação da superfície impressa é inferior à força de separação da película de tinta entre o papel e a fôrma distribuidora de tinta. Este fenómeno manifesta-se com o arrancamento duma parte do papel - fibras ou parte do revestimento - que permanece "colada" na fôrma distribuidora da tinta. Resistência ao arrepelamento é a resistência que um papel oferece ao arrancamento de partículas de revestimento ou de papel durante o processo de impressão.

A quantidade de adesivo e a sua distribuição são determinantes nesta propriedade, quanto maior a percentagem de ligante menor o arrepelamento. O teor de ligante deve ser optimizado de modo a não desfavorecer nem as características ópticas nem as de aptidão à impressão.

PARTE B – TRABALHO EXPERIMENTAL

I. INTRODUÇÃO

O presente trabalho teve como objectivo revestir um papel *offset* (100 g/m²) com diferentes caldas e estudar as diferenças que ocorrem e se reflectem nas propriedades finais dos papéis revestidos.

A fim de minimizar as variáveis que poderiam influenciar os resultados, todas as caldas foram preparadas utilizando estireno butadieno como ligante e os mesmos aditivos, nas mesmas proporções à excepção do espessante. A quantidade de espessante foi determinada por tentativas de modo a conseguir uma deposição de mais ou menos 15 g/m² de revestimento por face, mantendo constantes as seguintes condições de operação:

- velocidade da máquina (deslocação da folha de papel);
- tempo de residência na câmara de secagem;
- temperatura de secagem;
- rolo de deposição (graduação - 0.05);
- distância que vai da fonte de calor à folha revestida.

Apenas a posição do peso na haste que exerce a pressão sobre o rolo de deposição foi alterada, para de acordo com o teor de espessante e a viscosidade da calda, se atingir a gramagem de revestimento pretendida.

Antes de se proceder à aplicação do banho de revestimento, foram caracterizados os pigmentos e as suspensões quanto à sua viscosidade, sendo para o efeito realizado um estudo reológico e, finalmente foram preparadas as caldas de revestimento.

II. CARACTERIZAÇÃO DOS PIGMENTOS

Foram seleccionados inicialmente três tipos de carbonatos de cálcio para serem utilizados no revestimento do papel. Dois desses pigmentos são precipitados (PCC), um de hábito escalenoédrico PCC(E), outro romboédrico PCC(R), ambos fornecidos pela Faxte Kalk; o outro é natural (GCC) e exhibe uma forma romboédrica tendo sido cedido pela Omya Mineral Portuguesa (produto comercial - Setacarb). Por razões que nos foram alheias, apenas foi possível utilizar um PCC - o escalenoédrico, embora o de forma romboédrica tenha sido utilizado na primeira parte das investigações a qual consistiu na caracterização dos pigmentos.

Os pigmentos foram utilizados quer individualmente quer em lotações, estando na tabela II.1 apresentadas as lotações e a respectiva nomenclatura utilizadas na preparação das amostras e das caldas.

Tabela II.1 - Lotações de pigmentos

Calda	Composição pigmentária
GCC	100% GCC
PCC(E)	100% PCC(E)
PCC(R)	100% PCC(R)
M1	75% GCC + 25% PCC(E)
M2	75% GCC + 25% PCC(R)
M3	50% GCC + 50% PCC(E)
M4	50% GCC + 50% PCC(R)
M5	25% GCC + 75% PCC(E)
M6	25% GCC + 75% PCC(R)

II. 1. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS PIGMENTOS

Começou-se por avaliar algumas propriedades dos pigmentos com o objectivo de as relacionar posteriormente com os resultados obtidos no revestimento dos papéis e nas suas características de imprimabilidade.

A tabela II.2 apresenta as características dos pigmentos que foram avaliadas bem como os métodos utilizados e na tabela II.3 referem-se os resultados obtidos nos ensaios de caracterização dos pigmentos.

Tabela II.2 - Caracterização dos pigmentos

Características dos pigmentos	Métodos / Normas / Equipamentos
Abrasividade	Einlehner AT 1000
Absorção de óleo	ISO 787/5
Granulometria	Sedigraph 5100 Micromeritics
Grau de Brancura	DIN 5033
Índice de empacotamento	Centrifugação durante 15 min. a 3000 rpm (a)
L. a. b. (cor)	DIN 5033
Porosimetria de mercúrio	Poresizer 9320 Micromeritics
R _x , R _y , R _z	DIN 5033
Superfície específica	BET
Yellowness	DIN 5033

(a) Como não existe norma para a determinação do índice de empacotamento, adoptou-se o procedimento seguinte (Velho, J., 1993):

Pesam-se 15 g de amostra reduzida a pó num tubo de centrifugadora tendo o cuidado de alisar a superfície para a tornar horizontal. Antes de colocar o tubo a centrifugar, marca-se o volume no tubo. A centrifugação dá-se a 3000 rpm durante 15 minutos. Após esta operação medem-se então os dois volumes (volume inicial- V_i volume final- V_f), o resultado deste ensaio é a diferença dos volumes ($V_f - V_i$) dividida pelo volume inicial e é expresso em percentagem.

Tabela II.3 - Propriedades dos pigmentos

Propriedades	GCC	PCC(E)	PCC(R)
Abrasividade (mg)	6.7	1.8	-
Superfície específica BET (m ² /g)	12.99	16.96	5.29
Índice de empacotamento (%)	13.8	40.2	37.1
Absorção de óleo (mL óleo/100g pigmento)	25.7	68.0	51.6
Grau de brancura (%)	88.9	91.4	93.7
Yellowness (%)	2.78	3.93	2.68
L	96.32	97.67	98.27
a	0	-0.2	0
b	1.5	2.2	1.4
R _x	91.31	94.72	96.13
R _y	90.89	94.24	95.71
R _z	88.84	91.14	93.62
Porosimetria de intrusão de mercúrio			
Vol. Total de intrusão (mL/g)	0.48	1.12	0.92
Área total dos poros (m ² /g)	19.2	24.8	8.0
Porosidade (%)	54	71	67
Granulometria			
%<10 µm	100	100	100
%<6 µm	100	98.4	99.1
%<4 µm	100	98.0	93.5
%<2 µm	95.1	81.1	58.9
%<1 µm	71.3	41.9	17.6
Dimensão média da partícula (µm)	0.60	1.15	1.76
PAD (D75-D25)/2.D50	0.26	0.62	1.26

PAD: Parâmetro Abertura Distribuição

D75 - diâmetro esférico equivalente para a percentagem cumulativa 75%

D50 - diâmetro esférico equivalente para a percentagem cumulativa 50%

D25 - diâmetro esférico equivalente para a percentagem cumulativa 25%

II. 2. ANÁLISE QUÍMICA DOS PIGMENTOS

Estes ensaios destinam-se a caracterizar os pigmentos do ponto de vista químico, isto é, permitem tirar conclusões acerca do grau de pureza e identificar as impurezas presentes.

Na tabela II.4 encontram-se indicados os ensaios realizados e os métodos utilizados

Tabela II.4 - Ensaio realizados

Ensaio realizados	Método / Equipamento
Espectrofotometria de Chama	Corning 400
Espectrometria de Fluorescência de Raios X	Philips
Perda ao Rubro (P. R.)	SCAN-P 40:80

Os resultados quanto à composição química dos diferentes pigmentos obtidos pelos métodos supracitados figuram na tabela II.5.

Tabela II.5 - Análise química utilizando Espectrometria de Fluorescência de Raios X, Espectrofotometria de Chama e Perda ao Rubro.

Determinações	GCC	PCC(E)	PCC(R)
	(%)	(%)	(%)
Esp. Fluorescência de RX			
Fe ₂ O ₃	0.07	0.06	0.07
MnO	<200ppm	0.01	0.01
TiO ₂	0.02	0.02	0.02
CaO	56.50	55.55	55.96
P ₂ O ₅	0.01	0.09	0.03
SiO ₂ (ppm)	<200	<200	<200
Al ₂ O ₃	0.03	0.09	0.18
MgO	0.15	0.44	0.61
Espectrofotometria de Chama			
K ₂ O	0.03	0.03	0.01
Na ₂ O	0.10	0.66	0.02
P. R.	43.47	43.70	43.70

II. 3. PROPRIEDADES DAS MISTURAS

Uma vez que para além dos pigmentos puros se utilizaram também lotações desses pigmentos na preparação das caldas, seguidamente apresentam-se os resultados da análise granulométrica, do índice de empacotamento e da absorção de óleo das misturas de pigmentos (tabelas II.6 a II.8).

Tabela II.6 – Resultados das análises granulométricas

Misturas

Granulometria	M1	M2	M3	M4	M5	M6
% <10 μm	99.8	98.6	98.3	99.4	99.2	99.2
% <6 μm	99.1	98.4	98.6	98.7	99.2	98.7
% <4 μm	99.1	97.2	98.1	95.5	97.7	94.3
% <2 μm	92.1	87.0	88.9	71.3	78.8	63.9
% <1 μm	65.9	60.7	59.9	45.0	45.9	33.0
Dimensão média da partícula (μm)	0.69	0.77	0.81	1.15	1.09	1.51
PAD (D75-D25)/2*D50	0.68	0.69	0.65	0.74	0.61	0.55

Tabela II.7 - Resultados referentes à absorção de óleo

Misturas	Absorção de óleo (mL óleo/100g pigmento)
M1	38.2
M2	37.1
M3	51.8
M4	42.7
M5	67.0
M6	49.3

Tabela II. 8 – Avaliações do índice de empacotamento

Misturas	Índice de empacotamento (%)
M1	30.0
M3	27.6
M5	41.1

Existe uma evolução dos valores de absorção de óleo com a composição da mistura como se pode verificar na figura II.1. À medida que aumenta o teor de GCC na mistura diminui a absorção de óleo dessa mistura.

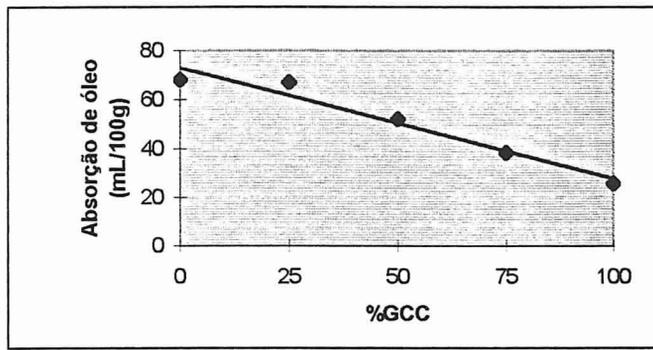


Figura II.1 - Variação da absorção de óleo com a composição da mistura

Verifica-se uma tendência idêntica para os valores do índice de empacotamento como ilustra a figura II.2. Isto é, quanto maior é o teor de GCC melhor é o empacotamento das partículas, devendo-se este facto certamente à forma romboédrica dos cristais de GCC.

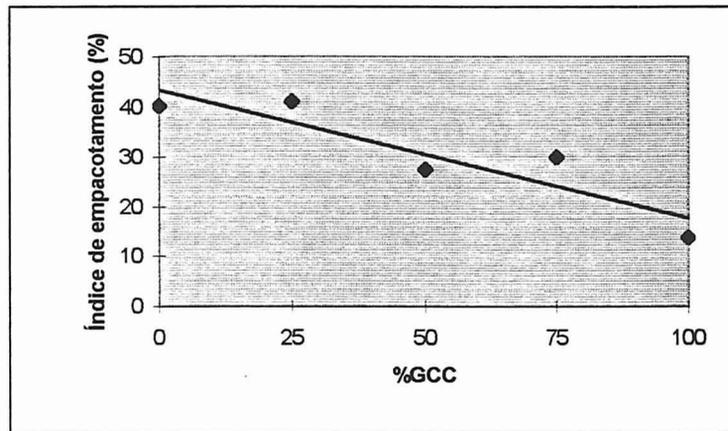


Figura II.2 - Variação do índice de empacotamento com a composição da mistura.

Existe uma correlação entre a absorção de óleo de uma mistura e o seu índice de empacotamento: quanto maior é a percentagem de GCC menores são os valores do índice de empacotamento e da absorção de óleo, como se pode ver no figura II.3.

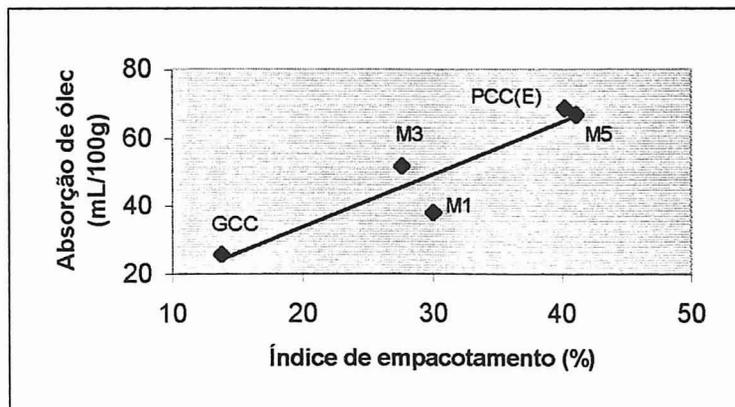


Figura II.3 - Absorção de óleo *versus* índice de empacotamento

III. CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES

O comportamento reológico de uma suspensão de carbonato de cálcio depende tanto do estado de dispersão e do tipo e quantidade de dispersante como da distribuição dimensional e forma das partículas. Por exemplo, pigmentos com partículas romboédricas favorecem uma densidade elevada e necessitam de menos água para uma boa dispersão (Fender, M., 1974).

As propriedades reológicas são fundamentais para caracterizar o comportamento duma suspensão quando esta é submetida a uma tensão de cisalhamento. Este comportamento é extremamente importante para o tipo de aplicações que se realizam na indústria do papel.

III. 1. DETERMINAÇÃO DO pH DAS SUSPENSÕES

O pH foi determinado a 19°C, segundo a norma ISO 787/9 e, os resultados obtidos figuram na tabela III.1.

Tabela III.1 - pH das suspensões dos pigmentos

Suspensão	pH
GCC	9.42
PCC(E)	7.66
PCC(R)	7.93

III. 2. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH NA VISCOSIDADE DAS SUSPENSÕES

Foi estudado o efeito do pH sobre a viscosidade das suspensões adicionando uma solução de hidróxido de sódio a 30% a fim de aumentar o pH, este ensaio foi realizado em suspensões com teores de sólidos próximos de 25% (tabela III.2).

Tabela III.2 - Teores de sólidos (TMS - Teor de Matérias Secas)

Suspensão	TMS (%)
GCC	25.5
PCC(E)	24.4
PCC(R)	25.0
M1	25.8
M2	26.2
M3	25.9
M4	26.5
M5	24.9
M6	24.6

As figuras III.1 a III.8 ilustram os resultados obtidos no estudo viscosimétrico.

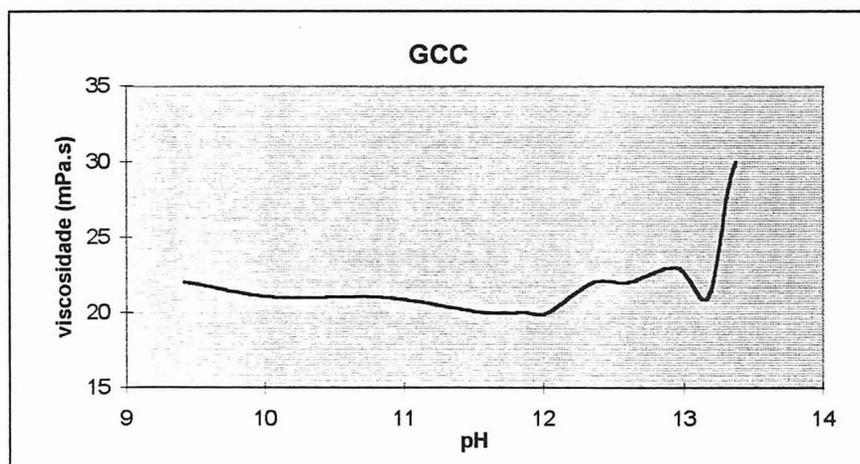


Figura III.1 - Variação da viscosidade da suspensão de GCC com o pH

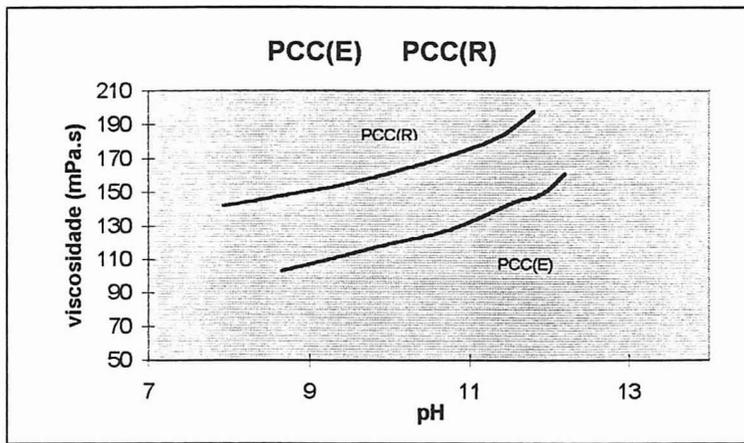


Figura III.2 - Variação da viscosidade das suspensões de PCC(E) e PCC(R) com o pH

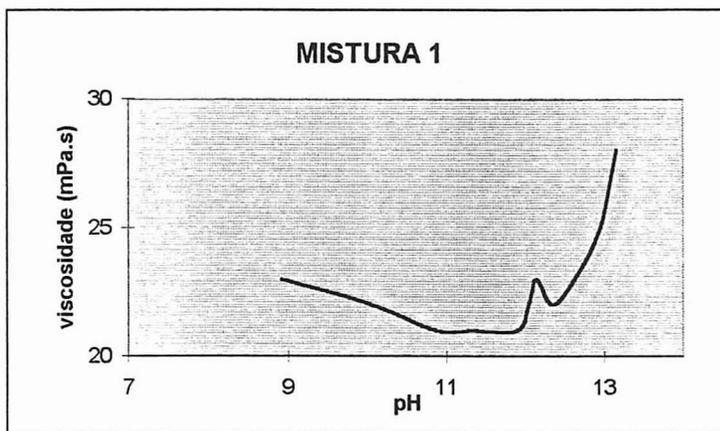


Figura III.3 - Variação da viscosidade da suspensão da mistura M1 com o pH

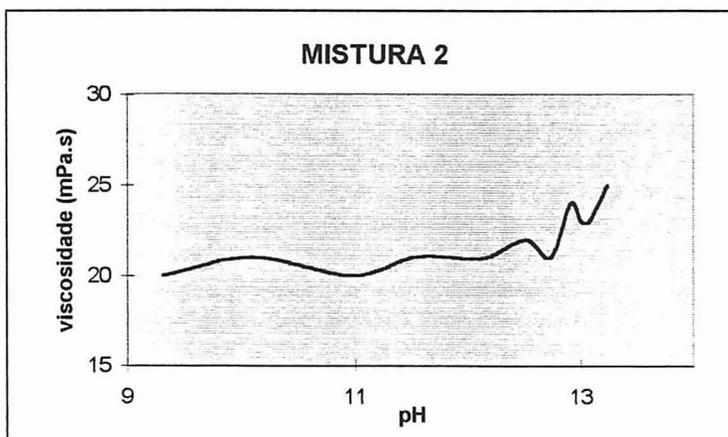


Figura III.4 - Variação da viscosidade da suspensão da mistura M2 com o pH

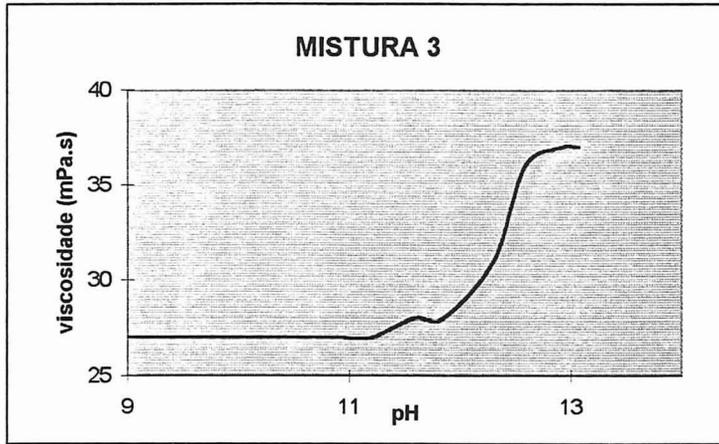


Figura III.5 - Variação da viscosidade da suspensão da mistura M3 com o pH

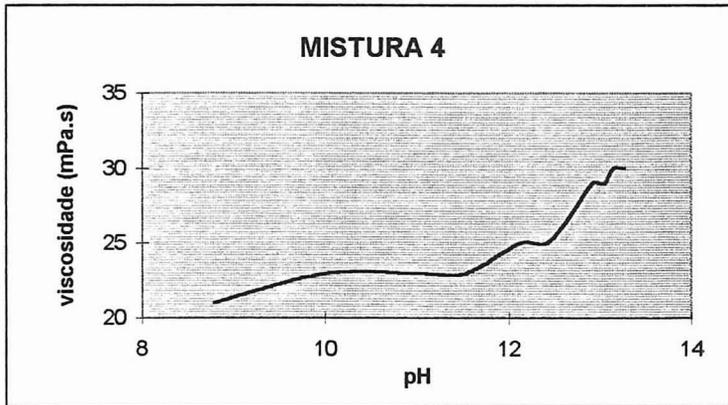


Figura III.6 - Variação da viscosidade da suspensão da mistura M4 com o pH

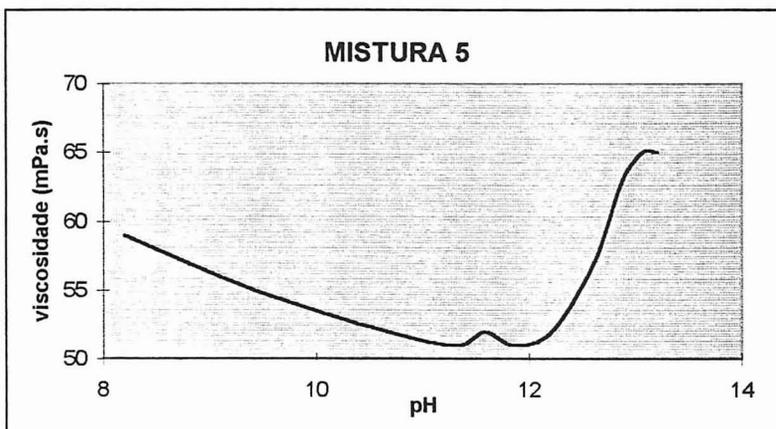


Figura III.7 - Variação da viscosidade da suspensão da mistura M5 com o pH

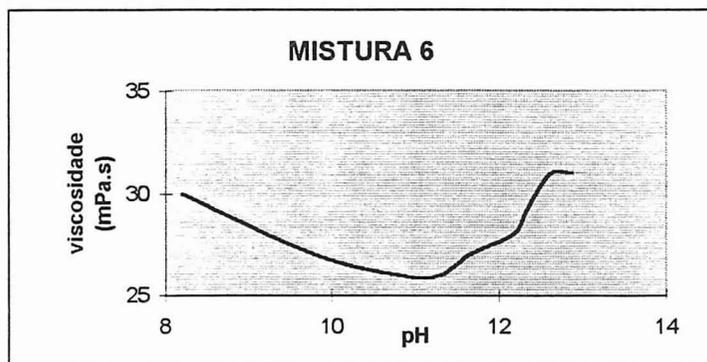


Figura III.8 - Variação da viscosidade da suspensão da mistura M6 com o pH

Verificou-se que o GCC embora em pequena percentagem na mistura, perturba as ligações (o grau de atracção) entre as partículas de PCC, evitando que estas se aglomerem diminuindo drasticamente a viscosidade da suspensão. A influência do GCC é maior (grau de eficácia) quando se encontra presente nas misturas até um teor médio de 25% como se pode verificar na figura III.9 (Santos, N. F., et al, 1998), tendo esta comparação sido realizada a uma temperatura de 19°C e em suspensões com um pH igual a 9.5.

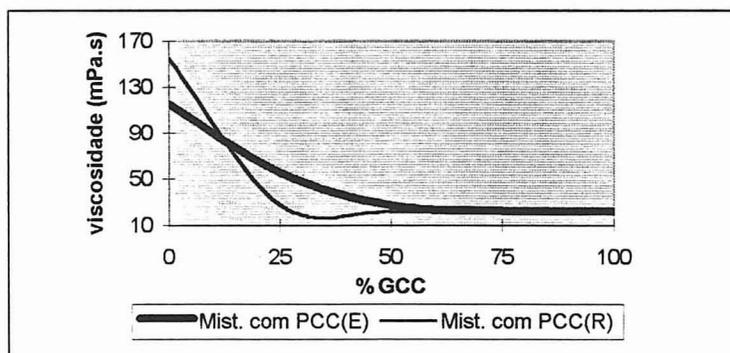


Figura III.9 - Influência na viscosidade da quantidade de GCC na mistura.

