



# **ABTCP-TAPPI** **2000**

Congresso Internacional de Celulose e Papel  
23 a 26 de Outubro de 2000  
São Paulo - Brasil

Pulp and Paper International Congress  
October 23rd to 26th, 2000  
Sao Paulo - Brazil

## **ESTUDO DE COLAGEM ALCALINA EM POLPAS KRAFT DE EUCALIPTO BRANQUEADAS POR TECNOLOGIA ECF E TCF**



José Vieira Monteiro  
Rubens Chaves de Oliveira

**Universidade Federal de Viçosa**

**Inglês / English**



# ESTUDO DE COLAGEM ALCALINA EM POLPAS KRAFT DE EUCALIPTO BRANQUEADAS POR TECNOLOGIA ECF E TCF

José Vieira Monteiro<sup>1</sup>  
Rubens Chaves de Oliveira<sup>1</sup>

1- Universidade Federal de Viçosa

## RESUMO

A ciência e a tecnologia de aplicação dos agentes de colagem é de grande importância para a otimização da produção neutra ou alcalina de papéis. Neste estudo, objetivou-se avaliar o comportamento da colagem alcalina em polpas ECF e TCF com o desenvolvimento de uma metodologia para quantificação, a nível laboratorial, da retenção do agente de colagem AKD (Dímero de Alquil Ceteno) no papel. Os estudos realizados na avaliação do comportamento da colagem alcalina foram: variação nos níveis de dosagem do agente de colagem AKD (0,15%; 0,30%; 0,45%; 0,60% e 0,75%); o comportamento da colagem com envelhecimento fotoquímico dos papéis e atividade de água nos papéis colados.

A nível de laboratório a retenção do AKD não ultrapassou 38%. Os papéis produzidos a partir da polpa TCF apresentaram superioridade de retenção do AKD quando comparado com os papéis produzidos a partir da polpa ECF. A nível laboratorial os papéis produzidos com as polpas ECF e TCF não apresentaram desenvolvimento de colagem em dosagens inferiores a 0,30% base polpa. Os papéis ECF apresentaram maior atividade de água. O envelhecimento com exposição a luz ultra-violeta não afetou a resistência a penetração e difusão de líquidos (grau de colagem desenvolvido) nos papéis produzidos com as polpas ECF e TCF.

**Palavras Chaves:** Colagem alcalina, AKD, Celulose ECF e TCF, Eucalipto

**Keywords:** Alkaline sizing, AKD, ECF and TCF pulp, eucalypt

## 1 – INTRODUÇÃO

A produção brasileira de papéis alcalinos de imprimir e escrever, já é superior a 1.300.000 t/ano, sendo praticado atualmente por 4 grupos e 6 fábricas de papel. Além da competitividade no mercado mundial, o Brasil busca na colagem alcalina melhores performances no papel, como alto brilho e opacidade, melhor fixação de tinta e maior conteúdo de carga, sem a perda de resistência.

O entendimento da aplicação e do comportamento dos agentes de colagem é de grande importância para a otimização da produção neutra ou alcalina de papéis. Os estudos desenvolvidos, até o momento na utilização de sistemas alcalinos de produção de papéis, tem sido conduzidos por entidades externas, ou seja, países que já tem a experiência de vários anos de conversão alcalina. Desta maneira, estudos conduzidos em laboratórios ou em fábricas nacionais que empregam fibras de madeiras de eucalipto para a produção de papéis, seriam de vital importância para melhor entendimento da eficiência do sistema de colagem.

As seqüências de branqueamento ECF e TCF produzem polpas com diferentes intensidade de degradação e talvez com diferentes tipos e quantidades possíveis de sítios de ligação para o agente de colagem, conduzindo a uma eficiência de retenção diferenciada do agente de colagem. Por exemplo, os grupos carboxílicos formados na unidade de glicose da molécula de celulose e os seus próprios grupos hidroxílicos são potenciais sítios diferenciados de retenção do agente de colagem.

O objetivo deste estudo foi avaliar o comportamento da colagem alcalina em polpas ECF e TCF e desenvolver procedimentos a nível laboratorial de uma metodologia para a quantificação da retenção do agente de colagem AKD no papel.

## 2- REVISÃO DE LITERATURA

O aproveitamento da cola AKD (Dímero de Alquil Ceteno) durante o processo de colagem do papel é tipicamente baixo, pois, para uma determinada quantidade de cola AKD adicionado na mistura da massa somente 50% é retida na folha do papel formado. Os outros 50% é agregado na água branca criando potenciais para depósitos. Dos 50% retido na folha de papel somente 25% estão reagidos, os 75% restantes permanecem na folha, mas não reagidos com a estrutura molecular dos carboidratos (MORGAN and AU, 1998). Alguns autores acreditam que essa parcela não reagida possa contribuir na colagem (MARTON, 1991; ISOGAI, 1997). Geralmente, os níveis de adição de cola são de 0,05% a 0,7% base peso seco da polpa, gerando uma suficiente colagem em folhas de testes laboratoriais.

O agente de colagem AKD quando aplicado em meio aquoso, reage com a celulose formando um éster de celulose ( $\beta$ -ceto), porém parte do AKD é susceptível a hidrólise pela água, formando estearone e  $\text{CO}_2$  (Figura 1).

