

UNIVERSIDADE DO SAGRADO CORAÇÃO

MELISSA MATSUZAKI CARNEIRO

**UTILIZAÇÃO DE AMIDO CATIÔNICO
NA PRODUÇÃO DE PAPEL**

BAURU
2014

MELISSA MATSUZAKI CARNEIRO

**UTILIZAÇÃO DE AMIDO CATIÔNICO
NA PRODUÇÃO DE PAPEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas da Universidade do Sagrado Coração como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Química, sob orientação da Profa. Dra. Ana Paula Cerino Coutinho.

BAURU
2014

Carneiro, Melissa Matsuzaki.

C2895u

Utilização de Amido Catiônico na fabricação de papel /
Melissa Matsuzaki Carneiro. -- 2014.

66f. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Paula Cerino Coutinho.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em
Química) – Universidade do Sagrado Coração – Bauru – SP.

1. Amido Modificado. 2. Amido cationico. 3. Produção
de Papel. I. Coutinho, Ana Paula Cerino. II. Título.

MELISSA MATSUZAKI CARNEIRO.

**UTILIZAÇÃO DE AMIDO CATIÔNICO
NA PRODUÇÃO DE PAPEL.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas da Universidade Sagrado Coração como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Química, sob orientação da Profa. Dra. Ana Paula Cerino Coutinho

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Ana Paula Cerino Coutinho.
Universidade do Sagrado Coração

Prof. Dr. Marcelo Telascrea.
Universidade do Sagrado Coração

Prof. Dr. Carlos Henrique Conte.
Universidade do Sagrado Coração.

Bauru, 8 de dezembro de 2014.

Dedico este trabalho, com todo amor e carinho, aos meus pais e meus irmãos que tanto me apoiaram nessa jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, acima de tudo, a Deus, pela vida e pela oportunidade de mais uma conquista, pela oportunidade de aprender e crescer profissionalmente ao longo desses anos.

Ao meu pai, Dailer, que tanto fez por mim no decorrer de todos esses anos, sempre me ensinando a lutar pelos meus objetivos e a vencer todos os obstáculos que possam surgir, tornando-se a maior inspiração na minha vida acadêmica, e que acima de tudo me apoiou e me estendeu seu ombro amigo para a minha realização profissional e pessoal, tornando meu sonho possível.

À minha mãe, Sonia, pela amizade, pelo carinho e pelo amor que demonstrou, não apenas durante este trabalho, mas durante todos os anos da minha vida. Sempre me proporcionou a melhor educação e a melhor amizade, sempre torcendo pelas minhas realizações e felicidade.

Aos meus irmãos, Henrique, Thais e Renata pelos momentos de descontração que passamos, pelas conversas e confidências, e por estarem ao meu lado sempre.

Ao meu Avô, Vicente, que por muitos momentos foi a minha inspiração, o meu porto seguro, aquele que jamais me deixou desistir de tudo.

À minha avó, Tereza, que mesmo na sua simplicidade jamais deixou de me apoiar, e com sua garra me ensinou a jamais desistir de um sonho .

Às minhas amigas, Aline e Gabriela, por terem me apoiado e se mostrado grandes amigas durante mais esta etapa da minha vida, proporcionando momentos únicos, que sempre guardarei em meu coração.

À Profa. Dra. Ana Paula Cerino Coutinho, pelo apoio demonstrado no decorrer deste trabalho e durante toda a minha etapa acadêmica, pela orientação e por ter me auxiliado em todas as minhas dúvidas.

Aos professores Marcelo Telascrêa, Carlos Henrique Conte pela paciência, e ensinamento proporcionado na minha jornada.

Às professoras Márcia Zeferino e Setsuko Sato, que foram pessoas fundamentais na minha formação acadêmica, proporcionando um conhecimento ímpar, e uma amizade incomparável. Sempre as terei como exemplos em minha carreira profissional.

Aos meus amigos, Marcos Cesar, José Luciano e Leandro por sempre terem torcido por mim, pelos conselhos, carinho e pela amizade.

Agradeço a todos os meus amigos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

Charles Chaplin

RESUMO

Apesar dos amidos serem quimicamente iguais, a organização e a funcionalidade desses polímeros depende das propriedades físico-químicas de cada fonte botânica. Esses amidos podem sofrer diferentes modificações com a finalidade de aperfeiçoar certas características para aplicações industriais específicas. Dentre os amidos modificados, os catiônicos são largamente utilizados na fabricação de papel/papelão a fim de aumentar sua resistência física e mecânica. O amido catiônico (AC) é um dos aditivos mais antigos e mais usados na indústria papeleira como um agente de resistência. Este aditivo tem como principal função criar pontes entre as fibras e os grupos hidroxilas livres da glicose existentes no amido e participa igualmente nas ligações por pontes de hidrogênio com a superfície das fibras de celulose, as quais são mais frequentes do que as resultantes das ligações fibra-fibra. Deste modo, o amido catiônico melhora as propriedades mecânicas do papel, como o rebentamento, a coesão interna e a resistência à tração. Verificou-se que o uso de amido catiônico melhora significativamente as propriedades mecânicas das folhas. Além disso, o tamanho dos grânulos e a sua distribuição do amido no papel dependem significativamente do grau de substituição do amido e da quantidade de amido adicionada à suspensão.

Palavras-chave: Amido modificado. Amido Catiônico. Produção de Papel.

ABSTRACT

Despite starches are chemically identical, the organization and functionality of these polymers depends on the physicochemical properties of each botanical source. These starches may undergo various modifications in order to improve certain characteristics for specific industrial applications. Among the modified starches, cationic are widely used in the manufacture of paper / cardboard in order to increase their physical and mechanical strength. The cationic starch (BC) is one of the oldest and most additives used in the paper industry as a strength agent. This additive has the main function to create bridges between the fibers and the free hydroxyl groups of the existing glucose starch and also participates in bonds by hydrogen bonds with the surface of the cellulose fibers, which are more frequent than those resulting from fiber connections -fibra. Thus, the cationic starch improves the mechanical properties of the paper such as burst, the inner cohesion and tensile strength. It was found that the use of cationic starch significantly improves the mechanical properties of the leaves. Furthermore, the granule size and distribution of the starch on paper depends significantly on the degree of substitution of the starch and the amount of starch added to the suspension.

Keywords: Modified starches. Cationic Starch. Paper Production.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução Histórica de outros papeis	18
Figura 2 – Produção de Celulose no Brasil	19
Figura 3 – Fases do processo.....	20
Figura 4 – Estrutura Holocelulose	21
Figura 5 – Fórmula estrutural Celulose.....	22
Figura 6 – Fórmula estrutural Hemicelulose	23
Figura 7 – Formula estrutural Lignina.....	24
Figura 8 – Exemplificação de ligações livres entre moléculas de água.....	27
Figura 8 A – Exemplificação de ligações diretas entre moléculas de água e camadas superficiais dos elementos fibrosos	27
Figura 8 B – Exemplificação de ligações diretas entre camadas superficiais dos elementos fibrosos	27
Figura 8 C – Exemplificação de ligações diretas entre camadas superficiais dos elementos fibrosos.	27
Figura 9 – Fluxograma do Processo KRAFT	28
Figura 10 – Aparência microscopia de vários amidos	36
Figura 11 – Estrutura do grânulo	37
Figura 12 – Estrutura química da Amilose e Amilopectina	38
Figura 13 – Arranjo Espacial Amilose.....	39
Figura 14 – Arranjo Espacial Amilopectina.....	40
Figura 15 – Organização molecular da Amilopectina	40
Figura 16 – Interação celulose e amido regular.....	42
Figura 17 – Interação celulose e amido catiônico.....	43
Figura 18 – Teste 1 :Floculação do amido catiônico após 0 segundos	45
Figura 19 - Teste 2 :Floculação após 2 minutos e 30 segundos.....	45
Figura 20 – Teste 2 :Floculação após 5 minutos	46
Figura 21 – Teste 2 :Floculação após 6 horas.....	46
Figura 22 – Estrutura do amido catiônico	48
Figura 23 – Variação de índice.....	56
Figura 24 – Imagens.....	57

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVOS GERIAS.....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	16
3 O PAPEL	17
3.1 MATERIA PRIMA VEGETAL	19
3.2 CARACTERISTICAS DA MADEIRA	20
3.2.1 <i>Características química da madeira</i>	20
3.2.1.1 <i>Holocelulose</i>	21
3.2.1.1.1 <i>Celulose</i>	22
3.2.1.1.2 <i>Hemicelulose</i>	22
3.2.2 <i>Lignina</i>	23
3.2.3 <i>Extrativos e Materiais Inorgânicos</i>	24
3.3 CARACTERISTICAS FISICAS DA MADEIRA	25
3.3.1 <i>Densidade</i>	25
3.3.2 <i>Umidade</i>	26
3.4 PRODUÇÃO DE POLPA CELULOSICA E PAPEL	26
3.5 POLPAÇÃO KRAFT	28
3.6 LAVAGEM DOS CARBOIDRATOS NO PROCESSO KRAFT	29
3.6.1 <i>Lavagem dos extrativos no processo kraft</i>	30
3.7 BRANQUEAMENTO	30
3.7.1 <i>Branqueamento com dióxido de cloro</i>	31
3.8 PROCESSO DE REFINAÇÃO	32
3.9 PROPRIEDADES DO PAPEL	33
3.9.1 <i>Colagem Interna</i>	33
3.9.2 <i>Agentes de resistência a seco</i>	34
3.9.2.1 <i>Amido</i>	35
3.9.2.2 <i>Estrutura Química do amido</i>	38
3.9.2.3 <i>Amidos Modificados</i>	41
3.9.3.3 <i>Amidos modificados Catiônicos</i>	41
3.9.3 <i>Aplicação dos amidos catiônicos na fabricação de papel</i>	48

3.9.4 Agentes de resistência a úmido	57
3.9.5. Corantes e Alvejantes	57
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	60
REFERÊNCIAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

O papel é um material constituído por elementos fibrosos de origem vegetal, geralmente distribuído sob a forma de folhas ou rolos. Tal material é feito a partir de uma espécie de pasta desses elementos fibrosos, é seca sob a forma de folhas, que por sua vez são frequentemente utilizadas para escrever, desenhar, imprimir, embalar. Refino, preparação de massa, revestimento e impressão são etapas importantes para a consolidação e desempenho do produto.

Interações entre fibras e partículas coloidais, polímeros, minerais, corantes são fundamentais para fabricação do papel. Do ponto de vista químico, o papel se constitui basicamente de ligações de hidrogênio. (ABTCP, 2001)

As fibras para a fabricação de papel requerem algumas propriedades especiais, como alto conteúdo de celulose, baixo custo e fácil obtenção. Sendo assim, as fibras mais usadas são os vegetais. Para a madeira das árvores ser transformada em polpa é necessário separar a lignina, a celulose e a hemicelulose, e para isso se usa processos mecânicos e químicos. (ABTCP, 1999).

O amido é o material amiláceo obtido através de moagem de tubérculos ou de outra fonte vegetal. (CIACCO et al., 1982).

O mercado de amido vem crescendo e se aperfeiçoando, levando ao aumento de produtos que visam atender a exigências específicas.

Os amidos modificados foram desenvolvidos para suprir uma ou mais ausências e/ou deficiências de suas propriedades e assim expandir a utilização do amido nas indústrias. O amido pode ser modificado por reações físicas, enzimáticas e químicas com introdução de grupos químicos substituintes na molécula do amido, onde a estrutura química de pelo menos uma unidade de D-glicose é alterada.

O amido modificado com grande utilização industrial, principalmente na indústria de papel é o catiônico. (MOORTHY, 2000 apud CEREDA, 2003).

Os amidos catiônicos quando utilizados em fábricas de papel, aumentam a resistência do produto (HOWARD et al., 1989 apud CEREDA, 2003).

A madeira, principal matéria-prima na fabricação de papel consiste em aproximadamente 50% de celulose, 25% de lignina, 20% de hemiceluloses e pequenas quantidades de proteína, resina, matéria graxa e cinzas. O papel pode ser feito diretamente das fibras de madeira natural ou de fibras que foram tratadas

quimicamente com a finalidade de remover a lignina e outros componentes solúveis. Quando feita com madeira sem tratamento, a mesma é moída em pequenas partes fibrosas, resultando em papel de baixa resistência mecânica devido à interferência de componentes que dificultam o entrelaçamento das fibras.

Os amidos catiônicos são importantes derivados comerciais utilizados em grandes quantidades na fabricação de papel. É utilizado como aditivo no *wet end* (acabamento) para retenção de fibras, para melhorar a drenagem e aumentar as resistências das folhas formadas e na colagem superficial para dificultar a penetração de líquidos e aumentar a opacidade das folhas formadas (PIRES et al., 1988; LEE et. al., 2002). As fibras celulósicas em suspensão aquosa possuem carga negativa devido aos grupos ionizados e lignina residual presentes na superfície das mesmas.

Diferentes benefícios podem ser obtidos dependendo do tipo e da quantidade de amido utilizado, do grau de substituição, e da etapa do processo de fabricação em que o mesmo é adicionado. Os principais benefícios do uso de amido catiônico na fabricação de papel segundo Nachtergaele (1989) são:

- melhoria da resistência mecânica;
- melhor retenção de finos;
- maior velocidade na drenagem e
- redução da poluição da água utilizada no processo, pois a proporção de água removida das folhas formadas nas telas das máquinas de papel é um dos pontos principais da produtividade no processo (MAHER e CREMER, 1986).

2 OBJETIVO GERAL

Analisar o uso do amido catiônico (AC) na produção de papel.

2.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Estudar o processo de produção de papel;
- Conhecer a modificação catiônica do amido;
- Avaliar a influencia do amido catiônico no papel.

3 O PAPEL

Desde os primórdios da humanidade que o homem desenha as suas memórias visuais. Como exemplo destas memórias são as cenas de caça encontradas nas paredes das cavernas onde o homem primitivo se abrigava (ABTCP, 1999).

Antes do fabrico do papel, muitos povos utilizaram formas curiosas de se expressarem através da escrita. Na Índia, usavam-se folhas de palmeiras, os esquimós utilizavam ossos de baleia e dentes de foca, na China os livros eram feitos com conchas e carapaças de tartaruga e posteriormente em bambu e seda. (ABTCP, 1999).

Entre outros povos era comum o uso da pedra, do barro e até mesmo da casca das árvores. Os Maias, por exemplo, guardavam os seus conhecimentos em matemática, astronomia e medicina em cascas de árvores, chamadas de "tonalamatl" (ABTCP, 1999).

O termo papel é dado a uma folha formada, seca e acabada, de uma suspensão de fibras vegetais, as quais foram desintegradas, refinadas e depuradas e tiveram ou não a adição de outros ingredientes, para dar ao produto final, características de utilização. (ABTCP, 1999).

