



NÉSTOR DAVID LÓPEZ GONZÁLEZ

**SECAGEM CONVECTIVA DE PAPEL RECICLADO COM
INCORPORAÇÃO DE CORANTES NATURAIS**

**CAMPINAS
2012**



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Néstor David López González

**“SECAGEM CONVECTIVA DE PAPEL RECICLADO COM
INCORPORAÇÃO DE CORANTES NATURAIS”**

Orientadora: Profa. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

Co-orientadora: Profa. Dra. Sandra Cristina dos Santos Rocha

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na área de Processos em Tecnologia Química.

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química apresentada e aprovada pela banca examinadora em 16 de Agosto de 2012.

Profa. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

Campinas - São Paulo
Agosto / 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE
ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

L881s	<p>López González, Néstor David</p> <p>Secagem convectiva de papel reciclado com incorporação de corantes naturais / Néstor David López González. -- Campinas, SP: [s.n.], 2012.</p> <p>Orientador: Melissa Gurgel Adeodato Vieira</p> <p>Coorientador: Sandra Cristina dos Santos Rocha.</p> <p>Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.</p> <p>1. Resíduos de papel - Reaproveitamento. 2. Papel - Indústria. 3. Corantes naturais. 4. Cúrcuma. 5. Urucum. I. Vieira, Melissa Gurgel Adeodato, 1979-. II. Rocha, Sandra Cristina dos Santos, 1957-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.</p>
-------	---

Título em Inglês: Convective drying of recycled paper with incorporation of natural dyes

Palavras-chave em Inglês: Waste paper - Reuse, Paper – Industry, Natural dyes, Turmeric, Annatto

Área de concentração: Processos em Tecnologia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Samira Maria Leão Carvalho, Mariana Altenhofen da Silva

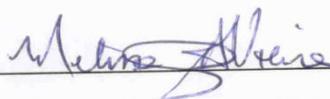
Data da defesa: 16-08-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
PROCESSOS EM TECNOLOGIA QUÍMICA**

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado **SECAGEM CONVECTIVA DE PAPEL RECICLADO COM INCORPORAÇÃO DE CORANTES NATURAIS**, elaborada por **Néstor David López González**, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

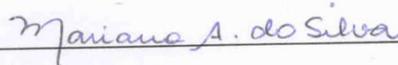


Profª. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

FEQ/UNICAMP – Orientadora



Profª. Drª. Samira Maria Leão Carvalho – UFPA



Profª. Dra. Mariana AltenhoFen da Silva – FEQ/UNICAMP

Campinas (SP) – Brasil

Agosto 2012

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, em especial:

À Profa. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira pela orientação e apoio na realização deste projeto;

À Profa. Dra. Sandra Cristina dos Santos Rocha, pela co-orientação e grande contribuição;

À Faculdade de Engenharia Química da Unicamp;

As bolsistas que contribuíram significativamente nas análises laboratoriais: Marina e Suzanna;

Aos colegas dos Laboratórios LEPA e LEA pelo apoio e amizade;

À minha família e Lucy pelo apoio e incentivo em todos os momentos;

A CNPq, FAPESP e SAE pelo auxílio financeiro.

Valeu Brasil!!!

RESUMO

O papel está presente em muitas das atividades do cotidiano que vão desde usos sanitários, passando pelas embalagens até fins educativos. Este material que teve sua origem há quase 2000 anos, continua sua evolução na procura de alternativas limpas para seu reaproveitamento. Novos processos de reciclagem, secagem e a incorporação de materiais alternativos para melhorar as propriedades do papel fazem desta área de pesquisa a base para a criação de novas tecnologias e produtos com apelo ambiental. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo a avaliação da reutilização de papel de escritório na forma de papel cartão com adição de extratos corantes naturais Carmim de cochonilha, Cúrcuma e Urucum, implementando um processo de destintagem dos papéis a serem reciclados e secando o papel em um secador convectivo em escala laboratorial para obter papel cartão artesanal colorido. Para isto, foi determinada uma formulação para cada uma das três polpas a serem tingidas com os corantes naturais e construídas as curvas de secagem para diferentes condições de secagem. Efetuou-se uma análise comparativa da qualidade dos papéis obtidos em diferentes condições de secagem e avaliou-se a degradação da cor dos papéis obtidos sob diferentes condições de iluminação. O estudo da secagem mostrou que as polpas fabricadas com cada um dos três corantes apresentaram processos de secagem equivalentes apesar de ter formulações diferentes. Além disso, uma análise estatística mostrou que a velocidade e a temperatura do ar de secagem influenciam positivamente o processo, afetando a duração deste. Na avaliação da qualidade dos papéis verificou-se que esta pode ser afetada por variações nas condições de secagem. Uma menor qualidade foi obtida em papéis secos sob condições mais drásticas de velocidade e temperatura do ar. Os testes de colorimetria realizados nas amostras evidenciaram que as condições de secagem podem modificar a saturação das cores dos papéis, gerando diferenças colorimétricas nos papéis obtidos e apresentando cinéticas de degradação diferentes para cada papel fabricado. Os extratos corantes de Carmim de cochonilha, Urucum e Cúrcuma apresentaram boa estabilidade no teste de abrigo à luz, mas nos testes realizados com luz ultravioleta e fluorescente a estabilidade das cores foi baixa. O carmim de cochonilha se apresentou como o corante com maior estabilidade e poder tintorial. Os corantes naturais analisados nesta pesquisa mostraram potencial para serem utilizados na fabricação de papéis reciclados artesanais.

ABSTRACT

The paper is present in many everyday activities from sanitary uses, through the packaging until educational purposes. This material was originated almost 2000 years ago, and continues its evolution in the search of environmental alternatives to be reused. New processes to recycling, drying and the incorporation of alternative materials carry out an important role for the creation of new products and new technologies with environmental appeal. In this context, this work aimed the evaluation of office paper in the form of cardboard with the addition of natural extracts dyes such as Cochineal Carmine, Turmeric and Annatto, using a de-inking process of paper and drying in a convective-scale laboratory dryer for obtain a colorful handmade paper card. For this, a formulation was determined for each of the three paper pulp to be dyed with natural dyes, the drying curves were analyzed for different drying conditions, moreover a comparative analysis of the quality of the paper obtained under different conditions of drying was accomplished and the degradation of color paper obtained under different lighting conditions was evaluated. The study showed that drying of the paper pulp manufactured for each of the three dyes present equivalent drying processes, despite that these had different formulations; in addition, a statistical analysis showed that the air velocity and temperature of the drying air have a positively influence in the process. In the study of quality of paper, it has been demonstrated that variations in the drying conditions affects the quality of paper, such as reducing these with the increase in velocity and air temperature. The colorimetric test showed that the drying conditions can change the color saturation of the paper, causing colorimetric differences in the papers obtained and having different degradation kinetics for each paper produced. The extracts of cochineal carmine, Annatto and Turmeric dyes showed good stability under the test of light; however, the stability for the test performed with ultraviolet and fluorescent light. The results using cochineal carmine dye presented greater stability and tinctorial power. Natural dyes tested in this study showed potential to be used in the manufacture of handmade recycled paper.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Motivação à Pesquisa	1
1.2 Objetivos.....	3
Objetivo Geral	3
Objetivos Específicos.....	3
2. REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 Origem histórica do papel.....	4
2.2 Pasta Celulósica	5
2.2.1 Produção da pasta celulósica	7
2.3 Reciclagem do papel	8
2.4 Destintagem do papel reciclado.....	9
2.5 Secagem	10
2.5.1 Considerações gerais do processo da secagem.....	11
2.5.2 Cinética de secagem.....	13
2.5.3 Modelos matemáticos de secagem.....	15
2.5.4 Secagem de Papel	18
2.6 Características do Papel.....	23
2.7 Corantes.....	24
2.7.1 Corantes sintéticos.....	26
2.7.2 Corantes naturais.....	27
2.7.2.1 Carmim de Cochonilha	27
2.7.2.2 Urucum.....	28
2.7.2.3 Corante de Cúrcuma.....	30
2.8 Coloração do papel	32
2.8.1 Colorimetria.....	32
2.8.2 Coordenadas CIEL*,a*,b*	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 Planejamento do trabalho.....	36
3.2 Materiais.....	36
3.3 Determinação da concentração de corantes.....	37

3.4	Preparação da polpa.....	37
3.5	Sistema experimental	38
3.5.1	Sistema de flotação.....	38
3.5.2	Sistema de secagem.....	39
3.6	Caracterização da polpa de papel	43
3.6.1	Tipo de fibra.....	43
3.6.2	Concentração de sólidos da polpa.....	43
3.7	Caracterização física do papel.....	43
3.7.1	Teor de umidade.....	44
3.7.2	Gramatura.....	44
3.7.3	Espessura.....	44
3.7.4	Densidade aparente.....	44
3.7.5	Densidade real.....	44
3.7.6	Porosidade.....	45
3.7.7	Resistência à tração e alongamento.....	46
3.8	Análise de coloração	46
3.9	Planejamento experimental.....	47
3.10	Cinética da secagem da polpa de celulose.....	49
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1	Determinação da concentração de corantes.....	50
4.2	Caracterização da polpa de papel.....	51
4.2.1	Análise da fibra de celulose.....	51
4.2.2	Concentração de sólidos nas polpas.....	53
4.3	Cinética de secagem da polpa de papel.....	54
4.4	Análise da qualidade	79
4.5	Estabilidade da cor (C*) dos papéis em exposição e em ausência de luz.....	96
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	107
5.1	Conclusões	107
5.2	Sugestões para trabalhos futuros	109
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110
	APÊNDICES	110