III. 3. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE DISPERSANTE NA VISCOSIDADE DAS SUSPENSÕES.

Pode definir-se fluidez como a quantidade máxima de sólidos que uma suspensão de pigmentos admite permitindo ainda fluir. A fluidez é considerada como um ponto de referência para estudos viscosimétricos mas não foi possível determinar esta propriedade com os pigmentos seleccionados. As justificações para não terem sido realizadas estas determinações são as seguintes:

- o GCC foi fornecido na forma de suspensão;
- os PCC não se conseguiram dispersar sem a adição de dispersante, formando aglomerados indissociáveis.

O teor óptimo de dispersante também nem sempre foi possível determinar como se verifica nos gráficos seguintes. O PCC(R) originou suspensões com inúmeros aglomerados, muito resistentes à acção mecânica, que falseavam os resultados e dificultavam ou impediam a determinação da viscosidade. Apresentam-se seguidamente os resultados obtidos (figuras III.10 a III.14), à excepção dos que se obtiveram com o PCC(R) pelas razões anteriormente expostas. Estes resultados não foram utilizados posteriormente na preparação das caldas porque os pigmentos utilizados na elaboração dos banhos de revestimento foram fornecidos em suspensão e com o teor óptimo de dispersante.

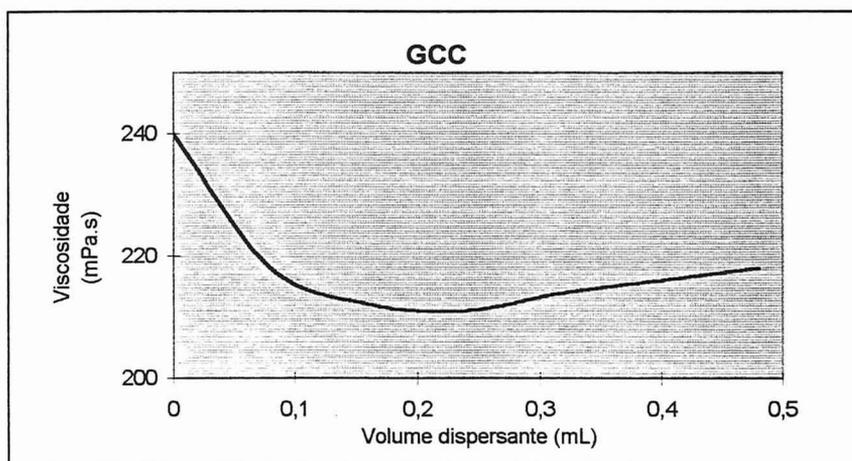


Figura III.10 - Variação da viscosidade da suspensão de GCC em função da quantidade de dispersante

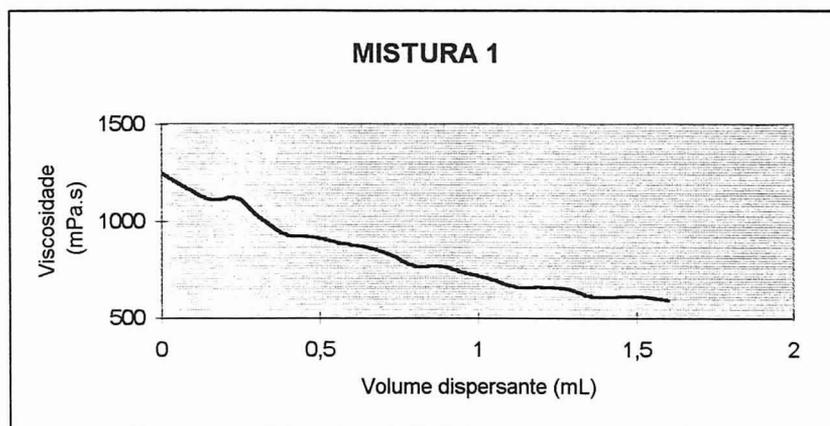


Figura III.11 - Variação da viscosidade da suspensão M1 em função da quantidade de dispersante

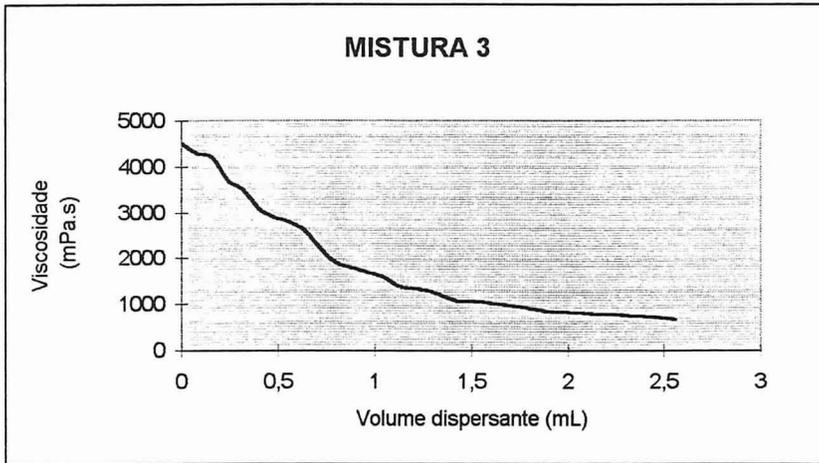


Figura III.12 - Variação da viscosidade da suspensão M3 em função da quantidade de dispersante

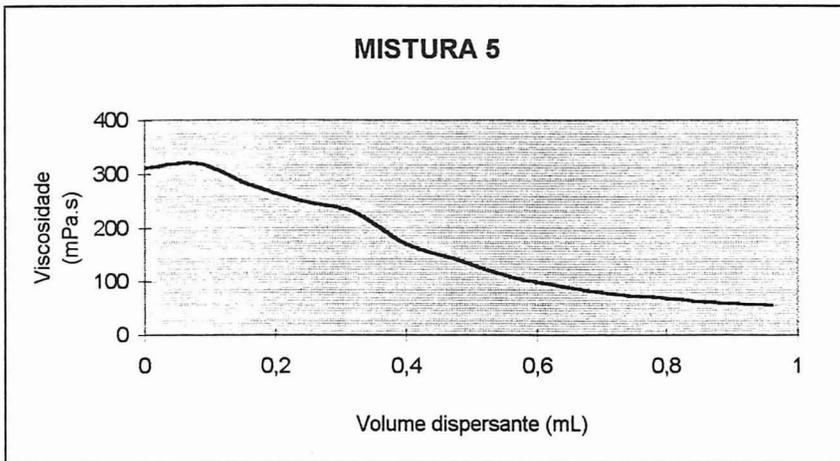


Figura III.13 - Variação da viscosidade da suspensão M5 em função da quantidade de dispersante

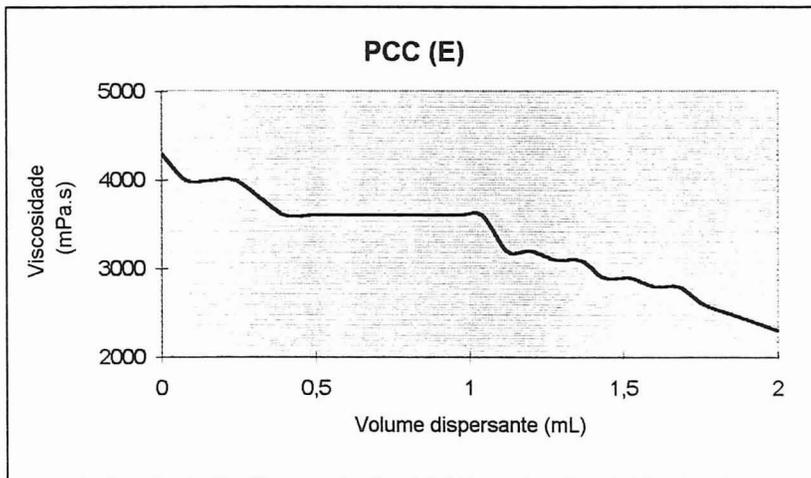


Figura III.14 - Variação da viscosidade da suspensão de PCC(E) em função da quantidade de dispersante

Verifica-se que apenas a suspensão de GCC apresenta um mínimo de viscosidade. Nas outras suspensões o mínimo de viscosidade parece não se conseguir atingir. A adição do dispersante foi muito lenta (0.08 mL por cada adição) e o volume adicionado parecia já ter alguma influência na viscosidade da suspensão, não pelo efeito do dispersante mas sim pelo volume do líquido. Não existe nenhuma dúvida de que o comportamento reológico do carbonato de cálcio natural é mais previsível e está mais de acordo com o esperado teoricamente.

IV. CARACTERIZAÇÃO DAS CALDAS

IV. 1. PREPARAÇÃO DA CALDA

Depois do estudo da reologia das suspensões, procedeu-se à preparação das caldas. Estas caldas foram preparadas adicionando os diferentes componentes sempre pela mesma ordem, a saber: suspensão de pigmento + ligante + CMC + álcool polivinílico + branqueador óptico + anti-espuma + espessante, tendo a suspensão sido mantida em constante agitação. Após uma homogeneização perfeita procedeu-se à medição da temperatura, da viscosidade, do pH e foi retirada uma amostra para determinação do teor de sólidos.

IV. 2. COMPOSIÇÃO

As quantidades de ligante e aditivos são determinadas relativamente à massa do pigmento seco (para 100 partes de pigmento).

A tabela IV.1 indica os teores de aditivos e ligante presentes nas diferentes caldas, sabendo-se que a quantidade de espessante varia entre 1 e 2% de acordo com o tipo de calda, a fim de se obter uma gramagem de revestimento de mais ou menos 15 g/m² por face como já foi referido.

Tabela IV.1 - Composição das caldas

Ingredientes	Teor (%)
Latex - estireno butadieno	10
Carboximetilcelulose (CMC)	1
Álcool polivinílico (PVA)	0.5
Branqueador óptico	1
Anti-espuma	1
Espessante	1 a 2

IV. 3. CARACTERÍSTICAS DAS CALDAS

Os revestimentos foram realizados com 5 caldas cujas características figuram na tabela IV.2. A composição da calda relativamente aos pigmentos constitui um factor importante no seu comportamento reológico nomeadamente no que concerne à viscosidade como já se verificou no estudo das suspensões. A nomenclatura das caldas corresponde à sigla das misturas de pigmentos que estas contêm.

Tabela IV.2 - Características das caldas

Caldas	TMS (%)	T° (°C)	pH	Viscosidade (mPa.s)
GCC	65.5	18	7.54	4810 (R5-50)
M1	51.8	20	8.99	2110 (R5-50)
M3	47.1	20	10.05	1980 (R5 - 50)
M5	42.5	20	11.40	340 (R5 - 200)
PCC	41.1	20	12.04	500 (R5- 200)

Não foi possível efectuar a determinação da viscosidade de todas as caldas nas mesmas condições porque a gama dentro da qual se realizaram as leituras (340 a 4810 mPa.s) era demasiadamente alargada para usar sempre a mesma velocidade, daí a necessidade de alterar a velocidade de 50 para 200 rpm.

V. APLICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

A estrutura do revestimento não depende apenas do tipo de pigmento, da distribuição dimensional ou morfologia das suas partículas, mas também das interações entre as partículas e as forças que ocorrem no “escoamento” da calda. Estas variáveis dependem do tipo de equipamento e das condições em que é realizado o revestimento.

V. 1. EQUIPAMENTO

Os vários revestimentos foram efectuados no equipamento Endupap - Universal Coating Machine (ver figura V.1) desenvolvido pelo CTP (Centre Technique de l'Industrie des Papiers, Cartons et Celluloses de Grenoble). Este equipamento conta com uma mesa de revestimento onde é efectuada a deposição da calda e uma câmara de secagem constituída por duas secções:

1ª secção - zona de secagem por radiação infravermelha de onda curta emitida por uma barra com uma potência de 1000 W (temperatura fixa).

2ª secção - zona de secagem por radiação infravermelha emitida por um painel de onda larga com uma potência de 2500 W (temperatura regulável).

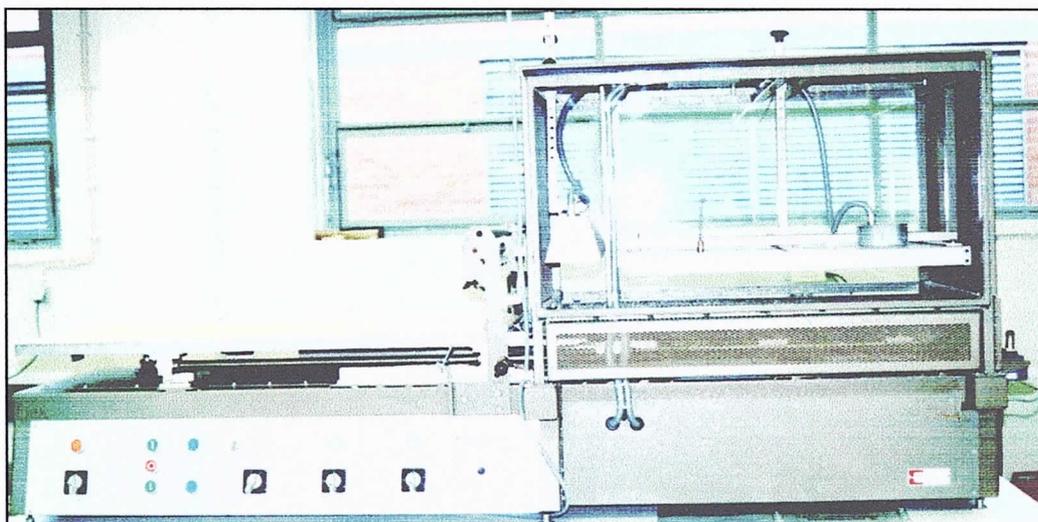


Figura V.1 - Máquina de revestir

V. 2. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

A tabela V.1 resume as condições em que se efectuaram os revestimentos. Na câmara de secagem existem duas formas de fornecer calor, através do sistema de onda larga unicamente ou usando este em combinação com o sistema de onda curta, tendo sido esta última possibilidade a que foi adoptada.

Tabela V.1 - Condições de operação

Condições
Velocidade - 5 m/min
Temperatura de secagem - 170 °C
Tempo de secagem - 1 min
Rolo distribuidor - graduação 0.05

VI. CALANDRAGEM

Depois de revestidos, alguns papéis foram calandrados a fim de melhorar as suas características superficiais, outros mantiveram-se não calandrados para posteriormente se estabelecerem algumas comparações.

VI. 1. EQUIPAMENTO

A calandra em que os papéis foram calandrados é uma calandra de laboratório (ver figura VI.1) constituída por três rolos:

- um rolo superior em metal cromado, polido e aquecido com um diâmetro de 130 mm.
- um rolo central em papel ($\pm 35\%$ lã) com um diâmetro de 180 mm.
- um rolo inferior metálico cromado e polido com um diâmetro de 130 mm (rolo condutor).



Figura VI.1 - Calandra de laboratório

VI. 2. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

A tabela VI.1 indica as condições da operação de calandragem.

Tabela VI.1 - Condições operacionais

Condições
Temperatura - 60°C
Pressão linear - 70 N/mm
Velocidade - 22.9 m/min
Nº passagens - 1 por face

VII. CARACTERIZAÇÃO DOS PAPÉIS

Findas as operações anteriores submeteram-se os papéis a alguns ensaios a fim de se avaliarem certas propriedades dos papéis revestidos obtidos.

As características do papel podem ser classificadas como físicas, ópticas, químicas, eléctricas ou microscópicas. As características físicas incluem as características estruturais e as características de resistência, tais como resistência à tracção, ao rasgamento, ao rebentamento e à dobragem assim como testes de rigidez, compressibilidade, densidade, gramagem e espessura, entre outros. As propriedades ópticas dizem respeito ao comportamento do papel perante a luz transmitida, absorvida ou reflectida entre as quais se destacam as medições do grau de brancura, da opacidade, do brilho e da cor. As propriedades químicas englobam características das fibras tais como teor de alfa-celulose, teor de pentosanas e viscosidade, entre outras, e as características dos materiais não-fibrosos do papel, tais como o pH, o teor de cinzas, a percentagem de humidade, o teor de amido... etc. Quanto às propriedades eléctricas, estas incluem a resistência dieléctrica, a capacidade inductiva específica e a condutividade eléctrica. Finalmente, as características microscópicas referem-se à determinação do tipo de fibras utilizadas no papel, à análise qualitativa das cargas entre outras. Alguns testes por vezes considerados como propriedades químicas poderiam ser classificados como propriedades físicas como é o caso dos ensaios de penetração de óleo ou tinta e dos testes de colagem onde o fenómeno que se estuda é físico - a penetração (Brandon, C. E., 1981).

Os ensaios que figuram na tabela VII.1 realizaram-se sobre o papel suporte, sobre o papel revestido, antes e após a calandragem, de acordo com as indicações constantes na tabela.

O papel é um material higroscópico, e como tal, as suas características dependem da temperatura e da humidade relativa do ambiente em que são realizados os ensaios (Markström, H., 1988). Para evitar qualquer desvio aos resultados das propriedades os papéis, antes de serem sujeitos aos ensaios, os papéis foram colocados em ambiente condicionado ($23\pm 1^{\circ}\text{C}$ - $50\pm 2\%\text{HR}$) durante 24 horas. Os ensaios efectuaram-se nas condições exigidas pela norma NP EN 20187/1994 e foram realizados de acordo com normas comuns adoptadas na indústria do papel ou de acordo com os procedimentos sugeridos pelos fabricantes dos equipamentos que, em geral, obedecem a essas normas. Os resultados figuram em anexo.

Tabela VII.1 - Características dos papéis

Características	Papel suporte	Pap. revestido não calandrado	Pap. revestido calandrado	Métodos / Normas
Gramagem	✓		✓	ISO 536-1996
Espessura	✓	✓	✓	NP EN 20534-1994
Grau de brancura	✓		✓	ISO 2470-1977
Opacidade	✓		✓	ISO 2471-1977
Brilho	✓		✓	ASTM D1223-1993
L. a. b.	✓		✓	SCAN C-27
CEDL (Coeficiente de dispersão da luz)	✓		✓	SCAN C-27
CEAL (Coeficiente de absorção da luz)	✓		✓	SCAN C-27
Lisura				
Bendtsen	✓	✓	✓	ISO 8791/2-1990
Parker Print-surf	✓	✓	✓	ISO 8791/4-1992
Permeabilidade ao ar				
Bendtsen	✓	✓	✓	ISO 5636/3-1992
Gurley	✓	✓	✓	ISO 5636/5-1986
Resistência à tracção	✓		✓	ISO 1924/2-1994
Alongamento	✓		✓	ISO 1924/2-1994
Resistência ao rebentamento	✓		✓	NP 687-1989
Resistência ao rasgamento	✓		✓	ISO 21974-1995
Resistência à dobragem	✓		✓	NP 794-1970
Rigidez	✓		✓	ISO 1924/2-1994
Coesão (Scott bond)	✓		✓	TAPPI UM 403-1971
Brilho de impressão	✓		✓	ASTM D1223-1993
Índice de penetração	✓		✓	IGT W24-1971

Na tabela VII.2 figuram os ensaios complementares realizados nos papéis suporte, revestidos calandrados e não calandrados.

Tabela VII.2 - Análises complementares

Ensaio	Métodos / Normas / Equipamentos
Porosimetria de mercúrio	Poresizer 9320 Micromeritics
Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)	Hitachi

Definem-se seguidamente as características físicas e ópticas que foram avaliadas nos papéis produzidos.

VII. 1. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

As características que pertencem a esta classe, como foi anteriormente referido, são as características estruturais e as de resistência mecânica.

VII. 1. 1. Características estruturais

Gramagem - Massa por unidade de superfície do papel - (g/m^2)

Espessura - Distância perpendicular entre as duas faces do papel - (mm ou μm)

Densidade aparente - Resultado da divisão da gramagem (g/m^2) pela espessura (μm) - (g/cm^3)

Volume específico - Inverso da densidade aparente - (cm^3/g)

Fracção de sólidos - Fracção do volume total preenchida por sólidos, determinada dividindo a densidade aparente por 1.5 - densidade da celulose - (%)

Volume de ar - Fracção do volume total ocupado por ar obtido subtraindo a fracção de sólidos a 1 - (%)

Permeabilidade ao ar - Resistência que uma determinada área de papel oferece à passagem do ar sob condições normalizadas de temperatura, de pressão e de humidade (ml/min ou s). Esta propriedade é frequentemente denominada porosidade mas esta designação não está correcta, embora a permeabilidade ao ar esteja relacionada com a porosidade. Um papel comercial pode conter cerca de 70% de ar e a sua estrutura pode ser apresentar três tipos de poros (Gill, R., 1991):

tipo A - poros que atravessam a folha na sua espessura;

tipo B - poros que comunicam apenas com uma das faces da folha;

tipo C - poros internos que não comunicam com as superfícies da folha.

Os poros do tipo A influenciam a permeabilidade ao ar, mas uma elevada porosidade nem sempre é sinónimo de elevada permeabilidade ao ar.

Lisura - refere-se à diferença existente entre uma superfície completamente plana e a superfície que o papel apresenta, é função das irregularidades dessa superfície (ml/min ou μm)

VII. 1. 2. Características de resistência mecânica

Os factores que influenciam estas características são numerosos e podemos a título de exemplo citar o tipo de fibra, a sua flexibilidade, o seu comprimento e a sua espessura, as ligações entre fibras e as respectivas resistências, a gramagem, a densidade aparente e o teor de humidade.

Resistência à tracção - pretende expressar o esforço máximo de tensão que o papel pode suportar antes de se dar a sua ruptura, sob determinadas condições (Casals, R., 1985).

Coesão interna ou resistência à delaminação (na direcção Z) - energia absorvida para delaminar o papel num ensaio em que intervêm uma força de tracção perpendicular ao plano da folha e um cisalhamento nesse plano.

Alongamento - extensão que um papel sofre, quando submetido a uma tensão gradualmente crescente, no momento em que se produz a sua ruptura (Casals, R., 1985).

Resistência ao rebentamento - Pressão hidrostática necessária para rebentar o papel quando este é deformado por uma "esfera" com um diâmetro de 30.5 mm. A pressão é aplicada ao papel de uma forma crescente através de glicerina que é bombeada com um caudal de 95 cm³/min contra um diafragma de borracha (Brandon, C. E., 1981).

Resistência ao rasgamento - trabalho necessário para rasgar o papel numa determinada distância após um corte inicial.

Resistência à dobragem - número de duplas-dobras que o papel suporta antes de sofrer a ruptura quando se encontra sob uma tensão especificamente definida.

Rigidez - capacidade que o papel tem para suportar a sua própria massa.

VII. 2. CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS

Quando a luz incide num objecto, podem ocorrer fundamentalmente quatro fenómenos, a luz pode ser reflectida, transmitida, absorvida ou dispersa (ver figura VII.1). A parte da luz que é especularmente reflectida determina o brilho, a parte que é reflectida de uma forma difusa (dispersa) determina a cor ou o grau de brancura e a parte que é transmitida determina a opacidade e a transparência.

As propriedades ópticas da folha de papel são prejudicadas quando se verificam os fenómenos de transmissão e absorção da luz e melhoradas quando os raios de luz incidentes são reflectidos ou refractados pelos materiais que constituem a folha de papel (Delgado, H., 1995).

Grau de brancura - Factor de reflectância difusa no azul (457 nm).

Opacidade - É função da luz transmitida. Resistência que um papel oferece ao ser atravessado pela luz.

Brilho - Existem seis tipos de brilho, mas apenas alguns têm aplicação na indústria do papel. Consideramos apenas o brilho especular que é a quantidade de luz reflectida

especularmente pela superfície do papel (ângulo de incidência 75° ou seja 15° da superfície do papel).

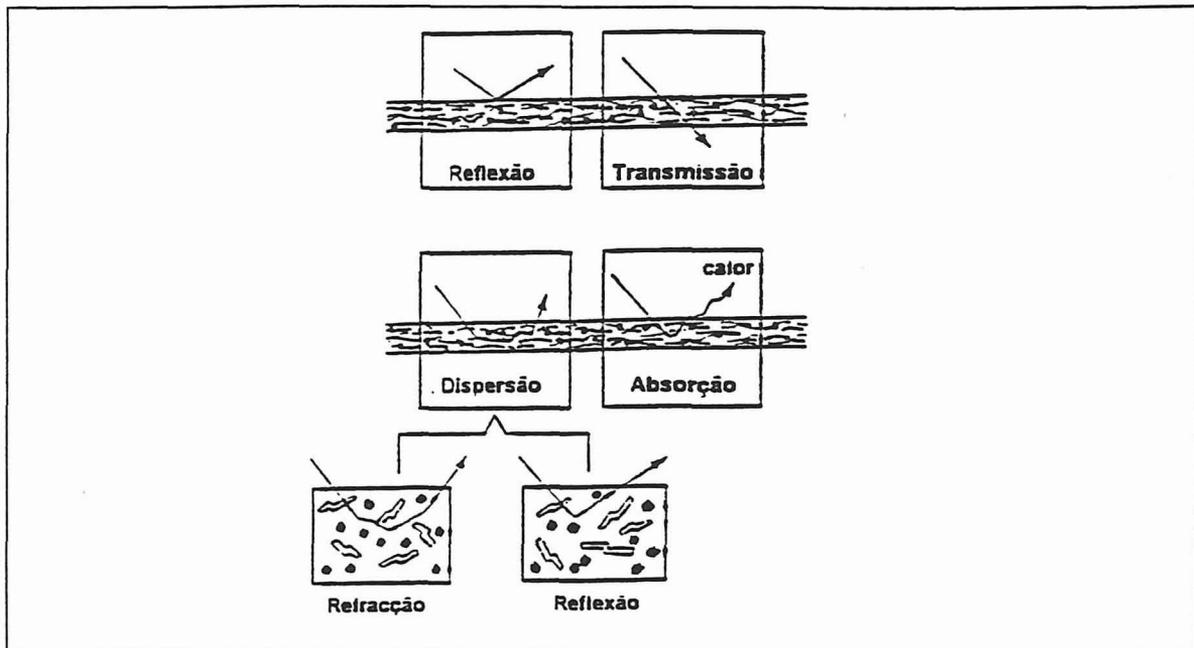


Figura VII.1 - Fenómenos físicos que influenciam a trajetória dos raios de luz que incidem numa folha de papel (Anderson, K., et al., 1988) .