O papel possui uma estrutura porosa e é constituído basicamente por matérias fibrosas que no decorrer do processo de fabrico são sujeitas, na maioria dos casos, às operações de refinação, carga e colagem, que dão ao papel a cor e a resistência que lhe são características. As fibras da pasta de papel são de natureza vegetal (celulósicas), mas também podem ser de origem animal, mineral ou sintética. (ABTCP, 1999).

Figura 1 – Evolução Histórica da produção de outros papeis.



Fonte: ABTCP, Araújo, Clovis P, Set. 2010.

O gráfico acima nos elucida a evolução da produção de papel, uma vez que o eixo x representa o ano de fabricação e o eixo y a quantidade em toneladas de papel produzida.

A tabela a seguir nos mostra a evolução da produção e o destino do papel nos anos de 2005 e 2006.

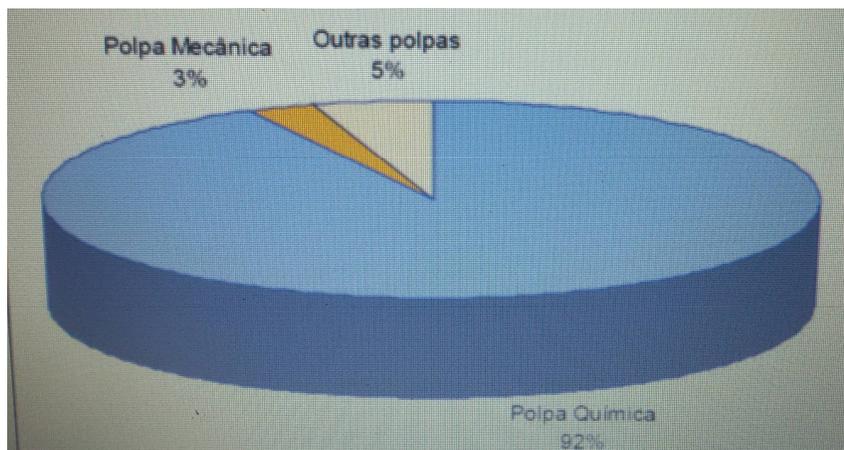
Tabela 1 – Evolução da Produção e Destino do Papel.

Evolução da Produção e Destino do Papel (t).				
Distribuição	2005		2006	
	Acumulado	Setembro	Acumulado	Setembro
Produção	6.438.452	722.00	6.504.355	718.757
Consumo Próprio	1.408.416	154.916	1.438.830	156.380
Vendas domésticas	3.527.178	421.839	3.678.805	416.489
Vendas Externas	1.396.738	155.142	1.312.481	138.101

Fonte: ABTCP, 1999.

Na figura 2 observa se que a polpação química é mais utilizada na produção de papel no Brasil.

Figura 2 - Produção de Celulose no Brasil



Fonte: ABTCP, 2010.

3.1 MATÉRIA-PRIMA VEGETAL

A madeira é considerada a matéria-prima mais importante para produção de polpa celulósica e papel, porém, outros materiais lignocelulósicos, incluindo os resíduos agrícolas, algumas gramíneas e outras substâncias vegetais, também podem ser utilizados na produção de polpa celulósica (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000a).

No Brasil, os gêneros mais utilizados como matéria-prima são o *Pinus* e o *Eucalyptus* entre outros. Estes dois gêneros em conjunto compreendem uma área plantada total exclusivamente destinada a produção de polpa celulósica e papel de mais de 2 milhões de hectares (BRACELPA, 2009).

Cada um destes gêneros possui características intrínsecas. No Brasil, de uma forma geral, o gênero *Pinus* é empregado principalmente para produção de papel destinado ao segmento de embalagens, enquanto que o gênero *Eucalyptus* tem sido amplamente utilizado no segmento de papel para escrita, impressão e para fins sanitários bem como para a produção de polpa celulósica branqueada (BRACELPA, 2009).

A qualidade dos produtos madeireiros está intimamente ligada com as características da madeira. Na produção da polpa celulósica e papel, além do interesse por madeira com melhores aspectos de qualidade, é de grande importância que as variações nesta qualidade sejam mínimas para que sejam

evitados distúrbios no processo e para que possam ser garantidos padrões homogêneos no produto final (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000^a, NETO,2002).

Figura 3 - Fases do Processo da Fabricação do Papel.



Fonte: ABTCP, Araújo, Clovis P, Set. 2010.

3.2 CARACTERÍSTICAS DA MADEIRA

O conhecimento das características químicas, anatômicas e físicas da madeira é considerado essencial para seu direcionamento para a produção de polpa celulósica e papel, pois cada um destes pode influenciar os processos de forma positiva ou negativa (BARRICHELO e BRITO, 1979; MIMMS, 1993).

3.2.1 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA MADEIRA

A madeira é considerada um material quimicamente heterogêneo, sendo constituída por uma matriz polimérica de diversos compostos químicos (KOLLMANN, 2004).

Os principais componentes químicos presentes na madeira são a holocelulose (fração composta por celulose e hemicelulose), lignina, extrativos e compostos inorgânicos, sendo que os dois últimos se apresentam em menores quantidades (FENGEL e WEGENER, 1989; MIMMS, 1993).

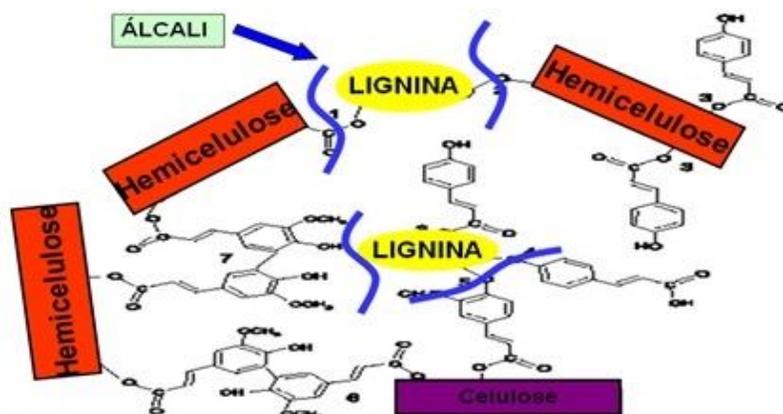
Em processos de obtenção de polpa celulósica e produção de papel o conhecimento das características químicas da matéria-prima que será utilizada é indispensável, pois estas tendem a exercer grande influência sobre os processos industriais (MIMMS, 1993; DUEÑAS, 1997).

3.2.1.1 – HOLOCELULOSE

A holocelulose pode compreender até 80% de toda porção da madeira e esta presente principalmente na parede celular. Esta proporção é normalmente diferente entre as várias espécies dos grupos vegetais (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000b).

O termo holocelulose compreende essencialmente o conteúdo total de polissacarídeos da madeira representada pela fração de celulose e hemicelulose (DUEÑAS, 1997).

Figura 4 - Estrutura da Holocelulose.

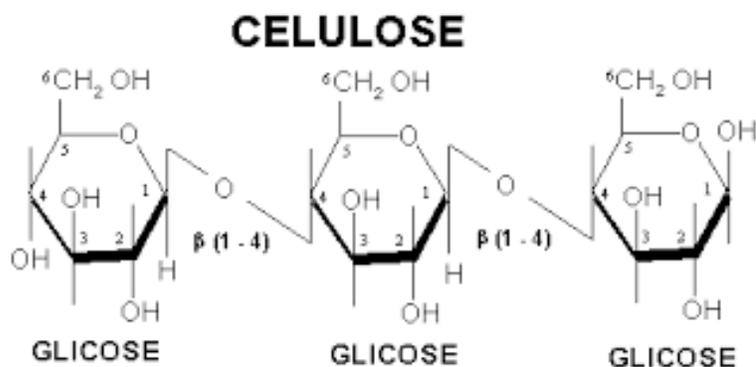


Fonte: DUEÑAS, 1997.

3.2.1.1.1 – CELULOSE

A celulose é o componente químico majoritário na madeira, podendo compreender de 30% a 45% em massa da madeira, trata-se de um homopolissacarídeo linear de alto peso molecular, e alto grau de polimerização, constituído por unidades monoméricas exclusivamente de β -D-glucose, cuja função na parede celular é estrutural (SJÖSTRÖM, 1981).

Figura 5 - Fórmula estrutural celulose.



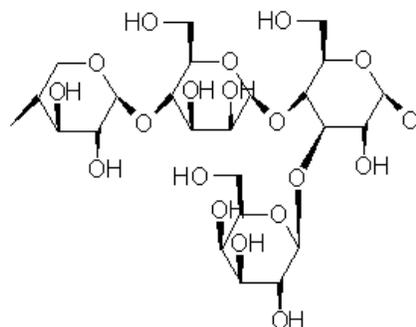
Fonte: Adaptado de Whistler e Daniel, 1984.

3.2.1.1.2 – HEMICELULOSES

As hemiceluloses, também chamadas de polioses, compreendem entre 20% e 30% em massa da madeira. São consideradas heteropolissacarídeos e se encontram em estreita associação com a celulose na parede celular, possuem cadeias mais curtas; isto significa que estes polímeros possuem menores massa molecular e grau de polimerização (200-300) quando comparado à celulose, podendo existir grupos laterais e ramificações em alguns casos (D'ALMEIDA, 1988a; SJÖSTRÖM e ALÉN, 1998).

Enquanto a celulose, como substância química, contém exclusivamente a D-glucose como unidade fundamental, as hemiceluloses são polímeros, cuja composição pode conter unidades de açúcares que possuem cinco átomos de carbono (pentoses) ou seis átomos de carbono (hexoses). Os polímeros formados pela condensação de pentoses são chamados de pentosanas e os formados por hexoses, hexosanas (D'ALMEIDA, 1988a).

Figura 6 – Fórmula estrutural da hemicelulose.



- Xylose - β (1,4) - Mannose - β (1,4) - Glucose -
- α (1,3) - Galactose

Hemicellulose

Fonte: Adaptado de Whistler e Daniel, 1984.

3.2.2 LIGNINA

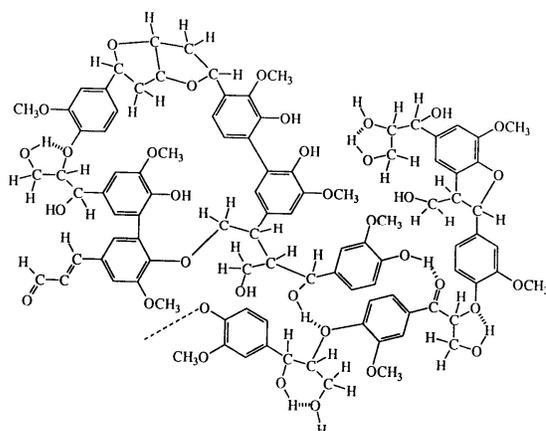
A lignina pode ser definida como um material polifenólico decorrente da polimerização desidrogenativa enzimática de três precursores primários: álcool *trans*-coniferílico, álcool *trans*-sinapílico e álcool *trans-para*-cumárico. (FENGEL e WEGENER, 1989; RALPH *et al.* 2007).

A lignina é um polímero amorfo que possui estrutura química distinta que difere dos outros componentes macromoleculares da madeira, compreendendo de 20% a 35% de toda massa da madeira (FENGEL e WEGENER, 1989).

Este componente, ao contrário dos carboidratos da madeira, apresenta estrutura química irregular, no sentido de que os diferentes elementos estruturais baseados em unidades fenil-propano não estão ligados uns aos outros em ordem sistemática, e sim de forma aleatória (FENGEL e WEGENER, 1989; BIERMANN, 1996; GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000b).

A lignina contém em sua estrutura diversos grupamentos químicos, dentre estes, pode-se destacar os grupos metoxílicos, grupos hidroxílicos fenólicos, grupos hidroxílicos alifáticos e grupos carboxílicos. Sendo a proporção destes grupos distinta dependendo da sua origem (ZAKIS, 1994).

Figura 7 - Fórmula estrutural da Lignina.



Fonte: Adaptado de Whistler e Daniel, 1984.

3.2.3 EXTRATIVOS E MATERIAIS INORGÂNICOS.

Há diversas outras substâncias nos vegetais que variam de maneira notável entre as diferentes espécies, correspondendo entre 5% a 15% em relação à massa total da madeira. Os extrativos ou materiais acidentais são frequentemente, responsáveis por determinadas características, como cor, cheiro e gosto da madeira (D'ALMEIDA, 1988a; GULLICHSEN e PAULAPURO 2000b).

Os compostos extraíveis são geralmente caracterizados por terpenos, compostos alifáticos e compostos fenólicos quando presentes. Os extrativos são compostos químicos da madeira que podem ser extraídos mediante a sua solubilização em solventes de diversas polaridades.

Os componentes inorgânicos da madeira são constituídos, principalmente, de carbonatos, fosfatos, silicatos e sulfatos, de potássio, cálcio e magnésio. (D'ALMEIDA, 1988a; FENGEL e WEGENER, 1989).

Esta fração pode apresentar grande variação entre as diferentes espécies e entre os indivíduos de uma mesma espécie, correspondem entre 0,1% a 5% em relação a massa da madeira, sendo alguns destes minerais considerados essenciais para o desenvolvimento fisiológico da árvore (D'ALMEIDA, 1988a; GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000b).

3.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DA MADEIRA

Devido ao seu caráter de origem natural, a madeira apresenta propriedades físicas distintas, ou seja, com um elevado grau de variabilidade.

Essa variação é parte resultante da interação entre o desenvolvimento da planta em função do clima, do solo, da disponibilidade de água e de nutrientes e intervenções de manejo realizadas entre outras (BODIG, 1993).

3.3.1 DENSIDADE BÁSICA

Esta é uma característica resultante da interação entre as características químicas e anatômicas, provocadas por diferenças nas dimensões dos elementos celulares e pela quantidade de componentes químicos presentes nestes mesmos (PANSHIN e DE ZEEUW, 1980).

Em razão destas variações, a densidade básica da madeira para o gênero *Pinus* é relatada na literatura num intervalo entre 300 kg/m³ a 440 kg/m³ (KLOCK, 2000; MOCELIN, 2005 e NISGOSKI, 2005).

Uma das principais influências da densidade básica da madeira se faz sentir no rendimento volumétrico do processo, penetração e impregnação do dos agentes químicos de polpação, tempo do processo de polpação entre outros, podendo impactar os custos dos processos de produção diretamente (SHIMOYAMA, 1990 apud BERGER, 2000; MIMMS, 1993). Para a indústria, a avaliação adequada da densidade básica proporciona uma indicação do rendimento do processo de obtenção da polpa celulósica, além do comportamento de algumas propriedades físicas e de resistência desse material (BUSNARDO et al., 1983; apud BERGER, 2000).