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 Estrutura molecular da celulose (SJÖSTRÖM e WESTERMARK, 1999).	6
Figura 2. 2 Curva típica do processo da secagem convectiva (TRAUB, 2002).	15
Figura 2. 3 Linha de secagem de papel convencional (BEER et al., 1998)	18
Figura 2. 4 Seção de secagem em linha de produção de papel cartão (Voith, 2011).	20
Figura 2. 5 Esquema do módulo experimental de secagem desenvolvido por Motta Lima et al. (2002).	22
Figura 2. 6 Estrutura do ácido carmínico (VERA e ZERLOTTI, 2009).	27
Figura 2. 7 Estrutura molecular do composto 9'- cis – BIXINA (LEVY e RIVADENEIRA, 2000).	29
Figura 2. 8 Estrutura molecular trans-NORBIXINA(LEVY e RIVADENEIRA, 2000).	29
Figura 2. 9 Estrutura química dos compostos curcuminóides (BUESCHER e YANG, 1990).	31
Figura 3. 1 Processo de preparação da polpa de papel reciclado.	38
Figura 3. 2 Esquema de célula de flotação (BARROS et al., 2009).	39
Figura 3. 3 Esquema do sistema experimental de secagem (VIEIRA, 2006).	40
Figura 3. 4 Imagens da tela que suporta a folha de papel (VIEIRA, 2006).	41
Figura 3. 5 Vista transversal e lateral do secador convectivo (VEIRA, 2006).	41
Figura 3. 6 Imagens da prensa de acrílico (VIEIRA, 2006).	42
Figura 3. 7 Imagens das câmaras opacas com lâmpadas fluorescentes e UV.	47
Figura 4. 1 Fotos da polpa de papel utilizando microscopia óptica, com ampliação de 50x: (a) e (b) polpa tingida com extrato de cúrcuma, (c) e (d) polpa tingida com extrato corante de Urucum, (e) e (f) polpa tingida com extrato corante de Carmim de cochonilha...	51
Figura 4. 2 Fotos das fibras de celulose utilizando a técnica MEV, com ampliações de: (a) 4000x, (b) 1500 x, (c) 100 x e (d) 1500 x.	53
Figura 4. 3 Curvas de secagem para as telas (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5 nas condições de operação do ensaio 1 (Var: 0,3 m/s; Tar: 70°C), para polpas tingidas com extrato corante de Cúrcuma, Urucum e Carmim de cochonilha.	55
Figura 4. 4 Curvas de secagem para as telas (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5 nas condições de operação do ensaio 4 (Var: 0,7 m/s; Tar: 90°C), para polpas tingidas com extrato corante de Cúrcuma, Urucum e Carmim de cochonilha.	56

Figura 4. 5 Curvas de secagem para as telas (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5 nas condições de operação do ensaio 5 (V_{ar} : 0,5 m/s; T_{ar} : 80°C), para polpas tingidas com extrato corante de Cúrcuma, Urucum e Carmim de cochonilha.	57
Figura 4. 6 Parâmetros do ar de entrada e saída para os ensaios 1 (a) (V_{ar} : 0,3 m/s; T_{ar} : 70°C) e 4 (b) (V_{ar} : 0,7 m/s; T_{ar} : 90°C).....	59
Figura 4. 7 Curvas de temperatura das telas 1, 2, 3, 4 e 5 em função do tempo para os ensaios 1 (a) (V_{ar} : 0,3 m/s; T_{ar} : 70°C) e 4 (b) (V_{ar} : 0,7 m/s; T_{ar} : 90°C).....	60
Figura 4. 8 Curva de secagem convectiva para o ensaio 1(a) (V_{ar} : 0,3 m/s; T_{ar} : 70°C) e 4 (b) (V_{ar} : 0,7 m/s; T_{ar} : 90°C).....	61
Figura 4. 9 Curvas de temperatura da tela 1 e 5 nos ensaios 1(T_{ar} : 70 °C; V_{ar} : 0,3 m/s) e 2 (T_{ar} : 90 °C; V_{ar} : 0,3 m/s).	62
Figura 4. 10 Curvas de secagem em função do tempo das telas 1 e 5 nos ensaios 1(T_{ar} : 70 °C; V_{ar} : 0,3 m/s) e 2 (T_{ar} : 90 °C; V_{ar} : 0,3 m/s).	62
Figura 4. 11 Curvas de taxa de secagem das telas 1 e 5 nos ensaios 1(T_{ar} : 70 °C; v_{ar} : 0,3 m/s) e 2 (T_{ar} : 90 °C; v_{ar} : 0,3 m/s).	62
Figura 4. 12 Curvas de secagem em função do tempo das telas 1 e 5 nos ensaios 1(a) (T_{ar} : 70 °C; V_{ar} : 0,3 m/s) e 3(b) (T_{ar} : 70 °C; V_{ar} : 0,7 m/s).....	63
Figura 4. 13 Curvas de taxa de secagem das telas 1 e 5 nos ensaios 1 (a) (T_{ar} : 70 °C; V_{ar} : 0,3 m/s) e 3 (b) (T_{ar} : 90 °C; V_{ar} : 0,3 m/s).....	64
Figura 4. 14 Ajuste do modelo não linear de Page à curva de secagem do ensaio (T_{ar} =70°C, v_{ar} =0,3 m/s) para a tela 2, R^2 = 0,99353.....	66
Figura 4. 15 Diagrama de Pareto para o parâmetro k obtido pelo ajuste do modelo de Page para a tela 2.....	66
Figura 4. 16 Diagrama de Pareto para o parâmetro n obtido pelo ajuste do modelo de Page para a tela 2.....	67
Figura 4. 17 Ajuste do modelo não linear de Midilli à curva de secagem do ensaio 1(T_{ar} =70°C, v_{ar} =0,3 m/s) para a tela 2, R^2 = 0,99928.....	68
Figura 4. 18 Diagrama de Pareto para o parâmetro k obtido pelo ajuste do modelo de Midilli para a tela 2.	68
Figura 4. 19 Diagrama de Pareto para o parâmetro n obtido pelo ajuste do modelo de Midilli para a tela 2.	69

Figura 4. 20 Diagrama de Pareto para a taxa inicial de secagem N_i .	70
Figura 4. 21 Superfície de resposta do modelo codificado baseado no erro puro, para a taxa inicial de secagem N_i .	72
Figura 4. 22 Valores preditos em função dos valores observados para a taxa inicial de secagem N_i .	72
Figura 4. 23 Diagrama de Pareto para a taxa de secagem constante N_c .	73
Figura 4. 24 Superfície de resposta do modelo codificado baseado no erro puro, para a taxa de secagem constante.	75
Figura 4. 25 Valores preditos em função dos valores observados para a taxa inicial de secagem N_c .	75
Figura 4. 26 Diagrama de Pareto para o teor de umidade final parametrizada X_f/X_0 .	76
Figura 4. 27 Superfície de resposta do modelo codificado baseado no erro puro, para o teor de umidade final parametrizado.	78
Figura 4. 28 Valores preditos em função dos valores observados para o teor de umidade parametrizado X_f/X_0 .	78
Figura 4. 29 Influencia das condições de secagem na gramatura média das folhas de papel para a tela 3. a) polpa tingida com extrato corante de Carmim de cochonilha, b) Cúrcuma, c) Urucum. Legenda: A: (-1;-1); B: (0;0) e C: (+1;+1).	82
Figura 4. 30 Influência das condições de secagem na espessura média das folhas para a tela n°. 3 para os corantes (a)Carmim; (b) Cúrcuma e (c) Urucum. Legenda: A (-1;-1); B (0;0) e C (+1;+1).	85
Figura 4. 31 Influência das condições de secagem na densidade aparente das folhas para a tela n°. 3 para os corantes (a)Carmim; (b) Cúrcuma e (c) Urucum. Legenda: A (-1;-1); B (0;0) e C (+1;+1).	87
Figura 4. 32 Influência das condições de secagem na porosidade do papel para a tela n°. 3 para os corantes (a)Carmim; (b) Cúrcuma e (c) Urucum. Legenda: A (-1;-1); B (0;0) e C (+1;+1).	89
Figura 4. 33 Influência das condições de secagem na resistência à tração da folha de papel da tela n°. 3 (a)Carmim; (b) Cúrcuma e (c) Urucum. Legenda: A: (-1,-1); B: (0,0); C: (+1,+1).	91

Figura 4. 34	Influência das condições de secagem no alongamento da folha de papel da tela n ^o . 3 para (a)Carmim; (b) Cúrcuma e (c) Urucum. Legenda: A: (-1,-1); B: (0,0); C: (+1,+1).	93
Figura 4. 35	Influência das condições de secagem no índice de tração da folha de papel da tela n ^o . 3 para (a)Carmim; (b) Cúrcuma e (c) Urucum. Legenda: A: (-1,-1); B: (0,0); C: (+1,+1).	95
Figura 4. 36	Saturação da cor dos papéis tingidos com extrato corante de Carmim de cochonilha em ausência da luz.	98
Figura 4. 37	Saturação da cor dos papéis tingidos com extrato corante de Cúrcuma em ausência da luz.	99
Figura 4. 38	Saturação da cor dos papéis tingidos com extrato corante de Urucum em ausência da luz.	100
Figura 4. 39	Saturação da cor dos papéis tingidos com extrato corante de Carmim de cochonilha com exposição á luz florescente.....	101
Figura 4. 40	Saturação da cor dos papéis tingidos com extrato corante de Cúrcuma com exposição á luz florescente	102
Figura 4. 41	Saturação da cor dos papéis tingidos com extrato corante de Urucum com exposição à luz florescente	103
Figura 4. 42	Saturação da cor dos papéis tingidos com extrato corante de Carmim de cochonilha com exposição à luz ultravioleta.....	104
Figura 4. 43	Saturação da cor dos papéis tingidos com extrato corante de Cúrcuma com exposição à luz ultravioleta.....	105
Figura 4. 44	Saturação da cor dos papéis tingidos com extrato corante de Urucum com exposição à luz ultravioleta.....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 Distribuição de secadores segundo sua aplicação na indústria papelreira nos Estados Unidos	19
Tabela 3. 1. Concentrações testadas para cada corante.	37
Tabela 3. 2 Níveis codificados das variáveis independentes.....	48
Tabela 4. 1 Formulações escolhidas para a fabricação do papel.....	50
Tabela 4. 2 Comprimentos de fibra das polpas tingidas com extratos corantes de Cúrcuma, Urucum e Carmim de cochonilha	52
Tabela 4. 3 Concentração de sólidos das polpas analisadas para as condições experimentais dos ensaios realizados.....	54
Tabela 4. 4 Condições operacionais e resultados dos ensaios de secagem realizados para a polpa de celulose tingida com extrato corante de Cúrcuma	58
Tabela 4. 5 Ajuste de X/X_0 em função do tempo, utilizando o modelo não linear de Page, para a tela 2.....	65
Tabela 4. 6 Ajuste de X/X_0 em função do tempo, utilizando o modelo não linear de Midilli, para a tela 2.....	67
Tabela 4. 7 Variáveis independentes e das respostas para os ensaios de cinética de secagem da tela 3.....	70
Tabela 4. 8 Coeficiente de regressão para N_i da tela 3	71
Tabela 4. 9 Análise de variância para a resposta N_i da tela 3.....	71
Tabela 4. 10 Teste F para a resposta N_i da tela 3.....	71
Tabela 4. 11 Coeficiente de regressão para N_c da tela 3.	73
Tabela 4. 12 Análise de variância para a resposta N_c da tela 3.	74
Tabela 4. 13 Teste F para a resposta N_c da tela 3.	74
Tabela 4. 14 Coeficiente de regressão para X_f/X_0 da tela 3.	76
Tabela 4. 15 Análise de variância para a resposta X_f/X_0 da tela 3.	77
Tabela 4. 16 Teste F para a resposta X_f/X_0 da tela 3.....	77
Tabela 4. 17 Teor de umidade final (b.s) das folhas secas em diferentes condições (Kg/Kg).....	79
Tabela 4. 18 Resultados da gramatura média (g/m^2).....	80