Escala L.a.b. - Este sistema é derivado do sistema CIE (Comission Internationale de l'Éclairage) sendo mais fácil de compreender e interpretar.

L representa a aproximação matemática da resposta negro-branco do olho humano, um branco perfeito tem um valor de L igual a 100 enquanto o negro absoluto tem um valor de 0.

O valor positivo de a indica uma tonalidade vermelha e um valor inferior a zero indica uma tonalidade verde, relativamente ao valor de b, se este for positivo indica uma tonalidade amarela, se for negativo indica uma tonalidade azul (Scott, W. E., 1995).

Coefficientes de absorção (CADL ou K) e dispersão (CEDL ou S) da luz - O coeficiente K depende fundamentalmente do comprimento de onda da luz absorvida, do índice de refração do material e da composição química dos componentes do meio em que a luz é absorvida. O coeficiente S aumenta com o índice de refração e depende fundamentalmente da estrutura do papel (Navas, A. N., 1974).

(K) - fracção da luz que é absorvida ao atravessar uma espessura infinitesimal do material difusor.

(S) - fracção da luz que é dispersa ao atravessar uma espessura infinitesimal do material difusor (Coma, F. A., 1982).

A dispersão da luz resulta, como se pode verificar na figura VII.1, da combinação de fenómenos físicos como a reflexão e a refacção a que os raios luminosos são submetidos à medida que estes interagem com os vários elementos que constituem o papel (Delgado, H., 1995).

Os factores que afectam a dispersão da luz não são apenas as fibras, os pigmentos ou outros componentes e os respectivos índices de refacção e superfícies específicas mas também a forma como estes se encontram dispersos (Robinson, J., 1976).

PARTE C - RESULTADOS E DISCUSSÃO

I. INTRODUÇÃO

As propriedades cuja avaliação consta neste capítulo foram determinadas nos cinco papéis revestidos cuja nomenclatura se expõe a seguir:

- ◇ **GCC** - papel revestido com uma calda que contém como pigmento o GCC
- ◇ **M1** - papel revestido com uma calda que contém como pigmentos 75% de GCC e 25% de PCC(E)
- ◇ **M3** - papel revestido com uma calda que contém como pigmentos 75% de GCC e 25% de PCC(E)
- ◇ **M5** - papel revestido com uma calda que contém como pigmentos 75% de GCC e 25% de PCC(E)
- ◇ **PCC(E)** - papel revestido com uma calda que contém como pigmento o PCC(E)

II. PROPRIEDADES ESTRUTURAIIS

II.1. GRAMAGEM

A gramagem é certamente a característica mais conhecida do papel e que influencia sobremaneira as outras propriedades do produto acabado. Existe uma correlação importante entre porosidade, espessura e gramagem sendo difícil alterar qualquer destas características sem afectar as outras (Casals, R., 1985).

A gramagem dos diferentes papéis produzidos com as várias caldas figura na tabela II.1.

Tabela II.1 - Gramagens dos papéis revestidos

Designação dos papéis	Gramagem (g/m ²)
GCC	126.2
M1	129.7
M3	134.7
M5	130.0
PCC(E)	127.7

Os valores obtidos são bastante semelhantes, apesar das gramagens das misturas serem um pouco superiores às dos extremos. Este facto pode ter a ver com a maior dificuldade de empacotamento das partículas que possuem formas diferentes, romboédrica e escalenoédrica.

II. 2. ESPESSURA

A espessura do papel reveste-se de grande importância na transformação e aplicação do papel: a espessura de um livro, por exemplo, depende directamente da espessura do papel. A uniformidade da espessura é fundamental, nomeadamente em papéis de escritório que se destinam à impressão em fotocopiadoras ou em impressoras (laser ou jacto de tinta). Existe um parâmetro, usado pelos editores, denominado *bulking number*, que representa o número de folhas necessárias para atingir uma altura de uma polegada (25.4 mm) sob uma pressão de 250 kPa (este parâmetro está normalizado e descrito na norma TAPPI Test Method T 500). Além desta característica a espessura afecta todas as propriedades físicas, ópticas e eléctricas do papel.

O gráfico da figura II.1. ilustra os valores obtidos para a espessura dos diferentes papéis produzidos sabendo-se que todos os papéis foram submetidos ao mesmo tipo de calandragem, processo que influencia drasticamente esta propriedade. Por sua vez, a figura II.2 representa a evolução da espessura dos papéis não calandrados.

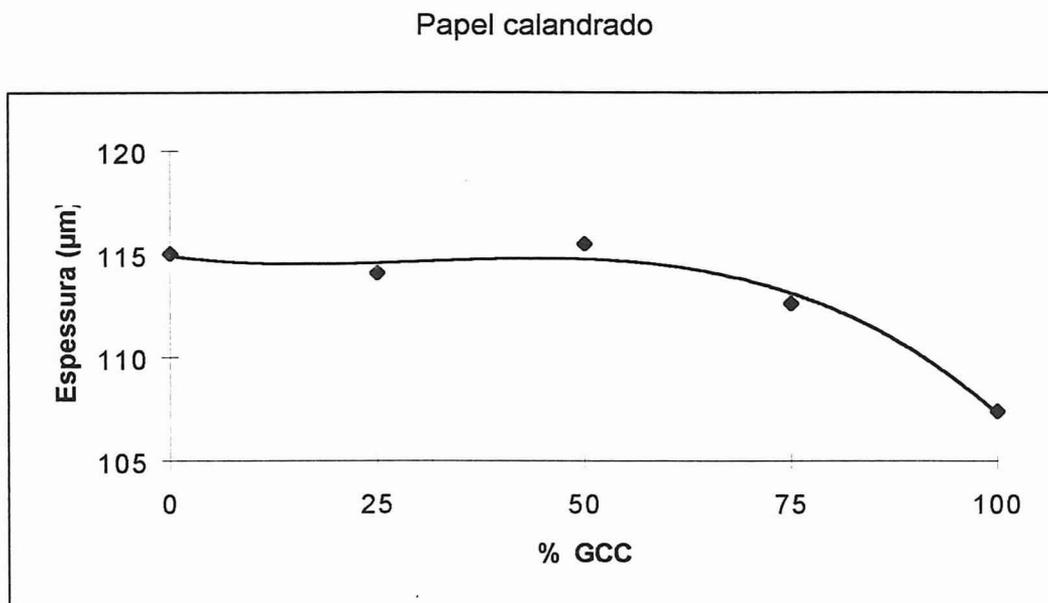


Figura II.1 - Variação da espessura do papel com a composição do revestimento

Papel não calandrado

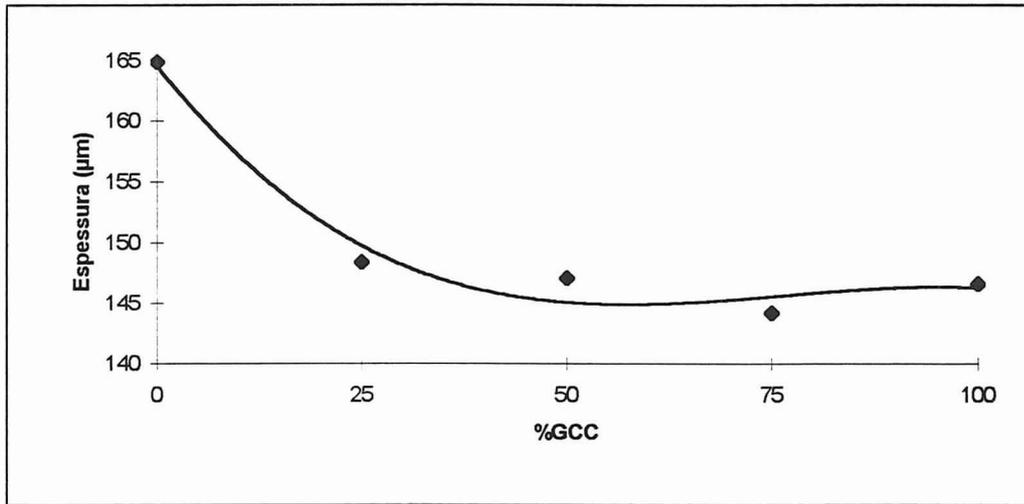


Figura II.2 - Variação da espessura do papel com a composição do revestimento

A observação dos dois gráficos anteriores permite concluir, como seria de esperar, que a calandragem é uma operação com grande influência na espessura dos papéis. À medida que o teor de GCC na calda aumenta, a espessura dos papéis calandrados diminui, mas essa diminuição é mais notória entre os revestimentos M1 e GCC. Até uma percentagem de 50%, o GCC não influencia grandemente esta característica. Quanto ao papel não calandrado, apenas a espessura do papel revestido com PCC(E) se salienta dos restantes.

II.3. DENSIDADE APARENTE

O termo densidade aparente está mais correcto do que densidade já que o valor desta propriedade se obtém dividindo a gramagem (g/m^2) pela espessura (μm), sendo esta determinada tendo em consideração os espaços vazios que fazem parte da constituição do papel.

A densidade é provavelmente das propriedades mais importantes do papel porque está relacionada com a porosidade, a rigidez e a resistência do papel e influencia todas as propriedades ópticas e físicas à excepção da massa da folha de papel (Brandon, C. E., 1981). Esta característica é afectada por vários factores que podem ser agrupados em

três grupos: (1) factores que afectam as ligações interfibras, (2) presença de materiais que preenchem os espaços vazios na folha e (3) calandragem.

No gráfico da figura II.3 observa-se a variação da densidade aparente que foi avaliada nos diferentes papéis ensaiados.

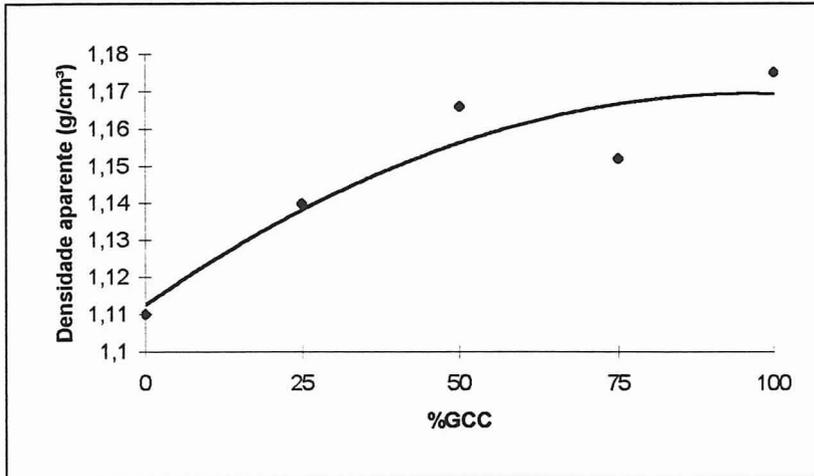


Figura II.3 - Variação da densidade aparente do papel com a composição do revestimento

Esta característica está inversamente relacionada com a espessura e como tal aumenta à medida que aumenta o teor de GCC na calda. Este acréscimo deve-se principalmente à grande capacidade que o GCC tem para empacotar e assim tornar o revestimento mais denso.

II. 4. LISURA

Esta característica está relacionada com o brilho do papel, isto é, quanto maior for o brilho maior será a lisura. No entanto, é possível que folhas com a mesma lisura apresentem diferenças apreciáveis nos valores de brilho. Para um papel exibir uma elevada lisura, o número de vazios deve ser diminuto e não devem existir marcas das teias, dos feltros ou dos equipamentos de revestimento. A lisura de um papel é fundamental em papéis de impressão e escrita também porque afecta a quantidade de tinta necessária para uma boa impressão estando directamente relacionada com a aptidão à impressão.

O problema da medição desta característica, especialmente no que diz respeito a papéis de impressão, já foi objecto de um grande número de estudos por apresentar tanta

importância e por existirem diferentes métodos de medição, cada um com as suas vantagens e limitações. A tabela II.2 refere alguns métodos para determinação da lisura (Scott, W. E. , 1995).

Tabela II.2 - Métodos para medição da lisura

Métodos ópticos
Métodos de fricção
Medição de perfil
Área de contacto (óptica)
Área de contacto (tinta)
Medição de fluxo de ar

Os métodos mais comuns consistem na medição de um fluxo de ar que se escapa entre a superfície do papel e um sensor, sob determinadas condições de pressão, sendo a área de medição constante.

Para determinação desta propriedade nos papéis produzidos foram utilizados dois aparelhos Bendtsen e Parker (métodos de medição de fluxo de ar) e os resultados obtidos figuram nos gráficos das figuras II.4 e II.5. A figura II.4 ilustra a evolução da lisura com o teor de GCC na calda de revestimento avaliada pelo método Bendtsen e a figura II.5 representa os resultados obtidos pelo método Parker Print-surf, ambos para a mesma face.

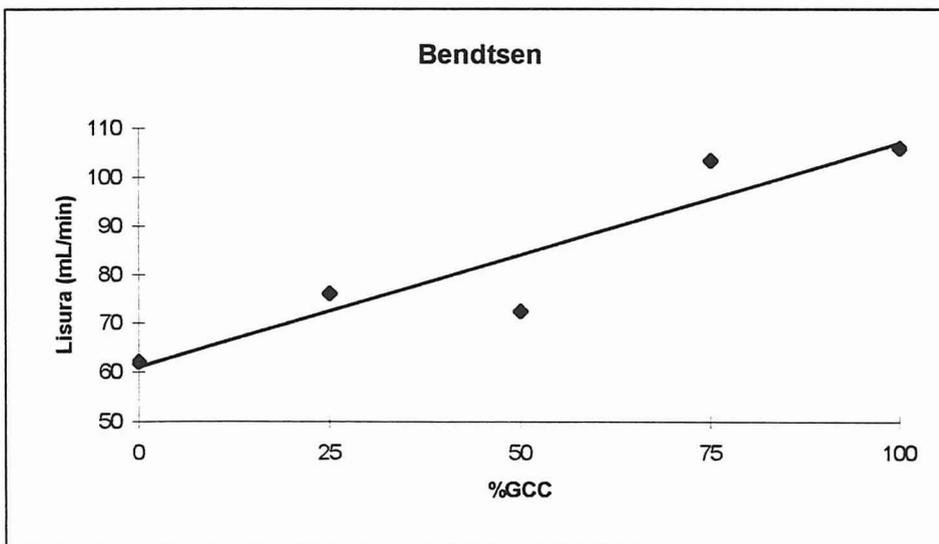


Figura II.4 - Variação da lisura do papel com a composição do revestimento

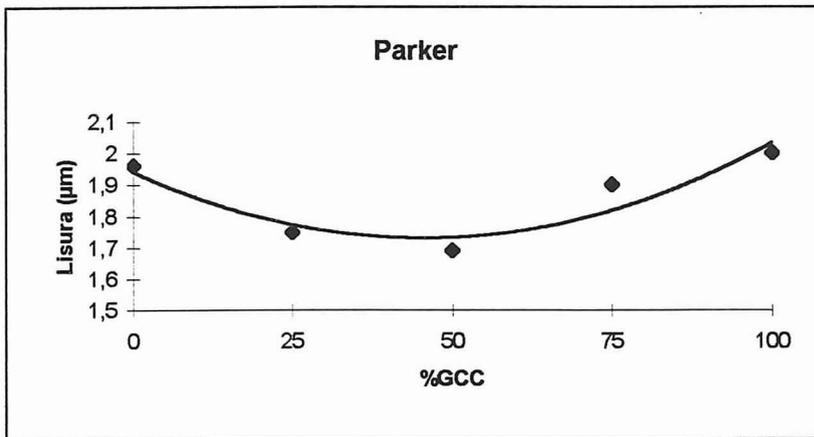


Figura II.5 - Variação da lisura do papel com a composição do revestimento

De acordo com o gráfico da figura II.4 verifica-se que aumentando o teor de GCC na calda conseguem-se valores de lisura Bendtsen mais baixos. Quanto à lisura Parker esta não varia linearmente com o teor de GCC, apresenta antes um mínimo para a mistura M3 (50% GCC + 50% PCC(E)), embora os valores sejam muito semelhantes.

O GCC tem um efeito negativo relativamente à lisura do papel, efeito que estará relacionado, provavelmente, com o elevado empacotamento das suas partículas, as quais têm mais dificuldade em mascarar as irregularidades de superfície do papel base. Pelo contrário, as partículas de PCC(E) dão origem a um papel mais volumoso, apesar da forma e do grau de aglomeração das suas partículas mas, pela acção da calandragem tornam-se mais eficazes dando um papel com uma superfície mais lisa.

II. 5. PERMEABILIDADE AO AR

A permeabilidade ao ar aumenta com a diminuição da fracção de sólidos no papel, todavia não existe uma correlação absoluta entre a fracção de sólidos e a resistência à passagem do ar. Papéis produzidos com diferentes tipos de pasta possuem uma permeabilidade ao ar diferente ainda que contenham a mesma fracção de sólidos.

Esta propriedade tem importância em papéis de impressão e escrita já que está directamente relacionada com a absorção de tinta e em papéis que serão posteriormente revestidos porque influencia a migração dos ligantes.

A determinação da permeabilidade ao ar nos papéis estudados foi realizada em três equipamentos diferentes: Parker, Bendtsen e Gurley. Os resultados que se apresentam nas figuras II.6 e II.7 apenas se referem aos dois primeiros métodos uma vez

que no aparelho Gurley não foram realizados os ensaios dos papéis GCC e M1 por apresentarem permeabilidades muito baixas e tornarem o ensaio inviável.

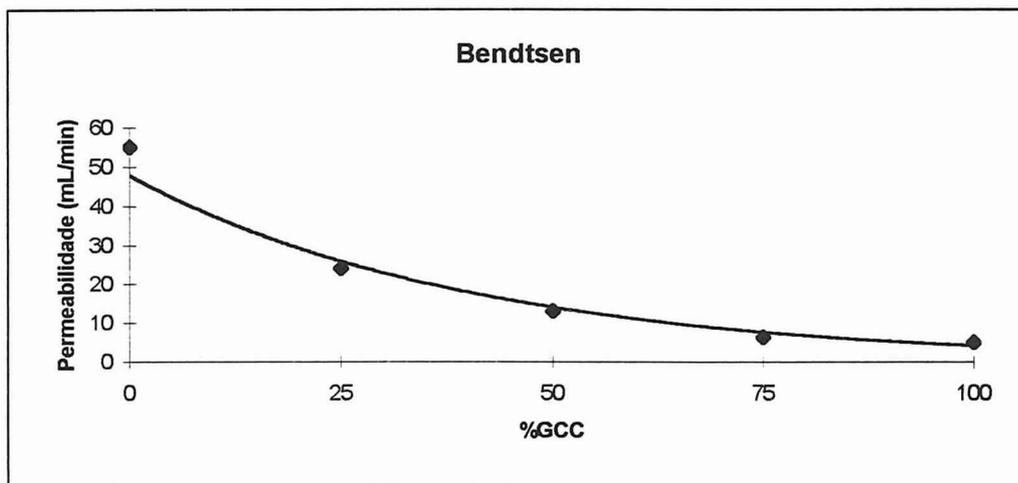


Figura II.6 - Variação da permeabilidade ao ar Bendtsen do papel com a composição do revestimento

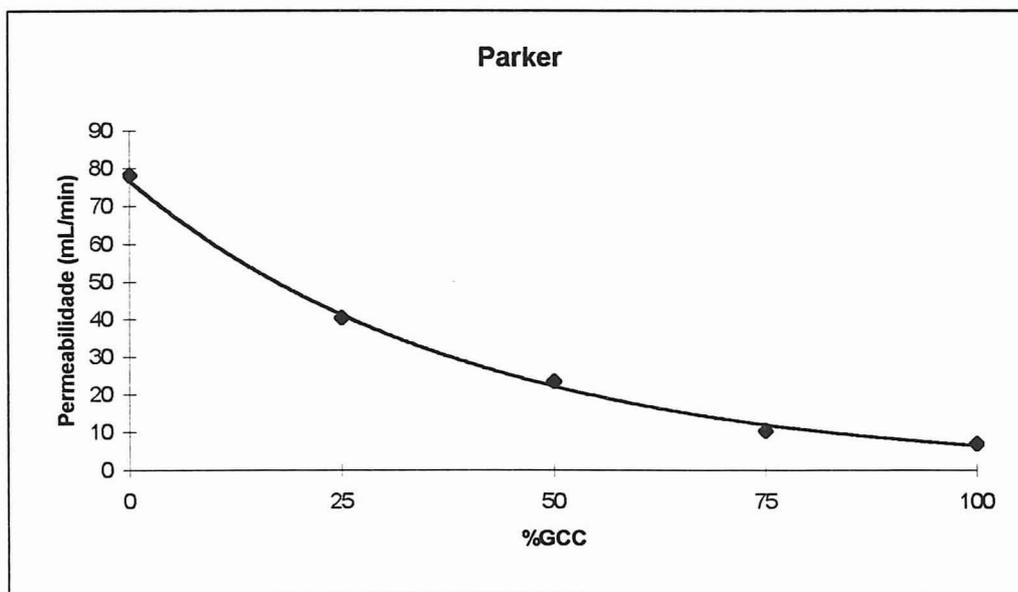


Figura II.7 - Variação da permeabilidade ao ar Parker Print-surf do papel com a composição do revestimento

Estes dois gráficos apresentam a mesma tendência, isto é a diminuição da permeabilidade ao ar do papel acontece com o aumento do teor de GCC na calda de revestimento. Esta variação está relacionada com o modo de empacotamento das partículas, tornando o revestimento mais ou menos fechado ou permeável ao ar.

III. PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA MECÂNICA

Estas propriedades são importantes na medida em que os papéis são regularmente submetidos a diferentes tensões.

Os vários testes, com o objectivo de determinar as resistências dos papéis e a influência dos revestimentos, que a seguir se enumeram, foram realizados nos papéis revestidos ao longo deste trabalho e os resultados figuram seguidamente pela ordem desta lista:

- ◇ resistência à tracção e alongamento
- ◇ resistência ao rebentamento
- ◇ resistência ao rasgamento
- ◇ resistência à dobraagem
- ◇ rigidez
- ◇ coesão interna

III.1 RESISTÊNCIA À TRACÇÃO E ALONGAMENTO

A resistência à tracção é sempre superior na direcção longitudinal devido ao alinhamento das fibras nessa mesma direcção. O número e a qualidade das ligações interfibras são dos factores que afectam esta propriedade, os mais importantes. O alongamento aumenta com o grau de refinação da pasta até determinado ponto e diminui com a introdução de cargas e com uma prensagem de elevada pressão.