3.3.2 UMIDADE:

A importância do conhecimento e o controle da umidade da madeira são observados nos custos de transporte e comercialização da matéria-prima bem como na conversão de toras em cavacos e no processo de obtenção de polpa celulósica (KOCUREK, 1992; BIERMANN 1996). O conteúdo de umidade frequentemente utilizado nos processos de obtenção de polpa celulósica fica em torno de 50%, podendo variar numa faixa entre 30% a 80% (BIERMANN, 1996).

3.4 PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA E PAPEL

O setor produtor de polpa celulósica e papel evoluiu muito desde a formação da primeira folha de papel a qual foi atribuído ao chinês Ts'ai Lun (HUNTER, 1978). Este segmento tem desenvolvido uma indústria complexa capaz de produzir uma grande variedade de produtos, desde polpa celulósica para exportação até papéis destinados a escrita, para fins sanitários, impressão e conversão de embalagens, todos estes baseados em operações ou processos comuns, porém com algumas modificações entre si (KLINE, 1991).

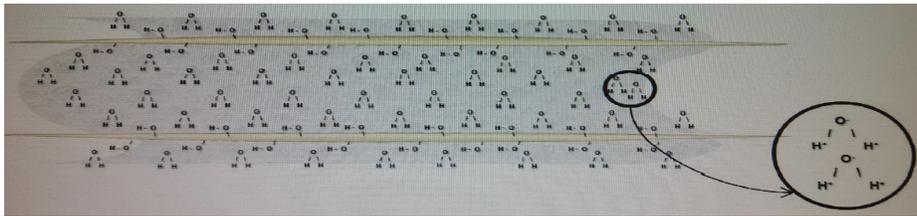
A natureza hidrofílica da celulose que compõem os elementos fibrosos desempenha um papel importante, pois a fabricação do papel ocorre em meio aquoso. Os elementos fibrosos absorvem água rapidamente e se dispersam com facilidade em suspensão aquosa. Quando os elementos fibrosos úmidos se juntam durante a formação da folha, as ligações ocorrem por atração polar das moléculas de água entre si e os grupos OH^- (hidroxila) da celulose na superfície dos elementos fibrosos. Quando a água é evaporada, os grupos OH^- superficiais se ligam através de ligações eletrostáticas (ligações de hidrogênio) proporcionando a formação do papel (DUEÑAS, 1997).

Os diferentes tipos de ligações de hidrogênio que ocorrem entre a água e as camadas superficiais dos elementos fibrosos durante o processo formação e secagem do papel são: (MARRA, 1992; DUEÑAS, 1997).

- a) demonstra as ligações livres com moléculas de água;
- b) ligações entre uma camada superficial do elemento fibroso e uma molécula de água;
- c) ligações diretas formadas entre as camadas superficiais dos elementos fibrosos, estas se apresentando em ordem crescente de força.

A Figura 8 ilustra os diferentes tipos de ligações.

Figura 8- (A) - Exemplificação de ligações livres entre moléculas de água. O mecanismo ocorre em baixa consistência. Camadas superficiais dos elementos fibrosos ainda distantes.



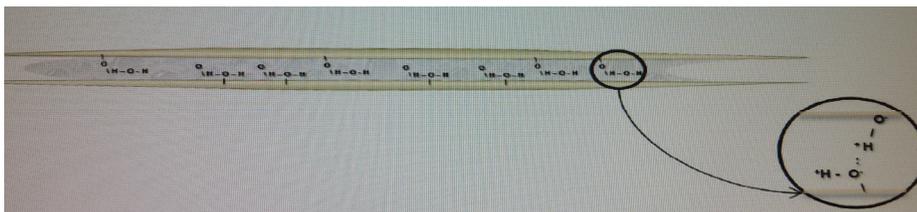
Fonte: O Autor, adaptado de MARRA (1992) e DUEÑAS (1997).

Figura 8 - (B) - Exemplificação de ligações entre uma camada de moléculas de água e camadas superficiais dos elementos fibrosos. O mecanismo ocorre em média consistência. Camadas superficiais dos elementos fibrosos iniciam aproximação.



Fonte: O Autor, adaptado de MARRA (1992) e DUEÑAS (1997).

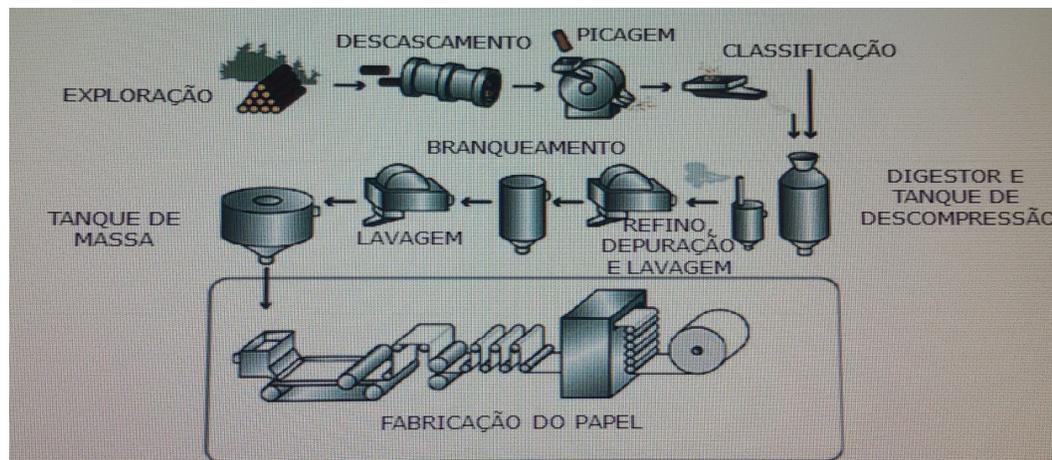
Figura 8 - (C) - Exemplificação de ligações diretas entre camadas superficiais dos elementos fibrosos. O mecanismo ocorre em alta consistência. Camadas superficiais dos elementos fibrosos se unem por meio de ligações eletrostáticas (ligações de hidrogênio).



Fonte: O Autor, adaptado de MARRA (1992) e DUEÑAS (1997).

3.5 POLPAÇÃO KRAFT

Figura 9 – Fluxograma do processo Kraft



Fonte: MIELI, 2007.

A produção de celulose consiste, basicamente, na degradação e remoção da lignina da madeira que unem as fibras. A remoção da lignina faz com que as fibras sejam individualizadas (MIELI, 2007).

Os processos de separação das fibras celulósicas da madeira podem ser efetuados por meio químico-mecânico, semi-mecânico e químico. Dentre os vários processos existentes para a produção de celulose, o Kraft é o mais eficiente, sendo utilizado para a produção de mais de 90% da celulose química produzida no Brasil (MIELI, 2007).

Durante um cozimento típico de polpa Kraft aproximadamente 80% da lignina, 50% das polioses e 10% da celulose são dissolvidas. Em condições ideais os fragmentos de lignina são aptos a tomarem parte em reações de condensação com próprios fragmentos ou com lignina não dissolvida e possivelmente até com carboidratos.

Nessa etapa, a presença do íon hidrossulfeto tende a acelerar as reações de deslignificação devida sua alta nucleofilidade em comparação ao íon hidróxido, protegendo a degradação dos polissacarídeos e evitando a condensação dos fragmentos de lignina dissolvida (D'ALMEIDA, 1988a; SMOOK, 1989; MIMMS, 1993;BIERMANN, 1996; DUEÑAS, 1997; GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000a).

Na fase principal, a taxa de deslignificação aumenta drasticamente quando a temperatura de cozimento é elevada acima de 140°C, e uma grande proporção de lignina (70% a 80% do total) dissolve-se durante esta fase. A deslignificação depende fortemente da concentração de íons OH^- e HS^- e da temperatura. A taxa de deslignificação diminui a concentração à medida que ocorre o aumento da dissolução de frações de lignina (D'ALMEIDA, 1988a; SMOOK, 1989; MIMMS, 1993; BIERMANN, 1996; DUEÑAS, 1997; GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000a).

A fase de deslignificação residual pode prosseguir até promover a redução de cerca de 90% do total de lignina presente nos cavacos. Esta fase é consideravelmente mais lenta, pois ocorre a redução da disponibilidade dos agentes químicos. Outro aspecto importante é que deve ser mantido um nível mínimo de íons para que não ocorra a condensação de fragmentos de lignina ou até inviabilizar as reações de deslignificação por falta de agentes químicos (D'ALMEIDA, 1988a; SMOOK, 1989; MIMMS, 1993; BIERMANN, 1996; DUEÑAS, 1997; GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000a).

3.6 LAVAGEM DOS CARBOIDRATOS NO PROCESSO KRAFT

A lavagem dos carboidratos (celulose e hemicelulose) da madeira no processo Kraft tem efeito importante no consumo dos reagentes, rendimento do processo e propriedades físicas da polpa celulósica. Os polissacarídeos podem responder de várias maneiras as condições do processo de polpação, podendo ser dissolvidos no licor de cozimento, degradarem e formarem produtos de baixo peso molecular, permanecer nos elementos fibrosos ou manterem sua forma original (SJÖSTRÖM, 1981; DUEÑAS, 1997).

As reações de degradação são complexas e incluem tanto a hidrólise alcalina como a separação em grupos terminais; estas reações são essencialmente independentes do conteúdo de enxofre presente no licor de cozimento, apesar de acelerarem a velocidade da remoção da lignina, a presença do sulfeto de sódio reduz o tempo de exposição dos polissacarídeos à ação do álcali (SJÖSTRÖM, 1981; DUEÑAS, 1997).

A celulose quando tratada com reagentes alcalinos a alta temperatura tende a reduzir seu grau de polimerização, pois devido a hidrólise alcalina é possível promover a separação de parte das cadeias de celulose, produzindo novos grupos terminais redutores por meio de reações de peeling. As hemiceluloses também podem ser degradadas, sendo estas mais suscetíveis a ação alcalina (SMOOK, 1989; DUEÑAS, 1997; GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000a).

3.6.1 LAVAGEM DOS EXTRATIVOS NO PROCESSO KRAFT

Basicamente ocorrem reações de neutralização, hidrólise alcalina e saponificação. Parte dos extrativos contidos na madeira como resinas e os ésteres de ácidos graxos durante o processo de deslignificação podendo formar colóides e emulsões no licor negro. Estas substâncias devem ser removidas da polpa celulósica, pois podem ser fontes de problemas como depósitos nas folhas de papel e incrustações nos equipamentos (DUEÑAS, 1997; BIERMANN, 1996).

3.7 BRANQUEAMENTO

O processo de branqueamento pode ser definido como um tratamento físico-químico, que tem por objetivo remover compostos que geram cor, principalmente os derivados da lignina residual, extrativos, íons metálicos, carboidratos não-celulósicos e impurezas de vários tipos, remanescente do processo de polpação e melhorar as propriedades da polpa celulósica.

Outras impurezas também são removidas como feixes de fibras contendo um teor de lignina mais alto do que a média da polpa *shives* e fragmentos de casca *flecks* (VENTORIM, 2005).

São aplicadas no branqueamento reagentes que modificam quimicamente as substâncias coloridas, que elevam a alvura da polpa celulósica.

O processo de branqueamento também reduz simultaneamente a viscosidade da polpa até um nível pré-estabelecido, tornando-a estável para que não fique amarela ou perca resistência ou alvura após o envelhecimento (PAIVA, 1999).

Outro objetivo importante do branqueamento é conciliar custo baixo de produção com reagentes que reduzam ou eliminem o impacto ambiental, mantendo a qualidade da polpa branqueada.

O processo de branqueamento compreende vários estágios onde são aplicados os reagentes. É importante nesses estágios controlar as variáveis que influenciam a qualidade da polpa, tais como volume de reagente aplicado, consistência, temperatura, tempo de retenção e pH (VENTORIM,2005).

O volume de reagente aplicado é expresso em teor percentual do reagente ativo, relativo à massa de polpa seca, e varia com a alvura final desejada.

A consistência é definida como o teor percentual de polpa seca, relativo à massa total da solução e polpa, sendo diferenciadas três faixas de consistência: baixa (de 0,5 a 5%), média (de 5 a 15%) e alta (acima de 15%) (VENTORIM, 2005).

A temperatura deve favorecer a reação sem consumo excessivo de energia. Geralmente trabalha-se entre 30 e 70°C, dependendo do reagente aplicado. O tempo de retenção da polpa deve ser calculado de acordo com o consumo de reagente aplicado, onde a reação deve consumir cerca de 90% do reagente (PAIVA, 1999).

3.7.1 - BRANQUEAMENTO COM DIÓXIDO DE CLORO

O uso do dióxido de cloro para o branqueamento pode ser atribuído a mais alta seletividade do reagente em destruir a lignina sem causar degradação dos carboidratos celulósicos, preservando a resistência da polpa (VENTORIM, 2005).

O dióxido de cloro é considerado como um gás corrosivo e tóxico em condições normais, por ser um radical livre. O gás puro se decompõe a 30°C, explode acima de 50°C ou também em concentrações mais baixas se for aquecido, exposto à luz ou submetido à descarga elétrica (NAVARRO, 2004).

Na presença de composto orgânicos encontrados na madeira como a lignina e ácidos graxos não saturados, o dióxido de cloro torna-se um agente oxidante. Suas reações são muito complexas, sendo que a formação dos produtos depende do pH e da temperatura (VENTORIM, 2005).

O branqueamento com dióxido de cloro é geralmente efetuado em solução ácida. Para obter uma alvura alta e estável, o tratamento com dióxido de cloro deve ser dividido em dois estágios, com uma extração alcalina intermediária. A estabilidade da alvura parece melhorar com o aumento da quantidade de dióxido de cloro aplicado no estágio antes da extração alcalina (VENTORIM, 2005).

Os melhores resultados são obtidos quando a maior parte do dióxido de cloro é utilizada no primeiro estágio e apenas uma quantidade mínima é aplicada no estágio final. Em circunstâncias normais, a alvura máxima é obtida quando se usa dióxido de cloro suficiente no primeiro estágio para alcançar a máxima alvura neste estágio, com o restante no segundo estágio para atingir a alvura final desejada. Isto provavelmente deixará apenas 0,2 a 0,3% de dióxido para o estágio final (KUTNEY *et al.*, 1984).

A quantidade de dióxido de cloro que deve ser aplicada depende do tipo de madeira, do tipo de pasta celulósica e do número kappa polpa marrom(VENTORIM, 2005).

3.8 PROCESSOS DE REFINAÇÃO

Após a execução de processos posteriores para a obtenção da polpa celulósica (lavagem e depuração), os elementos fibrosos seguem para o processo de refinação.