Tabela 4. 19 Resultados da análise da espessura média (mm).	83
Tabela 4. 20 Resultados da densidade aparente (g/cm ³).	86
Tabela 4. 21 Resultados da análise da densidade real	87
Tabela 4. 22 Resultados de porosidade do papel.....	88
Tabela 4. 23 Resultados da análise de resistência à tração.....	90
Tabela 4. 24 Resultados da análise de alongamento.	92
Tabela 4. 25 Resultados da análise de índice de tração.....	94

NOMENCLATURA

W_D : Fluxo mássico ($\text{Kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{m}^2\text{s}$)

Y : umidade média da corrente gasosa ($\text{Kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{Kg}_{\text{arseco}}$)

Y_S : umidade do gás na superfície da camada limite ($\text{Kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{Kg}_{\text{arseco}}$)

K : coeficiente de transferência de massa ($\text{Kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{Kg}_{\text{arseco}}$)

$\frac{dX}{dt}$ = taxa de secagem ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$)

h = coeficiente de transferência de calor ($\text{kJ}/\text{m}^2\text{s}^\circ\text{C}$)

A = área da superfície exposta (m^2)

T_a = temperatura ambiente ($^\circ\text{C}$)

T_{bu} = temperatura de bulbo úmido ($^\circ\text{C}$)

H_{vap} = calor latente de vaporização (J/mol)

X : teor de umidade

t : tempo de secagem (s)

r : distância do centro até o ponto (cm)

D_{ef} : difusividade efetiva (cm^2/s)

X_{eq} : umidade de equilíbrio (b.s.)

D_{ef} : difusividade efetiva (cm^2/s)

t : tempo (s)

R : raio de partícula (cm)

l : espessura da placa (cm)

$\frac{X-X_e}{X_0-X_e}$ = razão de umidade, decimal base seca, adimensional

b : parâmetro eq. (2.9)

K = constante de secagem (s^{-1})

L^* =Luminosidade

h^* = saturação

C^* = Croma

Q_{ar} : vazão mássica do ar (kg/min)

α : coeficiente de descarga para a placa de orifício

T : temperatura do ar ($^\circ\text{C}$)

ΔP_1 : queda de pressão na placa de orifício (cm H₂O)

m : a_2/a_1

a_1 : área do tubo (cm²)

a_2 : área do orifício da placa (cm²)

b : pressão barométrica local (mmHg)

ξ : fator de compressibilidade para a placa de orifício

$P_{est,1}$: pressão estática a montante da placa de orifício (cm H₂O)

V : volume total da folha (cm³)

V_w : volume da fase líquida (cm³)

V_{ar} : volume da fase gasosa (cm³)

V_s : volume da fase sólida (cm³)

m : massa total do papel (g)

m_w : massa de líquido no papel (g)

m_s : massa de sólido no papel (g)

ε : porosidade do papel

ρ_{ap} : densidade aparente do papel (g/cm³)

ρ_r : densidade real do papel (g/cm³)

ρ_w : densidade da água líquida (g/cm³)

MQ: Média Quadrática (ANOVA)

SQ: Soma Quadrática (ANOVA)

R^2 : Coeficiente de regressão

1. INTRODUÇÃO

1.1 Motivação à Pesquisa

A invenção do papel no ano 105 d.C., na antiga China, permitiu ao homem não somente criar um meio para visualizar suas ideias, mas também desenvolver um produto que é a base de outros produtos imprescindíveis na sociedade atual, como as embalagens e os papéis sanitários, além das inúmeras classes de papel utilizadas em diversos tipos de publicações.

Devido à grande produção de papel, a indústria papelreira gera grandes quantidades de resíduos, segundo a EPA (2012), os processos industriais da fabricação do papel geram resíduos como compostos organo-halogenados absorvíveis (AOX), compostos orgânicos voláteis (VOC), compostos reduzidos de enxofre, compostos organoclorados, corantes, sedimentos e lodos, dentre outros, que podem ser prejudiciais ao ar, à água e ao solo.

A reciclagem vem se mostrando como uma alternativa na redução do consumo de água, energia e madeira na produção de papel, além de reduzir as quantidades de resíduos e diminuir o volume de detritos a serem descartados em lixões ou dispostos em aterros sanitários. Em 2010, foram reciclados no Brasil 43,5% do papel consumido (BRACELPA, 2012), que equivalem a 4 milhões de toneladas, enquanto que, nos Estados Unidos, foram reciclados 63,6% (AF&PA, 2012) e na Europa 68,9 %, no mesmo ano (EPRC, 2012).

Além destas estatísticas, pesquisas recentes evidenciam a importância da reciclagem como um processo ambientalmente correto, que pode ser otimizado em todas as suas etapas, especialmente nas de alto consumo energético, como a secagem (VIEIRA, 2006), bem como em etapas que se caracterizam por gerar efluentes poluídos, como a destintagem (BARROS *et al.*, 2009).

O processo de coloração do papel pode-se inserir no conceito de ambientalmente correto por substituição dos tradicionais corantes sintéticos obtidos a partir de produtos como o benzeno, naftaleno, antraceno, tolueno, parafinas e o xileno, ou compostos orgânicos como ácidos, álcalis, sais, entre outros (SHREVE, 1980), por corantes orgânicos naturais obtidos mediante a extração e a concentração de derivados de plantas e animais.

Existe no mercado uma ampla gama de produtos naturais com propriedades corantes e de origem natural, utilizados tradicionalmente pelas indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética. Dentre esses podem-se citar o urucum, conhecido por ser o corante natural mais usado na indústria de alimentos em todo mundo, com uma produção no Brasil de 40% em relação à produção mundial, assim como a cúrcuma ou açafrão da Índia, nativa da América do sul, da Ásia e da Índia, e o carmim de cochonilha, originário do Peru, extraído do inseto *Dactylopius coccus*. Apesar de serem de fácil obtenção e baixo custo, estes corantes ainda carecem de pesquisas no setor de produção de papéis reciclados artesanais.

O aproveitamento dos corantes naturais, aliado a processos considerados limpos e eficientes para a fabricação de papel, como a secagem convectiva forçada e a destintagem da polpa, utilizando agentes descolorantes alternativos e de baixo custo, fazem da fabricação sustentável de papel um foco de interesse científico com grande potencial de aplicação em cooperativas produtoras de papéis reciclados artesanais, sendo, uma alternativa aos processos tradicionais. Isto faz com que esta pesquisa esteja focada nas três condições que segundo Petek Glavič (1996) o desenvolvimento sustentável deve ter: conservação de recursos, proteção ao meio ambiente, e desenvolvimento social.

A indústria papelreira do Brasil posicionou-se como a quarta produtora mundial de celulose, e a décima segunda como produtora de papel no ano 2008. Assim, pesquisas nesta área tornam-se fundamentais para o contínuo desenvolvimento da indústria e da sustentabilidade desta.

Este trabalho tem como objetivos a avaliação da obtenção de papel cartão artesanal a partir de papel de escritório utilizando diferentes formulações para a fabricação de polpas de celulose, variando-se a formulação proposta por Vieira (2006), através da incorporação de corantes orgânicos naturais extraídos da cúrcuma, urucum e carmim de cochonilha. Realizou-se a secagem convectiva forçada em escala de laboratório, precedida de um processo de destintagem do papel, conforme proposto por Barros *et al.* (2009). A análise da qualidade do produto final foi baseada na avaliação da estabilidade da cor dos papéis, expondo-os à luz ultravioleta e fluorescente, além da ausência da luz, e das propriedades físicas do papel para cada formulação e condição de secagem. Com os resultados pretende-se direcionar a aplicação deste tipo de tecnologia às pequenas cooperativas de reciclagem de papel.

1.2 Objetivos

Objetivo Geral

Avaliação da reutilização de papel de escritório na forma de papel cartão com adição de corantes naturais utilizando secagem convectiva forçada.

Objetivos Específicos

- Avaliar no produto final o efeito das diferentes variações da formulação da polpa de papel proposta em Vieira (2006), adicionando-se corantes à base de produtos naturais.
- Aplicar a metodologia de destintagem de papel de escritório impresso com *toner* desenvolvida por Barros *et al.* (2009).
- Determinar as curvas de secagem em diferentes condições operacionais, segundo um planejamento fatorial estatístico de experimentos.
- Analisar a qualidade do produto final obtido, em diferentes condições de secagem, relacionando-a com as condições operacionais, concentração de corantes na pasta e as propriedades físico-mecânicas e ópticas dos papéis.
- Avaliar a estabilidade da coloração dos papéis em exposição e em ausência de luz fluorescente e ultravioleta.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Origem histórica do papel

A invenção do papel é o resultado da evolução do homem e de sua necessidade de comunicação. Devido à evolução e o desenvolvimento da fala e do desenho, o homem chegou ao que hoje conhecemos como papel.

Desde madeiras até metais, passando por pedras, cerâmicas, folhas, pranchas de argila, cera e bronze, foram usados na Mesopotâmia, Grécia e na antiga Roma como primeiros intentos para se obter a funcionalidade do papel como atualmente o conhecemos. O posterior desenvolvimento em diferentes regiões e tempos levou o homem à criação do *papiro*, no mediterrâneo em 3200 a.C., o *pergamino*, na Ásia menor, com registros de 258 a 197 a.C. baseado em peles de animais, e o papel *pré-colombiano*, criado em terras americanas usando fibras e cascas das árvores, com registros que datam do ano 2100 a.C. Finalmente, no ano de 105 d.C., na antiga China, T'sai-Lun obteve sucesso ao inventar o primeiro papel da história como o conhecemos atualmente (ASUNCION, 2003).

O papel de T'sai-Lun foi obtido esmagando e moendo as fibras de plantas extraídas de cascas, redes de pesca e trapos, em pilões e moinhos manuais. Estas fibras foram submergidas em água com cal para serem amaciadas e fermentadas. A pasta resultante foi misturada com água, e com uma peneira feita de fibras de bambu ou pano coletou-se a quantidade de polpa necessária para a formação de uma folha de papel. Posterior a este processo, foi utilizada a secagem ao ar livre.