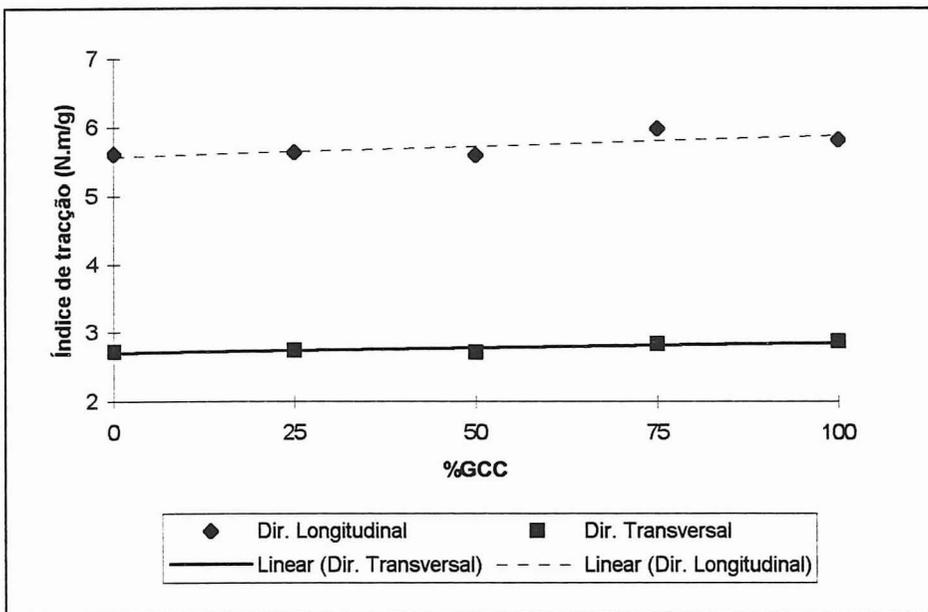


Figura III.1 - Variação do índice de tracção do papel com a composição do revestimento

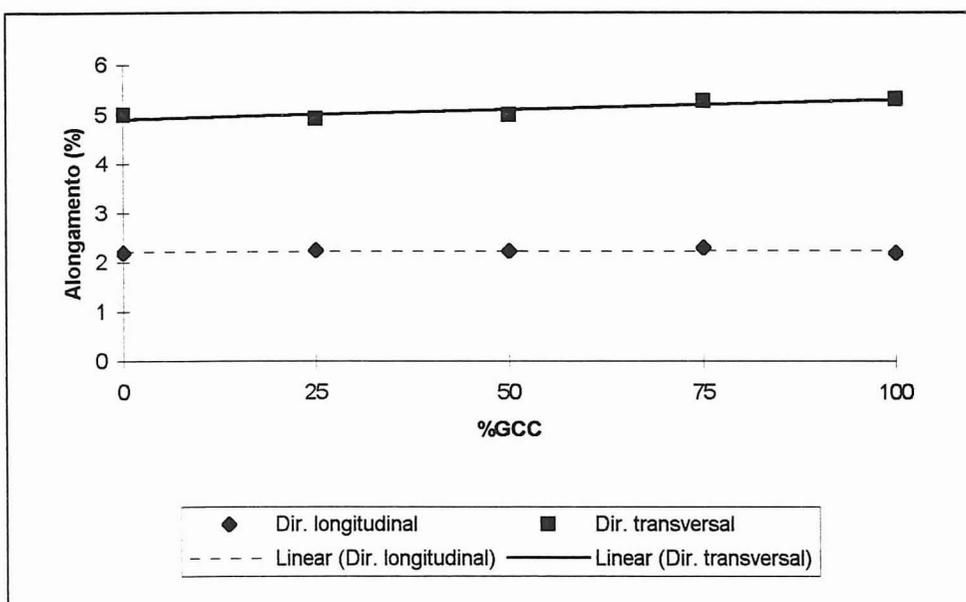


Figura III.2 - Variação do alongamento do papel com a composição do revestimento

As variações que se encontram representadas nas figuras III.1 e III.2 mostram-se muito constantes, indicando-nos que o revestimento não influencia de forma significativa estas propriedades de resistência mecânica. As características tais como a resistência à tracção e o alongamento são maioritariamente afectadas pelas propriedades do papel base ao contrário do que se verificou com as propriedades estruturais.

III. 3. RESISTÊNCIA AO REBENTAMENTO

Segundo Brandon (1981), este teste é dos mais antigos, é muito empírico, tem uma relação complexa com a resistência à tracção e o alongamento e depende em larga escala do comprimento das fibras.

Esta propriedade varia com a composição do revestimento, isto é, o índice de rebentamento apresenta incrementos à medida que se aumenta o teor de GCC na calda de revestimento (figura III.3). O papel revestido com a calda que continha apenas PCC(E) é aquele que apresenta menor valor de índice de rebentamento, os outros papéis têm todos valores mais próximos entre si.

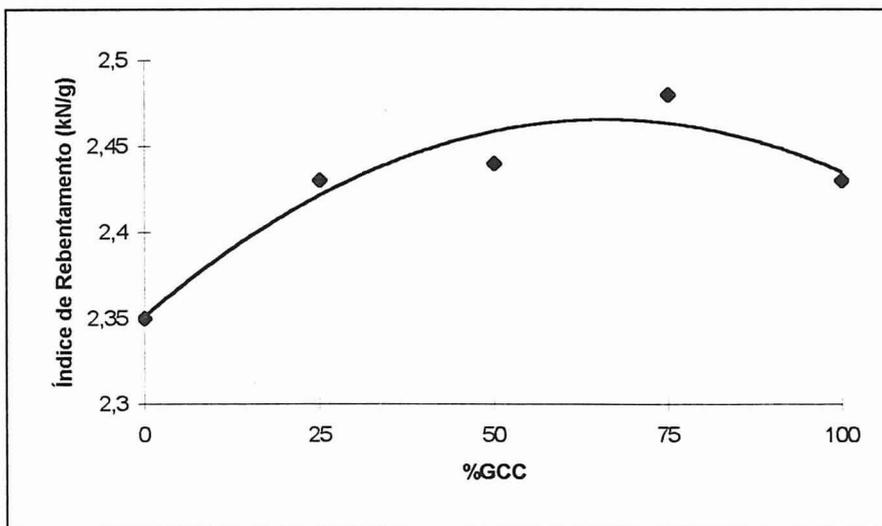


Figura III.3 -Variação do índice de rebentamento do papel com a composição do revestimento

III. 4. RESISTÊNCIA AO RASGAMENTO

Os factores que afectam esta propriedade são o número de fibras que participam na ruptura do papel, que é função da gramagem, do comprimento das fibras e do número de ligações interfibras e respectivas forças (Brandon, C. E. , 1981).

No gráfico da figura III.4 estão representados os valores obtidos para o índice de rasgamento.

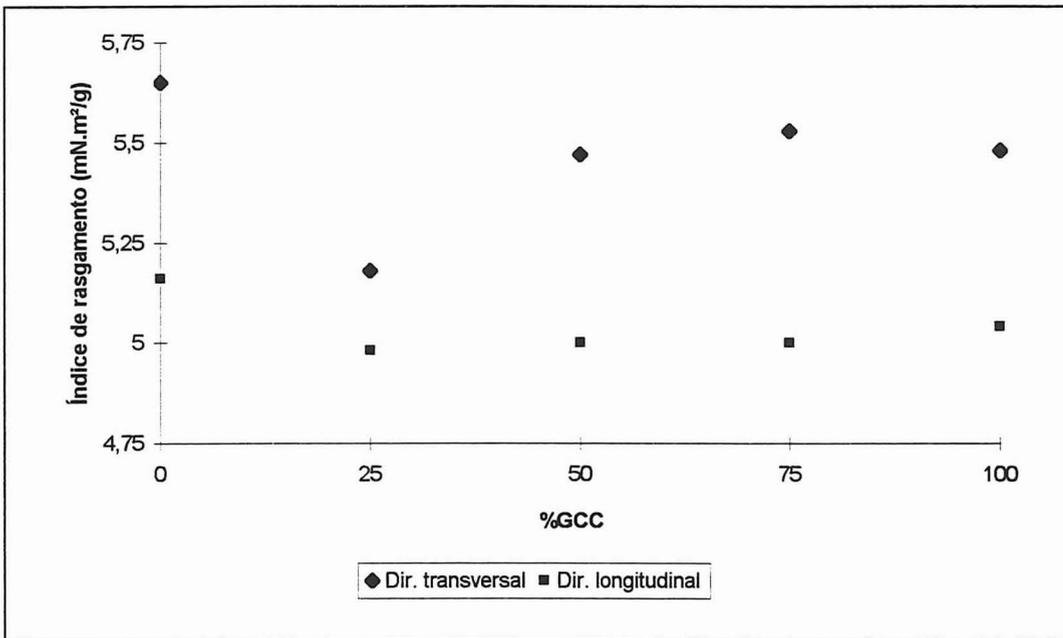


Figura III.4 -Variação do índice de rasgamento do papel com a composição do revestimento

Esta propriedade evidencia grande variação nos resultados e não exhibe uma tendência digna de grande análise, apenas se podendo concluir que o revestimento tal como acontece com muitas propriedades de resistência mecânica não influi de forma notória na resistência ao rasgamento.

III. 5. RESISTÊNCIA À DOBRAGEM

Este teste é empírico e é uma variante da resistência à tracção já que os provetes, no equipamento utilizado - Kohler-Molin, estão submetidos a uma tensão por acção de pesos que são colocados nas garras de fixação dos provetes. O facto da resistência à

dobragem na direcção transversal por vezes exceder a resistência na direcção longitudinal, apesar da resistência à tracção ter um comportamento oposto, significa que este teste está relacionado com a flexibilidade do papel. Na figura III.5 encontram-se indicados os resultados da resistência à dobragem, isto é, o logaritmo de base 10 do número de duplas dobras que o papel suportou até ocorrer a ruptura.

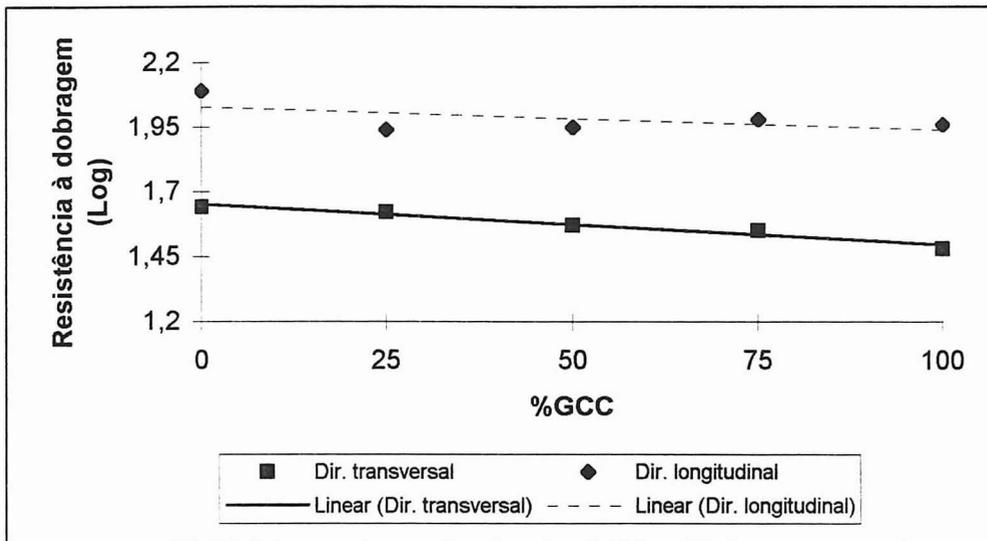


Figura III.5 -Variação da resistência à dobragem do papel com a composição do revestimento

Neste caso, como no caso da resistência à tracção, a influência do revestimento não se faz sentir de forma muito significativa embora se note um ligeiro decréscimo à medida que aumenta a percentagem de GCC no banho de revestimento.

III. 6. RIGIDEZ

A rigidez depende da capacidade que a camada exterior do papel tem para suportar a extensão e da capacidade que a camada interior apresenta para absorver a compressão a que vai ser submetida. O parâmetro mais influente nesta propriedade é a espessura do papel. Os resultados da rigidez encontram-se representados na figura III.6.

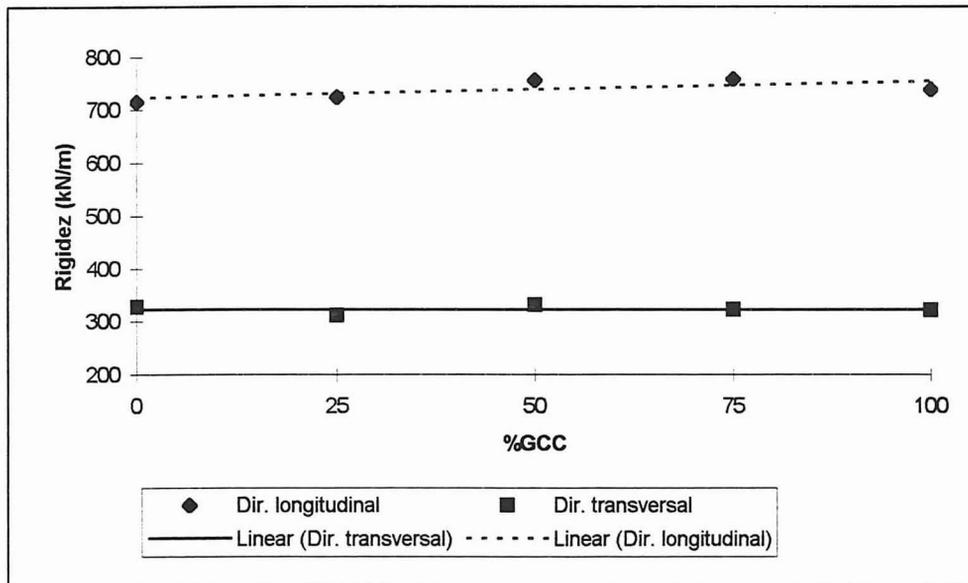


Figura III.6 - Variação da rigidez do papel com a composição do revestimento

Esta é mais uma propriedade em que o revestimento não provoca grandes alterações. A rigidez depende mais das características das fibras, como por exemplo a flexibilidade e a dimensão do que das propriedades das caldas de revestimento.

III. 7. COESÃO INTERNA

O papel é uma estrutura tri-dimensional e a sua resistência na direcção perpendicular ao plano da folha fornece informação sobre a resistência interna da estrutura. Os resultados obtidos são evidenciados na figura III.7.

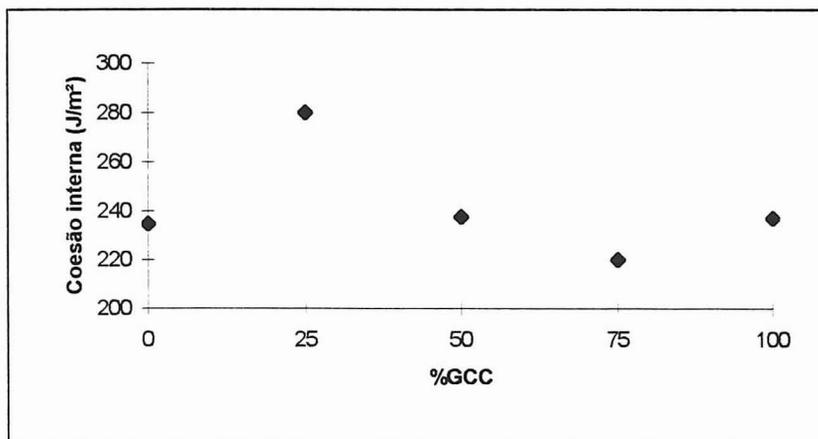


Figura III.7 - Variação da coesão interna do papel com a composição do revestimento

Relativamente a esta propriedade, verifica-se que à excepção da mistura M5 (75%PCC(E)+25%GCC) todas as outras apresentam valores muito semelhantes como acontece noutras propriedades de resistência mecânica, onde como já foi referido, a influência do revestimento é diminuta. É de referir que a variabilidade dos resultados é muito elevada, figurando o respectivo desvio-padrão na tabela III.1.

Tabela III.1 - Desvio-padrão dos resultados de coesão interna

Papel revestido	Desvio-padrão
GCC	9.69
M1	8.63
M3	7.45
M5	5.58
PCC(E)	6.44

Em jeito de conclusão, refere-se que os aglomerados “macios” de PCC têm um efeito negativo sobre as propriedades mecânicas dos papéis quando utilizados como cargas (Fairchild, G., 1992) e que se verifica uma tendência semelhante quando são usados como pigmentos. Apesar da redução nos valores das propriedades mecânicas não ser muito significativa esta diminuição deve-se certamente ao facto do revestimento ser mais poroso e as ligações entre as partículas minerais serem mais fracas.

IV. PROPRIEDADES ÓPTICAS

Nesta parte apresentam-se os resultados obtidos respeitantes às propriedades ópticas dos papéis revestidos pela seguinte ordem:

- ◇ brilho
- ◇ grau de brancura
- ◇ opacidade
- ◇ L. a. b.
- ◇ coeficiente específico de absorção da luz
- ◇ coeficiente específico de dispersão da luz

IV. 1. BRILHO

A reflexão especular é a fracção de luz incidente que é reflectida pela superfície do objecto com um ângulo igual ao ângulo de incidência. Esta reflexão é função do índice de refração do objecto, do comprimento de onda da luz incidente e do ângulo de incidência.

A medição do brilho pode ser realizada a diferentes ângulos de incidência, mas o ângulo mais vulgarmente utilizado é 75° relativamente a um eixo perpendicular ao plano da folha. A luz especularmente reflectida aumenta com o aumento do ângulo de incidência, tendo o ângulo de 75° sido seleccionado por representar o melhor compromisso para a maioria dos papéis. Para papéis não revestidos, os valores obtidos com este ângulo são demasiadamente reduzidos por isso é comum efectuar a medição a 85° e denominar esta propriedade por *sheen*.

Nas figuras IV.1 e IV.2 apresentam-se os valores de brilho obtidos para os diferentes papéis nas duas faces.

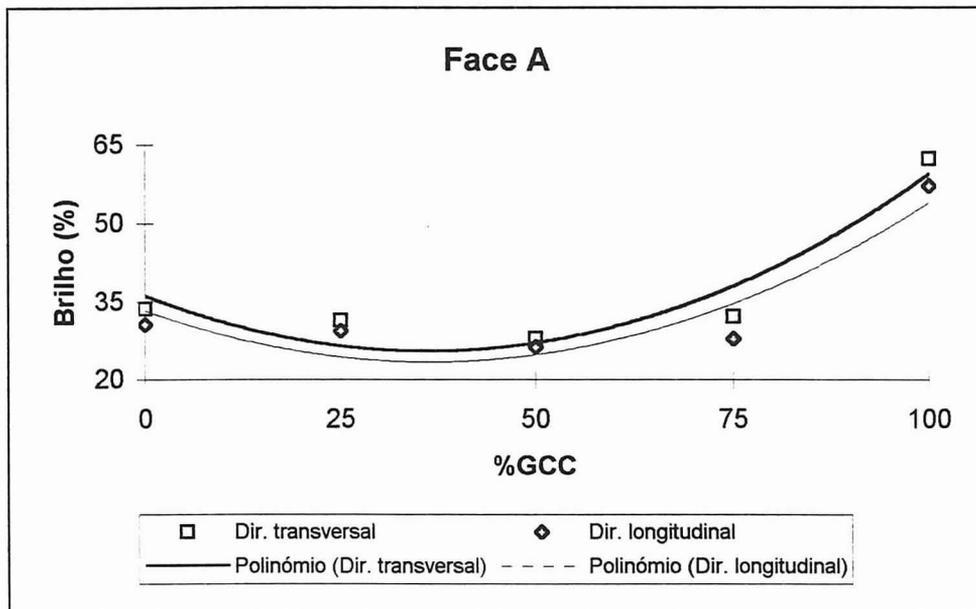


Figura IV.1 - Variação do brilho com a composição do revestimento (face A)

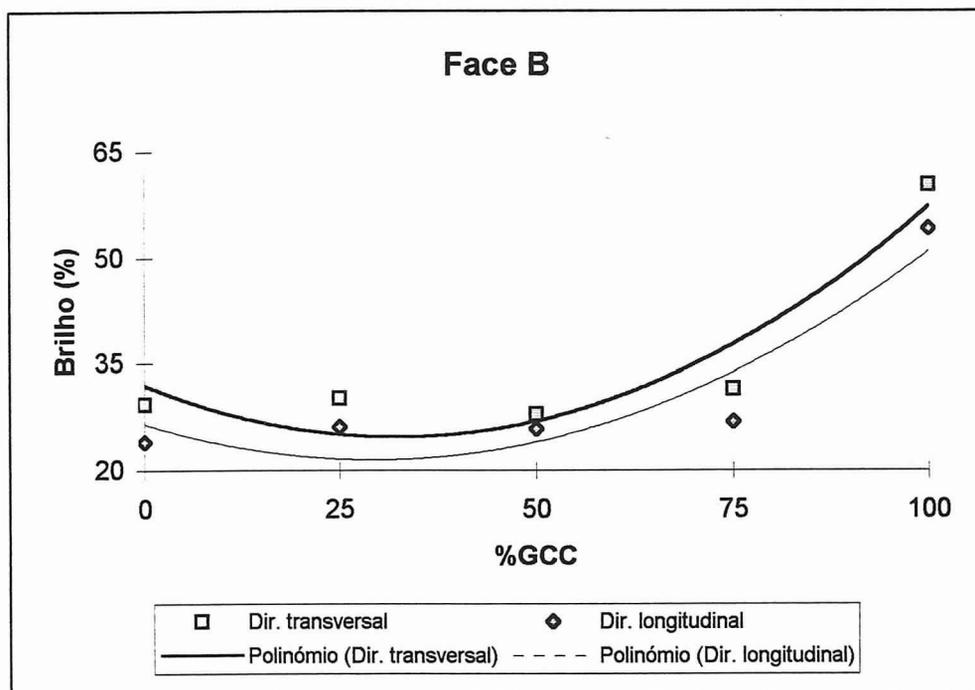


Figura IV.2 - Variação do brilho com a composição do revestimento (face B)

Verifica-se que para ambas as faces o brilho apresenta um máximo para o papel revestido com a calda 100% GCC. É aceite que o brilho está relacionado com a lisura, de modo que o papel que apresente maior lisura exhibe brilho mais elevado. No entanto, neste caso, verifica-se exactamente o oposto, isto é, o papel revestido com GCC, apesar de apresentar um valor de lisura baixo, é aquele que possui brilho mais elevado relativamente aos outros papéis revestidos. Este facto deve estar relacionado com a distribuição dimensional das partículas: o GCC, porque apresenta uma fracção elevada de partículas muito finas, proporciona uma superfície mais compacta, mais fechada, onde a reflexão é mais uniforme. Isto mostra, que as diferenças obtidas nos valores de lisura nem sempre são determinantes relativamente ao brilho.

IV. 2. GRAU DE BRANCURA

O grau de brancura foi inicialmente usado para determinar a eficiência do processo de branqueamento da pasta (remoção do tom amarelo) mas, hoje em dia, é usado para caracterizar os papéis no que diz respeito à reflexão de uma luz com um comprimento de onda de 457 nm. Esta característica não deve ser confundida com a brancura que é a combinação da reflectância da luz branca com a uniformidade da

reflectância em todos os comprimentos de onda (Brandon, C. E., 1981). Na figura IV.3 encontram-se indicados os resultados obtidos.

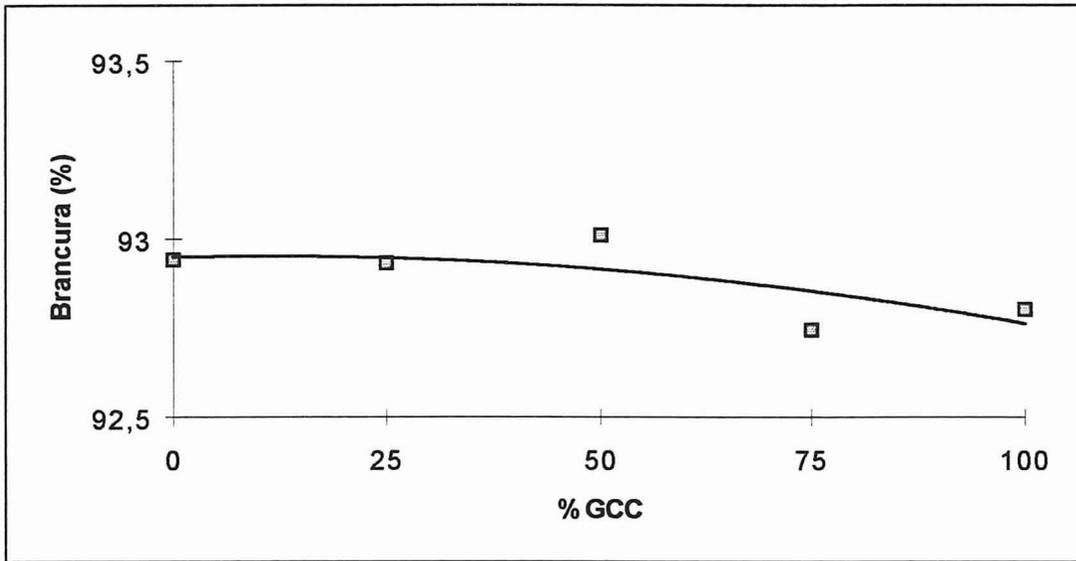


Figura IV.3 - Variação do grau de brancura do papel com a composição do revestimento

O grau de brancura diminui muito ligeiramente com o aumento do teor de GCC no revestimento. Este comportamento está de acordo com os valores obtidos na determinação do grau de brancura dos pigmentos o qual varia entre 88.9% para o GCC e 91.4% para o PCC(E).

IV. 3. OPACIDADE

A opacidade é determinada através da quantidade de luz que é transmitida enquanto a transparência é função da luz transmitida sem dispersão. Um material totalmente transparente é aquele que tem capacidade para transmitir toda a luz que sobre ele incide, sem absorver, dispersar ou reflectir qualquer radiação. Os papéis de impressão e escrita não são nem totalmente opacos nem totalmente transparentes, são translúcidos, isto é permitem a passagem de alguma radiação mas com um fenómeno de dispersão associado. A evolução da opacidade encontra-se representada na figura IV.4.