A refinação é necessária pelo fato que normalmente a polpa celulósica não apresenta condições ideais para sua direta conversão em papel. Nesse processo a polpa celulósica é tratada mecanicamente em equipamentos denominados refinadores, tendo por objetivo promover uma maior capacidade de união dos elementos fibrosos (KLINE, 1991; GULLICHSEN e PAULAPURO 2000c; ABTCP 2001).

Durante o processo de refinação podem ocorrer modificações na estrutura dos elementos fibrosos, dentre as principais que merecem destaque: o aumento da sua flexibilidade; redução da sua dimensão e a fibrilação. (BIERMANN, 1996; GULLICHSEN e PAULAPURO 2000c).

De maneira geral, com o aumento do grau de refinação, alguns efeitos são observados, como a diminuição da drenabilidade da polpa celulósica e o aumento das propriedades de resistência mecânica do papel. (BIERMANN, 1996; GULLICHSEN e PAULAPURO 2000c). As propriedades físicas e ópticas do papel também podem ser afetadas mediante a condução do processo de refinação (DUEÑAS, 1997; CASEY, 1991; GULLICHSEN e PAULAPURO 2000d).

Entretanto este processo deve ser conduzido e controlado de forma adequada, pois caso contrário, podem ocorrer danos aos elementos fibrosos ao ponto de se tornarem fragmentos diminutos (finos) (BIERMANN, 1996; GULLICHSEN e PAULAPURO 2000c).

3.9 PROPRIEDADES DO PAPEL

O papel é utilizado em praticamente todos os segmentos da economia. Para isto, os diversos tipos de papéis e cartões que são fabricados, devem oferecer propriedades específicas para atender as exigências crescentes da sociedade moderna (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000f; POZZOBOM, 2006).

A avaliação da qualidade do papel é realizada mediante a determinação das suas propriedades físicas (gramatura, espessura, umidade, densidade aparente, permeância, absorção, lisura), de resistência mecânica (tração, arrebentamento, rasgo e rigidez), ópticas (alvura, opacidade, cor). (BIERMANN, 1996; DUEÑAS, 1997; GULLICHSEN e PAULAPURO 2000g; MARK *et al.* 2001).

As propriedades do papel estão sujeitas à influência de diversos fatores, dentre eles, as características dos elementos fibrosos, a umidade, a gramatura, a pressão exercida na confecção do papel, os tratamentos aplicados sobre os elementos fibrosos e a adição de agentes. (cola, amido, corantes) (SCOTT *et al.*, 1995).

3.9.1 Colagem interna

O papel é uma estrutura de fibras hidrofílicas preenchida com ar em diferentes tamanhos e formas entre e dentro das fibras. Esta estrutura é muito

absorvente devido seu caráter hidrofílico e sua ação capilar. Uma propriedade importante para um grande número de papéis e papelões é a resistência à penetração de líquidos como água, tinta, leite, sucos, óleos e gorduras. (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000f; POZZOBOM, 2006).

Existem dois tipos de colagem de papel: a interna e a superficial:

A colagem interna é um processo onde produtos químicos adequados são adicionados à massa durante sua preparação, para se depositarem sobre as fibras com o propósito de controlar a penetração de líquidos no papel ou papelão depois de sua fabricação ou acabamento. Os principais produtos químicos utilizados com este objetivo são: colas à base de breu, silicones, polietilenos, perfluorcarbonetos e colas sintéticas; (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000f; POZZOBOM, 2006).

A colagem interna tem a característica de desenvolver a resistência à penetração de líquidos em toda a estrutura fibrosa do papel ou papelão, enquanto que, com a colagem superficial, este efeito fica restrito às camadas mais externas. A dosagem de cola superficial esta na casa de 0,5 – 1 kg/ton(GULLICHSEN e PAULAPURO 2000f; POZZOBOM, 2006).

Colagem superficial envolve aplicação de suspensões de substâncias formadoras de película, tais como amidos modificados, gomas, álcool vinílico, metil celulose e carboximetil celulose (CMC), na superfície das folhas de papéis e papelões já formados ou em fase de acabamento(GALLIARD e BOWLER, 1987).

A colagem superficial é feita para controlar a porosidade, melhorar a resistência superficial para evitar a formação de pó, aumentar a resistência ao arrepelamento e melhorar outras propriedades mecânicas. É freqüente papéis colados superficialmente já conterem agentes de colagem internas, que regulam a profundidade de penetração, ou seja, a quantidade da suspensão, bem como a espessura do filme que será depositado na superfície do papel(GALLIARD e BOWLER, 1987).

3.9.2 Agentes de Resistência a Seco

Existem compostos que podem ser empregados para modificar as interações fibra–fibra e aumentar as resistências a seco e úmido. Estes compostos modificam a

superfície das fibras inserindo grupos que impedem a formação de pontes de hidrogênio entre as fibras e as moléculas de água, assim o número de ligações interfibrilares aumenta tornando o arranjo fibroso mais resistente tanto em meio aquoso quanto após a secagem(GALLIARD e BOWLER, 1987).

Os tipos de agentes de resistência mais utilizados são:

- a) amidos (amidos catiônicos)
- b) gomas naturais (guar)
- c) carboximetilcelulose (CMC)
- d) álcool polivinílico (PVOH)
- e) poliacrilamidas/acrilatos

3.9.2.1 Amido

O amido é um polissacarídeo abundante na natureza, sendo a principal fonte de nutrientes das plantas superiores. Pode ser encontrado em todas as plantas, porém, somente algumas fontes vegetais apresentam características que são de interesse para a extração em grande escala

Atualmente, o amido é utilizado em diversos segmentos industriais, principalmente alimentício, papelero, têxtil, mineração, construção, farmacêutico, cosmético, entre outros (GALLIARD e BOWLER, 1987).

Cada amido possui características próprias que dependerá de diversos fatores, como a fonte vegetal, idade da planta, relação amilose/amilopectina, forma e tamanho dos grânulos. As propriedades funcionais dos amidos dependem também da estrutura molecular dos seus biopolímeros e da forma como eles estão organizados nos grânulos. (GALLIARD e BOWLER, 1987).

As relações entre a estrutura molecular do amido e as suas propriedades funcionais estão sendo objeto de estudos e pesquisas visando uma maior exploração das potencialidades dos amidos (FREDRIKSSON et al., 1997).

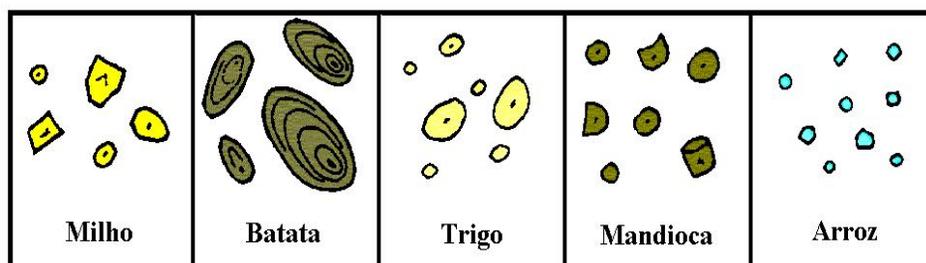
Certas características funcionais do amido podem ser modificadas a fim de atender a necessidades específicas uma vez que o consumo e a produção de amidos com modificações químicas tem se elevado nas últimas décadas (ABTCP,1999).

Os grânulos de amidos estão localizados nas raízes, tubérculos, caules, folhas, sementes, frutas e polens das plantas, onde, através da fotossíntese constitui a mais importante reserva de nutrição das plantas superiores (ZOBEL, 1992; ROBYT, 1997).

Nas células vegetais, os grânulos são formados dentro de estruturas especiais denominadas amiloplastos, envolvidos por uma matriz protéica denominada estroma. Os grânulos de amido podem ocorrer de diferentes formas, como esférica, oval, poligonal e irregular, sendo que a forma é características de cada fonte botânica (ZOBEL, 1992; ROBYT, 1997).

A Figura abaixo mostra a aparência microscopia do amido derivado de variedades de tubérculos.

Figura 10 - Aparência microscópica de vários amidos

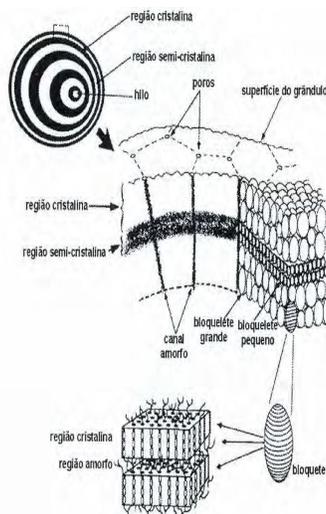


Fonte: O Autor, adaptado de GULLICHSEN e PAULAPURO 2000e e UNB, 2010.

Cada grânulo de amido possui um centro original de crescimento, denominado hilo, onde camadas sucessivas de amido com diferentes graus de hidratação são depositadas na forma de amilose ou amilopectina, determinando se a camada é amorfa ou cristalina (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000e e UNB, 2010).

A Figura 11 mostra a estrutura do granulo de amido.

Figura 11 - Estrutura do grânulo



Fonte: GULLICHSEN e PAULAPURO 2000e e UNB, 2010.

A amilopectina é um polímero ramificado, com ligações α -1,4 e com cerca de 5% de ramificações α -1,6 no carbono de posição seis. A amilopectina apresenta um grau de ramificação de cerca de 10^4 - 10^5 com alto peso molecular ($5-50 \times 10^7$) (BILIADERIS, 1991), onde cada ramificação possui cerca de 20 a 30 unidades de glicose. (KIRBY,1990; LANGLOIS e WAGONER, 1967; GALLIARD, 1987; WURZBURG, 1986).

O maior tamanho e natureza ramificada da molécula de amilopectina reduzem a mobilidade desses polímeros e interfere na aproximação das moléculas a fim de permitir um nível significativo de pontes de hidrogênio. Como resultado, a solução aquosa de amilopectina apresenta clareza e estabilidade. (WURZBURG, 1986).

A molécula de amilose é essencialmente linear, com algumas retirar poucas ramificações (MADHUSUDHAN et al., 1996; TAKEDA et.al., 1986), comparadas a amilopectina retirar. A quantidade de amilose encontrado no amido varia, dependendo da fonte do amido. As principais fontes de amido são o milho, trigo, batata e mandioca que contêm cerca de 18 a 28% de amilose(BILIADERIS, 1991).

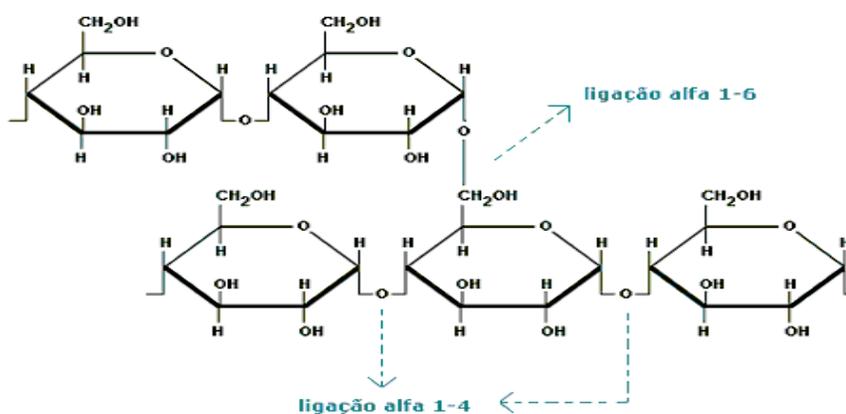
A amilose forma um complexo com iodo produzindo uma coloração azul escuro, que é utilizado para identificar amidos que contém amilose e para quantificar

a amilose no amido (BILIADERIS, 1991). O tamanho molecular, que pode variar entre 200 e 2000 unidades de glicose, vai depender da fonte da planta e das condições do processamento empregados na extração do amido.

A funcionalidade do amido, a organização física na estrutura granular e as propriedades específicas à pasta está fortemente relacionados a relação entre amilose e amilopectina.

A Figura 12 mostra a estrutura da Amilose e da Amilopectina.

Figura 12- Estrutura química da amilose e amilopectina.



Fonte: GULLICHSEN e PAULAPURO 2000e e UNB, 2010.

3.9.2.2 - Estrutura química do amido

Quimicamente todos os amidos são iguais, compostos de α -D-glicose unidas entre si através de ligações glicosídicas formando extensos polímeros, mas que apresentam propriedades diversas conforme sua origem botânica. Basicamente é composto por dois tipos de macromoléculas: amilose, um polímero linear e amilopectina, um polímero altamente ramificado cujas estruturas moleculares e proporções afetam diretamente a funcionalidade do amido (WHISTLER e DANIEL, 1984).

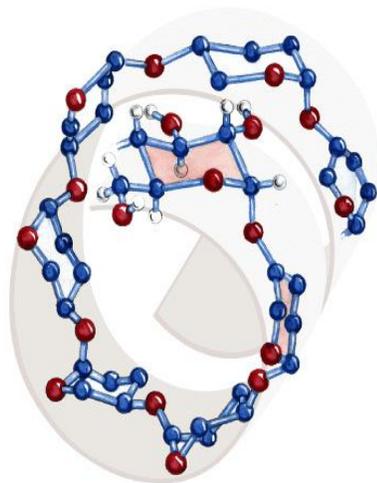
As amiloses apresentam conformação na forma de novelos interligados por pequenas extensões, quando em soluções aquosas, que se expandem quando se

acrescentam álcalis (WHISTLER e DANIEL, 1984). Na determinação de sua concentração em solução aquosa, o método de escolha tem sido o de espectrofotometria molecular, medindo o complexo cromóforo formado pela capacidade da amilose formar um complexo na forma de hélice com aproximadamente 6 unidades glicose que inclui um íon iodo (KNUTSON, 1999), que torna o método rápido, de baixo custo e apresenta uma razoável reprodutibilidade.

Mua e Jackson (1997), verificaram que as amiloses derivadas de milho apresentavam peso molecular numa faixa de $1,03$ a $4,89 \times 10^5$ (UNIDADE), grau de polimerização de 500 a 1000 unidades de glicose e 1 cadeia lateral a cada 1000 unidades de glicose na cadeia polimérica.

A figura 13 mostra a representação esquemática da amilose.

Figura 13 - Arranjo espacial



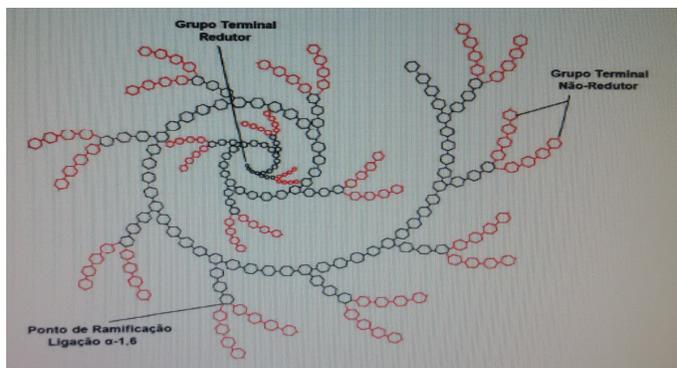
Fonte: GULLICHSEN e PAULAPURO 2000 livro 4 e UNB, 2010.