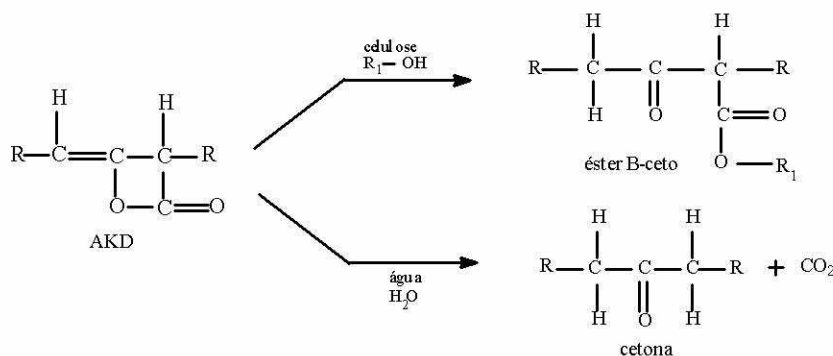


Figura 1 - Reatividade do AKD (WALKDEN, 1996)

O anel de lactona do AKD reage com os grupos hidroxilas da superfície da celulose, reação demonstrada na Figura 2.

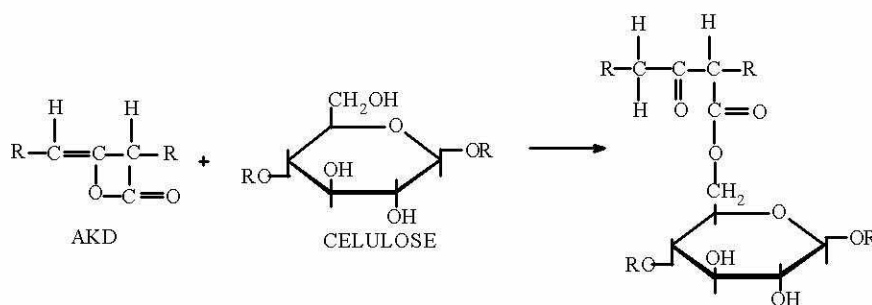


Figura 2 - Reação do AKD com a celulose (WALKDEN, 1996)

Pelo exposto na Figura 2, acredita-se que a retenção do AKD pela celulose ocorre durante a formação da folha na parte úmida da máquina. Isto ocorre, possivelmente, através de dois mecanismos de floculação: heterofloculação e a homofloculação.

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

ISOGAI et al. (1997), relatam três possíveis mecanismos que ajudam a explicar a retenção da cola AKD na folha, na parte úmida da máquina de papel:

1. Na polpa, embora ocorram mais grupos hidroxílicos do que carboxílicos, os grupos carboxílicos podem governar as cargas aniônicas nas superfícies das fibras e dos finos.



- Esses grupos carboxílicos também participam como sítios de retenção de aditivos catiônicos;
2. A quantidade numerosa de grupos hidroxílicos e carboxílicos participam na retenção do AKD com seus sítios aniônicos, embora os grupos hidroxílicos apresentem baixo grau de dissociação;
  3. A floculação das partículas da emulsão do AKD podem ocorrer na polpa em suspensão, e flocos são retidos na folha pelo efeito da filtração sem que ocorra a interação iônica entre finos ou fibras da polpa e os flocos.

Entretanto, o mecanismo da colagem do AKD sobre condições práticas de produção de papel não é totalmente conhecido, e a formação do éster  $\beta$  ceto em condições industriais de fabricação do papel é um ponto incerto.

A quantificação do teor do AKD em folhas de testes laboratoriais em várias condições de formação é o primeiro passo no estudo da colagem alcalina. Mais recentemente, YANO et al. (1992), relataram a possibilidade de determinação, por cromatografia gasosa (CG), do teor dos agentes AKD, ASA e cola a base de breu em amostras laboratoriais.

Dentre as propriedades mais desejadas, a colagem deve ser uniforme e permanente. Os mecanismos necessários para atingir uma colagem eficiente tem sido descritos em vários artigos como sendo retenção, distribuição, orientação e ligação da cola com os compostos celulósicos. Para o dímero alquil-ceteno (AKD), a preocupação inicial tem sido a retenção e ligação (reação) na fibra celulósica. Entretanto, têm sido mencionado que o agente AKD é retido e reagido, mas a colagem não se desenvolveu ou muitas vezes se desenvolveu por um curto período de tempo (Moyers 1984 citado por MOYERS 1992).

### **3 – MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1. Material**

A partir de uma polpa kraft não branqueada industrial de eucalipto foram realizados a nível laboratorial os branqueamentos pelas sequências ECF - (OO)DEopDD e TCF - (OO)QEop(ZQ)(PO), alcançando uma alvura final de 90% ISO. Estas polpas foram refinadas a 2500 revoluções em moinho PFI, atingindo uma drenabilidade equivalente a 30° SR. Após o refino as polpas foram utilizadas para formação dos papéis alcalinos, conforme procedimentos descritos no sub-item a seguir.

O agente de colagem empregado no estudo foi o dímero de alquil ceteno - AKD, tendo uma concentração em sólidos de 12,5% e destes sólidos 45% estão em forma de cera ativa.

A carga mineral aplicada no processo de confecção das folhas de teste foi o carbonato de cálcio precipitado (PCC) com as seguintes características: abrasividade 10,49 g/m<sup>2</sup>, carbonato totais 99,18%, carbonato de magnésio 0,20%, alcalinidade neutra, alvura 97,20%, TMP 2,51  $\mu$ m e pH 9,09.