Após a criação do papel, este começou sua viagem pelos mesmos caminhos da rota da seda, até chegar à Europa, onde o desenvolvimento técnico se fez mais rapidamente no século XVII, com a utilização das “pilas holandesas”, que foram usadas na decomposição das fibras de trapo e madeira. A evolução continuou e no ano de 1799 a primeira máquina para a fabricação de papel foi construída, sendo o início das grandes fábricas de papel e da evolução das máquinas, fazendo da indústria papeleira uma das maiores da economia mundial (HOLIK, 2006).

No século XIX a procura de matéria prima para a fabricação do papel era cada vez mais difícil, sendo a principal fonte para a produção ainda o trapo. No entanto, no ano de 1843, Saxon

Friederich Gottlob Keller criou a máquina trituradora de madeira para a produção de polpa de papel. Posteriormente, em 1854, Hugh Burges e Charles Watt desenvolveram o processo alternativo para a produção de “polpa química”, uma polpa de papel a partir de madeira. Este processo tinha como objetivo hidrolisar a lignina.

As máquinas de cilindros surgiram no século XIX com o modelo de Dickinson. Estas máquinas incorporavam a seção de secagem, o que permitiu maior rapidez no processo e volume de produção (EP&PI, 2012).

Nos últimos anos, a indústria papelreira além de oferecer produtos com melhor acabamento, tem se preocupado com a otimização de processos e a eficiência energética, além da diminuição de materiais contaminantes nas linhas de produção, o desenvolvimento do cultivo de florestas e o aumento da reciclagem. Isto se deve à consciência ambiental na sociedade atual e à criação de decretos que as obrigam a procurar processos de produção limpos e responsáveis.

2.2 Pasta Celulósica

A indústria papelreira faz uso de diversos materiais que contém celulose, como bambu, juta, bagaço, cânhamo, linho, cevada, arroz, trigo e algodão, além das fibras recuperadas (ROBERTS, 1996). Todavia, a madeira ainda é principal fonte de celulose, que por sua vez é o componente essencial na estrutura do papel (BAJPAI, 2010).

A fabricação de papel consiste basicamente em duas etapas: a produção da polpa e o processamento desta. A obtenção da polpa virgem baseia-se na madeira como matéria prima, que precisa passar por um tratamento para a separação da celulose.

Existem dois tipos de madeiras empregadas na produção industrial da celulose, com morfologias e propriedades diferentes. As madeiras moles (*softwood*) produzem fibras mais longas e fortes do que as madeiras duras (*hardwood*). Mas, por suas características intrínsecas, as fibras das madeiras moles apresentam problemas no processo de fabricação, como a tendência de não uniformidade na distribuição da massa nas folhas (ROBERTS, 1996).

Segundo a BRACELPA (2012), as madeiras provenientes de espécies coníferas, como o pinus, classificadas como moles (*softwood*), produzem fibras longas, com comprimentos que variam de 2-5 mm e constituem 17,2% das florestas plantadas do setor papelreiro no Brasil. Ao

contrário, as fibras das madeiras duras (*hardwood*), presentes principalmente no eucalipto, produzem fibras denominadas curtas, dentre 0,5 e 2 mm de comprimento, que constituem 81,6% das florestas plantadas.

A celulose é um polissacarídeo de cadeia longa formado por moléculas de D-glucosa unidas por meio de ligações $\beta(1-4)$ (Figura 2.1), com um grau de polimerização de 10.000 quando originada de madeiras e até 15.000 quando obtida do algodão. A celulose está presente nos estados cristalino e amorfo sendo o principal componente estrutural da madeira. A celulose apresenta uma proporção de 40-45% em peso de massa seca na maioria das madeiras (SJÖSTRÖM e WESTERMARK, 1999).

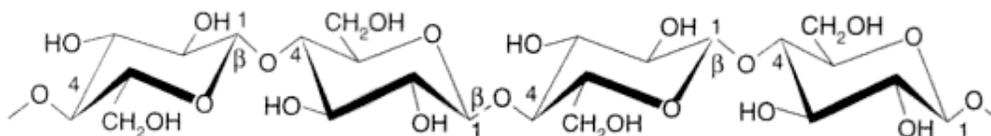


Figura 2. 1 Estrutura molecular da celulose (SJÖSTRÖM e WESTERMARK, 1999).

Além da celulose, a madeira possui outros constituintes como a lignina, hemiceluloses, extratos e compostos inorgânicos, que estão presentes em menor proporção em relação à celulose, consideradas indesejáveis na produção do papel.

A lignina é um polímero aromático tridimensional, cuja unidade estrutural é o fenilpropano, que está presente nas paredes celulares reforçando-as e dando rigidez à madeira, além de impermeabilizar os elementos condutivos do xilema e proteger a madeira contra ataques de microrganismos. A lignina constitui cerca de 17-33% em peso de massa seca e deve ser retirada das fibras da madeira, pois afetam a coloração dos papéis (ROBERTS, 1996; DONALDSON, 2000).

O grupo das hemiceluloses é formado por polissacarídeos com baixo grau de polimerização (150-200). As principais hemiceluloses presentes nas madeiras estão constituídas majoritariamente pelos monossacarídeos hexoses D-glicopiranosose, D-manopiranosose e D-galactopiranosose e pelas pentoses D-xilopiranosose e L-arabinoglucouranoxilanas, além de galactoglucomananas nas madeiras moles, chegando até 20% em peso de massa seca, e

glucuoranoxilanas nas madeiras duras, atingindo 15-30% em peso de massa seca (ROBERTS, 1996).

As substâncias extrativas que em pequena porcentagem compõem as madeiras são principalmente terpenóides, esteróides, óleos, ceras, fenóis, entre outros. Estas substâncias estão presentes em proporções de 2-5% em peso de massa seca da madeira e são solúveis em solventes orgânicos e água (SJÖSTRÖM e WESTERMARK, 1999).

O conteúdo de componentes inorgânicos na madeira é baixo e não excede 1% em peso de massa seca. Os cátions presentes são: o cálcio, o potássio e o magnésio. Estes componentes estão presentes na forma de carbonatos, silicatos, fosfatos, oxalatos além de ferro e manganês, que se apresentam em menores proporções (SJÖSTRÖM e WESTERMARK, 1999).

2.2.1 Produção da pasta celulósica

A produção da pasta celulósica se inicia com os cavacos, que são obtidos depois de cortar, descascar e picar a madeira. Existem vários processos para a obtenção das pastas. Cada um deles produz diferentes tipos de pasta, que por sua vez produz diferentes tipos de papel.

Existem quatro classes de processos para a obtenção das pastas celulósicas:

- Processo mecânico (MP): este processo obtém pastas por meios mecânicos, porém não separa a lignina da celulose e conserva todos os constituintes originais da madeira na pasta. Este tipo de processo produz papéis que se tornam amarelos quando são expostos à luz, devido à oxidação da lignina (HÖGLUND, 2009).
- Processo termomecânico (TMP): é uma melhora ao processo mecânico, utilizando o aquecimento das fibras a temperaturas de 100-140 °C, e com pressurização do sistema, com o objetivo de mudar a lignina e as fibras de celulose do estado sólido para um estado plástico que facilita a sua extração.
- Processo quimiotermomecânico (CTMP): este processo utiliza reagentes para decompor a lignina antes de iniciar o processo termomecânico. Portanto, a pasta obtida tem uma qualidade superior a dos processos mecânicos.
- Processo químico (QP): o principal processo deste tipo na indústria papeleira é o processo Kraft, consistindo na separação da lignina e da hemicelulose da celulose, utilizando reagentes químicos como hidróxido de sódio e sulfito de sódio (PÖYRY, 1996).

2.3 Reciclagem do papel

Tradicionalmente a matéria prima usada na fabricação de papel foi o trapo, e posteriormente, junto com o trapo, a reutilização de papéis velhos, mostrando que a reciclagem tem estado presente desde o início da fabricação do papel.

No século XIX foi utilizada a madeira como fonte de fibras para a produção de papel. Com isto, a indústria papelreira foi capaz de atender a crescente demanda de produtos na sociedade de consumo emergente do pós-guerra, sobretudo nos países com menores recursos madeireiros para a produção de celulose, como a Europa ocidental ou o Japão. Por este motivo, o custo da produção diminuiu, e o consumo de papel aumentou. Soma-se a esta situação as variadas aplicações encontradas para o papel, como as embalagens (McKINNEY, 1995).

A indústria papelreira em nível mundial tem como meta o aumento da utilização de papel reciclado na produção de novos papéis, sendo este objetivo atingido nos últimos anos. Na Europa registrou-se uma taxa de reciclagem de papel, segundo a ERPC, de 68,9 % no ano de 2010, em comparação à taxa registrada no ano 2000, de 51,8 %, enquanto no Brasil, em 2000 essa taxa foi de 38,3 % e em 2010 foi atingida uma taxa de recuperação de papéis de 43,5 % (BRACELPA, 2012).

A reciclagem de papel, além de reutilizar a celulose dos papéis já usados, tem vantagens ao longo do processo de produção de novos papéis, como a economia de energia, a redução de reagentes químicos a serem utilizados, a redução de custos de produção e a diminuição das emissões e resíduos gerados (CASTELLS, 2000). Segundo Thompson (1992), por cada tonelada de papel elaborado a partir de papel 100% reciclado, deixa-se de cortar 24 árvores, resultando em diminuição significativa das matérias primas, e uma economia ao redor de 60% da energia, em comparação com a mesma quantidade de papel novo obtido mediante o processo Kraft.

O processo da reciclagem do papel tem algumas etapas fundamentais, são estas (ECONOMIDES *et al*, 1998):

- Formação da pasta: o papel deve ser convertido novamente em uma pasta. Ele é fragmentado e misturado com água para amolecimento e depois triturado. Impurezas como metais, vidros e colas entre outros materiais presentes na pasta, são retirados nesta etapa.

- Destintagem do papel: a pasta é misturada geralmente com soda cáustica para remover e retirar as partículas das tintas presentes. Este processo é feito usualmente por flotação (GHIZ, 1982), onde as partículas de tinta são aderidas nas bolhas de ar que ascendem dentro do equipamento.
- Branqueamento: embora a destintagem já ofereça algum grau de branqueamento, papéis especiais precisam de outros tratamentos para atingir a brancura desejada. Para este processo são utilizados agentes oxidantes ou redutores, como peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio (GOMINHO *et al.*, 1996).