As amilopectinas são moléculas altamente ramificadas formadas por unidades de D-glicose ligadas entre si por ligações do tipo α -1,4 e com 5 a 6% de ligações do tipo α -1,6 nos pontos de ramificações e apresenta um grau de polimerização de cerca de 10^4 - 10^5 unidades de glicose (LEACH e SCHOCH, 1962).

Em presença de iodo a amilopectina apresenta coloração avermelhada e estável em soluções aquosas diluídas. A interação das cadeias com o iodo resulta em absorção máxima na região entre 530 a 555 nm (LEACH e SCHOCH, 1962).

A Figura 14 mostra a representação esquemática da amilopectina.

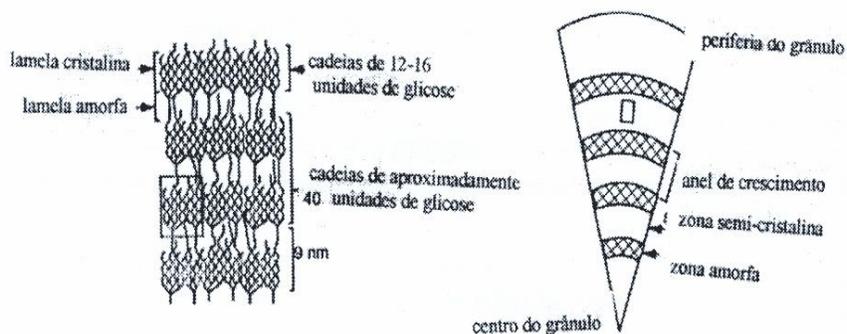
Figura 14 - Arranjo espacial



Fonte: GULLICHSEN e PAULAPURO 2000e e UNB, 2010.

Jenkins et al (1993) sugere que as cadeias de amilopectinas dentro do grânulo estejam radialmente dispostas com o grupo não redutor em direção à superfície, e estas são organizadas em espaços de 9 nm alternando estruturas cristalinas e amorfas, como mostra a Figura 15.

Figura 15 - Organização molecular das amilopectinas segundo Smith et al (1997).



Fonte: GULLICHSEN e PAULAPURO 2000e e UNB, 2010.

A utilização do amido depende, em grande parte, de suas propriedades coloidais. Quando uma dispersão de amido é aquecida, os grânulos absorvem água, incham e produzem pastas viscosas que, ao se resfriarem formam géis.

3.9.2.3 Amidos modificados

Os amidos modificados foram desenvolvidos para suprir uma ou mais ausências e/ou deficiências de suas propriedades e assim expandir a sua utilização nas indústrias. O amido pode ser modificado por reações físicas, enzimáticas e químicas com introdução de grupos químicos substituintes na molécula do amido, onde a estrutura química de pelo menos uma unidade de D-glicose é alterada. (RUTENBERG e SOLAREK, 1984).

Para BeMiller (1997) cada amido é único, com características próprias que quando compreendidas podem ser modificadas ou ainda, outras fontes de amido podem ser pesquisadas, visto que apenas uma pequena parte é amplamente estudada. O mesmo amido pode sofrer combinações de tratamentos com a finalidade de obter 2 ou mais propriedades desejadas.

Uma série de modificações é permitida nos amidos devido à disponibilidade de um grande número de radicais hidroxílicos em suas moléculas, os quais podem reagir de diferentes formas com diferentes reagentes (CEREDA, 2001a).

3.9.2.3.1 Amidos modificados catiônicos

Os amidos podem ser modificados através de reações químicas que introduzem ou substituem os grupos funcionais da molécula de glicose.

Segundo BeMiller (1997), as razões pelas quais os amidos são modificados são as seguintes: aumentar as transparências de pastas e géis, reduzir a tendência de gelificação das pastas, diminuir a retrogradação, melhorar as texturas das pastas e géis relacionados às suas propriedades coloidais e modificar as características de cozimento.

O amido catiônico é utilizado na floculação do papel, para que este se torne mais resistente e suporte a tensão de cisalhamento aplicada no processo industrial,

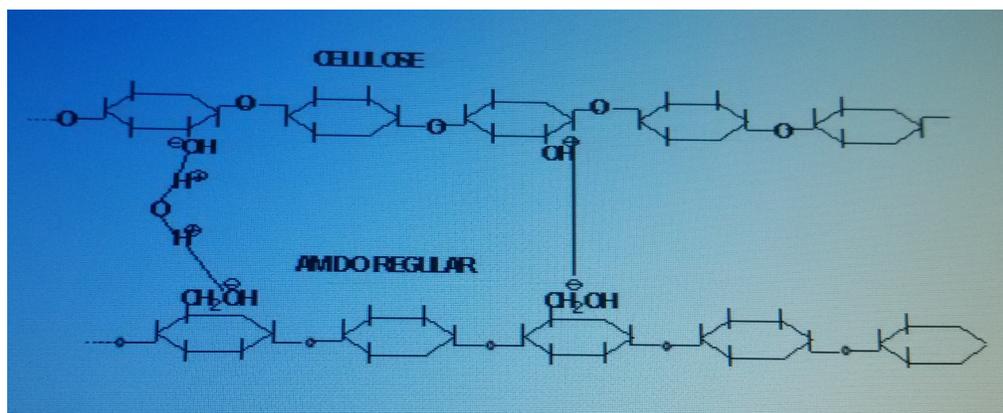
esta modificação do amido é também utilizada em estações de tratamento da água, diminuindo a turbidez da água, tornando a mesma mais límpida.

Os amidos catiônicos são produzidos por uma reação química entre o amido e reagentes contendo grupos amino, imino, amônio, sulfato e fosfato, sendo o grupo amino mais utilizado (FRANCCÃO, 1987). Os amidos catiônicos para serem utilizados como aditivos em indústrias são preparados a partir de reações com compostos químicos de baixo custo e alto rendimento de processo. Um reagente de larga utilização é o cloreto de 3-cloro 2- hidroxipropiltrimetilamônio, comercializado pelos nomes de QUAT 188 (Dow Chemical Company) e o QUAB 188 (Degussa-Huls, AG). Este polímero contém um nitrogênio quaternário que o torna carregado positivamente independentemente do pH do meio. Ao reagir com as unidades de glicose que compõem os biopolímeros amilose e amilopectina do amido, fixam-se preferencialmente no carbono da posição 6 da molécula, provavelmente devido à estrutura molecular que disponibiliza o grupo OH mais facilmente (SOLAREK, 1986).

O amido catiônico tem capacidade para atrair fibras celulósicas, que possuem negativamente cargas negativas, ocorrendo atrações elétricas que favorecem o processo de fabricação no papel, pois permitem uma melhor organização da fibra, aumento na resistência, diminuição de perdas de celulose, redução de cargas de DBO residuária, e outras mais (WURZBURG apud HORIMOITO, 1986).

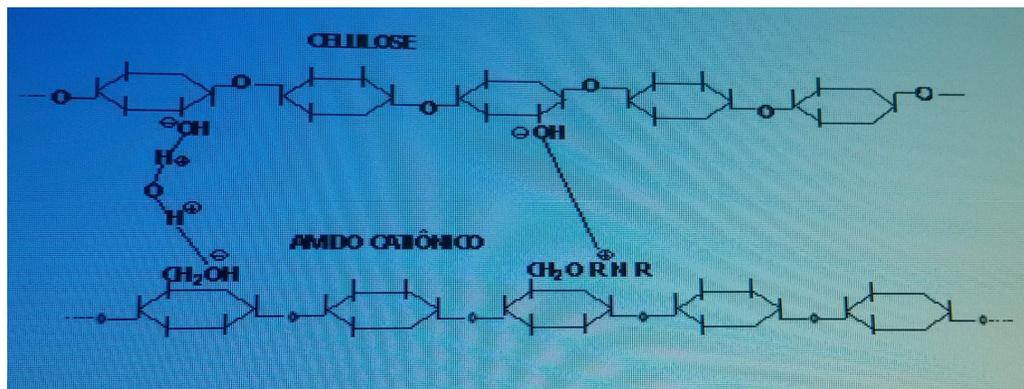
A figura 16 mostra a interação da fibra de celulose com o amido regular; já a figura 17 mostra a interação celulose e amido cationico (WURZBURG apud HORIMOITO, 1986).

Figura 16 – Interação celulose e amido regular



Fonte: WURZBURG apud HORIMOITO, 1986.

Figura 17 – Interação Celulose e amido catiônico.



Fonte: WURZBURG apud HORIMOITO, 1986.

Segundo ASSAD, F.T(2010) testes foram realizados e o amido catiônico foi modificado de maneira a possuir ligações entre as moléculas de amido, no qual as mesmas possibilitam o aumento de peso molecular, proporcionando uma molécula maior com carga positiva (cátions).

A utilização na indústria papelreira, as fibras de celulose apresentam carga negativa (aniônicas), que por efeito estático, se aderem às fibras, causando a floculação do sistema. O aproveitamento do amido é total. Ele retira do sistema microfibras e as partículas coloidais, produzindo um papel de melhor qualidade, com baixa porosidade e com menor carga orgânica nos efluentes (ASSAD, F.T,2010).

Na modificação do amido de mandioca, os reagentes utilizados foram o sulfato de sódio(Na_2SO_4), hidróxido de sódio (NaOH), o reagente 1-Cloro-2,3-epóxiopropano (Epicloridina), o cloreto de 3-cloro-2-hidroxiopropil-trimetilamônio (Quab 188) e o ácido Clorídrico (HCl) (ASSAD, F.T,2010)..

Foi misturada uma medida de amido com água em uma proporção de 1:1, partindo de um processo químico via úmido. A fécula (1000g) foi misturada com 1 litro de água. Como o pH ótimo de reação da epicloridina e do quab 188 se encontra entre 11 e 12, estabilizou-se o sistema com pH de 11,2, com o auxílio de agentes como sulfato de sódio(Na_2SO_4), hidróxido de sódio (NaOH)e ácido Clorídrico (HCl), utilizando um pHmetro(ASSAD, F.T,2010)..

Para a modificação do amido nativo em amido cationico utilizou-se uma porção de 0,05% do reagente 1-Cloro-2,3-epóxiopropano (Epicloridina). Após isso se

aqueceu o sistema em banho maria a uma temperatura de 50 °C em um intervalo de tempo de 2 horas(ASSAD, F.T,2010)..

O sistema contendo aproximadamente 2,12 kg foi dividido em três amostras contendo 705 g cada,a cada uma foi adicionadas quantidades diferentes de Quab 188, 3% (20,15ml), 4% (28,2 ml) e 5%(35,25ml)respectivamente(ASSAD, F.T,2010)..

As três soluções foram mantidas em um recipiente mergulhado em banho-maria durante 12 horas e com o auxílio de um misturador mecânico, pode-se fornecer uma temperatura de 50 °C e agitação constante ao material (ASSAD, F.T,2010).

Após 12 horas as três amostras foram filtradas, a vácuo, e em seguida secas em estufa, com temperatura regulada em 50°C(ASSAD, F.T,2010)..

As variáveis de pH e temperatura foram observadas e controladas sempre com muita cautela, uma vez que o aumento de temperatura ocasionaria a gelatinização do amido, e o pH não adequado interferiria diretamente na reação dos reagentes(ASSAD, F.T,2010)..

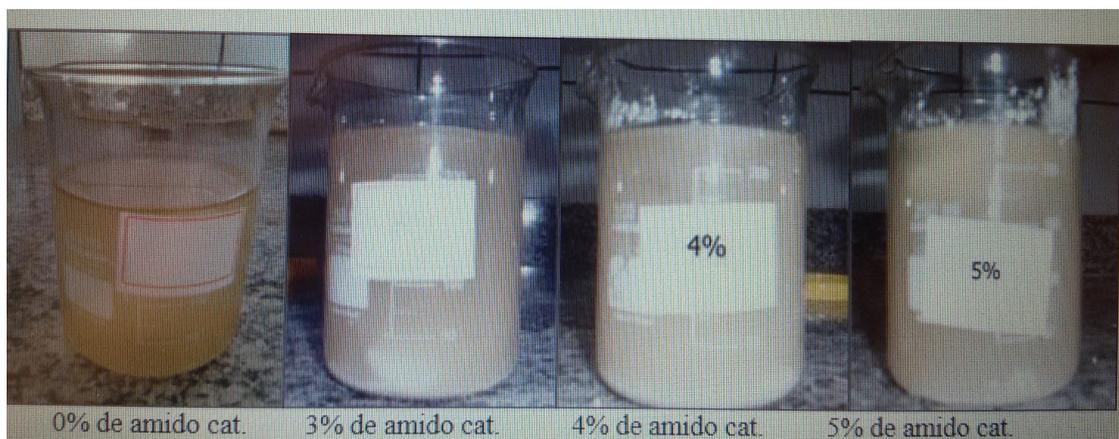
Para testar a ocorrência da floculação dos amidos modificados foi preparada uma solução utilizando 15 gramas do amido como soluto e 250 mililitros de água como solvente, e aquecido gradativamente até atingir o ponto de gel. O amido catiônico necessitou atingir uma temperatura de 76 °C para gelificar(ASSAD, F.T,2010).

Outra solução foi preparada utilizando uma mistura de água e papelão, triturados num liquidificador comercial, e logo em seguida realizado o peneiramento em uma peneira de 10 mesh, separando o líquido do sólido. O produto líquido obtido do processo de peneiração foi dividido em quatro porções que foram acondicionadas em bequeres de vidro de 250 ml, sendo que o líquido obtido na peneiração foi dividido nos bequeres adicionando 200 ml em cada béquer, um dos recipientes permaneceu apenas com este líquido para ser utilizado como comparativo, nos outros três béqueres foram adicionadas 10 g das 3 amostras de amido diferentes. Essas misturas foram homogeneizadas para a comparação do grau de floculação e a velocidade de decantação da solução (ASSAD, F.T,2010)..

Após a modificação do amido nativo em catiônico e a aplicação de diferentes teores de quab 188, foi feito o preparo das soluções conforme descrito acima, pode-

se acompanhar nas figuras 18,19,20 e 21 a evolução de floculação e decantação de cada produto em função do tempo(ASSAD, F.T,2010).

Figura 18 :Teste 1 - Floculação do amido catiônico após 0 segundos.