Os equipamentos empregados para a confecção das folhas de testes foram: um moinho laboratorial PFI, um formador de folhas laboratoriais tipo TAPPI, uma prensa laboratorial com controle eletrônico digital, um secador de folhas tipo "Speed Dryer" com controle de temperatura.

#### **3.2. Método**

No preparo da massa a consistência da polpa refinada foi ajustada para aproximadamente 4,0%, em seguida procedeu-se a adição do agente de colagem AKD nas dosagens (0,15%; 0,30%; 0,45%; 0,60% e 0,75% base polpa), e a adição da carga mineral PCC (20% base papel). Após a adição de todos os componentes a massa foi desagregada a 1000 revoluções. A ordem e o tempo (30 segundos) de adição entre os componentes devem ser padronizados. Após a adição dos componentes é necessário proceder uma agitação vigorosa com bastão de vidro para homogeneização da massa. Com a finalização do preparo da massa a consistência foi ajustada para a consistência de formação das folhas de testes com gramatura de 75 g/m<sup>2</sup>, de acordo com a norma TAPPI 205 om-81.

As folhas produzidas em cada tratamento, foram submetidas à prensagem por 7 minutos numa pressão de 400 kPa. Em seguida as folhas foram secadas a 105<sup>o</sup>C por um período de 10 minutos, para acelerar a cura do agente de colagem.

Finalizado o processo de confecção, as folhas foram armazenadas em uma sala climatizada (umidade relativa 50 $\pm$ 2% e temperatura 23 $\pm$ 1<sup>o</sup>C), para realização dos testes.

O tratamento de envelhecimento fotoquímico consistiu-se em expor os papéis por um período de 90 minutos à luz ultra violeta - UV. Em geral a simulação em laboratório do envelhecimento natural é conduzido com exposição do papel em estufa à 105°C com ventilação forçada (envelhecimento termoquímico) apresentando uma reversão de alvura com 72 horas de envelhecimento termoquímico equivalente à reversão com 25 anos de envelhecimento natural. Tendo como base esta constatação o envelhecimento fotoquímico foi conduzido de maneira que a perda de alvura entre os dois processos de envelhecimento fossem equivalentes a 100 anos de envelhecimento natural com 90 minutos de exposição a luz UV.

Após o envelhecimento, os papéis foram acondicionadas em ambientes com diferentes umidades relativas em uma única temperatura (20°C), com o objetivo de avaliar a atividade de água. As umidades relativas foram geradas em recipientes hermeticamente fechados, contendo soluções de ácido sulfúrico nas seguintes concentrações peso/peso: 20%, 40%, 60% e 80%, representando respectivamente, umidades relativas de 88%, 57%, 17% e 4%. Com os valores de absorção e desorção de água dos papéis em cada umidade relativa, as relações de atividade de água foram ajustadas utilizando modelos matemáticos apropriados que melhor ajustassem aos comportamentos observados experimentalmente. Os seguintes modelos descritos a seguir, foram testados:

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

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

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

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

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

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

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

Onde,

$\varphi$  = umidade relativa de equilíbrio, decimal;

T = temperatura do ambiente, °C;

$U_e$  = umidade de equilíbrio, % base seca, ou g/100g;

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

O quadro a seguir mostra os testes realizados nos papéis confeccionados.

### Quadro 1 - Testes realizados na avaliação dos papéis.

Testes	Normas
Teste de Cobb <sub>60</sub>	TAPPI T 441 om-90
Cinzas	TAPPI T 413 om-93
AKD retido no papel *	Análise Cromatográfica

\* Nesta análise objetivou-se quantificar o teor do agente de colagem retido quimicamente e fisicamente nos papéis formados. A análise foi realizada por cromatografia gasosa.

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a realização das análises cromatográficas do agente de colagem retido no papel, foi necessário ajustar uma metodologia de quantificação via cromatografia gasosa. Esta metodologia permitiu quantificar o agente AKD retido físico e quimicamente na estrutura do papel através de diferentes formas de extração. A seguir é demonstrado um exemplo de um cromatograma normalmente encontrado nas análises de retenção do agente AKD.



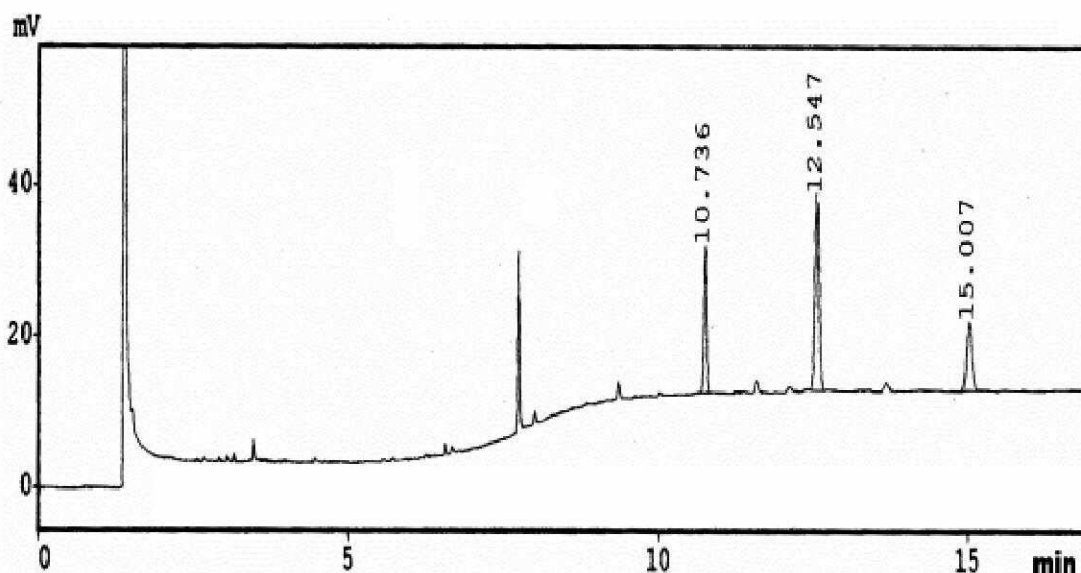


Figura 3 - Cromatograma normalmente encontrado nas análises cromatográficas dos papéis colados com o agente AKD