A pasta de papel reciclado pode ser misturada com pastas novas para assim obter as características desejáveis do produto final. Alguns papéis podem ser totalmente obtidos com papéis reciclados, como jornais e papel cartão. Na Europa, cerca de 90% dos jornais são feitos com papel reciclado, assim como 90% do papelão ondulado (ERPC, 2012).

2.4 Destintagem do papel reciclado

A descoloração, ou destintagem do papel, é um processo que tem como objetivo a separação e a remoção das partículas de tinta das fibras de papel para sua reutilização. Neste processo geralmente é utilizada a técnica da flotação, que tem sido a técnica mais empregada desde a década de 1980 (ZHU *et al.*, 2005).

A descoloração do papel é realizada por meio de forças mecânicas e químicas, para retirar as partículas de tinta aderidas nas fibras de celulose. A maior parte da força mecânica é aplicada no processo anterior à destintagem, com a trituração das folhas, e continua na flotação com a hidrodinâmica. Além disto, o processo precisa de forças químicas para melhorar sua eficiência. Portanto, são utilizados NaOH, H₂O₂, e agentes quelantes, que tem como objetivo diminuir as forças de adesão entre a tinta e as fibras de papel (BORCHARDT, 1992; LASSUS, 2000; VEM *et al.*, 2001).

Depois da separação das partículas de tinta, o processo de flotação busca a captura destas, utilizando um fluxo de ar, na forma de bolhas que percorre a célula de flotação desde o fundo até o topo. A água, por sua vez, repele as partículas de tinta hidrofóbicas que são levadas até a superfície, no momento em que se aderem às bolhas de ar, continuando as fibras de papel na fase

aquosa, por serem hidrofílicas. A espuma resultante na superfície da água que contém a tinta é removida mecanicamente (BARROS *et al.*, 2009).

A flotação, embora seja um método de separação aparentemente simples, é influenciada por diversos fatores, como: propriedades das tintas e tamanho das partículas, química da tinta, processo de impressão, parâmetros químicos e mecânicos do processo de descoloração, dureza da água, tamanho das bolhas de ar, sistema de remoção de espuma, qualidade do papel, entre outros (MCKINNEY, 1995; RENNER, 2000).

Estudos recentes sobre a técnica da flotação demonstram que esta pode ser otimizada trocando-se os reagentes tradicionais como carbonato de sódio, hidróxido de sódio, silicato de sódio, peróxido de hidrogênio, hipocloritos, agentes quelantes e surfactantes por enzimas, polímeros, etanol ou ozônio, entre outras técnicas (MARQUES *et al.*, 2003; PRASAD *et al.*, 1992; WOODWARD *et al.*, 1994; LEE *et al.*, 2007; PALA *et al.*, 2004; MOON e NAGARAJAN, 1998; BARROS *et al.*, 2009; BENEVENTI *et al.*, 2009).

2.5 Secagem

A secagem esteve presente na história do homem desde tempos remotos, em função da busca por alimentos, vestuário e refúgio, quando então expôs ao sol e ao vento vários materiais até atingir o estado seco proposto.

A secagem térmica é um processo que visa à remoção de substâncias voláteis de uma fase sólida. É uma operação unitária amplamente utilizada em diversos processos de fabricação nas indústrias química, alimentícia, farmacêutica, etc.

A indústria papelreira consome em torno de 6 % da energia industrial no mundo, e aproximadamente 50 % desta energia é consumida na etapa da secagem (LAURIJSEN *et al.*, 2010).

Inúmeros trabalhos e pesquisas têm sido desenvolvidos para a otimização do processo e do produto final. Nos últimos anos, aportes na área do papel reciclado artesanal têm sido reportados por Motta Lima *et al.* (1997, 1998, 1999, 2002, 2004), Vieira e Rocha (2008, 2007, 2006b, 2006c, 2006d, 2006e), Vieira *et al.* (2007a, 2006, 2005) e Vieira (2006), desenvolvendo estudos detalhados do processo da secagem do papel em todas suas etapas e modelando-os

matematicamente, comparando diversos métodos de secagem com aqueles utilizados industrialmente e principalmente avaliando a variação da qualidade dos papéis obtidos em distintas condições operacionais.

2.5.1 Considerações gerais do processo da secagem

Durante a secagem, diversos fenômenos ocorrem simultaneamente, influenciados pelas condições externas e pela estrutura interna do material a ser seco. A existência de transferência de massa e calor tanto no interior do sólido quanto na camada limite entre o sólido e o agente secante são fatores que conduzem o processo.

A transferência de massa e calor entre o material e o agente secante (condições externas), é influenciada por parâmetros básicos, tais como: temperatura, umidade, fluxo do ar, além da área superficial do sólido. Estas variáveis afetam a difusão de substâncias desde a superfície do sólido até a atmosfera que o envolve (MUJUMDAR e MENON, 1995).

A transferência de massa no interior do material a ser seco (condições internas) apresenta-se como resultado da transferência de calor, produzindo migrações de umidade desde o interior do sólido até a superfície, que ocorre através de mecanismos como a difusão, e os fluxos capilares e diferenciais de pressão dentro do material produzidos por mudanças estruturais do sólido durante o processo (MUJUMDAR e MENON, 1995).

Formas de migração de umidade nos sólidos

No processo de secagem se apresentam diversas formas de transporte da umidade no interior do sólido, tanto em fase líquida quanto em fase vapor. Segundo Strumillo e Kudra (1986), os principais tipos de transporte de umidade presentes no processo de secagem são:

- Transporte por difusão de líquido: a taxa de umidade transferida na fase líquida é proporcional ao gradiente de umidade presente no material.
- Transporte pela difusão de vapor: este mecanismo se apresenta em sólidos com espaços livres maiores a 10^{-7} m, devido aos gradientes de pressão que são provocados pelos gradientes de temperatura.
- Transporte por efusão (tipo Knudsen): apresenta-se quando as dimensões características dos espaços porosos no material foram menores a 10^{-7} m. Este tipo de transporte é importante em secagem a vácuo (FORTES e OKOS, 1980).

- Transporte por termo-difusão: este mecanismo de transferência de umidade se apresenta devido à variação de temperatura em uma direção do sólido.
- Transporte por forças capilares: ocorre quando os capilares conectam-se formando canais. A umidade reacomoda-se devido à diferença de pressão em cada capilar, o que produz uma redistribuição de umidade desde os capilares grandes aos menores por sucção capilar.
- Transporte pela pressão osmótica: este fenômeno depende da quantidade de umidade no material. O transporte de umidade por pressão osmótica pode ser considerado como a base da difusão de líquido.
- Transporte devido ao gradiente de pressão: este tipo de transporte de umidade é o resultado da evaporação ou condensação de líquido ou vapor dentro do material, gerando diferenças de pressão dentro do material.

Classificação dos materiais quanto à capacidade de retenção de umidade

Os diferentes materiais são classificados segundo seu comportamento durante o processo de secagem, destacando-se os três principais grupos de materiais (MUJUMDAR e MENON, 1995):

-Coloidais: Materiais caracterizados por serem não porosos, podem mudar de tamanho e preservar suas propriedades elásticas durante a secagem, e a evaporação apresenta-se somente na superfície. Exemplos deste tipo de material são: géis, sabões, colas, entre outros.

-Materiais não higroscópicos capilar-porosos: Estes materiais têm poros facilmente identificáveis. Os espaços porosos são preenchidos com água quando o meio está saturado e preenchido com ar quando o meio está completamente seco. Materiais como a areia, minerais triturados, cristais, alguns polímeros e cerâmicas são alguns exemplos.

- Materiais higroscópicos porosos: Este tipo de material tem espaços porosos facilmente identificáveis e alguns podem sofrer encolhimento no processo da secagem, algumas vezes até nas etapas iniciais do processo. Podem conter grandes quantidades de umidade ligada. Exemplos deste tipo de material são: argilas, têxteis, madeira, papel cartão, entre outros.

Tipos de umidade existente em sólidos

Segundo Strumillo e Kudra (1986) existem vários tipos de umidade que podem se apresentar nos sólidos:

- Umidade superficial: o líquido presente na camada que envolve o sólido, este efeito é provocado pela tensão superficial.
- Umidade capilar, livre ou não ligada: em sólidos higroscópicos é a umidade em excesso da umidade em equilíbrio. Para materiais não higroscópicos, toda umidade presente neles é não ligada.
- Umidade não ligada: apresenta-se em duas formas, como umidade funicular ou umidade pendular. A *umidade funicular* apresenta-se pelo movimento da umidade para a superfície externa do sólido poroso, e é rompida devido à sucção do ar dentro dos poros, causando a *umidade pendular*, provocando a formação de áreas isoladas de umidade entre corpos porosos.
- Umidade ligada: apresenta-se quando o líquido é retido em poros por adsorção química ou física.

2.5.2 Cinética de secagem

A cinética de secagem avalia as mudanças do teor de umidade no material e a temperatura média deste em função do tempo, e é influenciada pelos parâmetros de processo da secagem como umidade, temperatura, velocidade relativa do ar e pressão total. A partir da curva de cinética de secagem podem ser obtidos parâmetros como: quantidade de água evaporada, tempo de secagem e consumo de energia, entre outros (STRUMILLO e KUDRA, 1986).

A determinação da cinética de secagem de um material é fundamental para se otimizar ou avaliar este processo em função do tempo projetado e do consumo energético que a operação requer.

Os dados para a determinação da cinética de secagem de um sólido são obtidos experimentalmente a partir de curvas que representam o processo (Figura 2.2): curvas de secagem (a), que descrevem o comportamento da variação do teor de umidade do material em função do tempo; curvas de taxa de secagem (b), que representam a taxa de secagem do material (dX/dt) em função do tempo ou do teor de umidade; curvas que representam a variação da temperatura durante o processo em função do tempo (c). O comportamento destas curvas descreve três períodos diferenciados no processo da secagem:

No período inicial de secagem (0), o material pode apresentar uma temperatura interior superior ou inferior à temperatura do ar, e rapidamente atinge as condições de equilíbrio do período de taxa constante.