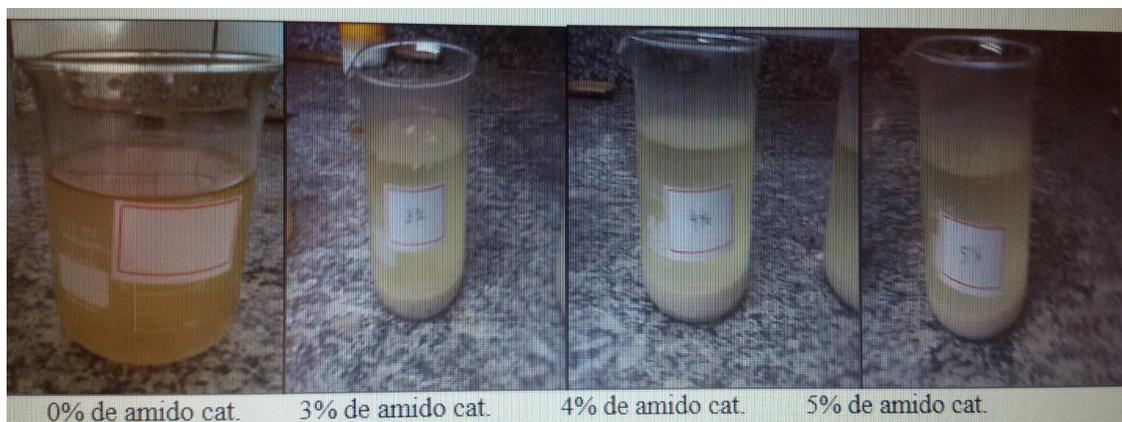
Fonte: (ASSAD, F.T, 2010).

Figura 19: Teste 2 - Floculação do amido catiônico após 2 minutos e 30 segundos.



Fonte: (ASSAD, F.T, 2010).

Figura 20 : Teste 3 - Flocculação do amido catiônico após 5 minutos.



Fonte: (ASSAD, F.T, 2010).

Figura 21: Teste 4 - Flocculação do amido catiônico após 6 horas.



Fonte: (ASSAD, F.T, 2010).

As figuras 18,19,20 e 21 seguem demonstrando o avanço da reação de amido catiônico no decorrer do tempo. Notou-se que o béquer com tendo a mistura de amido a 3% de quab, decantou mais rapidamente, porém a água estava com maior turbidez e com maior quantidade de material decantado, em comparação com as demais amostras contendo 4% e 5% de teor de quab, constatou-se estas não apresentaram variações representativas entre si, apenas uma variação na quantidade de material decantado (ASSAD, F.T, 2010).

Essa constatação mostra que a quantidade ótima de quab a ser utilizada se encontra entre 4% e 5%, pois a partir destes teores a decantação e a turbidez da

água se mantiveram constante. Além disso, nessa faixa de concentração, as soluções apresentaram melhores resultados em termos de remoção de turbidez quando comparada com as outras (ASSAD, F.T, 2010).

Em relação a velocidade de reação, foi constatado que ocorre variação considerável do sistema de zero segundos a cinco minutos, e em concordância com a literatura consultada após o intervalo de 6 horas o processo de decantação e a remoção da turbidez das amostras se estabiliza (ASSAD, F.T, 2010).

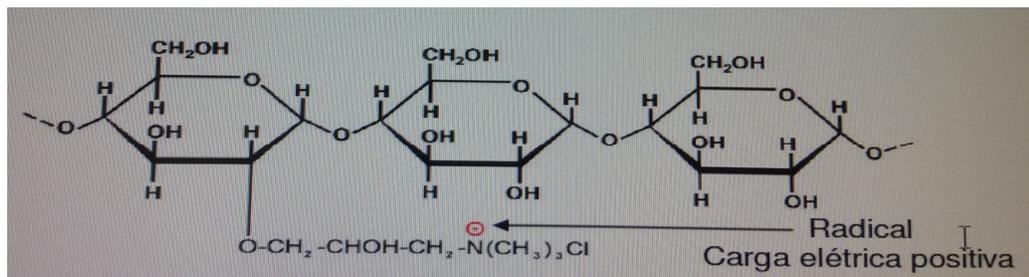
Hellwig et al. (1992) cationizaram o amido pelo processo seco e verificaram que resíduos dos reagentes utilizados encontravam-se presentes na amostra.

Vihervaara et al. (1990) cationizaram amido de batata por três processos, são eles: em meio aquoso, em solvente etanólico e por via seca. Por análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM) observaram que as formas dos grânulos não eram alteradas pelo processo de cationização, com exceção do amido modificado em meio aquoso, que apresentou um ligeiro intumescimento. Nos amidos modificados por via seca e em meio etanólico foram observadas pequenas partículas nas superfícies dos grânulos, que eram originados de resíduos remanescentes dos reagentes utilizados para a reação química. Por espectroscopia de elétrons para análises químicas, verificaram que havia uma quantidade maior de átomos de cloro nas amostras modificadas em meio etanólico e A seco.

Radosta et. al (2004) não verificaram alterações físicas nos grânulos de amido modificados por processo úmido, ao contrário dos processos semi-seco, extrusado e pasta onde os grânulos foram significativamente danificados.

Pal et al. (2005) estudaram os efeitos dos amidos catiônicos na produção de flocos para aplicação em águas residuárias com diferentes concentrações de sílica. Na síntese do amido modificado utilizaram o cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio e nos ensaios com *jar test* (equipamento que determina a melhor dosagem de reagentes) compararam o desempenho com outros coagulantes, observando o melhor desempenho para o amido catiônico com um DS (grau de substituição) de aproximadamente 0,06. Metais pesados também são removidos com aplicação de amidos catiônicos que adsorvem principalmente o mercúrio, cobre, zinco entre outros conforme estudos. A Figura 22 mostra a estrutura do amido catiônico

Figura 22 - Estrutura Amido Catiônico.



Fonte: GULLICHSEN e PAULAPURO 2000e e UNB, 2010

3.9.3 Aplicação dos amidos catiônicos na fabricação de papel

A madeira, principal matéria-prima na fabricação de papel consiste em aproximadamente 50% de celulose, 25% de lignina, 20% de hemiceluloses e pequenas quantidades de proteína, resina, matéria graxa e cinzas. O papel pode ser feito diretamente das fibras de madeira natural ou de fibras que foram tratadas quimicamente com a finalidade de remover a lignina e outros componentes solúveis. Quando o papel é feito com madeira sem tratamento, a mesma é moída em pequenas partes fibrosas, resultando em papel de baixa resistência mecânica devido à interferência de componentes que dificultam o entrelaçamento das fibras. Já no processo químico, conhecido por polpação química, vários produtos químicos são utilizados para suavizar e remover os elementos indesejáveis, permitindo que as fibras fiquem livres. No processo são adicionados aditivos para que ocorra uma forte ligação fibra-fibra, resultando em propriedades físicas mecânicas adequadas (MENTZER, 1984).

As fibras celulósicas em suspensão aquosa possuem carga negativa devido aos grupos ionizados e lignina residual presentes na superfície das mesmas. Desse modo, durante o processo, são realizados tratamentos como a refinação, onde a pasta celulósica passa através de discos com a finalidade da fibrilação: romper a parede celular e expor a camada interna que aumenta a superfície de área disponível e facilita o entrelaçamento entre as fibras e a utilização de diversos aditivos, como os amidos catiônicos (NACHTERGAELE, 1989; FRANCO et al., 2001).

Os amidos vêm sendo utilizados para melhorar as propriedades mecânicas e superficiais do papel, mas também aplicado como adesivo para colagem de sacos,

tubos, papéis laminados, papelão corrugado e revestimentos (TAMEZAVA, 1981; D'ALMEIDA, 1988).

As fábricas de papel usam amidos de milho, mandioca, batata e trigo. A utilização de amidos de diferentes fontes botânicas é influenciada pela disponibilidade econômica de uma determinada região e isto se deve principalmente ao seu baixo custo (D'ALMEIDA, 1988; GULLICHSEN e PAULAPURO 2000e)

Este insumo é normalmente comprado na forma de pó seco e preparado mediante cozimento no local antes da sua aplicação (PAULAPURO 2000e). O amido na forma natural ou nativo possui estrutura molecular e carga iônica similar à celulose, apresenta carga levemente aniônica que desenvolve ligações muito fracas que são rompidas por forças de cisalhamento geradas no sistema de preparação de massa, assim para se obter resultados expressivos, deve-se utilizar grandes cargas em termos de quantidade para se desenvolver características expressivas, entretanto aspectos negativos são observados devido a baixa retenção deste material em sua forma natural (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000e; ALMEIDA *et al.*, 2007).

O comportamento do amido pode, entretanto, ser modificado através da introdução de certos compostos na sua estrutura ou por meio de tratamentos físicos. Estas modificações “moldam” o amido de acordo com a finalidade desejada e possibilitam o seu emprego nos mais diversos setores industriais.

As modificações químicas ou físicas no amido, em conjunção com os métodos modernos de extração, têm aumentado consideravelmente a gama de utilização deste composto (ALMEIDA *et al.*, 2007).

Diferentes benefícios podem ser obtidos dependendo do tipo e da quantidade de amido utilizado, do grau de substituição, e da etapa do processo de fabricação em que o mesmo é adicionado.

Os principais benefícios do uso de amido catiônico na fabricação de papel segundo e Maher; Cremer (1986) e Nachtergaele (1989) são:

- a) Melhoria da resistência mecânica;
- b) Melhor retenção de finos;
- c) Maior velocidade na drenagem e

d) Redução da poluição da água utilizada no processo, pois a proporção de água removida das folhas formadas nas telas das máquinas de papel é um dos pontos principais da produtividade no processo.

Tais benefícios são devidos às cargas aniônicas das fibras presentes na suspensão, desse modo, com a adição do amido catiônico, além de ligações de hidrogênio, inúmeras ligações novas são formadas. Dependendo da quantidade de amido adicionada, da força da carga catiônica e da força de cisalhamento, diferentes resultados podem ser obtidos (MAHER e CREMER, 1986).

O uso do amido catiônico na fabricação de papel no processo de *wet end* (*nome dado ao processo de fabricação de papel*) requer uma total gelatinização deste para uma melhor rendimento caso contrário poderá formar falhas durante o processo de prensagem, resultando em baixa resistência e retenção do amido. Amidos parcialmente gelatinizados ou não gelatinizados, quando utilizados na colagem superficial podem causar problemas devido à rejeição dos grânulos intumescidos no início da prensa (MAHER e CREMER, 1986).

Os amidos catiônicos aplicados na indústria de fabricação de papel apresentam propriedades importantes devido a alta qualidade do produto final, baixos custos de produção (VAN de STEEG, et al., 1993)

Os amidos catiônicos atuam também adsorvendo e fazendo ligações com substâncias inorgânicas tais como carbonato de cálcio, caulim, argila, com as fibras celulósicas, aumentando a carga de material sobre a superfície do papel caracterizando-o para aplicações mais específicas (MAHER e CREMER, 1986). Segundo Marton (1996), a atração que ocorre entre as superfícies das fibras celulósicas e as cadeias poliméricas de amilose e/ou amilopectinas modificadas leva a ocorrência do fenômeno da adsorção, que resulta em uma retenção muito maior do que os 40% que o amido nativo consegue reter. Isto é devido ao aumento de cargas elétricas.

Marton e Marton (1976) observaram que os amidos catiônicos são adsorvidos preferencialmente pelas fibras celulósicas finas e que a adsorção aumenta com o aumento das cargas negativas presentes nas fibras. Em outro trabalho Marton (1980) verificou que esta alta afinidade seria devido à grande área específica destas fibras.

Van de Steeg et al. (1993) também verificou que ocorria uma adsorção preferencial pelas amiloses (comparada com a amilopectina) quando celulosas microcristalinas foram tratadas com amido catiônico. Esses autores relataram que provavelmente a preferência tivesse sido devido à estrutura linear das amiloses e ao seu baixo peso molecular.

Alince et al. (1990) realizou testes de resistência à tração e de opacidade em folhas de papel com amido catiônico e observaram que tais propriedades aumentaram significativamente com a adição deste aditivo.

Lee et al. (2002) compararam o amido catiônico com o oxidado aplicados em papéis e verificaram que propriedades como opacidade, brilho da folha e de impressão, retenção de amido nas folhas e diminuição dos níveis de DQO (no efluente) foram superiores para o amido catiônico em relação ao oxidado que possui característica aniônica.

A aplicação do amido na fabricação do papel é extremamente antiga, remontando a séculos a sua utilização. O amido é um dos insumos mais utilizados em termos de quantidade de matérias-primas para a fabricação do papel depois da água, fibras celulósicas e as cargas minerais. O amido contribui para a fabricação do papel, em muitos aspectos, pois fornece propriedades funcionais para o papel (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000e; ZHANG *et al.*, 2005).

Segundo Horimoto (2006), os testes físicos-mecânicos no papel foram realizados em amostras com diferentes concentrações de amido modificado. O resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Testes Físicos –Química com diferentes concentrações de Amido.

Amostra	Gramatura (g/m ²)*	Espessura (mm)*	PEA (g / cm ³)*	Permanência ao ar (s/300cm ³)*	IR (mN.m ² /g)*	IT (Nm/g)*	IA (KPam ² /g)*
0	59,50 b	0,098 c	0,607 b	8,30 b	14,64 a	51,97b	0,88 b
1	58,35 b	0,106 b	0,550 a	12,81 a	15,05 a	53,69b	2,36 a
2	63,47 a	0,112 a	0,567 a	12,20 a	14,64 a	61,45a	2,58 a
4	62,77 a	0,115 a	0,546 a	12,14 a	14,75 a	65,28a	2,67 a
6	61,52 a	0,114 a	0,540 a	11,18 a	15,24 a	48,41b	2,22 a

*Medidas seguidas pela mesma letra na mesma coluna indicam que não há diferença significativa em nível de 5% pelo teste de Tukey;

Amostra 0 – sem adição de amido

Amostra 1- 0,5 % adição de amido

Amostra 2 -2 % adição de amido modificado

Amostra 4 - 2

Legenda: PEA – Peso Específico Aparente. IR – Índice de Rasgo. IT – Índice de Tração. IA – Índice de Arrebatamento.

Fonte: HORIMOTO,2006.

Na amostra 0 (sem adição de amido modificado),o teste de peso específico aparente observou se valores inferiores àqueles papéis que tiveram tratamento com amostras cationizadas, evidenciando que o uso deste aditivo melhora suas propriedades. A gramatura aumenta significativamente a partir da adição de 2% de amido, bem como a espessura. Observa-se que o valor da permeância ao ar da amostra sem adição de amido é de 8,30 s/300cm³, bem abaixo das demais amostras que variaram de 11,18 a 12,81 s/300cm³ o que indica que a aplicação deste aditivo torna as ligações entre as fibras mais próximas e, por consequência, mais resistentes. O peso específico aparente diminui com a adição de amido, o que demonstra que o papel com amido catiônico torna esse material menos denso; porém com uma espessura superior àquele sem adição de amido. No índice de rasgo não houve diferença significativa entre as amostras, pois este teste não depende das ligações entre as fibras, mas da força intrínseca. No teste arrebatamento e tração, as amostras de papéis com adição de amido catiônico demonstraram valores superiores em relação ao papel sem amido, com exceção da

amostra 1 , onde o valor do índice de tração não se diferenciava significativamente da amostra sem amido, isto indica que este tipo de aditivo também pode ser utilizado para a fabricação de sacos de papel, que requerem um alto índice de arrebatamento, para emprego em embalagens (HORIMOTO, 2006).