#### 4.1. Efeito da Dosagem do Agente AKD na Colagem, em sua Retenção e na Retenção do Carbonato de Cálcio Precipitado - PCC

É descrito na literatura que a celulose não pode reagir com mais do que 0,07% de cola AKD. E análises laboratoriais indicam que o excesso da cola AKD retido, se apresenta em sua maioria na forma inerte (cetona). Essa cetona mostra uma pequena contribuição na performance da colagem (Marton 1990 citado por MARTON 1991).

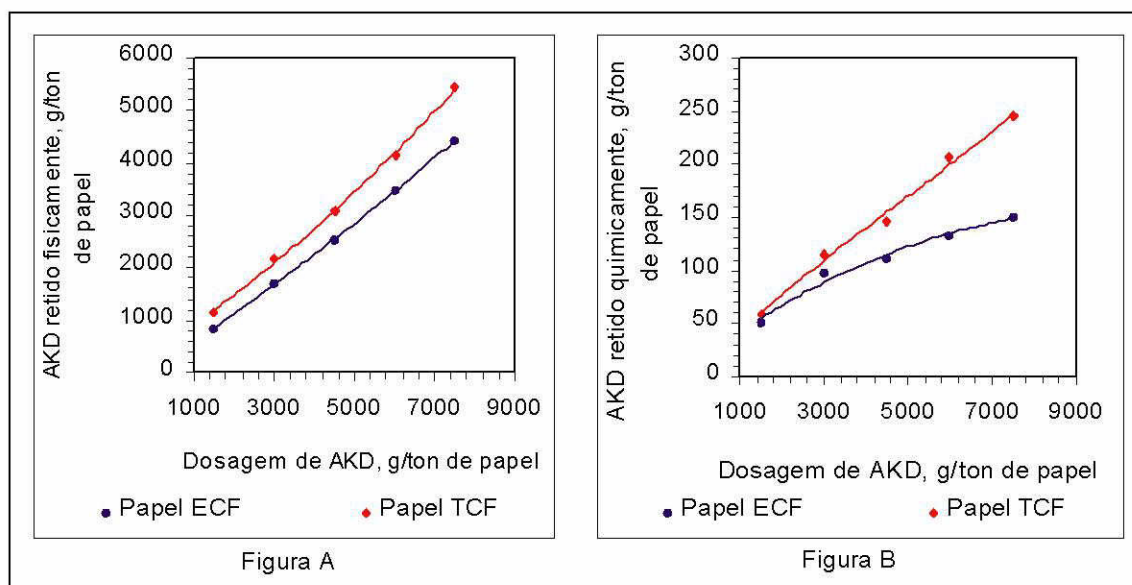


Figura 4 - Análise cromatográfica do agente de colagem AKD retido físico e quimicamente nos papéis ECF e TCF

A retenção das moléculas de AKD pelas fibras celulósicas estão relacionadas às propriedades físicas e químicas da polpa, mas as propriedades químicas estão mais fortemente associadas com a retenção do agente AKD, não só as propriedades ligadas a fibra em si como as propriedades da massa de fibras.

Como demonstrado na Figura 4, os papéis produzidos a partir da polpa TCF apresentaram retenção superior quando comparados aos papéis produzidos a partir da polpa ECF. Atualmente, os estudos para elucidação dos mecanismos de retenção da cola AKD tem sido direcionado para os sítios de retenção nas fibras ou finos da polpa, especialmente para os grupos carboxílicos na polpa (GESS & LUND, 1991; PATTON, 1991). As polpas ECF e TCF utilizadas apresentam teores de grupos carboxílicos diferentes, em função dos agentes químicos empregados na seqüência de branqueamento.

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

A Figura 4A mostra a superioridade dos papéis provenientes da polpa TCF na retenção física do agente de colagem. A Figura 4B mostra a retenção química do agente de colagem. Neste caso as duas polpas, ECF e TCF apresentam valores de retenções bastantes próximos quando em dosagens pequenas. Com o aumento nos níveis de dosagens a polpa TCF em função de apresentar maior conteúdo de grupos carboxílicos retém uma quantidade superior de moléculas do agente AKD.

Entretanto, quando se analisa qual das duas polpas apresentam o melhor desempenho no desenvolvimento de colagem, observa-se que os papéis produzidos a partir dessas duas polpas foram bastantes próximos nos valores de teste de  $cobb_{60}$ , ressaltando uma pequena superioridade para os papéis produzidos a partir da polpa TCF. Mas, após análise estatística de comparação entre as curvas obtidas para  $cobb_{60}$ , o resultado indicou igualdade entre elas (Figura 5A). Então, a partir dos dados obtidos e analisados estatisticamente, pode-se concluir que as polpas ECF e TCF dentro de um mesmo nível de dosagem do agente de colagem AKD, apresentam o mesmo ganho de desenvolvimento de hidrofobicidade à fibra celulósica.