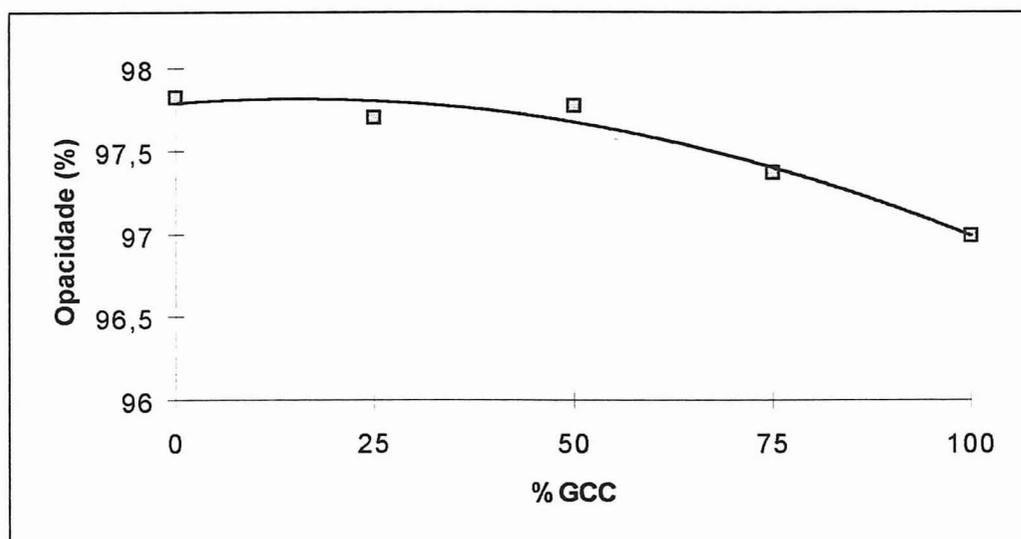


Figura IV.4 - Variação da opacidade do papel com a composição do revestimento

A opacidade apresenta um leve decréscimo à medida que o teor de GCC da calda aumenta. Esperar-se-ia uma diferença mais notória entre os valores de opacidade dos papéis revestidos com GCC e PCC(E). A natureza opacificante do pigmento PCC(E) é conhecida, no entanto, a baixa eficácia de opacidade do GCC é compensada por um aumento de absorção da luz. Como o fenómeno de opacidade é função de pelo menos dois factores, dispersão e absorção da luz, este não traduz com exactidão a eficácia óptica dos pigmentos minerais, devendo os valores de opacidade serem complementados com os coeficientes específicos de absorção e dispersão da luz (pontos IV.5 e IV.6).

IV. 4. MEDIÇÃO DA COR PELO SISTEMA L. a. b.

O sistema L. a. b. localiza a cor e permite a determinação das coordenadas por métodos instrumentais. Os parâmetros L (luminosidade), a e b variam entre 0 e 100, sendo para L o valor 0 equivalente ao preto e o 100 equivalente ao branco, a coordenada a varia de verde a vermelho e a coordenada b varia entre o amarelo e o azul. Estas três coordenadas são expressas em unidades de diferença de cor National Bureau of Standards (Brandon, C. E., 1981).

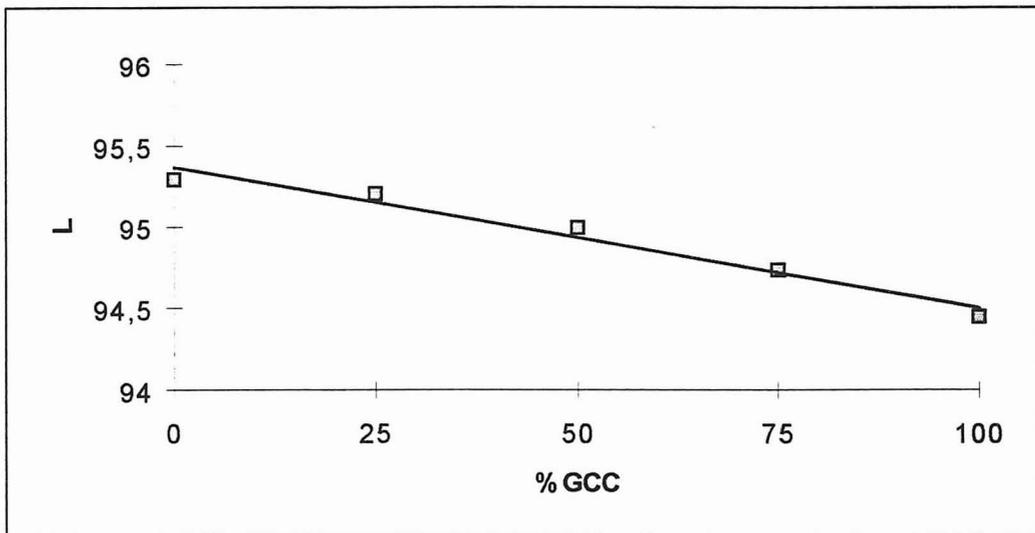


Figura IV.5 - Variação da luminosidade (L) com a composição do revestimento

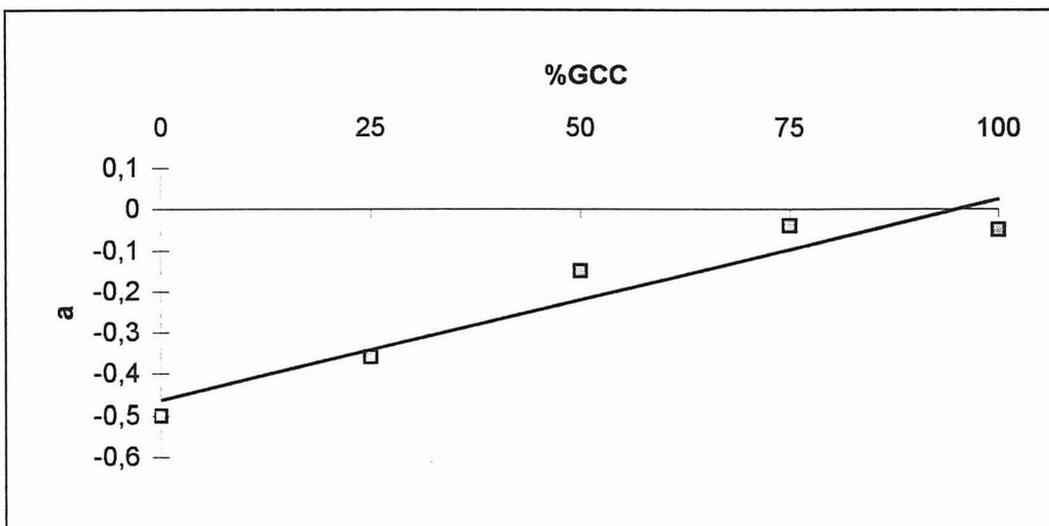


Figura IV.6 - Variação de a com a composição do revestimento

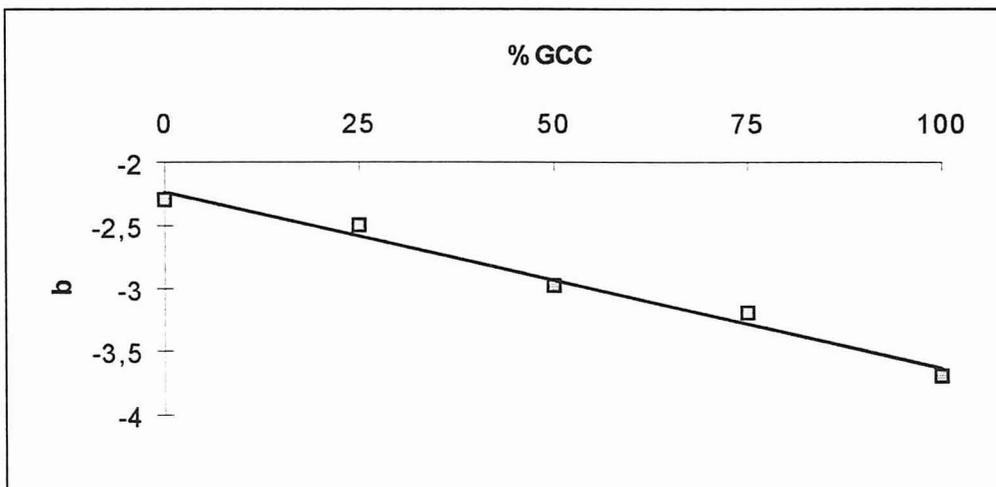


Figura IV.7 - Variação de b com a composição do revestimento

Após a observação dos gráficos das figuras IV.5, IV.6 e IV.7 refere-se que **L** e **b** têm comportamentos semelhantes, uma vez que os valores decrescem com o aumento de GCC na calda contrariamente a **a** que sofre um acréscimo. Os valores obtidos são bastante consistentes relativamente aos obtidos através do grau de brancura e estão directamente relacionados com as propriedades ópticas dos pigmentos minerais.

IV. 5. COEFICIENTE ESPECÍFICO DE DISPERSÃO DA LUZ (CEDL)

A luz é dispersa sempre que passa de um material com determinado índice de refração para um outro com índice de refração diferente. O número de interfaces na superfície de um papel revestido depende da dimensão, da forma, do grau de empacotamento e dos índices de refração das partículas que constituem o revestimento. Como se pode observar na figura IV.8, o comportamento desta propriedade é linear, decresce de forma contínua e proporcional com o aumento do teor de GCC na calda de revestimento.

O PCC é considerado como um agente opacificante devido à sua tendência para aglomerar as partículas em agregados que têm um grande potencial para dispersar a luz. Como já se referiu, apesar da opacidade não mostrar uma clara diferença entre os revestimentos GCC e PCC(E), a avaliação da eficácia óptica dos pigmentos minerais é evidente através da análise dos valores do coeficiente específico de dispersão da luz.

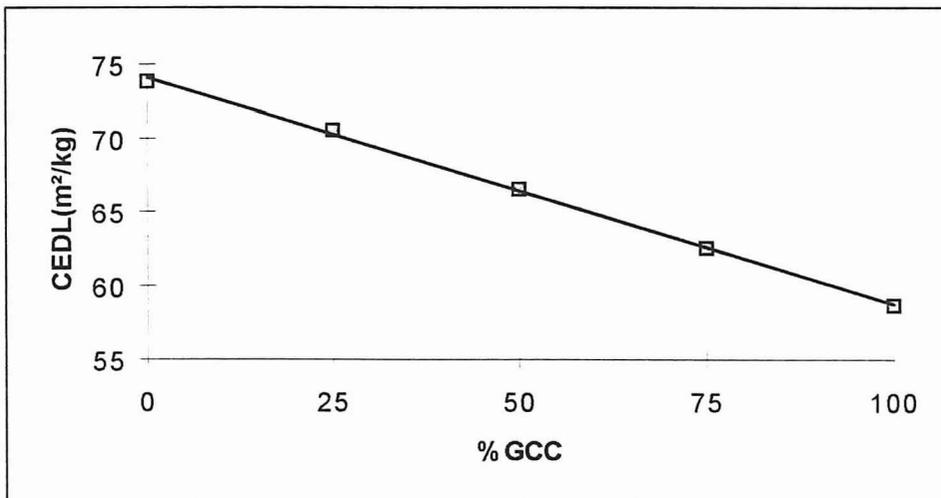


Figura IV.8 - Variação do coeficiente específico de difusão da luz com a composição do revestimento

IV. 6. COEFICIENTE ESPECÍFICO DE ABSORÇÃO DA LUZ (CEAL)

A capacidade de absorção da luz (CEAL) depende directamente da distância que a luz percorre no material absorvente, mas o factor que afecta primordialmente esta característica é a composição química dos diferentes constituintes do papel. A celulose absorve uma pequena quantidade de luz, como tal a capacidade de absorção deve-se essencialmente aos aditivos, às cargas e aos pigmentos que constituem o papel.

O coeficiente específico de absorção da luz aumenta com o incremento do teor de GCC na calda de revestimento, como se observa na figura IV.9, o que significa que o GCC tem maior capacidade para absorver a luz do que o PCC(E).

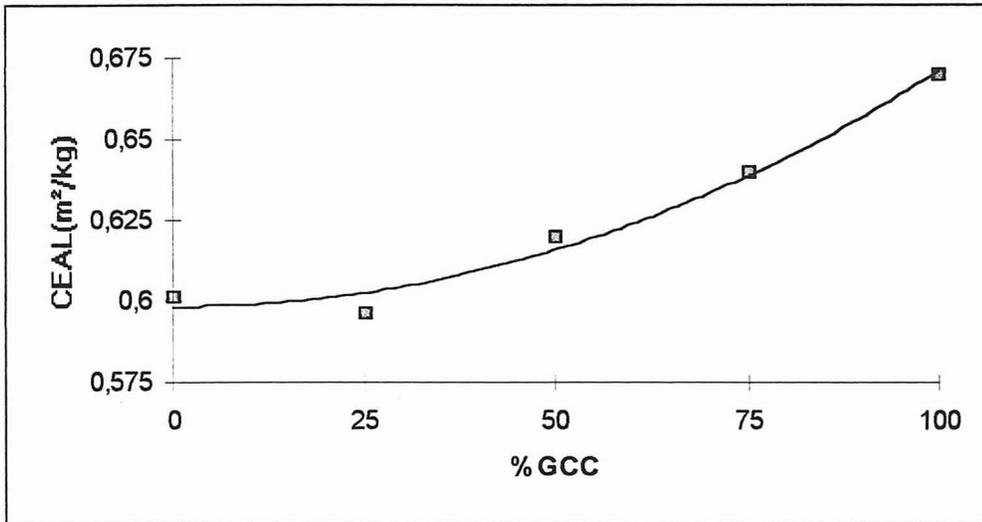


Figura IV.9 - Variação do coeficiente específico de absorção da luz com a composição do revestimento

Tomando em consideração os gráficos das figuras IV.8 e IV.9, torna-se evidente a eficácia óptica do PCC(E): para além de dispersar a luz, o PCC(E) absorve uma pequena quantidade de luz em comparação com o GCC.

V. PROPRIEDADES DE APTIDÃO À IMPRESSÃO

Hoje em dia produzem-se inúmeras variedades de papéis e tintas para impressão e exige-se uma qualidade cada vez mais elevada dos produtos impressos, o que condiciona a tecnologia de impressão e as velocidades de tiragem. É impossível obter resultados aceitáveis, a baixo custo, sem um conhecimento adequado das características dos papéis e do seu comportamento em repouso e durante a impressão (Silva, M. I., 1999). Não sendo exequível um ensaio em máquina, realizam-se testes laboratoriais em aparelhos que permitem com rapidez e fiabilidade prever um quadro de propriedades relativamente ao suporte e às tintas (Peral, A., 1973).

Os ensaios que foram realizados foram os seguintes:

- ◇ brilho de impressão
- ◇ índice de penetração de tinta

V. 1. BRILHO DE IMPRESSÃO

A variação do brilho da tinta, em consequência da impressão, é influenciada pela porosidade do papel a analisar. Mas, o papel não influencia só esta característica através da porosidade. Outro factor importante é a velocidade de secagem, quanto mais rapidamente a tinta passar do estado fluido (tinta fresca) ao estado sólido (película de tinta seca) menor será a penetração no suporte e mais brilhante será a impressão (Grandis, E., et al, 1975).

A necessidade de uma rápida penetração para uma secagem mais eficiente opõe-se às exigências do brilho que requerem uma menor penetração. Esta dicotomia resolve-se actuando sobre os dois tipos de constituintes das tintas: os que ficam à superfície (resinas e pigmentos) e os que penetram nos poros do papel (óleos).

Os resultados obtidos estão representados nas figuras V.1 e V.2.

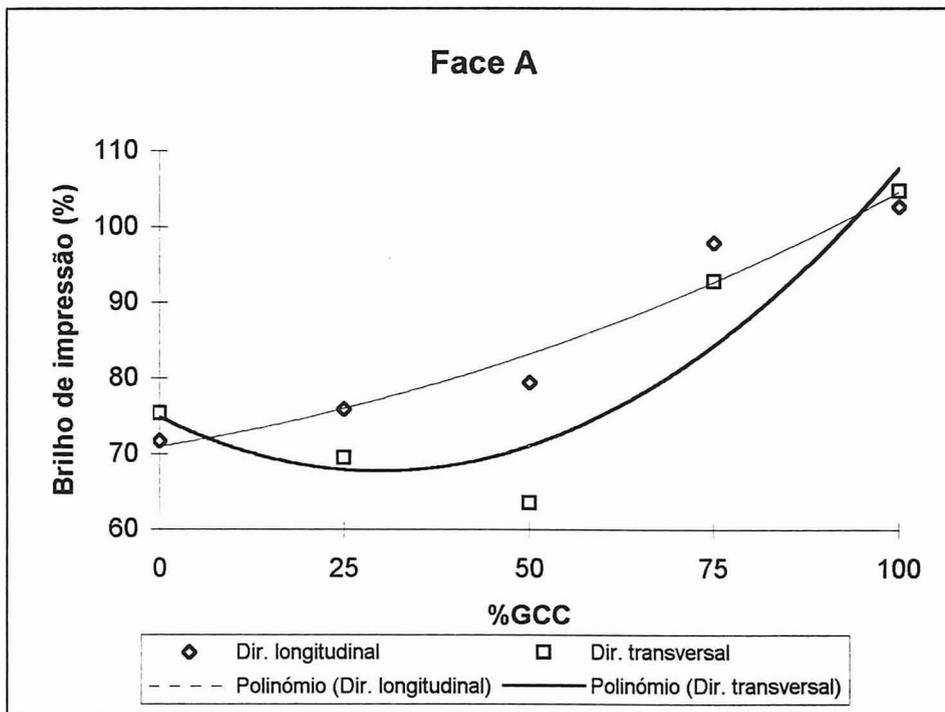


Figura V.1 - Variação do brilho de impressão com a composição do revestimento

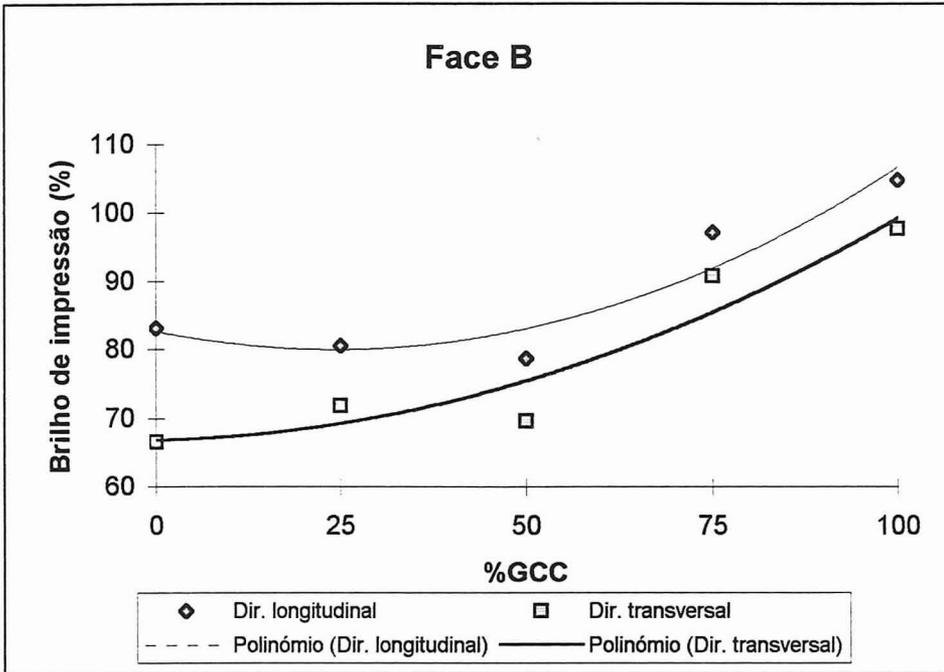


Figura V.2 - Variação do brilho de impressão com a composição do revestimento

Como se observou em II.5 (Permeabilidade ao ar), o revestimento obtido com PCC possui um valor elevado de permeabilidade ao ar, isto é, o revestimento é não só volumoso mas é igualmente poroso.

Um papel mais permeável, apesar de poder apresentar um valor elevado de lisura, é prejudicial sempre que se queira obter uma boa imprimabilidade. Os resultados apresentados nas figuras VI.1 e VI.2 mostram claramente a dificuldade do PCC(E) em proporcionar um brilho de impressão aceitável. A incorporação crescente de GCC, que colmata os vazios existentes à superfície do papel proporciona um suporte com melhor aptidão à impressão (Santos, N. F., et al, 1999).

V. 2. ÍNDICE DE PENETRAÇÃO DA TINTA

O processo de impressão dos papéis consiste na deposição de uma camada muito fina de tinta sobre a superfície do papel. O resultado dessa deposição depende em parte do tamanho e da distribuição dos poros na superfície a imprimir. Este ensaio permite determinar de uma forma rápida a capacidade de absorção do papel que é função da sua porosidade aquando de um contacto com um óleo num processo que simula uma impressão. As figuras V.3 e V.4 apresentam os resultados obtidos em ambas as faces dos papéis.

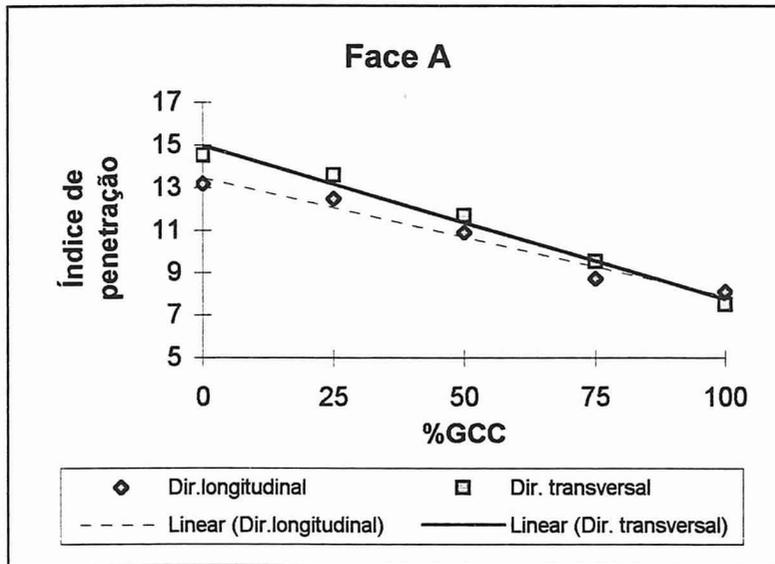


Figura V.3 - Variação do índice de penetração da tinta com a composição do revestimento

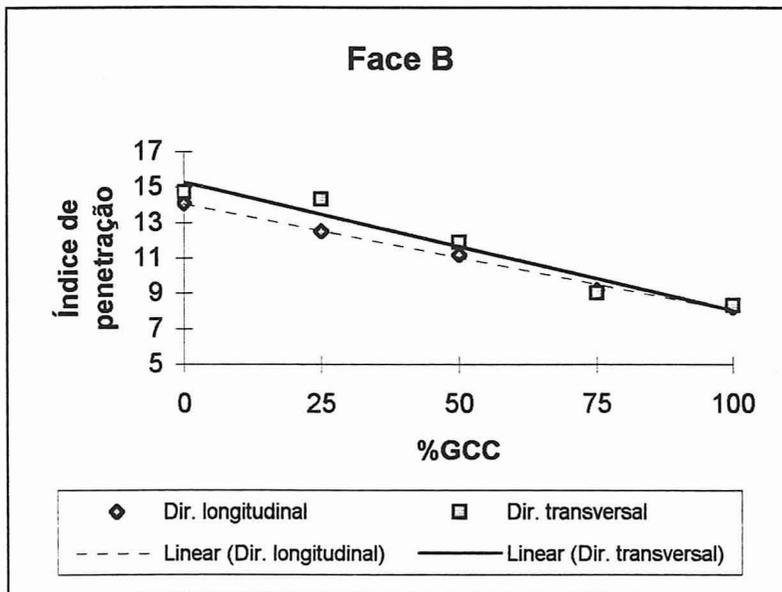
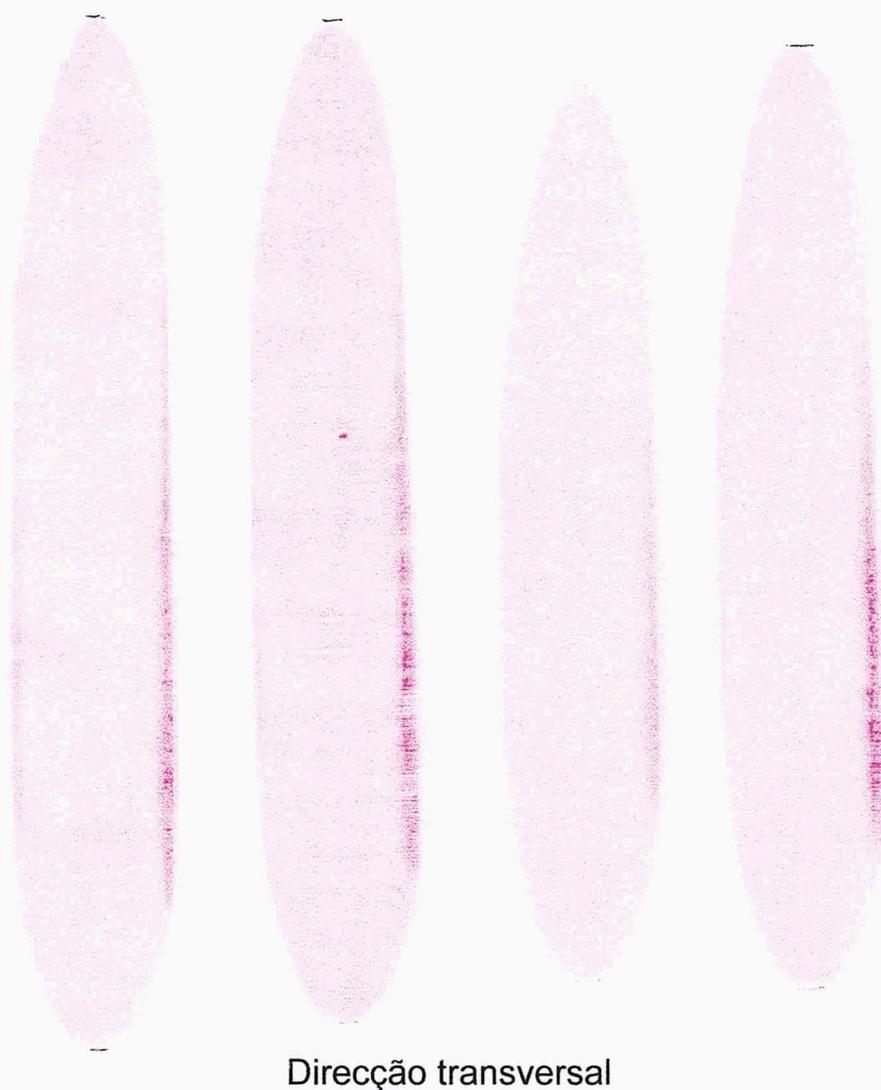