Na tabela 3 são apresentadas os valores médios dos testes físico-mecânicos realizados nas folhas de papel com adição de amidos catiônicos de mandioca, batata doce e mandiоquinha salsa nos tratamentos com etanol a 25%, etanol a 50% e água a 35°C, na quantidade de 2% em relação ao peso seco da celulose. Foram analisadas ainda, amostras sem adição de amido e com adição de amidos comerciais provenientes da LAR de mandioca (DS = 0,024) e da CHARGEMASTER de milho (DS =0,035) para comparação(HORIMOTO, 2006).

Tabela 3 - Testes físico-mecânicos das folhas aplicadas com diferentes tipos de amido.

Amostra	Gramatura (g/m ²)*	Espessura (mm)*	PEA (g / cm ³)*	Permanência ao ar (s/300cm ³)*	IR (mN.m ² /g)*	IT (Nm/g)*	IA (KPam ² /g)*
1 A	63,47 a	0,112 a	12,74 a	0,566 b	61,45 a	2,58 a	14,64 a
1 B	65,24 a	0,115 a	13,25 a	0,567 b	63,01 a	2,73 a	15,00 a
1 C	64,04 a	0,113 a	13,62 a	0,566 b	62,80 a	2,82 a	13,04 a
2 A	63,26 a	0,110 a	12,56 a	0,575 b	62,92 a	2,87 a	13,54 a
2 B	62,89 a	0,113 a	13,42 a	0,557 b	64,01 a	2,91 a	13,01 a
2 C	62,89 a	0,115 a	11,94 a	0,570 b	63,13 a	2,75 a	12,16 a
3 A	65,48 a	0,113 a	12,99 a	0,579 b	62,06 a	2,61 a	15,95 a
3 B	64,85 a	0,113 a	11,62 a	0,577 b	64,73 a	2,52 a	15,02 a
3 C	62,96 a	0,111 a	13,50 a	0,567 b	63,83 a	2,70 a	13,78 a
0	59,50 b	0,098 b	8,30 b	0,607 a	51,97 b	0,88 b	14,64 a
Lar	65,72 a	0,114 a	11,38 a	0,576 b	77,51 c	2,83 a	14,87 a
Charge	63,92 a	0,112 a	12,91 a	0,570 b	84,8 c	2,60 a	14,87 a

*Medidas seguidas pela mesma letra na mesma coluna indicam que não há diferença significativa em nível de 5% pelo teste de Tukey;

1- Mandioca; 2 – Batata doce; 3 – Mandioquinha Salsa;

A – Etanol 25%; B- Etanol 50%; C Agua á 35 °C

0 - Amostra sem adição de Amido Modificado.

Lar – amostra com adição de Amido de Mandioca Comercial;

Charge – amostra com adição de Amido de milho CHARGEMASTER.

Fonte: HORIMOTO,2006.

Conforme pode ser observado na Tabela 3, a gramatura varia de 59,50 (sem adição de amido) a 65,72 g/m² (amostra comercial da LAR), indicando que as amostras com amido foram incorporadas entre as fibras, tornando-o um papel mais pesado. A gramatura do papel afeta a maioria das propriedades, principalmente as mecânicas e as ópticas. É comumente especificada na venda e compra do papel. O consumidor, na compra do papel em bobinas ou em folhas, está interessado na gramatura, pois um papel mais pesado que o especificado resulta em menos folhas, sacos ou outras sub-unidades após a conversão. As espessuras obtidas a partir dos testes determinaram valores de 0,098 a 0,115 mm. O menor valor de espessura foi para amostra sem adição de amido, que evidencia que o acréscimo de amido catiônico influencia significativamente nesta propriedade. A espessura é afetada pela composição fibrosa, grau de refino e principalmente o processo de calandragem(HORIMOTO, 2006).

Já na tabela 4 observou se a diferença do papel sem adição de amido catiônico e com diferentes graus de DS.

Tabela 4 - Propriedades físico-mecânicas das folhas obtidas sem AC e das folhas com AC.

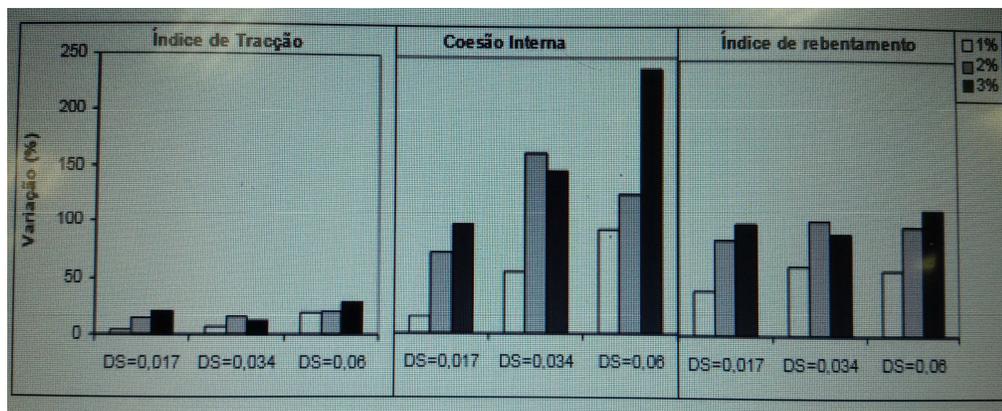
	SEM AC	DS 0,017			DS 0,034			DS 0,06		
		1%	2%	3%	1%	2%	3%	1%	2%	3%
Gramagem (g /m²)	59,9	64,2	62,1	62,9	61,3	62,8	65,7	60,9	62,5	63,2
CV %	2,8	0,7	2,1	1,6	0,9	2,5	1,6	2,7	2,7	1,6
Espessura (µm)	116	121	118	116	116	119	123	113	117	118
CV %	2,1	2,2	2,9	1,8	3,3	3,8	3,1	2,7	3,9	3,0
Densidade (g/ cm³)	0,52	0,53	0,53	0,54	0,53	0,53	0,53	0,54	0,53	0,54
Permeabilidade ao ar Bendtsen(µm/Pa.s)	21,0	16,8	19,9	18,5	27,2	27,3	29,3	26,2	27,1	28,3
CV (%)	4,9	4,7	4,8	4,7	4,9	4,0	3,7	4,3	5,8	6,9
Índice de tracção (N.m/g)	41,2	43,0	47,3	49,7	43,7	47,9	46,2	49,4	49,9	53
CV (%)	4,8	6,4	4,9	3,7	4,6	3,9	4,3	7,5	7,1	6,0
Alongamento á ruptura (%) CV (%)	1,8 4,9	2,6 4,1	2,7 5,8	2,9 5,1	2,5 5,4	3,0 5,9	2,9 4,7	2,8 5,1	2,8 5,9	2,8 6,4
Índice de rebentamento (kPa.m²/g) CV (%)	1,43 4,9	2,01 6,12	2,65 6,44	2,86 6,76	2,33 6,34	2,90 5,06	2,74 5,71	2,27 5,02	2,82 3,28	3,05 5,14
Coesão Interna (J/m²)	98	113	168	193	152	256	242	189	221	332
CV (%)	5,0	6,8	9,8	6,8	8,9	8,5	6,9	8,2	6,5	7,3

Fonte: HORIMOTO, 2006.

O principal objetivo do uso do amido catiônico na parte úmida da fabricação do papel é aumentar de um modo geral todas as propriedades de resistência do papel no estado seco. A tabela 4 mostra a variação do índice de tracção, da coesão interna e do índice de rebentamento em função da quantidade de AC adicionado para cada DS estudado e a partir da qual se pode dizer que a coesão interna e o índice de rebentamento são mais sensíveis à presença do AC do que o índice de tracção. Os resultados obtidos podem ser justificados pelo fato de que o amido influencia a resistência do papel principalmente na direção z, ou seja, com o aumento do número de ligações, as fibras ficam mais fixas umas às outras nesta

direção, sendo que a coesão interna é a principal propriedade que determina a resistência na direção z, o que justifica a sua grande variação (HORIMOTO, 2006).

Figura 23 -Variação do índice de tracção, da coesão interna e do índice de rebentamento, para a adição de 1, 2 e 3% de AC com diferentes DS.

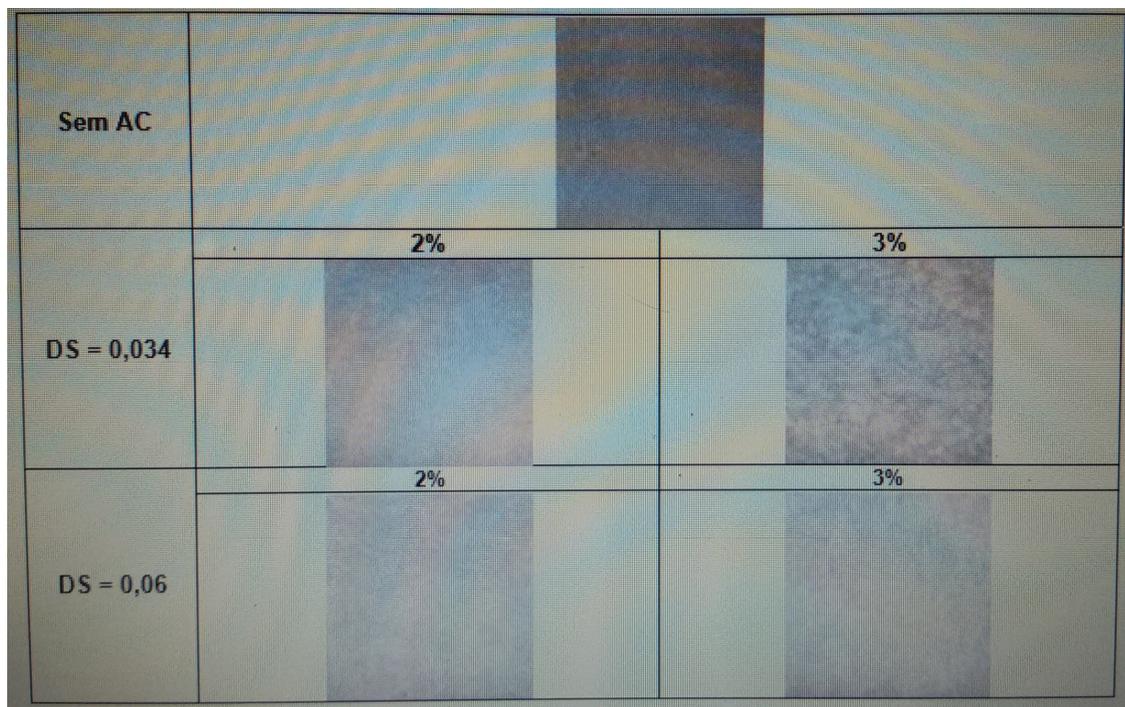


Fonte: HORIMOTO, 2006.

Outros testes foram realizados, como o teste de transmissão de luz no papel, que é de grande importância na fabricação de papel, uma vez que um dos requisitos do produto impresso é que exista contraste suficiente entre a imagem entintada e o papel. Papel branco proporciona maior contraste com tinta preta do que papéis coloridos (C. Gaiolas, 2010).

Os termos alvura e brancura são usados como sinônimos, gerando grande confusão, uma vez que ambos têm definição distinta. Brancura significa a propriedade de refletir por igual os comprimentos de onda dominantes do espectro visível; alvura é a reflectância relativa num determinado comprimento de onda padrão (457 nm) conforme figura abaixo (C. Gaiolas, 2010).

Figura 25 – Imagens de Transmissão de luz, com papeis sem aditivos e com diferentes quantidades de aditivos.



Fonte: C. Gaiolas^{1*}, A. P. Costa¹, M. Santos Silva¹, J-F. Bloch², N. Belgacem²,
¹;Universidade da Beira Interior, Unidade I&D Materiais Têxteis e Papeleiros

3.9.4 Agentes de Resistência a Úmido

O re-umedecimento do papel resulta em uma re-hidratação das fibras, quase que completa, e em uma perda de aproximadamente 95% em resistência. Agentes de resistência a úmidos são os polímeros solúveis em água e quimicamente reativo, estes permitem uma maior resistência após a hidratação (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000e; ZHANG *et al.*, 2005).

3.9.5 Corantes e alvejantes óticos

Os corantes e alvejantes óticos são substâncias que conferem cor ao papel.

Os alvejantes óticos são constituídos por substâncias fluorescentes que podem converter a radiação UV em “luz azul visível”. Já os corantes orgânicos sintéticos solúveis em água são os mais utilizados, estes podem ser classificados

como corantes básicos, ácidos ou diretos. Alguns corantes insolúveis, chamados de pigmentos, são também utilizados em papéis coloridos. (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000e; ZHANG *et al.*, 2005).

Os corantes podem ser divididos em corantes inorgânicos (naturais e sintéticos) e corantes orgânicos sintéticos.

Os corantes inorgânicos podem ser naturais; as cores ocre e marrom representam, entre outras, as que constituem o grupo de corantes naturais inorgânicos. São também denominados corantes cor de terra e têm uma fixação boa, mas são relativamente “fracos”. (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000e; ZHANG *et al.*, 2005).

Os corantes inorgânicos sintéticos possuem uma maior resistência e têm uma boa fixação. Os corantes que pertencem a este grupo são os pigmentos de cádmio utilizados em papéis de impressão e em alguns de escrita e, os pigmentos de óxido de Ferro usados em papéis finos e de embalagem. (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000e; ZHANG *et al.*, 2005).

Os corantes inorgânicos sintéticos são o grupo mais importante e que tem uma maior variedade de corantes e são agrupados conforme a sua utilização. Normalmente estão divididos em corantes básicos, corantes ácidos, corantes diretos e os pigmentos coloridos. (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000e; ZHANG *et al.*, 2005). Os corantes orgânicos sintéticos básicos são catiônicos e constituídos por sais de cloretos ou sais duplos de cloreto de zinco de diferentes bases de corantes, têm baixa afinidade por celulose ou polpas branqueadas. Também apresentam forte atração por lignina e outras partes não celulósicas da fibra. Portanto, são aplicáveis em polpas com alto conteúdo de lignina (pastas mecânicas e semiquímicas não branqueadas) (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000e; ZHANG *et al.*, 2005).