A Figura 5B mostra o desenvolvimento da colagem em função do agente de colagem retido no papel. O teste estatístico de comparação entre curvas também indicou igualdade entre elas. Apesar da polpa TCF apresentar uma maior retenção do agente de colagem, os papéis produzidos a partir dessa polpa indicaram valores de  $cobb_{60}$  muito próximos aos papéis produzidos a partir da polpa ECF. Em dosagens acima de 0,6% base polpa, as duas polpas tendem a apresentar ganhos de desenvolvimento de colagem ( $cobb_{60}$ ) semelhantes, mesmo com a polpa TCF apresentado uma retenção superior.

É importante mencionar que as duas polpas, a nível de laboratório, não apresentaram desenvolvimento de colagem em dosagens abaixo de 0,3% base polpa (Figura 5A).

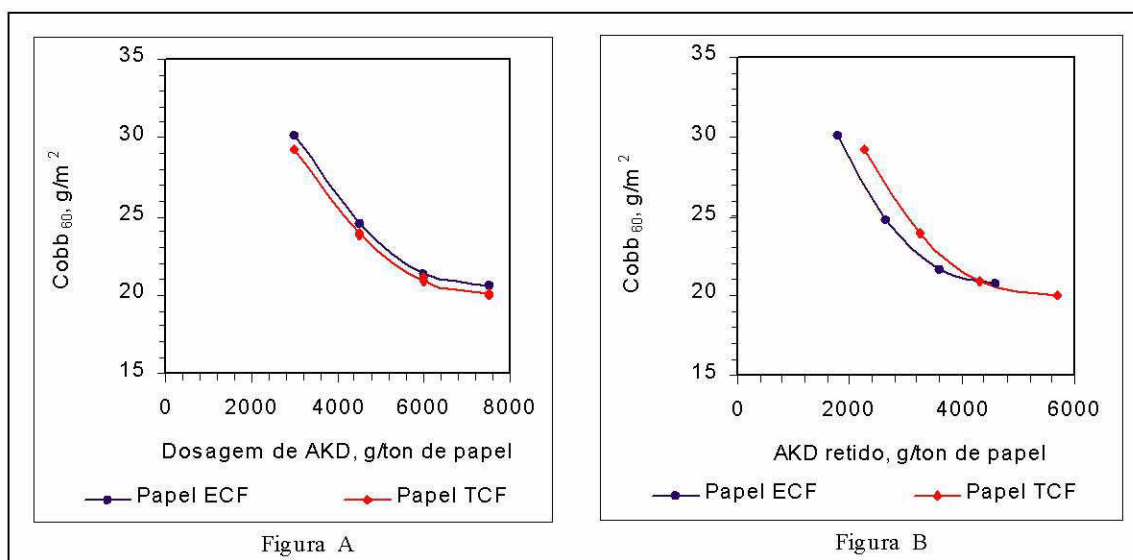


Figura 5 - Teste de cobb<sub>60</sub> em função do AKD aplicado e do AKD retido para os papéis ECF e TCF

Com o intuito de verificar o efeito da retenção da carga mineral PCC em função da variação das dosagens do agente de colagem, análises de retenção de PCC retido foi realizado. Os resultados obtidos demonstraram que a variação nos níveis de dosagens do AKD não afetou a retenção do PCC, e que a polpa ECF apresentou uma maior retenção quando comparado com a polpa TCF para todos os níveis de dosagens, de acordo com o Quadro 2. Essa superioridade na retenção da carga mineral está associado ao fato da menor retenção do agente de colagem para a polpa ECF, devido ao efeito de interação química que ocorre entre os aditivos adicionados à massa e a fibra celulósica. Com a menor retenção das moléculas de AKD uma quantidade maior de carga mineral pode ser atraída quimicamente aos possíveis sítios de retenção da fibra celulósica para a polpa ECF.

**Quadro 2** - Análise de PCC retido para as polpa ECF e TCF em função da variação nos níveis de dosagens do agente de colagem

Dosagens de AKD (mg/kg de papel)	CaCO <sub>3</sub> retido, kg/ ton de papel	
	Papel ECF	Papel TCF
1500	55,0	51,0
3000	54,6	50,0
4500	55,1	50,0
6000	54,8	50,7
7500	55,1	50,4

## 4.2. Envelhecimento Fotoquímico

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



A expectativa deste tratamento de envelhecimento fotoquímico é de que a luz viesse a causar reações que provocassem a cisão da ligação covalente formada entre a molécula do AKD e a cadeia de celulose, vindo a causar uma redução no grau de colagem desenvolvido.

Os resultados obtidos no tempo de exposição determinado neste estudo demonstraram que os papéis colados não sofreram influências do tempo exposto à luz ultra-violeta - UV. Os valores observados de  $cobb_{60}$  e análise cromatográfica do agente de colagem retido quimicamente não sofreram modificações com a exposição, como demonstrado na Figura 6.