O período de taxa constante (1) se caracteriza por uma temperatura de equilíbrio do sólido. Isto permite que as taxas de transferência de calor e de massa sejam constantes. Portanto, a velocidade de secagem é constante. A taxa de evaporação pode ser representada por um coeficiente de transferência de massa e um gradiente de umidade:

$$W_D = k(Y_s - Y) \quad (2.1)$$

Onde: W_D : Fluxo mássico ($\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{m}^2\text{s}$)

Y : umidade média da corrente gasosa ($\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{arseco}}$)

Y_s : umidade do gás na superfície da camada limite ($\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{arseco}}$)

k : coeficiente de transferência de massa ($\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{m}^2\text{s}$)

A taxa de secagem, excluindo a transferência de calor por condução e radiação, pode ser representada por:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{hA(T_a - T_{bu})}{H_{vap}} \quad (2.2)$$

Onde: $\frac{dX}{dt}$ = taxa de secagem ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$)

h = coeficiente de transferência de calor ($\text{kJ}/\text{m}^2 \text{ s}^\circ\text{C}$)

A = área da superfície exposta (m^2)

T_a = temperatura ambiente ($^\circ\text{C}$)

T_{bu} = temperatura de bulbo úmido ($^\circ\text{C}$)

H_{vap} = calor latente de vaporização (kJ/mol)

Na etapa 2, verifica-se uma diminuição da taxa de secagem, uma vez que a troca de calor não é mais compensada pela transferência de massa. Neste período, aparecem pequenas regiões secas na superfície do sólido que tendem a aumentar com o avanço do processo. As condições dominantes desta parte do processo são dadas pela migração da água no interior do sólido, que dependem do gradiente de concentração de umidade no interior do material. Esta fase é também conhecida como período difusional.

A diminuição da taxa de secagem pode ser justificada pela ausência do filme que envolve o sólido no período de secagem constante, e que permite a difusão do vapor de água para a

superfície deste; além da diminuição do teor de umidade que por sua vez reduz a difusividade; e o encolhimento do material, que faz com que o tamanho dos poros diminua, gerando a redução da velocidade de secagem (FERLIN, 1998, apud VIEIRA, 2006).

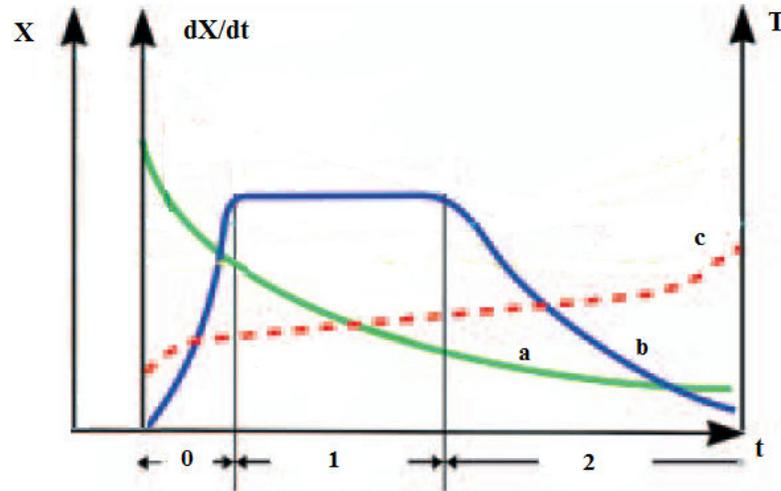


Figura 2. 2 Curva típica do processo da secagem convectiva (TRAUB, 2002).

2.5.3 Modelos matemáticos de secagem

Diversas teorias buscam descrever a cinética de secagem de sólidos porosos, especialmente o comportamento migratório da água desde seu interior até a superfície que é o mecanismo dominante durante o processo.

Autores como Lewis (1921), Sherwood (1929) e Crank (1975) (eq. 2.3), desenvolveram pesquisas nesta área e se basearam na lei da difusão de Fick para propor modelos, expressos na forma unidimensional como:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 X}{\partial r^2} + \frac{q}{r} \frac{\partial X}{\partial r} \right) \quad (2.3)$$

Onde: X: teor de umidade

t: tempo de secagem (s)

r: distância do centro até o ponto

D_{ef} : difusividade efetiva (cm^2/s)

Crank (1975) apresentou soluções analíticas para a equação de difusão (2.3), considerando condições de contorno e iniciais, para sólidos de simetrias simples e regulares: placa plana (2.4), cilindro (2.5) e esférica (2.6).

- Placa plana fina de espessura $2l$ com secagem nos dois lados:

Condições:

$$t = 0; -l < z < l; X = X_0$$

$$t > 0; l = b; X = X_{eq}$$

$$\frac{X - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n + 1)^2} \exp\left(- (2n + 1)^2 \pi^2 \frac{D_{ef} t}{4l^2}\right) \quad (2.4)$$

- Cilindro infinitamente longo de raio R:

Condições:

$$t=0; 0 < r < R; X = X_0$$

$$t > 0; r = R; X = X_{eq}$$

$$\frac{X - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_n^2} \exp\left(- \frac{\mu_n^2 D_{ef} t}{R_p^2}\right) \quad (2.5)$$

- Esfera de radio R:

Condições:

$$t=0; 0 < r < R; X = X_0$$

$$t > 0; r = R; X = X_{eq}$$

$$\frac{X - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(- \frac{n^2 \pi D_{ef} t}{R_p^2}\right) \quad (2.6)$$

Onde: X_0 : umidade inicial (g/g)

X : umidade média da partícula

X_{eq} : umidade de equilíbrio

D_{ef} : difusividade efetiva (cm²/s)

t : tempo (s)

R : raio de partícula (cm)

$2l$: espessura da placa (cm)

$$\frac{X-X_e}{X_0-X_e} = \text{razão de umidade, decimal base seca, adimensional}$$

Modelos empíricos têm sido empregados para descrever a cinética de vários materiais. Lewis (1921) propôs um modelo exponencial baseando-se na teoria da difusão, assumindo que a taxa de secagem é proporcional ao teor de água livre no material (lei de esfriamento de Newton):

$$\frac{dX}{dt} = -K(X - X_{eq}) \quad (2.7)$$

Onde: K= constante de secagem (s^{-1})

A Equação 2.7 é utilizada considerando-se que a resistência ao transporte de umidade ocorre na camada limite, sem considerar os efeitos no interior do material (PINTO e TOBONGA, 1996). A Equação 2.7 em sua forma integrada é:

$$\frac{X - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \exp(-Kt) \quad (2.8)$$

Modificações desse modelo foram apresentadas por Page (1949), incluindo o parâmetro b no termo do tempo com o objetivo de ampliar a validade do modelo de Lewis.

$$\frac{X - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = b \cdot \exp(-Kt^n) \quad (2.9)$$

Segundo Correa *et al.*(2007) e Vieira (2006) o parâmetro (n) representa o efeito das condições externas de secagem, e diminui com o aumento da temperatura do ar de secagem, e o parâmetro (k) reflete a resistência interna do produto à secagem.

O primeiro termo da série na solução analítica da segunda lei de Fick está representado no modelo de Henderson e Pabis (1961) (Equação 2.10). Este modelo usa dois parâmetros adimensionais; (a) e o coeficiente (k) que tem relação à difusividade efetiva:

$$\frac{X-X_{eq}}{X_0-X_{eq}} = a \cdot \exp(-Kt) \quad (2.10)$$

O modelo proposto por Midilli (2000) (Equação 2.11), foi obtido experimentalmente, baseando-se no estudo de produtos agrícolas, e foi baseado no modelo de difusão de Fick:

$$\frac{X - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = a \cdot \exp(-kt^n) + b \cdot t \quad (2.11)$$

2.5.4 Secagem de Papel

A tradicional fabricação do papel, que até o ano de 1799 foi quase artesanal, tornou-se uma das maiores indústrias do mundo, devido à criação da primeira máquina para a fabricação de papel e sua posterior evolução na máquina de cilindros de Dickinson no ano de 1817, que desenvolveu o processo de secagem contínua.

O processo de fabricação de papel envolve a etapa de remoção de umidade, de forma mecânica e térmica. Os mecanismos térmicos para retirar a umidade das folhas de papel consomem dez vezes mais energia que os sistemas mecânicos (CUI e MUJUMDAR, 1986). A Figura 2.3 mostra o esquema de uma linha de secagem de papel convencional.



Figura 2. 3 Linha de secagem de papel convencional (BEER *et al.*, 1998).

Na atualidade, diversas técnicas e equipamentos de secagem são utilizados na fabricação de papéis, e podem ser classificados pelos meios que empregam para transmitir calor: a secagem por cilindros a vapor que utiliza a condução de calor, os secadores de ar como os de “*impingement*” que fazem o uso da convecção, os secadores infravermelho, cujo princípio de funcionamento é a radiação, os secadores de micro-ondas e radiofrequência que são baseados na secagem dielétrica, e os secadores *Yankee* que misturam a secagem convectiva e a condutiva. Na Tabela 2.1 são apresentadas as aplicações mais frequentes de cada secador na indústria papelreira dos Estados Unidos (POLAT e MUJUMDAR, 1995).

Tabela 2. 1 Distribuição de secadores segundo sua aplicação na indústria papelreira nos Estados Unidos.

Tipo de secador	Distribuição %				Participação na indústria(%)	Energia utilizada (MJ/Kg H ₂ O)
	Papel seda	Papel de escritório	Cartão	Papel revestido		
Cilindro a vapor	15	95	95	35	85-90	2,8-4,5
Convectivo “impingement”	-	4	-	50	2-3	2,8-5
Yankee	74	-	4	-	4-5	2,8-5
Infravermelho	-	1	1	15	3-4	5-8
Percolação de ar “throughdryer”	11	-	-	-	1-2	3,4-4,5

Fonte: Karlsson, 2000.

Os secadores de cilindros, desde o século XIX até hoje, tem sido a tecnologia mais utilizada na indústria papelreira, e fazem parte da maioria das grandes linhas produtoras de papel.

Uma sequencia de cilindros convencionais para uma linha de produção de jornais pode ter um arranjo de 50-55 cilindros. Uma produção de papéis pelo método Kraft pode ter mais de 70, com diâmetros que vão desde 0,91 m até 1,83 m nas máquinas modernas e com comprimentos de 9 m para as máquinas de maior tamanho. Estas máquinas possuem velocidades de linha da ordem de 15 m/s nas fábricas de jornais, e valores menores para papéis mais finos, atingindo temperaturas entre 77 °C e 93 °C (POLAT e MUJUMDAR, 1995). Na Figura 2.4 mostra-se uma linha de secagem empregada na fabricação de papel cartão.

O secador *Yankee* é amplamente utilizado na produção de pa pel seda. Seus cilindros têm diâmetros de até 6m e sua superfície deve ser suave para dar acabamento ao papel. Seu típico funcionamento de alta velocidade e fluxos de ar a alta temperatura melhoram sua eficiência (BIERMANN, 1996).

Tecnologias como os secadores convectivos “*Impingement*”, com percolação de ar “*throughair*”, os “*impulse*” e “*condebelt*” foram desenvolvidas procurando alternativas ao processo dos cilindros de secagem. Porém, algumas delas não estão disponíveis no mercado (BEER *et al.*, 1998).