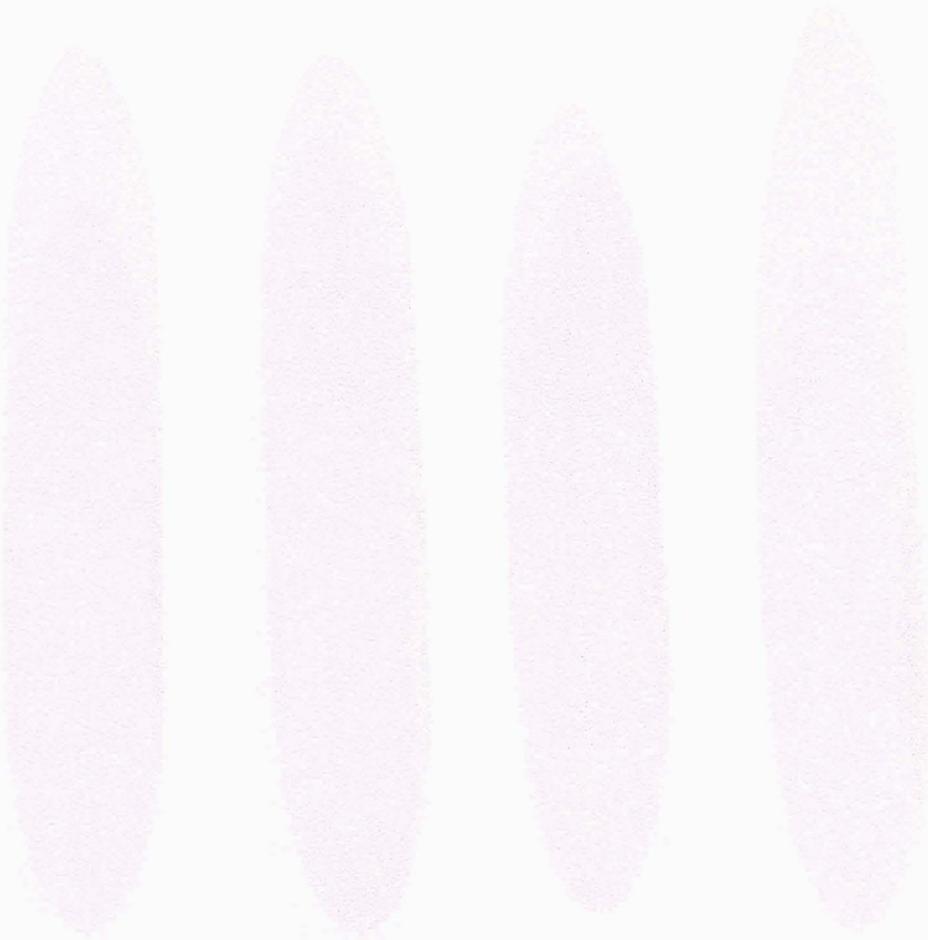
Figura V.4 - Variação do índice de penetração da tinta com a composição do revestimento

Pela apreciação visual dos provetes, em tamanho real, que se encontram na figura V.5 verificam-se diferenças significativas quanto à dimensão das manchas do óleo, tendência que se reflecte nas figuras V.3 e V.4, nos gráficos do índice de penetração. O papel revestido com uma calda contendo apenas GCC apresenta uma menor absorção de tinta do que os outros papéis em ambas as faces sendo o comportamento muito semelhante nas duas direcções. Aumentando a incorporação de GCC, o papel torna-se menos permeável (como já se observou anteriormente), controlando mais eficazmente a penetração de tinta.



Mancha de penetração de tinta nos papéis GCC

Figura V.5 – Manchas resultantes do ensaio para determinação do índice de penetração de tinta para os diferentes papéis revestidos (tamanho real).



Direcção longitudinal

Mancha de penetração de tinta nos papéis GCC



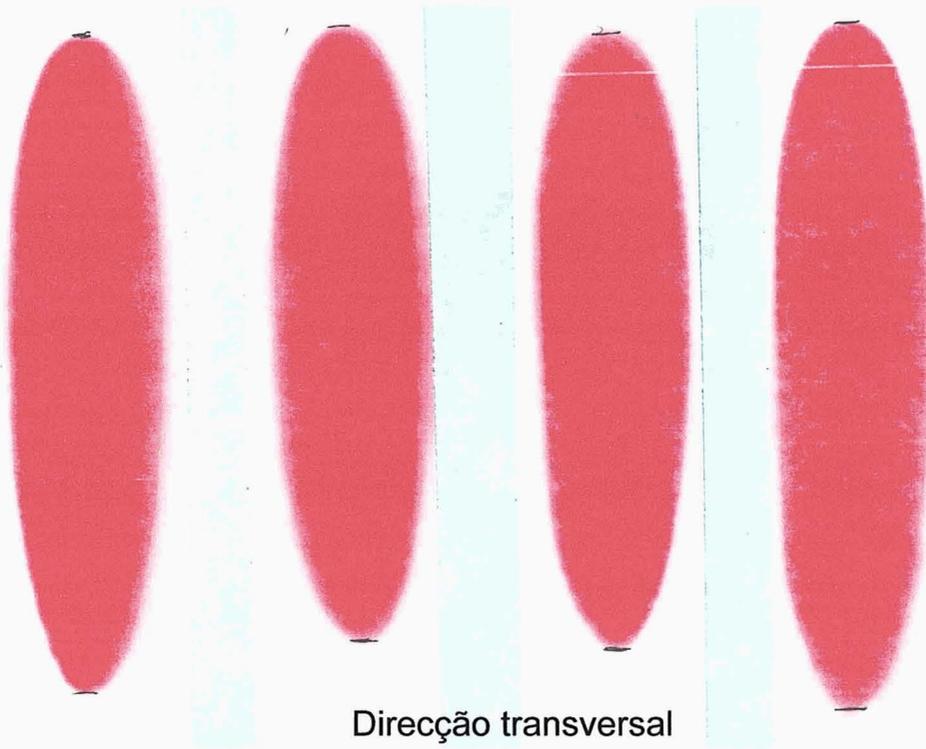
Direcção transversal

Mancha de penetração de tinta nos papéis M1



Direcção longitudinal

Mancha de penetração de tinta nos papéis M1

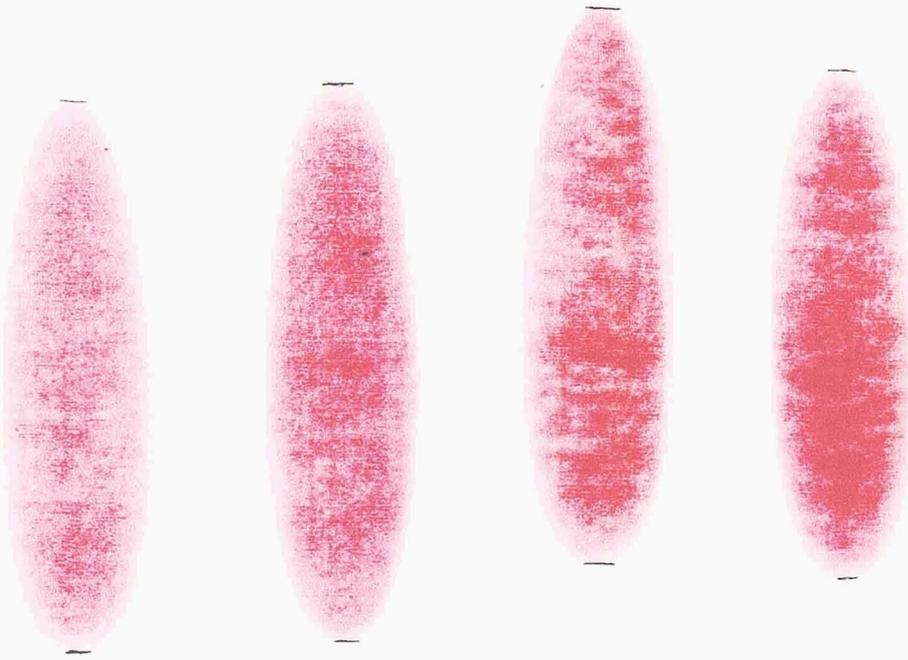


Direcção transversal

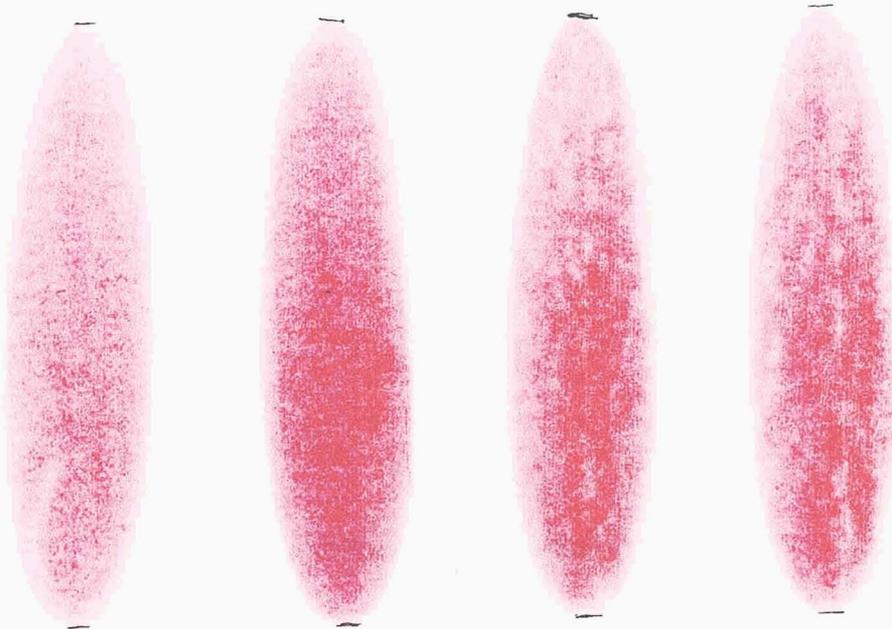


Direcção longitudinal

Mancha de penetração de tinta nos papéis M3

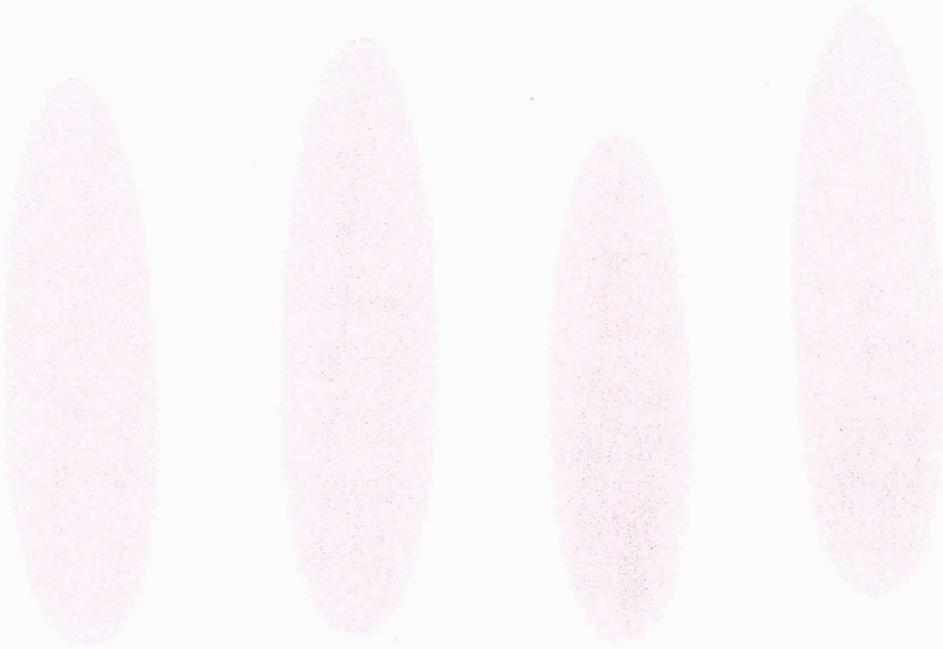


Direcção transversal

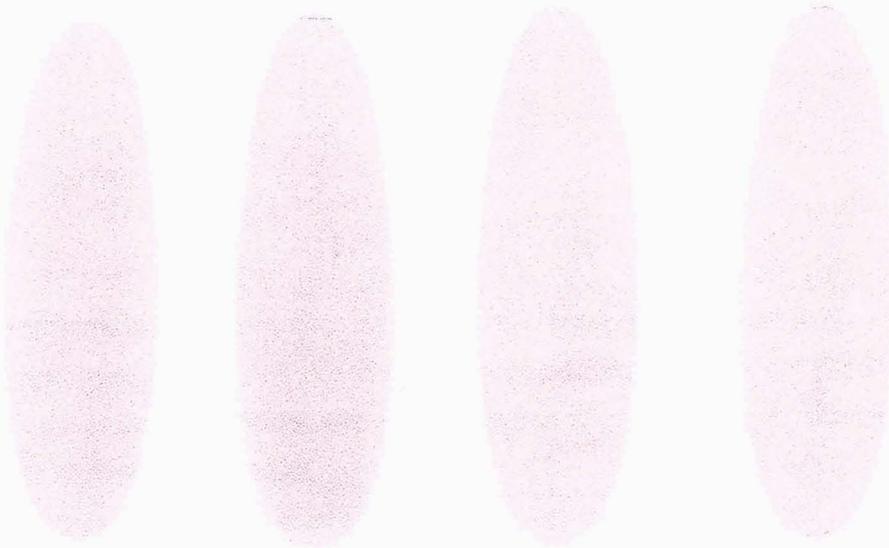


Direcção longitudinal

Mancha de penetração de tinta nos papéis M5



Direcção longitudinal



Direcção transversal

Mancha de penetração de tinta nos papéis PCC(E)

VI. POROSIMETRIA DE INTRUSÃO DE MERCÚRIO

VI. 1. INTRODUÇÃO

A porosimetria de intrusão de mercúrio tem por base a lei da capilaridade que regula a penetração de líquidos em poros com pequenas dimensões. É de salientar que de acordo com esta teoria os poros são considerados cilindros e que, sendo assim, tal facto pode originar algumas limitações.

A lei da capilaridade expressa-se pela equação de Washburn, cuja fórmula se apresenta seguidamente:

$$D = -\frac{4\gamma \cos\phi}{P}$$

onde: D é o diâmetro do poro

P é a pressão aplicada

γ é a tensão de superfície

ϕ é o ângulo de contacto

O equipamento utilizado - PoreSizer 9320 Micromeritics - efectua determinações numa gama que varia entre 0.006 e 360 μm de diâmetro dos poros. Este sistema mede o volume dos poros pelo volume da intrusão de mercúrio. As características do mercúrio permitem que se estabeleça uma área de contacto entre este e um sólido a uma determinada pressão. Um incremento na pressão do mercúrio desloca o equilíbrio entre a tensão de superfície e a área do poro diminuindo assim o raio de curvatura do contacto mercúrio-sólido. Assim que o raio de curvatura for igual ao raio do poro o mercúrio penetra no poro preenchendo-o totalmente.

VI. 2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A porosimetria de intrusão de mercúrio é um método que fornece informação sobre o diâmetro médio e o diâmetro mediano dos poros, o volume total de intrusão e a área total dos poros entre outros. Para além destes dados também se obtêm alguns gráficos. Dos gráficos obtidos apenas se estuda, neste caso, aquele que diz respeito à variação do volume de intrusão (logaritmo diferencial de intrusão) com o diâmetro dos poros.

A tabela VI.1 refere os resultados obtidos para o papel base não calandrado e calandrado e para os cinco tipos de papéis revestidos.

Tabela VI.1 – Resultados do ensaio de porosimetria de intrusão de mercúrio

Tipo de Papéis	Vol. total de intrusão (mL/g)	Diâmetro mediano dos poros (μm)	Porosidade (%)	Densidade <i>Bulk</i> (g/mL)	Densidade aparente (g/mL)	Diâmetro médio dos poros (μm)
BNCal.	0.6590	4.2936	51.15	0.7762	1.5890	0.5852
BCal.	0.3687	1.9551	37.79	1.0250	1.6476	0.2997
GCC	0.4700	2.6233	46.84	0.9965	1.8745	0.2958
M1	0.3508	1.6402	55.00	1.1118	1.8229	0.2496
M3	0.3426	1.4101	38.73	1.1305	1.8452	0.2680
M5	0.3991	1.5838	42.17	1.0566	1.8272	0.2718
PCC(E)	0.3291	1.0279	37.60	1.1425	1.8308	0.2380

BNCal - papel base não calandrado

BCal – papel base calandrado

A calandragem influencia decisivamente a distribuição dos poros, como seria de esperar, de tal modo que o diâmetro médio dos poros é reduzido para cerca de metade. A própria calandragem exerce algum benefício em termos ópticos, já que o diâmetro mediano

dos poros se aproxima bastante do valor ideal de dispersão da luz (cerca de $0.3 \mu\text{m}$). Quando é realizado o revestimento do papel, os pigmentos vão influenciar de modo diferenciado a distribuição dos poros, e portanto, a eficácia óptica e a aptidão à impressão.

É evidente a influência do GCC na distribuição dos poros do papel revestido, estes são de maiores dimensões relativamente aos outros revestimentos (ver figura VI.1) e apresentam uma população com uma distribuição bimodal. Tanto os papéis revestidos com as misturas como com o PCC(E) originam um papel com uma distribuição unimodal na gama de 2 a $3 \mu\text{m}$.

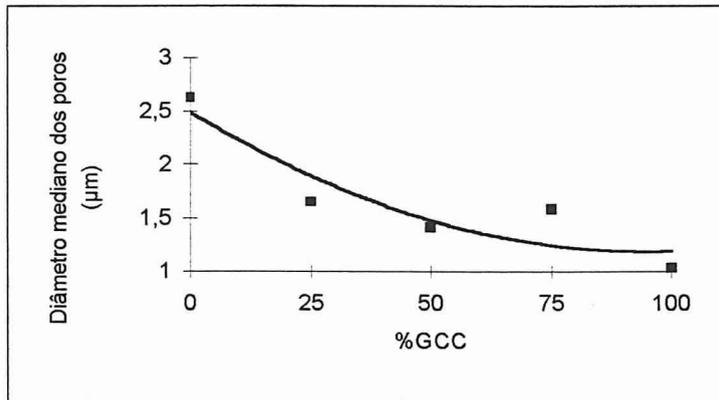


Figura VI.1 – Variação da dimensão dos poros com a composição do revestimento

A crescente incorporação de PCC(E) na calda de revestimento provoca um aumento nítido na fracção de poros com dimensões entre 0.1 e $1 \mu\text{m}$, região onde se situa o ponto óptimo de dispersão da luz, segundo a teoria de Mie.

Se medirmos a altura do incremento de intrusão correspondente ao valor de dimensão dos poros de $0.5 \mu\text{m}$, verifica-se que existe uma relação directa com o valor do coeficiente específico de dispersão da luz dos respectivos papéis revestidos (figura VI.2). Isto significa que o aumento da quantidade de poros de $0.5 \mu\text{m}$ poderá ser o responsável pelo aumento da dispersão da luz que os papéis revestidos apresentam.

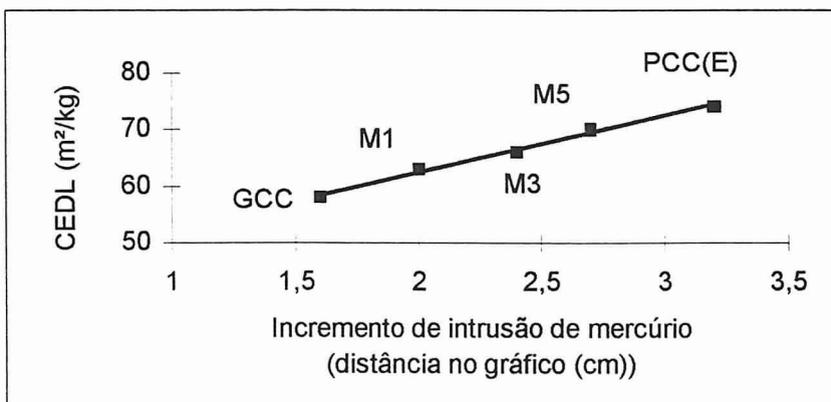


Figura VI.2 – CEDL versus incremento de intrusão de mercúrio

No que respeita à penetração de tinta, o comportamento é semelhante (figura VI.3), isto é, a evolução do índice de penetração de tinta é aproximadamente linear com a altura da curva no ponto 0.5 μm .

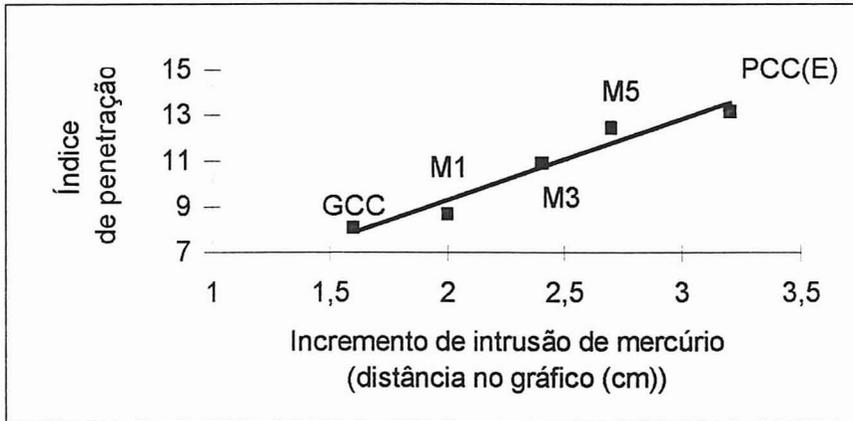


Figura VI.3 – Índice de penetração *versus* incremento de intrusão de mercúrio

Nas figuras VI.4 e VI.5 estão representadas graficamente, as curvas de incremento de intrusão respeitantes ao papel base calandrado e não calandrado e aos papéis revestidos calandrados.