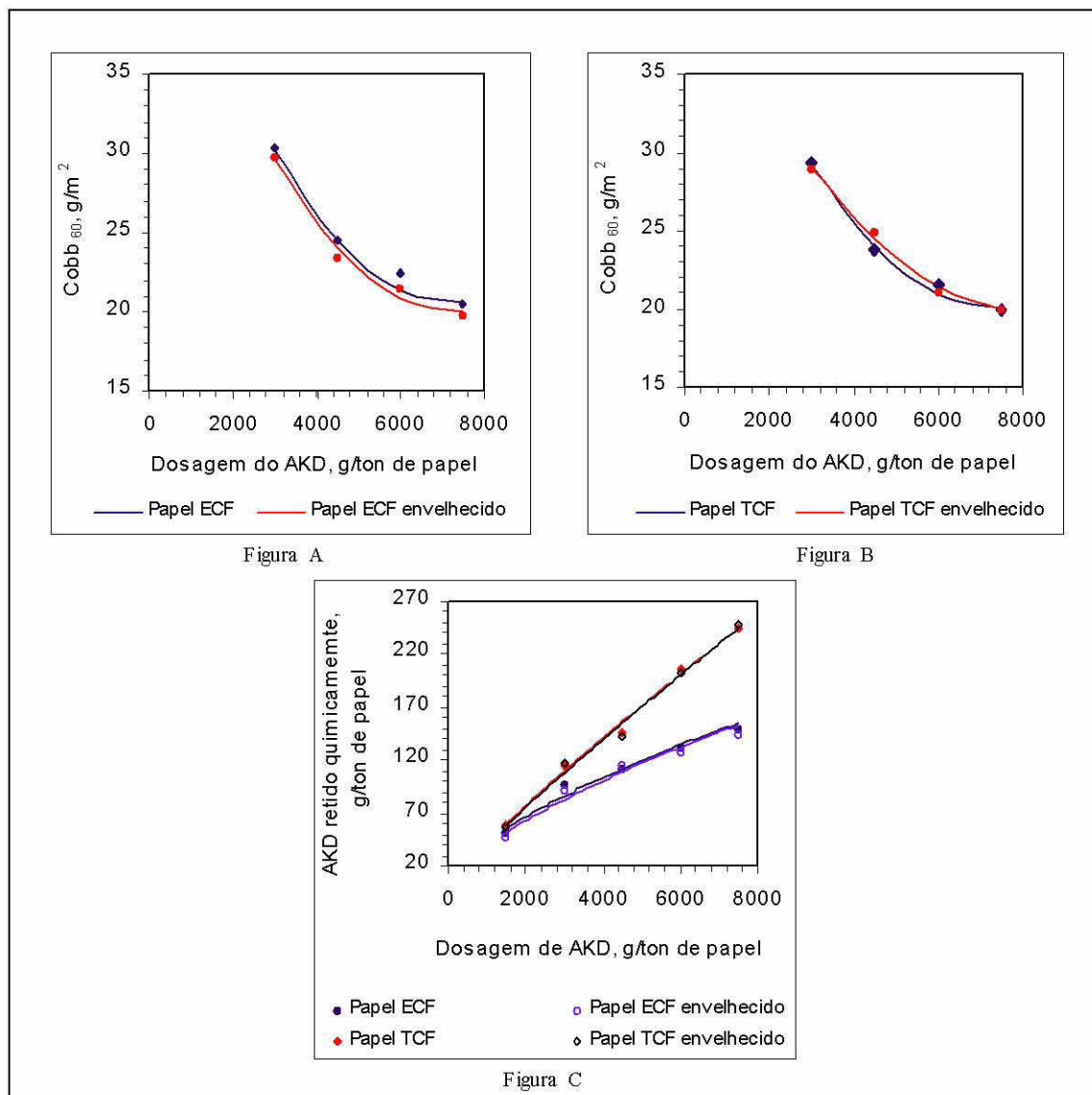


Figura 6 - Resultados de  $cobb_{60}$  e análise cromatográfica dos papéis ECF e TCF antes e após o envelhecimento fotoquímico

A foto-reversão, ocorre em temperatura ambiente e via caminhos diferentes das reações para reversão térmica. A foto-reversão é dependente do comprimento de onda da fonte de luz, intensidade, tempo de exposição, de um baixo grau de temperatura, oxigênio e umidade relativa.

Na literatura é descrito que a reversão de colagem (perda da colagem) está associado com vários fatores, tais como: o AKD que não reagiu pode contribuir para perda de colagem com o tempo, aditivos e contaminantes na parte úmida da máquina de papel, interações entre os pigmentos de carga mineral e o AKD e os efeitos dos produtos hidrolisado do AKD. Como citado anteriormente, a expectativa era de que a exposição à luz UV viesse a acelerar essas reações, provocando a reversão da colagem. Possivelmente, um tempo de exposição mais

prolongado seria necessário ocasionar efeitos negativos à estabilidade do grau de colagem desenvolvido.

### 4.3. Atividade de água (Absorção e Dessorção)

CORRÊA et al., (1998) menciona que o valor de teor de umidade de equilíbrio de produtos biológicos, entre eles a madeira, dependem da temperatura e umidade relativa do ar. A Figura 4 mostra os resultados obtidos quando os papéis ECF e TCF colados com diferentes dosagens do agente de colagem AKD, foram submetidos a quatro níveis de umidade relativa a temperatura constante.

Pode-se observar que todas as curvas apresentaram uma aparência sigmoideal, o que está de acordo com a literatura para materiais biológicos higroscópicos. A umidade relativa inicial, onde o papel estava armazenado era de 50 %. Quando o papel foi colocado em um sistema em que a umidade relativa era maior, aconteceu o que nos chamamos de absorção. A pressão de vapor d'água na trama fibrosa era menor que a pressão de vapor d'água no sistema, isto faz com que o papel absorva água até que a  $P_v = P_{vp}$ . Esta é a condição de equilíbrio higroscópico.