Figura 2. 4 Seção de secagem em linha de produção de papel cartão (VOITH, 2011).

Nos secadores convectivos tipo “*impingement*”, um fluxo perpendicular de ar seco, de alta velocidade e temperatura de 300 °C aquece o papel, com o objetivo de gerar um alto fluxo de calor, e portanto, uma alta taxa de secagem. O ar neste processo é aquecido em queimadores a gás. Este sistema, segundo Manninen *et al.*(2002) apresenta uma boa taxa de secagem, mas consome quantidades similares de energia ao sistema convencional de secagem por cilindros (LAURIJSSSEN *et al.*, 2010).

Os sistemas de percolação de ar ou “*through-air*” também tem aplicação na fabricação de papel seda como apresentado na Tabela 2.1. Este equipamento tem como objetivo fazer com que o ar percorra através da folha de papel, tendo contato com cada uma das fibras. Mas, como este processo não tem remoção de água por tratamentos mecânicos, a energia que se consome é consideravelmente maior que o sistema convencional de cilindros, que utiliza simultaneamente a remoção mecânica e térmica (KARLSSON, 2000). Por outro lado, as propriedades do papel obtido por este processo de secagem são melhores que as obtidas pelo método convencional (LAURIJSSSEN *et al.* 2010).

Os secadores tipo “*condebelt*” secam a folha de papel numa câmara em vácuo, pelo contato contínuo da folha com uma correia de aço aquecida utilizando gás ou vapor. Pela parte superior da folha, gases capturam o vapor de água e transportam-no para fora do sistema. As temperaturas neste tipo de secador são da ordem de 180 °C, e o comprimento das correias é em média 20 m. Este secador pode apresentar taxas de secagem de 5-15 vezes maiores do que o tradicional sistema de cilindros e economia de energia de até 20 %, além de necessitar de

menores áreas de fabricação. Embora o processo seja melhor, seu projeto está muito distante do convencional, e propõe uma mudança drástica de equipamentos (BEER *et al.*, 1998).

O processo “*impulse*” propõe cilindros aquecidos até 500 °C na área de extração mecânica da umidade, com tempo de contato da folha com o cilindro de 15-100 ms. Deste modo, retira-se a água sem que seja evaporada da folha.

A secagem de papel mediante radiação é uma técnica utilizada em papéis especiais, em que o contato entre a folha e uma superfície não é possível. Sua aplicação na indústria é limitada pelos custos operacionais. Entre as técnicas de radiação se utilizam as radiofrequências e as micro-ondas. O mesmo caso ocorre com os secadores infravermelhos (POLAT e MUJUMDAR, 1995).

Além dos estudos feitos para o desenvolvimento de novos processos e equipamentos na área da secagem industrial como os de Lehtinen (1993) e Sundqvist (1994), e a otimização dos equipamentos já existentes como descrito em Laurijssen *et al.*(2010), encontram-se na literatura pesquisas detalhadas sobre a cinética do processo da secagem convectiva e condutiva de papel reciclado, como reportado em Motta Lima *et al.* (1997, 1998, 1999), onde são avaliados os efeitos das variáveis do processo sobre a taxa de secagem.

Grandes avanços no desenvolvimento da secagem de papel foram registrados nos trabalhos de Motta Lima *et al.*(1997, 1998, 1999), os quais estudaram a secagem da polpa de papel para formação de folhas sobre superfícies aquecidas (secagem condutiva) em regime de convecção natural e forçada, levando em consideração variáveis como a velocidade do ar e a temperatura da superfície aquecida, com a finalidade de analisar a cinética da secagem em diferentes condições operacionais e simular condições próximas às encontradas em um secador convencional de cilindros aquecidos. Os autores concluíram que a maior temperatura na superfície aquecida acarreta em uma redução do tempo de secagem e um aumento das taxas de secagem, além da influência significativa da velocidade de ar somente no período da secagem constante.

Em Motta Lima *et al.*(2004) podem-se encontrar as diferenças entre as cinéticas de secagem da celulose de fibras curtas e longas em condições operacionais similares como: temperatura da placa de aquecimento, velocidade de ar e umidade inicial.

Na área do reaproveitamento de matérias primas na fabricação de papel, Motta Lima *et al.* (2002) desenvolveram um estudo sobre a cinética de secagem de papel reciclado artesanal,

baseando-se na formulação para a produção de papel de reciclagem, proposta por Forte Gil *et al.* (1996). Neste trabalho foi utilizada uma câmara de secagem por convecção forçada, com diferentes condições de temperatura, velocidades de ar e espessura das folhas. Com os resultados foram construídas as curvas de taxa de secagem para os períodos de secagem constante e decrescente. Para o desenvolvimento desta pesquisa, utilizou-se o esquema experimental da Figura 2.5.

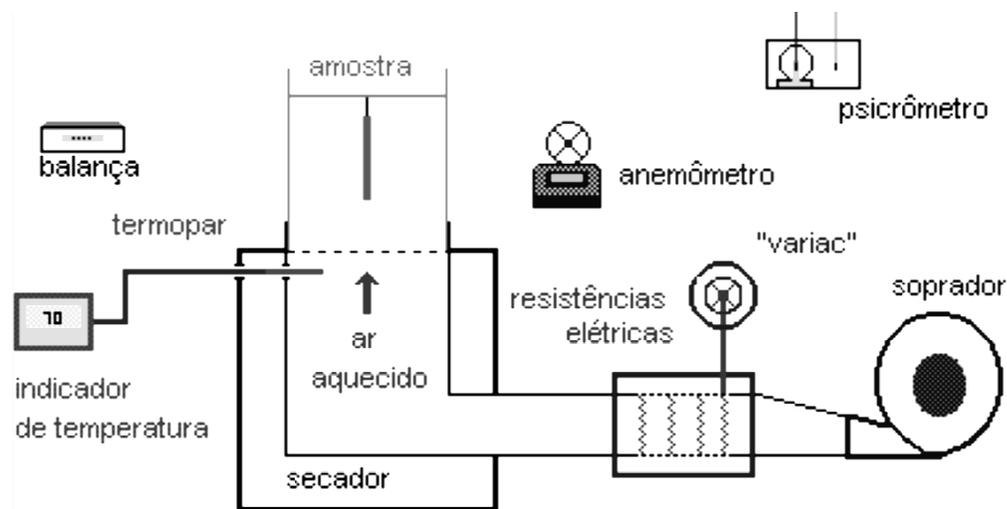


Figura 2. 5 Esquema do módulo experimental de secagem desenvolvido por Motta Lima *et al.* (2002).

Aportes relevantes foram feitos por Vieira e Rocha (2008; 2006a; 2006b; 2006c; 2006d; 2006e), Vieira *et al.* (2007a; 2007b) e Vieira (2006), com pesquisas na área da secagem de papéis reciclados tipo cartão de fabricação artesanal.

Em Vieira *et al.* (2007a; 2005) foi analisada a influência da velocidade e de temperatura do ar na cinética de secagem do papel reciclado artesanal, utilizando um planejamento experimental estatístico composto central para a realização dos testes. A qualidade dos papéis foi avaliada pela técnica de microscopia óptica, demonstrando que velocidades e temperaturas altas de secagem produziram papéis com superfícies não uniformes. Além disso, se avaliou a eficiência energética do processo da secagem convectiva forçada, comparando-a com outros tipos de processos industriais de secagem, e concluindo que para velocidades e temperaturas baixas, o processo apresentou maior eficiência.

A modelagem matemática do processo de secagem de papel reciclado artesanal foi realizada por Vieira e Rocha (2008), comparando-se a secagem convectiva forçada e natural e

avaliando-se o efeito de variáveis como a temperatura e a velocidade do ar. Os dados experimentalmente obtidos foram ajustados em diversos modelos matemáticos. O modelo de Page (1949) foi o que melhor descreveu o comportamento dos dados experimentais.

A influência das condições ambientais no processo da secagem natural de papel reciclado artesanal foi analisada em Vieira e Rocha (2006d). Nesse trabalho foram avaliadas as propriedades finais do papel obtido, comparando-as com as dos papéis obtidos utilizando a secagem convectiva forçada. Os resultados mostraram papéis de boa uniformidade superficial para menores velocidades na secagem convectiva comparáveis aos papéis obtidos na secagem natural.

Em Vieira *et al.* (2006a; 2006b) foram analisadas as características que definem a qualidade do papel, tais como conteúdo de umidade, gramatura, espessura, estabilidade dimensional, densidades absoluta e aparente, porosidade e resistência ao arrebentamento e alongamento. Os autores verificaram que estas propriedades dependem diretamente das condições de secagem, e que valores elevados de temperatura e velocidade do ar resultaram em menor qualidade dos papéis fabricados.

2.6 Características do Papel

O papel pode ser caracterizado pelo teor de umidade, características físicas, propriedades ópticas e outros critérios que variam para cada tipo de papel, dependendo da sua aplicação no mercado.

Os papéis são avaliados a fim de se garantir a qualidade e o desempenho durante a impressão e acabamento, atendendo as especificações relativas a cada produto.

Estes requisitos são exigidos pelos compradores e fornecedores na indústria do papel, podendo-se destacar os seguintes (BIERMANN, 1996; TWEDE E SELKE, 2005):

- Gramatura: é a especificação mais comum e corresponde ao peso em gramas por um metro quadrado do papel (g/m^2).
- Espessura: é a distância entre as faces de uma folha de papel; esta característica tem influência nas propriedades físicas e ópticas do papel. A medida é usualmente realizada com um micrômetro.

- Densidade aparente: é o peso em gramas por unidade de volume de papel (g/cm^3). A densidade do papel varia entre 0,5 e 0,8 g/cm^3 dependendo do grau de compactação.
- Porosidade: representa a fração de volume vazio em uma folha, sendo determinada pelo modo de fabricação.
- Resistência à tração: é a capacidade do papel em resistir à ruptura sob tensão.
- Resistência ao estouro: é a pressão necessária para romper o papel quando é submetido a um esforço constante.
- Resistência ao rasgo: é a capacidade do papel de resistir à propagação depois de o rasgo ter se iniciado.
- Rugosidade: representa a desuniformidade na superfície do papel.
- Opacidade: propriedade que descreve a passagem da luz pelo papel.
- Brilho: é a capacidade de reflexão da luz de uma folha de papel em um comprimento de onda.
- Teor de cinza: representa o teor de carga inorgânica que o papel contém.
- pH: determina o grau de acidez ou alcalinidade do papel. Um pH elevado favorece a secagem da tinta.
- Umidade: é a quantidade de água contida no papel em termos percentuais. Afeta a qualidade do papel no processo de impressão em papéis com alta umidade. Em papéis que apresentam baixo ou alto teor de umidade, o processo de impressão apresenta problemas.