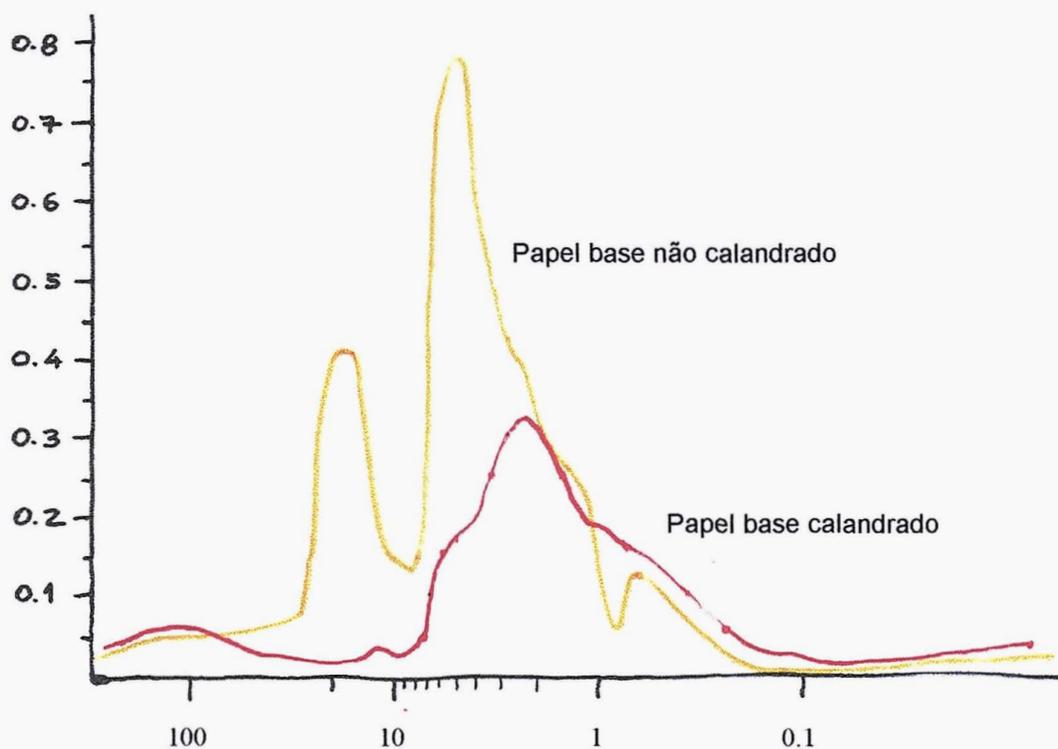


Figura VI.4 – Incremento de intrusão de mercúrio *versus* diâmetro dos poros no papel base calandrado e não calandrado

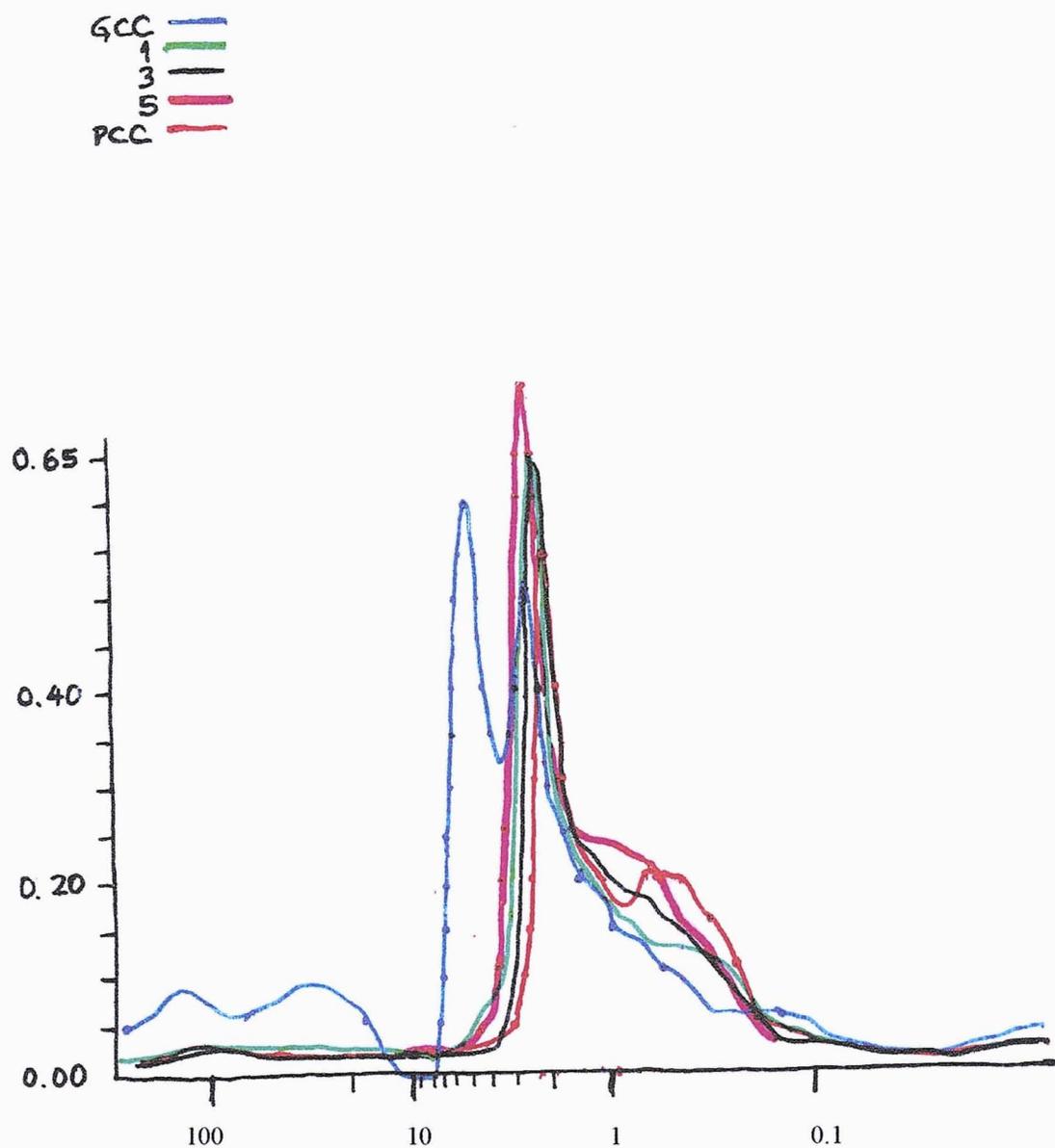


Figura VI.5 – Incremento de intrusão de mercúrio *versus* diâmetro dos poros nos papéis revestidos calandrados

VII. CORRELAÇÕES ENTRE PROPRIEDADES

VII.1. INTRODUÇÃO

Antes de comentar as correlações que se estabeleceram, relembra-se que as condições de revestimento tais como, velocidade, temperatura e tempo de secagem, assim como as condições de calandragem (temperatura, pressão e número de passagens) mantiveram-se sem alteração para todos os tipos de papéis.

Como foi observado, as propriedades dos papéis são uma consequência directa das características intrínsecas dos pigmentos minerais. Tentar encontrar explicações para o modo de evolução das propriedades dos papéis é uma tarefa que terá forçosamente de procurar pistas tendo em consideração os pigmentos que participaram no revestimento desses papéis. Propriedades tais como distribuição dimensional das partículas, absorção de óleo, índice de empacotamento, superfície específica e forma das partículas exercem um efeito relevante em especial nas propriedades estruturais, ópticas e de aptidão à impressão.

VII.2. ESPESSURA

O pigmento GCC dá origem a um papel com menor espessura dentre todos aqueles que foram produzidos. Este facto pode estar relacionado directamente com a maior facilidade de empacotamento das suas partículas romboédricas (figura VII.1). Quanto melhor é o empacotamento das partículas, menor é o seu índice, o que significa que o GCC tem uma maior capacidade para formar estruturas mais densas e mais compactas do que o PCC(E).

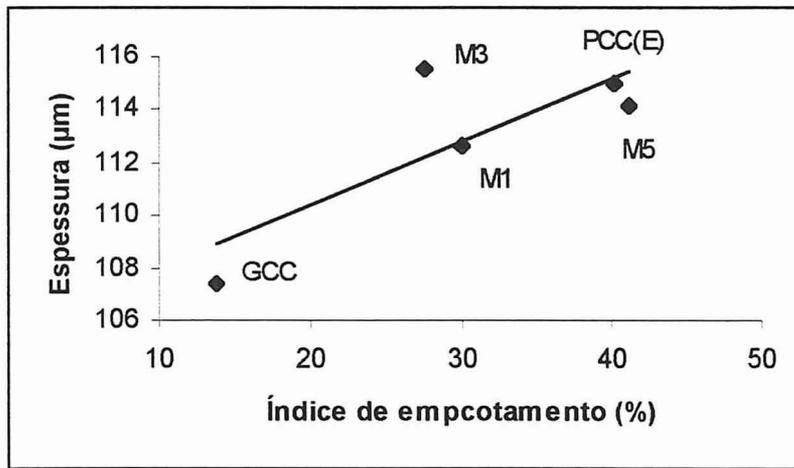


Figura VII.1 – Espessura *versus* índice de empacotamento

O empacotamento das partículas de GCC depende não só da forma das suas partículas mas também do grau de classificação das partículas, traduzido pelo parâmetro PAD. O GCC tem uma distribuição mais alargada, de modo que as partículas de menores dimensões preenchem facilmente os espaços deixados entre as partículas de maiores dimensões (figura VII.2).

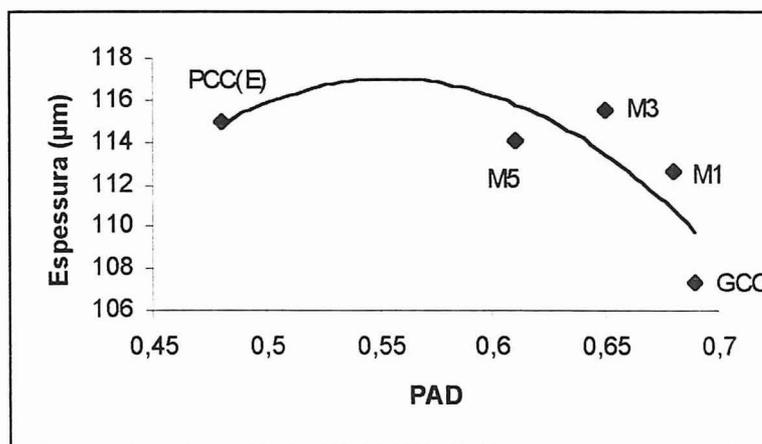


Figura VII.2 – Espessura *versus* PAD

VII. 3. PERMEABILIDADE AO AR BENDTSEN

Algumas das afirmações feitas relativamente à espessura podem ser extensivas à permeabilidade ao ar Bendtsen. Existe uma boa correlação entre a permeabilidade ao ar Bendtsen e o grau de calibre das partículas (parâmetro PAD) (figura VII. 3).

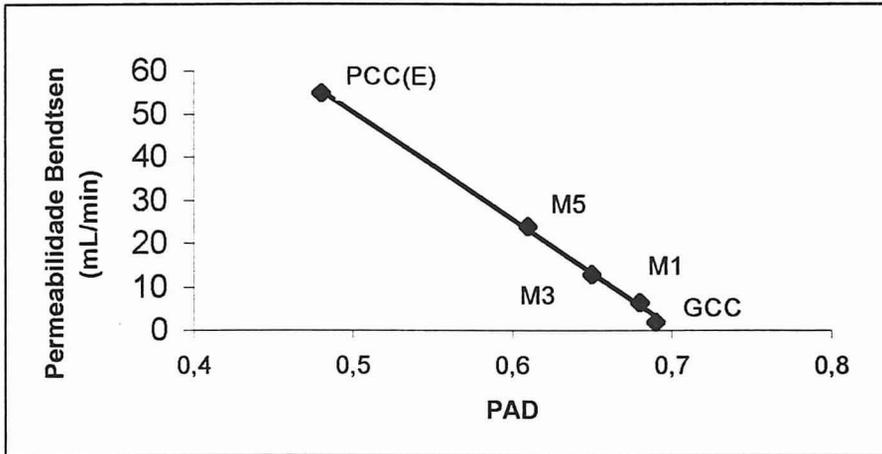


Figura VII.3. – Permeabilidade ao ar Bendtsen *versus* PAD

Quando o parâmetro PAD aumenta a estrutura do revestimento torna-se mais coesa, as partículas romboédricas preenchem mais eficazmente os poros e a permeabilidade ao ar decresce. O GCC apresenta uma maior influência do que o PCC(E) nas misturas, isto é, com apenas 25% de incorporação no revestimento, o GCC diminui a permeabilidade ao ar para menos de metade (43%).

A eficácia do GCC na permeabilidade do papel pode também ser avaliada através da absorção de óleo dos pigmentos (figura VII.4). Por exemplo, a mistura M5, apesar de apresentar um valor semelhante de absorção de óleo em relação ao PCC(E), o papel em que foi aplicada possui um valor de permeabilidade ao ar 57% inferior. É possível então, conjugando as misturas GCC/PCC(E), obter-se um revestimento menos permeável mas, ao mesmo tempo, com elevada capacidade para absorver tinta (figura VII.5).

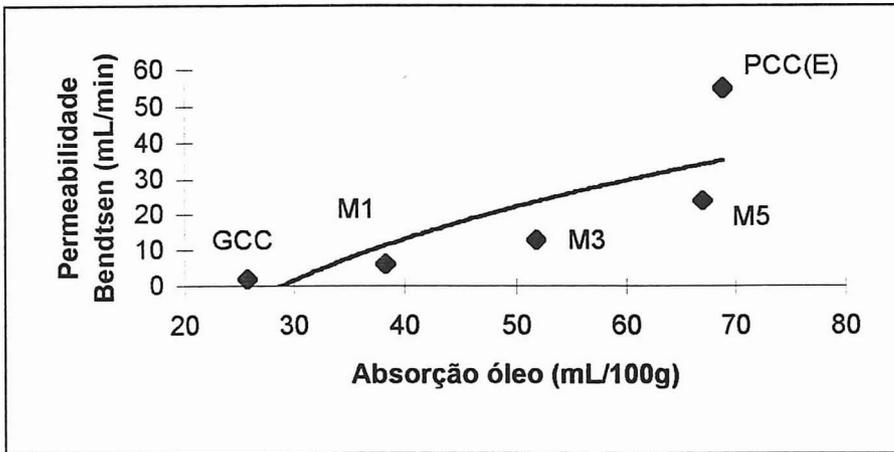


Figura VII.4 – Permeabilidade ao ar Bendtsen *versus* absorção de óleo

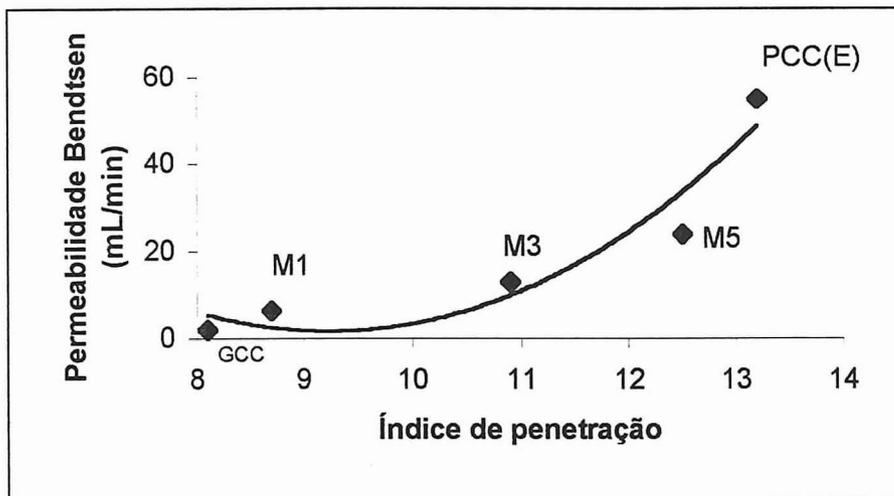


Figura VII. 5 – Permeabilidade ao ar Bendtsen *versus* índice de penetração

VII. 4. LISURA BENDTSEN

Depreende-se do gráfico da figura VII.6 que o pigmento PCC(E), que apresenta uma absorção de óleo elevada, origina um papel revestido com uma lisura elevada devido possivelmente à compressibilidade dos seus agregados macios (*soft aggregation*). Esta compressibilidade reflecte-se na aptidão à calandragem e consequentemente na lisura. A mistura M1 é muito influenciada pela presença do GCC na calda enquanto que a mistura M3 é muito influenciada pelo PCC(E).

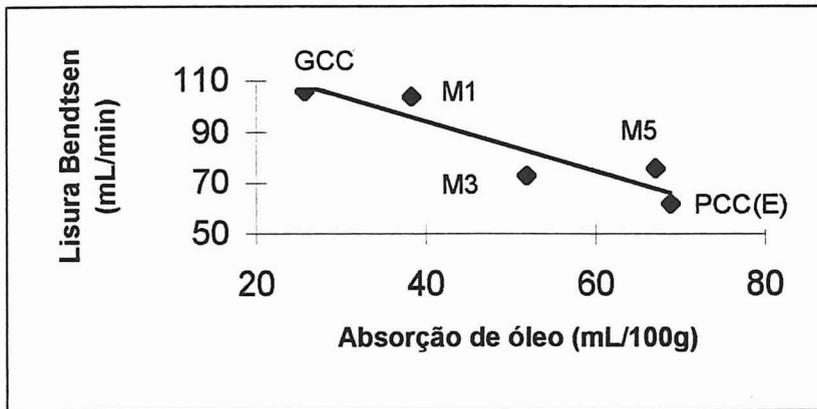


Figura VII.6 – Lisura Bendtsen *versus* absorção de óleo

VII. 5. COEFICIENTE ESPECÍFICO DE DISPERSÃO DA LUZ (CEDL)

A relação entre o CEDL e o índice de empacotamento encontra-se representada na figura VII.7.

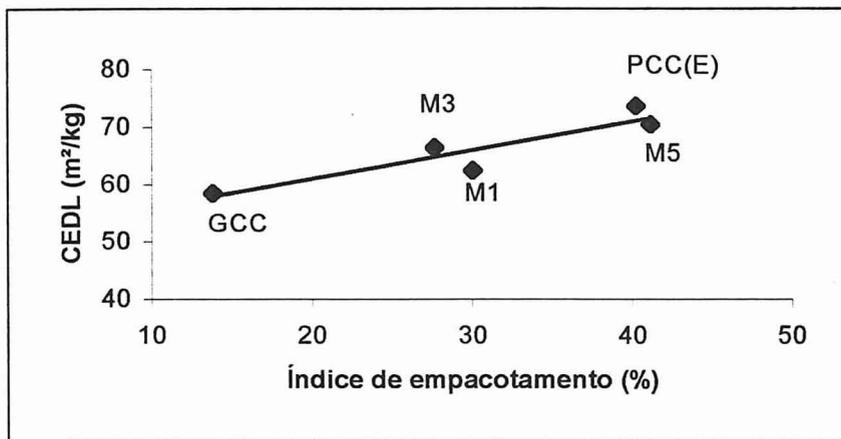


Figura VII.7 – CEDL *versus* índice de empacotamento

Embora esta relação não seja perfeitamente linear, verifica-se que as partículas com maior índice de empacotamento ou seja as que formam estruturas menos densas provocam no revestimento uma maior dispersão da luz, como seria de esperar. O número de interfaces ar-pigmento é maior, de modo que a luz sofre um maior número de desvios. Segundo Alince e Lepoutre (1980), o tamanho e o número de vazios determinam a dispersão da luz de um revestimento. Por agora, podemos demonstrar a

influência dos poros na dispersão da luz através da relação com a permeabilidade ao ar Bendtsen (figura VII.8).

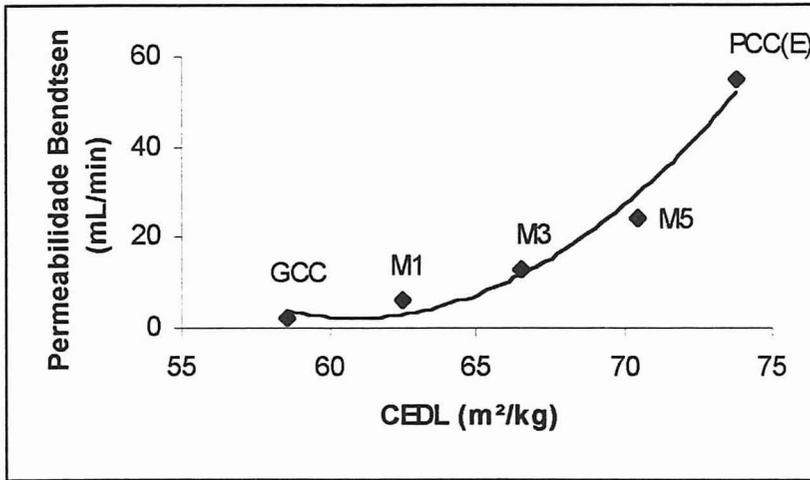


Figura VII.8 – Permeabilidade ao ar Bendtsen versus CEDL

Do gráfico da figura VII.8 conclui-se que o número de interfaces que dispersam a luz devem-se a poros interiores que não afectam directamente a permeabilidade ao ar.

VII. 6. ÍNDICE DE PENETRAÇÃO DA TINTA

O índice de penetração da tinta está relacionado com a porosidade do revestimento que por sua vez se relaciona com a absorção de óleo do pigmento utilizado no revestimento. Na figura VII.9 verifica-se uma dependência linear entre o índice de penetração da tinta e a absorção de óleo, mas o PCC(E) demonstra uma maior capacidade para influenciar as propriedades das misturas do que o GCC.

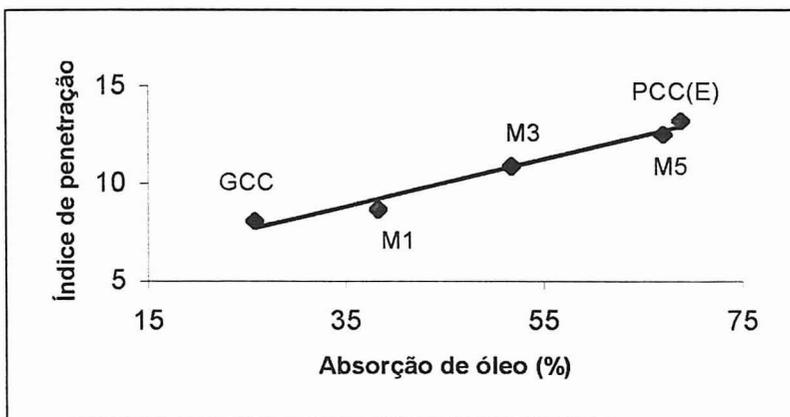


Figura VII.9 – Índice de penetração versus absorção de óleo

O parâmetro PAD fornece uma indicação sobre a distribuição dimensional das partículas, isto é, quanto maior for o seu valor mais compacta é a estrutura que as partículas formam. É evidente que uma estrutura mais compacta terá menor capacidade para receber, em termos de penetração, uma determinada tinta. Segundo a figura VII.10, o GCC com um valor maior de PAD, apresenta um menor índice de penetração da tinta do que o PCC(E) e do que as misturas.

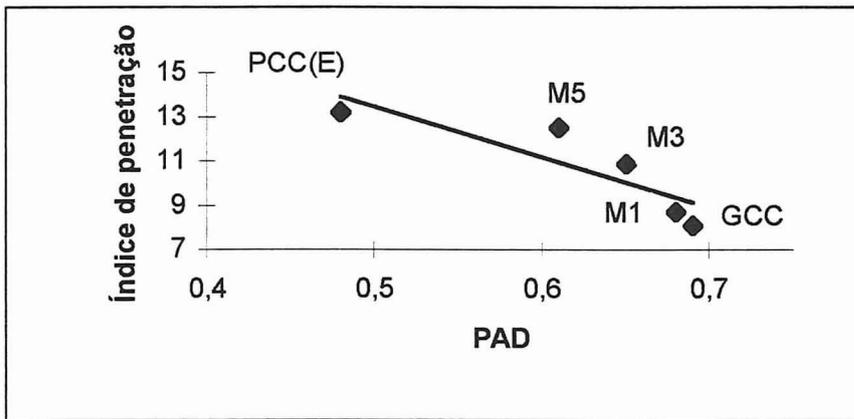


Figura VII.10 – Índice de penetração versus PAD

Como se verificou noutras propriedades, o GCC apresenta uma distribuição dimensional das partículas alargada, que confere ao papel uma menor porosidade superficial. Deste modo, a tinta terá mais dificuldade em penetrar concentrando-se à superfície do papel revestido (Santos, N. F., et al, 1999).

VII.7. BRILHO DE IMPRESSÃO

A dimensão média das partículas influencia o brilho de impressão do papel revestido: quanto mais compacta for a película de revestimento menor será a migração das partículas de tinta e melhor será o brilho.

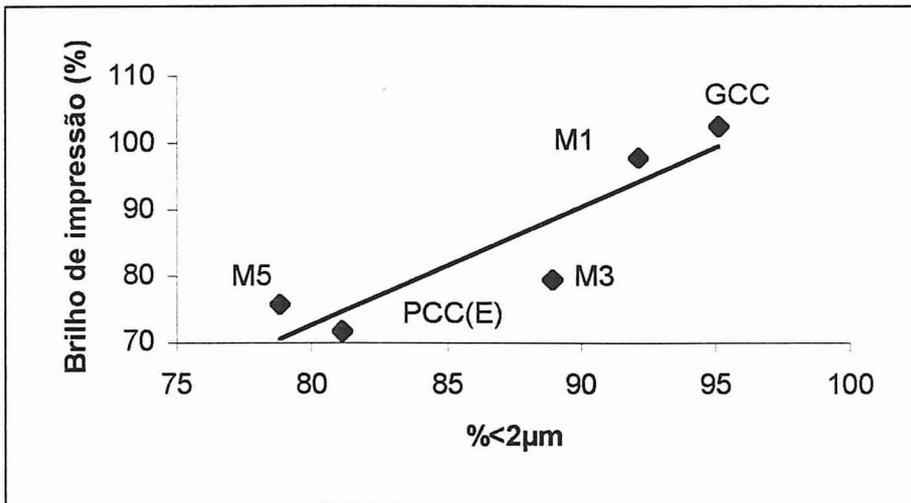


Figura VII.11 – Brilho de impressão versus %< 2µm

No gráfico da figura VII.11 encontra-se representada a relação entre o brilho de impressão e a percentagem de partículas com diâmetro esférico equivalente inferior a 2µm onde o papel revestido com PCC(E) apresenta menor brilho de impressão do que o papel revestido com GCC. A mistura M3, apesar da sua composição (50% GCC-50% PCC(E)) confere ao papel um brilho de impressão inferior ao que seria esperado mas, esta alteração deve-se à maior capacidade que o PCC(E) tem demonstrado para influenciar as misturas no tocante às propriedades de aptidão à impressão. Depreende-se, portanto, que o PCC(E) é mais influente nas misturas do que o GCC no brilho de impressão (figura VII.12).