Os corantes básicos são utilizados em papéis constituídos por pastas químicas e semiquímicas não branqueadas, tais como embalagem, listas, jornal e polpas moldadas. Normalmente, proporciona cores fortes, puras e tonalidade distinta, porém, sua fixação é normalmente fraca. (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000e; ZHANG *et al.*, 2005).

Os corantes orgânicos sintéticos ácidos contêm ácidos e são aniônicos, formados por sais alcalinos de ácido sulfônico (corantes). Têm baixa afinidade por

celulose e necessitam ser fixados à fibra através de alumínio ou a adição de algum agente catiônico (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000e; ZHANG *et al.*, 2005).

Os alvejantes óticos são uma espécie de corantes diretos que têm a habilidade de converter os raios UV invisíveis em luz branca azulada. Constituídos por complexos de ácidos sulfônicos.

Os alvejantes óticos mais comuns são aqueles compostos por sais sulfonatados de derivados de stilbeno, os compostos heterocíclicos que contêm 2,4 ou 6 grupos de ácido sulfônico em sua estrutura. Em função destes, 96 propriedades como solubilidade, afinidade e migração são intrínsecas a cada produto.

Nomes comerciais (exemplos): Blankophore (Bayer), Leucophore (Clariant), Tynopal (Ciba-Geigy), e Syncophore (Boehme)

Têm caráter aniônico e necessitam de algum aditivo para sua fixação à fibra. A melhor eficiência para sua fixação é atingida com a utilização de álcool polivinílico, mas amidos, CMC, caseína ou fixadores sintéticos também são utilizados para esta finalidade.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando a avaliação dos diferentes autores e trabalho sobre a utilização do amido catiônico na fabricação de papel pode concluir neste trabalho que:

O impacto ambiental gerado pelas indústrias é algo que vem preocupando a sociedade atual. Neste contexto, os resíduos gerados são considerados problemas sérios e que devem ser solucionados.

O tratamento dado a estes resíduos deve ser algo importante para todo ramo industrial. Uma solução encontrada foi a utilização de amidos modificados que proporcionassem a aglomeração desses resíduos e assim facilitar a limpeza da água. O amido catiônico, como já foi apresentado, tem como característica atrair partículas. Isso é bom para o tratamento de águas residuais e a redução da perda de fibras no processo.

O amido catiônico ajuda na floculação das fibras dispersas, e aumenta a lisura do papel. A adição de amidos catiônicos na formação das folhas resultou em corpos de prova mais resistentes em relação às folhas sem amido.

REFERÊNCIAS

- ABAM – Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca. “A Árvore do Amido”. Disponível em: <http://www.abam.com.br> . Acesso em: 20/06/2010.
- ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Curso de refinação da pasta celulósica. Guaíba. Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 68p. 1999.
- ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Curso sobre refinação da pasta celulósica. São Paulo. Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 87p. 2001. ABTCP, 2001.
- ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Curso sobre refinação da pasta celulósica. São Paulo. Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 59p. 2001. ABTCP, 2010.
- ADLER, E. Lignin chemistry: Past, present and future. Wood Sci. Technol. n.11, p.169-218. 1977.
- ALEXANDER, R. J. Potato starch. New prospects for an old products. Cereal Food World, Saint Paul, v. 40, n. 10, p. 763-764, 1995.
- ALINCE, B.; LEBRETON, R.; St-AMOUR, S. Using cationic starch in filled papers. Tappi Journal,. New York, v. 73. n. 3, p. 191-193, 1990.
- ALMEIDA, A. M.; PINHEIRO, A.; ALEXANDRE, G.; SILVA, R.; CARNEIRO, R.; MELO, P. H. Influência da viscosidade no amido/cola no processo fabricação de papel e papelão ondulado. Faculdade de Telêmaco Borba. Curso de Engenharia Química. Telêmaco Borba. 2007.
- ANDRADE, A. S. Qualidade da madeira, celulose e papel em Pinus taeda L.: influência da idade e classe de produtividade. 107p. Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal (Dissertação de Mestrado). 2006.
- ASSAD, F.T; Modificação do amido catiônico e variação da cationização; Graduado do curso de Engenharia de Produção Agroindustrial da Faculdade Estadual de Ciências e Letras de Campo Mourão .Paraná. 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL – BRACELPA. Relatório estatístico da BRACELPA. São Paulo. 2007
- BALLARIN, A. W.; PALMA, H. A. L. Propriedades de resistência e rigidez da madeira juvenil e adulta de Pinus taeda L. Revista Árvore. Viçosa. v.27, n.3, p.371-380. 2003.

BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O. A utilização da madeira na produção de celulose. Circular Técnica IPEF. Piracicaba. n.86. 12p. 1979.

BARRICHELO, L. G. B.; BRITO, J. O.; SILVA, F. G. Instruções para coleta de amostras de madeira destinadas a processos de análises químicas laboratoriais. Disponível em: <http://www.ipef.br/tecprodutos/coleta.asp>. Acesso em 02/01/2005.

BARROTI, S. L. B.; BERGMAN, S. Propriedades do papel e ensaios para sua avaliação. In: D'Almeida, M. L. O. (Coord.) Celulose e papel: tecnologia de fabricação do papel.. 2. ed. São Paulo: IPT. 1988. cap. 7, p. 819-842.

BASSA, A. G. M. C.; SILVA JUNIOR, F. G.; SACON, V. M. Misturas de madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Pinus taeda* para produção de celulose Kraft através do processo Lo-Solids®. Ciência Florestal, Piracicaba, n. 75, p. 19-29, set. 2007

BAUMBERGER, S., LAPIERRE, C., MONTIES, B. Utilization of pine Kraft lignin in starch composites: impact of structural heterogeneity. J. Agric. Food Chem., 46 (6), p2234–2240. 1998

BAZZO, R. Indústrias de papel e celulose movimentam o mercado de amido. Disponível em: <<http://www.mandioca.agr.br/portal/index.php?option=content&task=view&id=3112&Itemid=59>>. Acesso em: 12 de outubro de 2014.

BENDTSEN, B. Properties of wood from improved and intensively managed trees. Forest products journal, v.28, n.10, p.61-72, 1978.

BERGER, R. Crescimento e qualidade da madeira de um clone de *Eucalyptus saligna* Smith. sob o efeito do espaçamento e da fertilização. Santa Maria. 2000. 110p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Maria.

BIERMANN, C. J., Handbook of Pulping and Papermaking. San Diego. Academic Press. ed.2, 754p. 1996.

BODIG, J. Mechanics of wood and wood composites. New York. Van Nostrand Reinhold. 712p. 1993.

BORTOLETTO JÚNIOR, G. Estudo da qualidade da madeira de *Pinus taeda* L. proveniente de árvores adultas atingidas por incêndio florestal. Curitiba. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná. 173p. 1999.

BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel. Setor de Celulose e Papel - 2009. 15p. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/bra/estatisticas/pdf/booklet/booklet.pdf>. Acesso em: 05/01/2010.

BURGER, L. M.; RICHTER, H. G. Anatomia da madeira. São Paulo. Livraria Nobel S.A. 154p. 1991.

C. Gaiolas^{1*}, A. P. Costa¹, M. Santos Silva¹, J-F. Bloch², N. Belgacem²,
Universidade da Beira Interior, Unidade I&D Materiais Têxteis e Papeleiros;

CARDOSO, M.; GONÇALVES, C. R. S.; OLIVEIRA, E. D.; PASSOS, M. L. A.
Caracterização do licor negro de eucalipto de indústrias brasileiras. In: CIADICYP,
2000 - Congreso. Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel. Iguazú. v.1.
2000.

CASEY, J. P. Pulpa y papel, química e tecnología química. México. Editorial Limusa S.A. ed.1, v.3, 659p. 1991.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. Prog. Polym. Sci., New York,
v. 23, p. 1273-1335, 1998.

CEREDA M. P. (Coord.) Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas. São Paulo: Fundação Cargill, 2001a. v. 3, 449 p. (Série Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas).

CEREDA M. P. (Coord.) Agricultura: tuberosas amiláceas Latino Americanas. São Paulo: Fundação Cargill, 2001b. v. 2, 505 p. (Série Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas).

CIACCO, C. F.; D'APPOLONIA, B. L. Functional properties of composite flours containing tuber flour or starch. Baker's Dig., v. 51, n. 5, p. 46-50, 1977.

COLODETTE, Jorge Luiz et al. Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de polpas kraft. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL, 34., 2008, São Paulo.

DUEÑAS, R. S. Obtención de pulpas y propiedades de las fibras para papel. Guadalajara. Universidad de Guadalajara. ed.1, 293p. 1997.

Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de. Viçosa: ABTCP-TAPPI, 2000. p. 1 - 24. FALEIROS, Marina. Celulose brasileira no topo do ranking. Papel, p.10-11, jan. 2008.

EKA - Eka Chemicals do Brasil. Paper Chemicals - Químicos para Papel. Jundiaí. Disponível em: <http://www.ekachemicals.com.br/papel.asp>. Acesso em: 10/07/2010.

FARDIMA, P. Papel e química de superfície: Parte I – A superfície da fibra – A superfície da fibra e a química da parte úmida. O Papel. p97-107. Abril 2002.

FARDIMb, P. Papel e química de superfície: Parte II – Revestimento e printabilidade. O Papel. p.75-83. Maio 2002.

FRANCCÃO, P. J. Amido de milho na fabricação de papéis a partir de aparas. O papel, n. 10, p. 49-53, ano 1987.

FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood. Chemistry: Ultrastructure: Reactions. Berlin. Walter de Gruyter. 1989.

FOELKEL, C. E. B.; BARRICHELO, L. E. G. Tecnologia de Celulose e Papel. ESALQ/USP. Piracicaba. 1975.

GALLANT, D. J. et al. Physical characteristics of starch granules and susceptibility to enzymatic degradation. European Journal of Clinical Nutrition. Basingstoke, v. 46, p. 3-16, 1992.

GALLIARD, T.; BOWLER, P. Morphology and composition of starch. In: GALLIARD. T. Starch: properties and potential. Chichester: John Wiley & Sons, 1987. 151 p.

GARCÍA, C. B. Anatomia, composição e propriedade de cinco madeiras paraguaias. 1995. 126f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1995.

GIERER, J. Chemical aspects of Kraft pulping. Wood Science and Technology, v.14, p.241-266, 1980

GONÇALVES, A. R.; BENAR, P. Hydroxymethylation and oxidation of Organosolv lignins and utilization of the products. Bioresource Technology, 79, 103-111, 2001.

GOMIDE, José Lívio et al. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de Eucalyptus do Brasil. Revista Árvore, Viçosa, p.129-137, fev. 2005.

GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H.a Papermaking science and technology. chemical pulping. OyHelsinki: Fapet Oy, 2000. Livro 6. GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H.b Papermaking science and technology. forest products chemistry. OyHelsinki: Fapet Oy, 2000. Livro 3.

HASSEGAWA, M. Qualidade da madeira de Pinus taeda L. de procedência da África do Sul. Universidade Federal do Paraná. Curso de Pós- Graduação em Engenharia Florestal. Dissertação de Mestrado. Curitiba. 107p. 2003.

HERNÁNDEZ, J. A. Lignina Organosolv de Eucalyptus dunnii maiden, alternativa para a síntese de adesivos de poliuretano para madeira. Universidade Federal do Paraná. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Tese de Doutorado. Curitiba. 2007.

HORIMOTO, L. K. e CABELLO, C. Parâmetros para a produção de amidos catiônicos de fécula de mandioca e de batata doce. Revista Raízes. V. 1, P. 69-75, ano 2006.

KUTNEY, G. W. et al. A Review of Low versus High ClO₂ Substitution in the C Stage: Part I Pulp Quality. Pulp. Pap. Ca. Apr. 1984.

LEPORINI, Cesar. Adição de peróxido de hidrogênio no estágio de ozônio para melhorar a branqueabilidade da polpa. Papel, p.45-49, fev. 2004.

MARINELLI, P. S. Aplicação de amidos catiônicos de milho como auxiliares de floculação no tratamento de água. São Carlos. Dissertação de Mestrado-Ciência e Engenharia de Materiais da EESC/IFSC/IQSC-Universidade de São Paulo, 1999.

MAMBRIM FILHO, Otávio. Estudos Cinéticos das Reações de Compostos Modelos de Lignina com Peróxido de Hidrogênio. 1999. 105 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

MILANEZ, A e COLODETTE, J. Condições otimizadas para o branqueamento de polpa Kraft de eucalipto com seqüência DHT(PO)D. Papel, Viçosa, n., p. 46- 56,abr. 2006.

MORIOKA, M.K, Universidade Estadual Paulista "Júlio De Mesquita Filho" ,Câmpus Experimental de Itapeva Engenharia Industrial Madeireira, 2008.

MOUNTEER, Ann H.. Tratabilidade comparativa filtrados branqueamento ECF TCF polpakraft eucalipto. Disponível em:
<<http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/dc/dc101.pdf>>.
Acesso em: 10 out. 2008.

NAVARRO, S. M. Roberta. Estudo dos diferentes tipos de processos de branqueamento de celulose objetivando a comparação entre seus métodos e a geração do potencial de poluentes em seus respectivos efluentes. 2004. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

OLIVEIRA, Filho et al. Controle das emissões atmosféricas: uma preocupação permanente do setor. Papel, Santa Maria, n.9, p.84-95, 1996.

PAIVA, Tereza Cristina. Caracterização e tratamento de efluente de branqueamento TCF de indústria de papel e celulose. 1999. 112 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

PIOTTO, C. Zélia. Eco-eficiência na indústria de celulose e papel: estudo de caso. 2003. 379 f. Tese (Doutor em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

RATNIEKS, Edvins et al. O estágio ácido aprimora a produção na linha de fibras de eucalipto. Papel, n.8, p 101-106, 2001.

Scott, W. E. – Principles of Wet End Chemistry - Tappi Press , Atlanta, USA – 1996

SENAI CETCEP. Apostila do Curso de Especialização em Celulose e Papel: Branqueamento de Celulose, Telêmaco Borba, Paraná, 2001.

SILVA, Marcelo Rodrigues. O papel do ozônio na remoção dos ácidos hexenurônicos e na designificação durante o branqueamento ECF de polpa kraft de eucalipto. Acesso em: 15 set. 2008

TRINDADE, J.C.F. IC-Fecilcam, Engenharia de Produção Agroindustrial, Fecilcam,2009;

VENTORIM, G. Apostila de tecnologia de celulose: Faculdade de Engenharia Industrial Madeireira. Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2005.

VENTORIM, G. Processos de baixo impacto ambiental para branqueamento de fibras secundárias: 1988. Tese (Magister Scientiae em Curso de Ciências Florestais) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1988.

Pulp and Paper Manufacture – Stock Preparation – Volume 06 , Tappi Press, Atlanta, USA - 1992.