Os resultados encontrados na Figura 4 mostram que os papéis que sofreram colagem interna apresentaram uma atividade de água bem menor em relação aos papéis que não sofreram colagem. Indicando que os possíveis grupos funcionais da celulose que poderiam estar disponíveis para interagir com a molécula de água, estivessem interagidos com a molécula do agente de colagem (grupos carboxílicos e hidroxílicos). LAPAGE (1986), descreve que a absorção de água pela celulose depende, aproximadamente, no número de hidroxilas nela existentes, mas como as fibras celulósicas estão revestidas pelo AKD que é hidrofóbico, é mais difícil para que as moléculas de água acessem essas hidroxilas. O comportamento de atividade de água foi semelhante para os papéis ECF e TCF que sofreram colagem interna, antes e após o processo de envelhecimento fotoquímico.

A variação na atividade de água foi constatada apenas entre os papéis sem colagem para as polpas ECF e TCF. As curvas em azul na Figura 4 A, B, C e D representam o papel que não sofreu colagem interna. O papel TCF apresentou uma atividade de água (absorção e desorção) superior quando comparado com o papel ECF, em função do maior conteúdo de grupos carboxílicos. As hemiceluloses tem uma papel importante na retenção de água pela polpa celulósica, e as polpas ECF e TCF apresentam os mesmos teores de hemiceluloses. Então, como a diferença no teor de grupos carboxílicos entre as duas polpas não são oriundos das hemiceluloses, fica claro que essa diferença está associada com os reagentes químicos empregados na seqüência de branqueamento que produzem os grupos carboxílicos.

Mas dentre os papéis que sofreram colagem interna, os papéis produzidos a partir da polpa ECF apresentaram atividade de água superior, tanto os papéis sem envelhecimento quanto os papéis envelhecidos. Fato este associado possivelmente, a menor retenção do agente de colagem AKD nestes papéis, quando comparados aos papéis TCF. Essa menor retenção conduz a um maior conteúdo de grupos funcionais disponíveis para interagir com a molécula de água durante o tratamento.

Para madeira e seus derivados, as equações mais comumente empregadas foram desenvolvidas da teoria de BET, teoria de sorção Dent, entre outras. Em função da semelhança entre os constituintes químicos primários da madeira e outros produtos agropecuários, é possível que algumas equações empregadas para estimar o teor de equilíbrio higroscópico destes produtos possam, também, ser utilizados para madeira e seus derivados.

Dentre os modelos matemáticos citados anteriormente, o que melhor se ajustou aos dados observados mostrando um elevado coeficiente de determinação ajustado em todos os casos, foi o modelo matemático G.A.B. (Guggenheim-Anderson-de Boer). Este modelo se ajustou melhor aos dados observados possivelmente em função de que os tratamentos de atividade de água foram conduzidos numa única temperatura, e este modelo em sua equação matemática não apresenta a variável temperatura, enquanto os outros modelos restantes apresentavam a variável temperatura.

De uma maneira geral todos os modelos matemático teóricos, exceto o modelo matemático *Sabbah*, se ajustaram aos dados experimentais observados, apresentando elevados valores nos coeficientes de determinação ajustados. O modelo matemático *Sabbah* apresentou na maioria dos casos um coeficiente de determinação aceitável, porém, o modelo não ajudava a explicar de maneira satisfatória os dados observados experimentalmente.