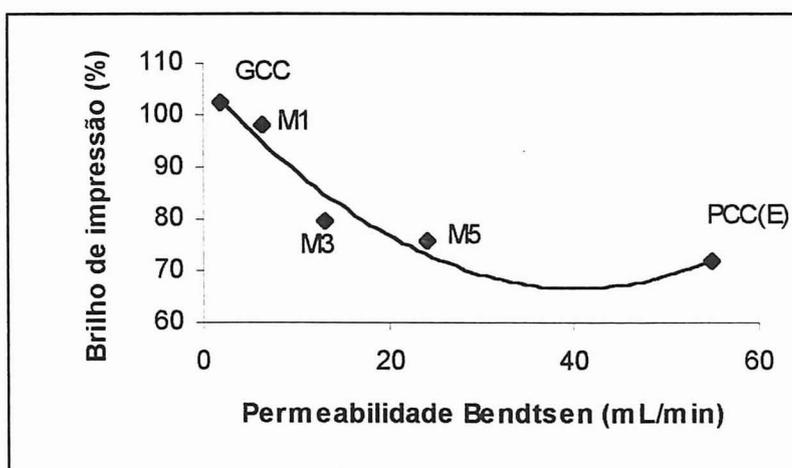


Figura VII.12 – Brilho de impressão versus permeabilidade ao ar Bendtsen

CONCLUSÕES

A primeira conclusão que se pode tirar das investigações realizadas é que não existe grande correspondência entre as propriedades ópticas dos pigmentos e as características ópticas dos papéis revestidos devido provavelmente à presença dos aditivos.

Nas propriedades estruturais, à excepção da lisura, os papéis revestidos com GCC apresentaram os resultados mais interessantes.

No que concerne às propriedades mecânicas dos papéis revestidos observou-se que o revestimento quase não influencia os resultados, contrariamente ao que diz respeito às propriedades estruturais, ópticas e de aptidão à impressão.

Relativamente às propriedades ópticas e quanto à determinação do grau de brancura verificou-se que esta é menos precisa que a determinação da cor pelo método Lab, compreendendo-se assim o abandono progressivo que esta tem vindo a sofrer. Em relação à opacidade, esta também oferece menor informação do que o coeficiente específico de dispersão da luz (CEDL). Ainda neste ponto, é de referir que apesar de ser do conhecimento geral que a lisura influencia o brilho, verificou-se exactamente o contrário nos papéis analisados, isto é, os mais rugosos (revestidos com GCC) foram os que exibiram maiores valores de brilho.

No tocante às propriedades de aptidão à impressão, não existe qualquer hesitação em escolher o GCC como pigmento para o revestimento de papéis, de facto os resultados obtidos são muito superiores àqueles que se conseguem com o PCC(E) ou com as misturas.

No que respeita à utilização dos pigmentos GCC e PCC(E) no revestimento de papéis podemos citar as seguintes vantagens:

Vantagens do GCC:

- Este pigmento apresenta uma necessidade de ligante reduzida relativamente ao PCC(E), de facto o PCC(E) demonstrou uma maior absorção de óleo que se reflecte na quantidade de adesivo necessária aquando da formulação da calda. O revestimento com PCC(E) destacava-se muito mais facilmente do suporte do que os outros (GCC e misturas) durante alguns ensaios como por exemplo na determinação da coesão interna (Scott bond).

- As suspensões de GCC apresentam uma reologia extremamente interessante em relação aos PCC, permitindo um elevado teor de sólidos, o que é benéfico em termos de poupança de energia no processo de secagem do revestimento, e necessitando de uma pequena quantidade de dispersante.

- Os revestimentos com GCC melhoram significativamente as propriedades estruturais dos papéis revestidos, à excepção da lisura, e as propriedades de aptidão à impressão como o brilho de impressão e o índice de penetração da tinta.

Vantagens do PCC(E):

- Os revestimentos com PCC(E) apresentam uma maior compressibilidade que permite melhorar as propriedades ópticas dos papéis revestidos, excepto o brilho do papel, embora esta ocorrência não tenha uma influência positiva nas propriedades de aptidão à impressão.

Seguidamente, na tabela resumo, serão enunciadas as aplicações mais interessantes para os pigmentos isolados e para as misturas:

Tabela de conclusões - Aplicações dos pigmentos

	Prop. estruturais		Prop. mecânicas	Prop. ópticas		Prop. aptidão à impressão
	Lisura	Outras		Brilho	Outras	
GCC	--	++	≈	++	--	+++
M1	--	++	≈	--	-	++
M3	-	+	≈	--	≈	≈
M5	+	-	≈	--	≈	-
PCC(E)	++	--	≈	--	++	--

-- pouco interessante

+++ extremamente interessante

≈ sem grande influência

INVESTIGAÇÕES FUTURAS

Aprofundar as propriedades de aptidão à impressão dos papéis revestidos com carbonatos de cálcio (naturais e precipitados).

Revestir papéis com carbonato de cálcio precipitado romboédrico e comparar os resultados obtidos com os resultados dos papéis revestidos com carbonato de cálcio natural.

Estudar aplicações doutros pigmentos otimizando as respectivas curvas granulométricas.

Estudar a reologia das suspensões em função do respectivo potencial Zeta.

Estudar o revestimento por si só em termos de porosidade, lisura ou aptidão à impressão, realizando por exemplo a deposição sobre um suporte inócuo com o acetato.

Revestir papéis com duas camadas de revestimento, uma *pré-couche* e uma camada superior com composições diferentes, nomeadamente em relação à forma das partículas e à sua distribuição dimensional.

BIBLIOGRAFIA

Alinec, B., Lepoutre, P., (1980), Light Scattering and Coating Porosity, Pulp and Paper Canada, 81 (10), Tappi Press, Atlanta.

Alinec, B., Lepoutre, P., (1980), Plastic Pigments in Paper Coatings, Tappi, 63 (5), Tappi Press, Atlanta.

Anderson, K., Degraw, E., Coker, C., Heinze, M., (1988), Optimization of Filler and Prime Pigments in a Filled Sheet, Papermakers Conference, Tappi Proceedings, Tappi Press, Atlanta.

Andersson, L. G., (1995), Some Principles of Coating Formulation in Paper Coating Additives, Tappi Press, Atlanta.

Bailey, D. F., Bown, R., (1990), A European View of the Use of Pigments at the Size Press in Tappi Journal, Dec. 1990, Tappi Press, Atlanta.

Bandeira, A. M. L., (1995), Pergaminho e Papel em Portugal, Celpa - Associação da Indústria Papeleira, Lisboa.

Baptista, C., Santos, N. F., (1999), Cânhamo - Aplicações Papeleiras, Agroforum, Castelo Branco. (no prelo)

Bluvol, G., (1990), Paper Coating Seminar, Pluess-Staufner AG (Omya) - Paper Technical Center, Taipei.

Brandon, C. E., (1981), Properties of Paper in Pulp and Paper - Chemistry and Chemical Technology, Vol. III, 3ª Ed., J. P. Casey Editor, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Canavarro, J. M., (1985), Tecnologia do Papel e Cartão Canelado, Oditécnica, Lisboa.

Casals, R., (1985), Características del Papel, DuPont- Howson, Barcelona.

Casey, J. P., (1965), Tappi Monograph Series 28, Cap. 12, Tappi Press, Atlanta.

Casey, J. P., (1983), Pulp and Paper - Chemistry and Chemical Technology, Vol. IV, 3ª Ed., Editor, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Chegwidden, J., (1997), Minerals in Papermaking - Worldwide Market Analysis, Manchester.

Coma, F. A., (1982), Influencia de Parametros de la Fabricacion del Papel en sus Características Fisico-mecánicas y su Relación con el Arrancado en la Impresión Offset, Esc. Téc. Sup. de Ingenieros Industriales de Terrassa - Univ. de Barcelona, Barcelona (Tese de Doutoramento).

Colom Pastor, J. F., (1974), Los Pigmentos de Estucado. Importancia de la Forma y Dimensión de las Partículas in Cargas para el Papel - Pigmentos para Estucado, Esc. Téc. Sup. de Ingenieros Industriales de Terrassa - Univ. de Barcelona, Barcelona.

Delgado, H., (1995), Potencialidades de Carbonatos de Cálcio Portugueses para Aplicação como Carga no Papel, Universidade de Aveiro, Aveiro (Tese de Doutoramento).

Delgado, H., Gomes, C., (1989), Algumas Considerações sobre Carbonatos de Cálcio na Indústria do Papel: Perspectivas em Portugal, Geociências, Revista da Universidade de Aveiro, 4 (2), Aveiro.

Doyle, M. H., (1991), Agitation Requirements for Coating, Tappi 1991 Coating Conference Proceedings, Tappi Press, Atlanta.

Duncan, P. A., (1995), Mill-based PCC Plants Cover Customers' Needs, Pulp Paper International, 37 (5):29.

Engström, G., Rigdahl, M., (1992), The Use of some PCC Grades as Coating Pigments in Nordic Pulp and Paper Research Journal 2.

Fender, M., (1974), Carbonato de Cálcio, Possibilidades y Limites de Utilización en Estucado in Cargas para el Papel - Pigmentos para Estucado, Esc. Téc. Sup. de Ingenieros Industriales de Terrassa - Univ. de Barcelona, Barcelona.

Fugett, G. P. et al, (1991), Patente Europeia 0448332-A1 (15 Set. 1991).

Gill, R., (1991), The Effect of Precipitated Calcium Carbonate Filler Characteristics on the Optical and Permeability Aspects of Paper, International Paper Physics Conference, Tappi Proceedings, Tappi Press, Atlanta.

Gomes, C., (1990), Minerais Industriais - Matérias Primas Cerâmicas, INIC, Lisboa.

Gonçalves, A. C., (1987), Efeito da Compressibilidade do Revestimento do Papel na Qualidade da Impressão em Rotogravura, O Papel (Maio 87).

Grandis, E., Lorrilleux-Lefranc, (1975), Relaciones Tinta/Papel en Tipografía y en Offset, Don Bosco, Barcelona.

Gratton, M. F., Grotogino, R. H., (1988), Le Calandrage - Techniques d'Aujourd'hui et de Demain, Revue ATIP, 42 (1).

Hagemeyer, R. W., (1983), Pigment Coating in Pulp and Paper - Chemistry and Chemical Technology, Vol. IV, 3ª Ed., J. P. Casey Editor, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Hieber, O., (1999), Market Trends for White Pigments in the European Paper Industry, Pira International Conference Proceedings, Pira, Estocolmo.

Heiser, E. J., Kaulakis, F., (1975), Tappi Monograph Series 37, Cap. 3, Tappi Press, Atlanta.

Hill, J. A., (1995), Foam Control in Paper Coatings Additives, Tappi Press, Atlanta.

Hirsch, G., (1986), Bases de la Physique des Interfaces - Explication de Nombreux Problèmes de Couchage, Revue ATIP, 40 (3).

Huggenberger, L., Neubold, H. B., (1998), Natural Ground Calcium Carbonate as Coating Pigment and Filler in Pigments for Paper, Tappi Press, Atlanta.

Hunter, D., (1978), Papermaking - The History and Technique of an Ancient Craft, Dover Publications, Inc, New York.

Ishley, J. N., (1998), Precipitated Calcium Carbonate for Paper Coating in Pigments for Paper, Tappi Press, Atlanta.

Jané, J. V., (1990), El Carbonato Cálcico como Pigmento para el Estucado, Investigación y Técnica del Papel nº105, Asociación de Investigación Técnica de la Industria Papelera Española, Madrid.

Jaussaud, B., Valette, P., (1974), Papiers et Cartons Couchés - Théorie et Pratique, CTP, Grenoble.

Kaulakis, F., (1965), Tappi Monograph Series 28, Cap. 1, Tappi Press, Atlanta.

Keller, S. F., (1992), Calendering Variables Affecting Coated Paper Properties, Tappi 1992 Coating Conference Proceedings, Tappi Press, Atlanta.

Kline, J. E., (1991), Paper and Paperboard Manufacturing and Converting Fundamentals, 2ª Ed., Miller Freeman Publications, San Francisco.

LaFaye, J. F., Maume, J. P., Schwob, J. M., Chiodi, R., (1988), The Effect of some Coating Variables on Gravure Print Quality Using Lightweight Coated Paper, in Tappi Journal, Dec. 1988.

Laufmann, M., Rapp, H., Huggenberger, L., Naydowski, C., (1992), High Opacity and other Important Attributes with Natural Ground Calcium Carbonate, Proceedings of 10th PTS-Symposium, Munich.

Lee, D. I., (1974), A Fundamental Study on Coating Gloss, Dow Chemical Co., Midland.

Lepoutre, P., (1978), The Consolidation of a Paper Coating, Trend 28, Summer 1978.

Lepoutre, P., (1989), The Structure of Paper Coatings: an Update, Progress in Organic Coatings.

Lepoutre, P., (1991), Shrinkage phenomena during the Consolidation of Coating Structure, ARSPN, Grenoble.

Linderstrøm-Lang, S., (1997), PCC for Enhancement of Paper Properties, Pira International Conference Proceedings, Pira, Manchester.

Martin, G., (1984), Le Papier, 4^a Ed., Presses Universitaires de France, Paris.

Navas, A. N., (1974), Los Pigmentos de Estucado: Propiedades Ópticas in Cargas para el Papel - Pigmentos para Estucado, Esc. Téc. Sup. de Ingenieros Industriales de Terrassa - Univ. de Barcelona, Barcelona.

Paszner, L., Cho, H. J., (1989), Organosolv Pulping: Acidic Catalysis Options and Their Effect on Fiber Quality and Delignification, Tappi Journal, 72 (2).

Ramos, A. M., (1994), Estudo da Influência do Revestimento nas Propriedades dos Papéis Revestidos, Universidade da Beira Interior, Covilhã, (Tese de Mestrado).

Renha, L. R., (1989), Pigmentos para Couché - Dispersão e sua Influência, O Papel.

Robinson, J. V., (1976), Optical Properties of Paper as Affected by Wet-end Chemistry, Tappi Journal, 59 (2).

Santos, N. F., Velho, J., Gomes, C., (1998), Influência do Carbonato de Cálcio Natural na Reologia de Caldas de Revestimento com Carbonato de Cálcio Precipitado, XVI Encontro Nacional Tecnicelpa, Covilhã.

Santos, N. F., Velho, J., Gomes, C., (1999), Ground and Precipitated Calcium Blends of Carbonate for Paper Coating: Looking for the Best Formulations, 27ª Conferência EUCEPA, Grenoble. (no prelo)

Scott, W. E., Abbott, J. C., (1995), Properties of Paper - An Introduction, 2ª Ed., Tappi Press, Atlanta.

Silva, M. I., Santos, N. F., Baptista C., (1999), Estudos de Aptidão à Impressão, Jornadas de Investigação no Ensino Politécnico, Santarém.

Silvy, J., Pannier, C., Veyre, J., (1979), Estructura Porosa del Papel. Influencia del Refinado y del Calandrado. Estudio de Papeles Soporte de Impregnación in "Estructura y Propiedades de la Hoja: Su Influencia en las Características Físicas del Papel", Vol. I, Esc. Téc. Sup. de Ingenieros Industriales de Terrassa - Univ. de Barcelona, Barcelona.

Smook, G. A., (1982), Handbook for Pulp and Paper Technologists, Tappi Press, Atlanta.

Snyder, K. L., (1995), Dispersants in Paper Coatings Additives, Tappi Press, Atlanta.

Stanislawska, A., Lepoutre, P., (1996), Consolidation of Pigmented Coatings: Development of Porous structure, Tappi Journal, 79 (5).

Stephan, A., (1991), Influencia de la Estructura Superficial en el Brilho del Estucado, Investigación y Técnica del Papel nº108, Asociación de Investigación Técnica de la Industria Papelera Española, Madrid.

Tettrup, P. B., (1999), The Multiple Advantages of On-Site Filler PCC, Pira International Conference Proceedings, Pira, Estocolmo.

Valette, P., Choudens, C., (1989), Le Bois, la Pâte, le Papier, 2ª Ed., CTP, Grenoble.

Velho, J., (1993), Caracterização, Beneficiação e Avaliação de Caulinos Portugueses para a Indústria do Papel, Universidade de Aveiro, Aveiro, (Tese de Doutoramento).

Velho, J., Gomes, C., (1989), Matérias Primas Minerais Alternativas do Caulino para Carga e Cobertura do Papel, Geociências, Revista da Universidade de Aveiro, 4 (2), Aveiro.

Velho, J., Gomes, C., Romariz, C., (1998), Minerais Industriais, Ed. Autor, Aveiro.

Vilars, J., (1977), Cours de Formation Papetière, 3ª Ed., IRFIP, Grenoble.

Weidenmüller, R., (1984), Papermaking, Miller Freeman Publications, San Francisco.

Wener, C., (1989), The Handling and Storage of Omya Calcium Carbonate Slurries, Omya Publication.

Whitney, R. P., (1984), The Story of Paper, Tappi Press, Atlanta.

Wicks, Z. W., Jones, F. N., Pappas, S. P., (1994), Organics Coatings - Science and Technology, Vol. 1, John Wiley & Sons, New York.

Williams, D., (1997), Minerals in Papermaking - their Function and Type, Pira International Conference Proceedings, Pira, Manchester.

Williams, D., (1991), Why Coat Paper?, Paper, 215 (3).

Williams, R. L., (1985), Paper and Ink Relationships, Mennonite Press, Manhattan.

Young, T-S., Burdick C. L., (1995), Water Retention and Rheology Modifiers in Paper Coatings Additives, Tappi Press, Atlanta.

ANEXOS

TABELAS RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS NOS ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS PAPÉIS (VALORES MÉDIOS)

ANTES DA CALANDRAGEM

PROPRIEDADES ESTRUTURAIAS

Tipos de papéis	Densidade aparente (g/cm ³)	Volume específico (cm ³ /g)	Fracção de sólidos (%)	Volume de ar (%)
Papel base	0.797	1.25	0.531	0.469
GCC	0.861	1.16	0.574	0.426
M1	0.899	1.11	0.599	0.401
M3	0.916	1.09	0.611	0.389
M5	0.876	1.14	0.584	0.416
PCC(E)	0.774	1.29	0.516	0.484

ESPESSURA (µm)

Tipos de papéis	Espessura
Papel base	125.4
GCC	146.6
M1	144.2
M3	147.1
M5	148.4
PCC(E)	164.9

LISURA

Tipos de papéis	Bendtsen (mL/min)		Parker Print-surf (µm)	
	Face A	Face B	Face A	Face B
Papel base	287	-	5.55	5.44
GCC	315	-	6.27	5.91
M1	186	-	5.06	4.92
M3	163	-	4.98	4.87
M5	129	-	5.44	5.08
PCC(E)	118	-	6.12	5.48

PERMEABILIDADE AO AR

Tipos de papéis	Bendtsen (mL/min)	Gurley (s)	Parker Print-surf (mL/min)
Papel base	800	5.9	974.00
GCC	12	474.8	12.59
M1	17	229.6	27.23
M3	75	72.6	84.50
M5	189	26.9	228.30
PCC(E)	364	14.4	423.90

APÓS A CALANDRAGEM

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Tipos de papéis	Densidade aparente (g/cm ³)	Volume específico (cm ³ /g)	Fracção de sólidos (%)	Volume de ar (%)
Papel base	1.065	0.94	0.710	0.290
GCC	1.175	0.85	0.783	0.217
M1	1.152	0.87	0.768	0.232
M3	1.166	0.86	0.777	0.223
M5	1.140	0.88	0.760	0.240
PCC(E)	1.110	0.90	0.740	0.260

ESPESSURA (µm)

Tipos de papéis	Espessura
Papel base	93.9
GCC	107.4
M1	112.6
M3	115.5
M5	114.1
PCC(E)	115.0

LISURA

Tipos de papéis	Bendtsen (mL/min)		Parker Print-surf (µm)	
	Face A	Face B	Face A	Face B
Papel base	136.0	-	2.39	2.27
GCC	106.0	-	2.00	1.87
M1	103.5	-	1.90	1.92
M3	72.5	-	1.69	1.72
M5	76.0	-	1.75	1.75
PCC(E)	62.0	-	1.96	1.91

PERMEABILIDADE AO AR

Tipos de papéis	Bendtsen (mL/min)	Gurley (s)	Parker Print-surf (mL/min)
Papel base	165.0	33.3	187.30
GCC	<5	-	6.99
M1	6.4	-	10.31
M3	13.0	283.9	23.57
M5	24.0	157.4	40.47
PCC(E)	55.0	82.8	78.13

PROPRIEDADES ÓPTICAS

Tipos de papéis	Grau de brancura (%)	Opacidade (%)	L	a	b	CEDL (m ² /kg)	CEAL (m ² /kg)
Papel base	92.23	94.66	93.13	0.58	-5.5	49.3	0.89
GCC	92.80	96.99	94.44	-0.05	-3.7	58.6	0.67
M1	92.74	97.37	94.73	-0.04	-3.2	62.5	0.64
M3	93.01	97.77	94.99	-0.15	-3.0	66.5	0.62
M5	92.93	97.70	95.20	-0.36	-2.5	70.5	0.60
PCC(E)	92.94	97.82	95.29	-0.50	-2.3	73.8	0.60

BRILHO (%)

Tipos de papéis	Face A		Face B	
	Dir. longitudinal	Dir. transversal	Dir. longitudinal	Dir. transversal
Papel base	17.2	20.9	16.4	19.1
GCC	57.2	62.3	54.1	60.3
M1	27.8	32.1	26.9	31.4
M3	26.2	27.8	25.8	27.9
M5	29.3	31.4	26.1	30.1
PCC(E)	30.6	33.6	24.0	29.3

PROPRIEDADES RESISTÊNCIA MECÂNICA

RESISTÊNCIA Á TRACÇÃO / ALONGAMENTO

Tipos de papéis	Resistência à tracção (kN/m)		Alongamento (%)	
	Dir. long.	Dir. trans.	Dir. long.	Dir. trans.
Papel base	7.09	3.31	2.13	4.88
GCC	7.34	3.62	2.19	5.31
M1	7.76	3.67	2.29	5.27
M3	7.55	3.65	2.22	5.00
M5	7.32	3.56	2.24	4.92
PCC(E)	7.15	3.47	2.18	4.99

RIGIDEZ (kN/m)

Tipos de papéis	Dir. longitudinal	Dir. transversal
Papel base	685.1	308.6
GCC	737.8	321.5
M1	757.8	321.7
M3	755.1	330.9
M5	723.0	311.1
PCC(E)	715.2	326.6

RESISTÊNCIA AO REBENTAMENTO / RESISTÊNCIA AO RASGAMENTO

Tipos de papéis	Resist. ao rebentamento (kPa)	Resist. ao rasgamento (mN)	
		Dir. longitudinal	Dir. transversal
Papel base	288.0	366.8	390.8
GCC	307.3	317.5	345.3
M1	322.2	324.0	358.3
M3	329.0	336.1	367.8
M5	316.0	323.0	336.4
PCC(E)	300.0	329.0	360.3

RESISTÊNCIA À DOBRAGEM

Tipos de papéis	Dir. longitudinal	Dir. transversal	Log nº DD	Log nº DD
	(nº de duplas-dobras)	(nº de duplas-dobras)	(DL)	(DT)
Papel base	60.5	23.3	1.78	1.37
GCC	92.0	30.2	1.96	1.48
M1	95.3	35.6	1.98	1.55
M3	88.6	36.9	1.95	1.57
M5	87.1	41.9	1.94	1.62
PCC(E)	122.8	43.5	1.64	2.09

COESÃO INTERNA (SCOTT BOND)

Tipos de papéis	Coesão interna (J/m ²)
Papel base	114.2
GCC	237.1
M1	219.9
M3	237.7
M5	279.9
PCC(E)	234.6

PROPRIEDADES DE APTIDÃO Á IMPRESSÃO

ÍNDICE DE PENETRAÇÃO DA TINTA

Tipos de papéis	Face A		Face B	
	Dir. longitudinal	Dir. transversal	Dir. longitudinal	Dir. transversal
Papel base	16.5	18.2	17.9	17.9
GCC	8.1	7.5	8.2	8.3
M1	8.7	9.5	9.2	9.0
M3	10.9	11.7	11.2	11.9
M5	12.5	13.6	12.5	14.3
PCC(E)	13.2	14.5	14.1	14.7

BRILHO DE IMPRESSÃO (%)

Tipos de papéis	Face A		Face B	
	Dir. longitudinal	Dir. transversal	Dir. longitudinal	Dir. transversal
Papel base	27.3	22.5	28.6	25.8
GCC	102.6	102.5	104.7	97.6
M1	97.9	92.8	97.2	90.7
M3	79.4	63.5	78.7	69.6
M5	75.8	69.5	80.5	71.8
PCC(E)	71.7	75.3	83.1	66.5