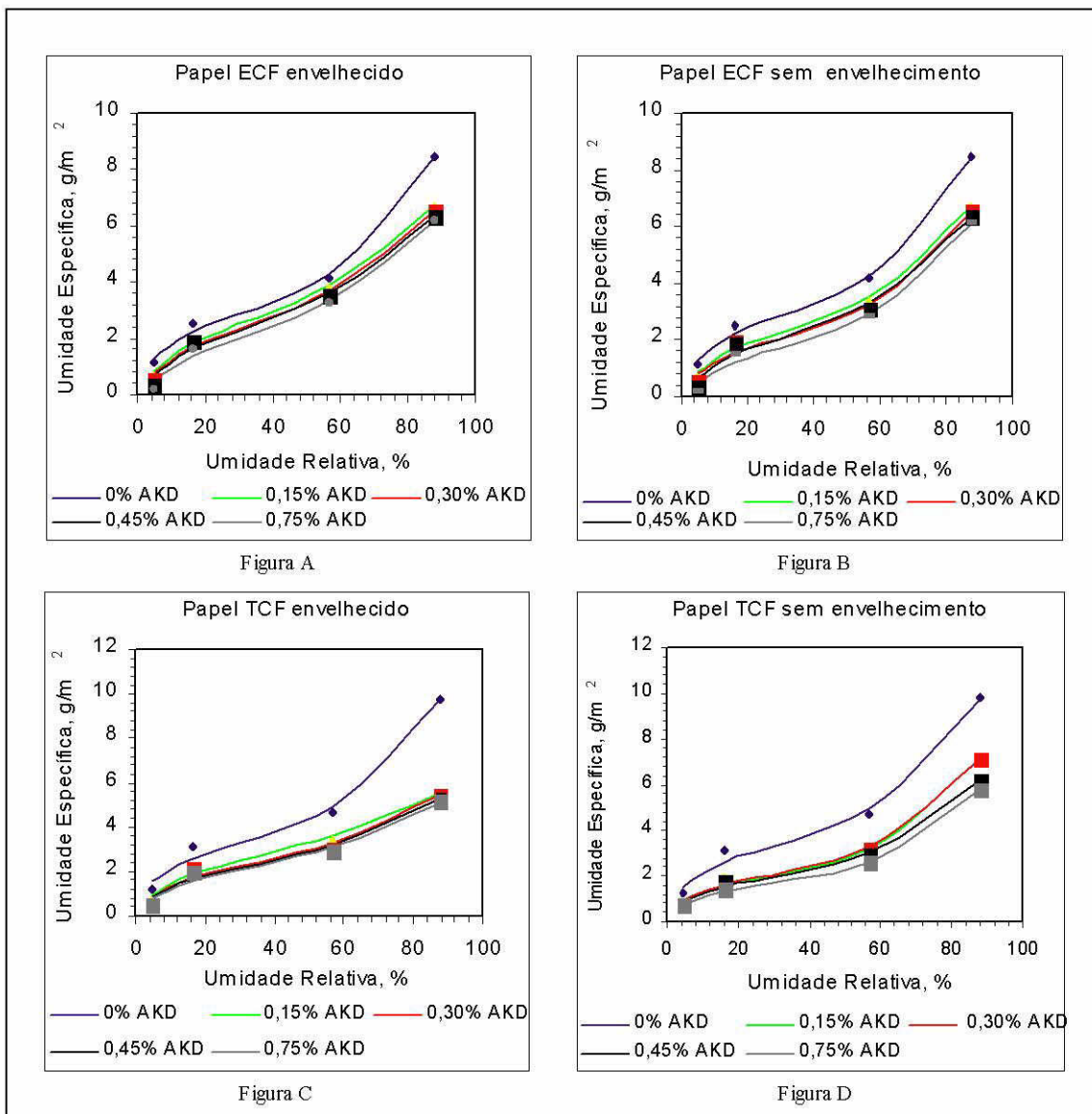


Figura 4 - Resultados da atividade de água nos papéis ECF e TCF que sofreram colagem interna, antes e após o envelhecimento fotoquímico

## 5 - CONCLUSÃO

Em condições de laboratório a retenção do agente de colagem AKD (retenção química + retenção física) apresentou-se entre 35-38%.

Os papéis produzidos a partir da polpa TCF apresentaram retenção do agente de colagem (retenção química + retenção física) superior.

As polpas ECF e TCF apresentaram níveis de retenção química próximos em dosagens inferiores a 3000 mg por kg de papel produzido.

Após análise estatística, pode-se concluir que as polpas ECF e TCF dentro de um mesmo nível de dosagem do AKD, apresentaram o mesmo ganho de desenvolvimento de hidrofobicidade à fibra celulósica.

Em dosagens acima de 6000 mg por kg de papel produzido, as duas polpas tendem a apresentar ganhos de desenvolvimento de colagem ( $cobb_{60}$ ) semelhantes.

A nível de laboratório as polpas ECF e TCF não apresentaram desenvolvimento de colagem em dosagens abaixo de 3000 mg por kg de papel produzido.

A variação no nível de dosagens do AKD não trouxe efeito de variação na retenção da carga mineral nas polpas ECF e TCF. Entretanto, a polpa ECF demonstrou uma maior retenção da carga mineral PCC.

Os resultados obtidos no tempo de exposição determinado neste estudo, demonstraram que os papéis ECF e TCF colados não sofreram influências do tempo exposto à luz ultra-violeta.

Os papéis que sofreram colagem interna apresentaram uma atividade de água bem menor em relação aos papéis que não sofreram colagem interna.

Dentre os papéis que sofreram colagem interna, os papéis produzidos a partir da polpa ECF apresentou atividade de água superior.

Dentre os modelos matemáticos testados, o que melhor se ajustou aos dados observados foi o modelo matemático G.A.B.

## 6 - LITERATURA CITADA

- CORRÊA, P.C. VITAL, B.R. e MARTISN, J.H., **Higroscopicidade e Entalpia de Vaporização para madeira de *Eucalyptus grandis***. Revista Árvore, 22 (4): 555 - 561, 1998.
- ERHARDT, D., **Paper degradation: a comparison of industrial and archival concerns**. TAPPI PRESS – PAPER PRESERVATION: current Issues and Recent Developments, p. 63 – 68, 1990.
- GESS, J. M., and LUND, R. C., **The Strong bond/Weak Bond Theory of Sizing**. Tappi Journal, 74, (11): 111 - 113, January 1991.
- ISOGAI, A., **Effect of Cationic Polymer Addition on Retention of Alkylketene Dimer**. Journal of Pulp and Paper Science, 23 (06): 276 - 281, June 1997.
- MARTON, J., **Practical aspects of alkaline sizing: alkyl ketene dimer in mill furnishes**. Tappi Journal, 74 (8): 187 - 191, August 1991.
- MOYERS, B. M., **Diagnostic sizing-loss problem solving in alkaline systems**. Tappi Journal, 75 (01): 111 - 115, January 1992.
- PATTON, P. A., **On the Mechanism of AKD Sizing reversion**. Proc. Tappi Papermakers Conf., p. 415 - 423, 1991.
- WALKDEN, S. A., **Cellulose reactive sizing**. In: Alkaline Sizing Seminar, 1996, São Paulo. Anais ... São Paulo: ABTCP, 1996.
- YANO, T., OHTANI, H., TSUGE, S. and OBOKATA, T., **Determination of Neutral Sizing Agentes in Paper by Pyrolysis – Gas Chromatography**. Analyst, 117, (05): 849 - 852, 1992.