2.7 Corantes

Até o século XIX, os corantes conhecidos eram de origem vegetal, animal ou mineral. No ano de 1856 o britânico William Henry Perkin, tentando sintetizar a quinina (único tratamento contra a malária da época) a partir da anilina, obteve acidentalmente a malva, o primeiro corante artificial. Além da malva, outros corantes foram fabricados nos anos seguintes, como a fucsina, os compostos azo, a meldola, dentre outros (ZOLLINGER, 2003).

Durante o século XX muitos avanços foram obtidos na área dos corantes sintéticos. Sua presença nas indústrias alimentícia, farmacêutica, têxtil, cosmética, papelreira, dentre outras,

demonstra que estes corantes são preferencialmente utilizados devido à estabilidade, poder tintorial e menor custo que os corantes naturais tradicionais.

Nas décadas de 1970 e 1980, a FDA (*Food and Drug Administration*) restringiu a fabricação de corantes que induziram câncer em pessoas ou animais em qualquer nível. Portanto, os testes realizados com os corantes deveriam ter risco zero neste aspecto. Assim, alguns corantes tiveram a sua produção proibida. Os corantes naturais sempre foram uma opção, mas a indústria não tinha atingido o mesmo nível de produção que a indústria de corantes artificiais até esse momento (SCHUL, 2000).

Seguindo as regulamentações das indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética em todo o mundo, as indústrias papelreira e têxtil estão em busca de corantes de origem natural, devido a sua baixa toxicidade e biodegradabilidade, além da redução do impacto ambiental nos efluentes gerados nos processos produtivos (LOBATO *et al.* 2001).

No mercado mundial de corantes são produzidos 0,9 milhão de toneladas por ano, sendo que mais da metade da produção corresponde à indústria têxtil, em torno de 15% é utilizado nas indústrias do curtume e papelreira, sendo 25% são pigmentos orgânicos (ZOLLINGER, 2003).

Os corantes artificiais, especialmente os pigmentos opacificantes são produzidos em uma quantidade de cinco milhões de toneladas por ano, que corresponde a 95% dos corantes artificiais, 66% desta quantidade é de dióxido de titânio (TiO₂), 15% os óxidos férricos e 10% carvão preto (ZOLLINGER, 2003).

A produção de corantes tem um crescimento anual em torno de 3-4 %, especialmente no mercado de corantes naturais (BAMFIELD, 2001).

No setor papelreiro, a cor é considerada um tipo de acabamento diferencial para os papéis.

Segundo Holik (2006), o processo de coloração envolve variáveis como a reatividade dos corantes com outras substâncias presentes na pasta celulósica e o comportamento diferente segundo as condições da pasta.

Para alguns compostos é apropriada a classificação segundo a teoria dos grupos cromóforos, em função de seus grupos funcionais característicos. Deste modo, pode se definir os grupos cromóforos para corantes azo, caracterizados pelo seu grupo (-N=N-), além dos grupos carbonila (C=O), metina (-CH=), nitro (NO₂), nitroso (N=O), diazônico (N=NO), etileno (C=C), carbono-nitrogênio (C=NH), dentre outros (CHRISTIE, 2001).

2.7.1 Corantes sintéticos

Segundo Holik (2006) os principais tipos de corantes sintéticos utilizados na indústria do papel são:

- Corantes aniônicos diretos: São os sais de sódio dos corantes azo que contêm grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$), para dar solubilidade em água. Apresentam alta afinidade às polpas branqueadas e, em muitos casos, não precisam de fixadores. Podem ocasionar coloração não uniforme, especialmente quando se tem pastas misturadas ou não homogêneas. A resistência à luz é boa, mas o brilho atingido é inferior ao obtido com corantes ácidos e básicos.

- Corantes catiônicos diretos: Têm a mesma estrutura molecular dos corantes ácidos, mas possuem também grupos catiônicos que aumentam a afinidade com as fibras de papel. São aceitáveis no tingimento de polpas mecânicas e em muitos casos não precisam de agentes fixantes. As misturas com corantes aniônicos diretos podem melhorar a fixação nas fibras.

- Corantes básicos: Encontrados na indústria como cloretos, cloridratos, sulfatos e oxalatos. Estes corantes são geralmente derivados de grupos amino ($-\text{NH}_2$). São solúveis em soluções ácidas aquosas (ácido acético). Seus grupos cromóforos têm alta afinidade com pastas mecânicas e não branqueadas e também com agentes de retenção.

Sua alta carga catiônica promove uma taxa de fixação ao redor de 99%. No caso de se aplicar em pastas com baixa proporção de lignina, são necessários agentes de retenção aniônicos, como os sais de sódio, que são utilizados para o tingimento de papéis para embalagens. Suas cores castanhas representam a maior parte de suas tonalidades. São brilhantes e fortes no tingimento, mas têm pouca afinidade com as pastas branqueadas e tem tendência à coloração não uniforme, além de não possuírem boa resistência à luz.

- Corantes ácidos: São geralmente os sais de sódio ou potássio solúveis em água, que são dissociados em água para formar ânions. Os mais utilizados são os corantes de tipo azo.

Tem baixa afinidade pelas fibras celulósicas. Portanto, são requeridos agentes de retenção como sulfato de alumínio. Os corantes ácidos têm boa solubilidade, mas tendem à coloração não uniforme. São utilizados em alguns papéis de escritura, papéis decorativos e papel cartão.

Seu uso tem decaído devido a seu elevado custo e baixo rendimento e à contaminação dos efluentes gerados no processo.

- Pigmentos: São sólidos insolúveis em água que se dispersam em presença de sulfato de alumínio ou outro agente de retenção, a um pH abaixo de 5.

Possuem boa estabilidade à luz e tendem à coloração uniforme, mas seu poder tintorial fraco eleva seu custo. Geralmente são utilizados juntamente com recobrimentos em acabamentos especiais.

2.7.2 Corantes naturais

Os corantes naturais segundo a resolução CNNPA nº44 de 1977 da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) são “*aqueles obtidos a partir de vegetal, ou eventualmente, de animal, cujo princípio corante tenha sido isolado com o emprego de processo tecnológico adequado*”, no caso da FDA (*U.S. Food and Drug Administration*), os corantes considerados naturais estão isentos de certificação (ANVISA, 2012), dentre estes figuram os extratos de carmim de cochonilha, urucum e cúrcuma.

2.7.2.1 Carmim de Cochonilha

O corante conhecido como cochonilha é extraído da fêmea do inseto chamado *Dapctylopiuscoccus*. Este inseto, parasitário dos cactos, contém aproximadamente 24% em massa seca de ácido carmínico, uma hidroxiantraquinona ligada mediante uma ligação C-glicosídica com uma estrutura de glicose (Figura 2.6) (VERA e ZERLOTTI, 2009; SCHUL, 2000).

Até o século XIX foi a principal fonte de corante vermelho, mas com a invenção dos corantes artificiais no ano de 1856, o consumo dos corantes naturais como a cochonilha diminuiu, devido ao elevado custo de produção (SCHUL, 2000).

Os maiores produtores da cochonilha são o Peru, o Chile, a Bolívia e as ilhas canárias. Sua produção total para o ano de 1999 foi de 700 ton. (SCHUL, 2000).

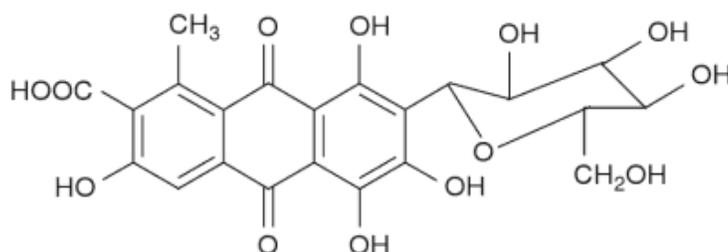


Figura 2. 6 Estrutura do ácido carmínico (VERA e ZERLOTTI, 2009).

Desde a década de 1990, quando a FDA (*Food and Drug administration U.S.*) retirou da lista dos corantes vermelhos permitidos o *Red #3* (corante sintético), a cochonilha se mostrou como alternativa às necessidades do mercado (SCHUL, 2000).

O carmim pode-se encontrar no mercado em diversas formas:

- Extrato de cochonilha: O extrato de cochonilha é uma substância ácida (pH=5 a 5.3) (MARMION, 1991), solúvel em água, de cores na faixa dos magenta-vermelho e sensível às mudanças de pH, tornando-se laranja com pH 4. Suas aplicações são as de um corante solúvel em água. Geralmente é utilizado na preparação de alimentos.
- Ácido carmínico: Todos os corantes derivados da cochonilha contêm ácido carmínico. Este é o agente tintorial ativo. Sua estabilidade à luz e à temperatura é maior do que de vários corantes sintéticos; torna-se marrom a 135 °C e se descompõe a 205 °C (SCHUL, 2000).

O ácido carmínico é amplamente usado na indústria alimentar, de bebidas, cosmética e farmacêutica (FAO/WHO, 1995; SOCACIU, 2007; DAPSON, 2005). No Brasil, o ácido carmínico é utilizado segundo a ANVISA (2012) na indústria alimentícia, principalmente na fabricação de produtos cereais, massas, bebidas não alcoólicas, molhos, geléias e recheios.

O ácido carmínico tem a capacidade de formar complexos insolúveis em água, quando misturado com metais como mercúrio, zinco, alumínio, ferro, bário, urânio e cromo, gerando tonalidades como vermelho, cinza e roxo, dentre outros. Estes compostos são chamados de carmim.

Do mesmo modo, o carmim pode se tornar solúvel em água quando tratado com álcali (hidróxidos de sódio, potássio ou amônia) em pH de 9.5-10.5 (SCHUL, 2000).

2.7.2.2 Urucum

A *Bixa Orellana* é uma árvore tropical originária da América. Sua semente é utilizada para fins culinários e cosméticos desde os tempos pré-hispânicos pelos aborígenes na América Central e do Sul.

A maioria da produção de urucum no Brasil tem origem principalmente nos Estados de Paraíba, Pará, Bahia, São Paulo, Rio de Janeiro, Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso, Piauí e Paraná. O Brasil é o principal produtor de urucum do mundo com uma produção de 12.000 ton/ano (SÃO JOSE *et al.* 1992).

A 9'-*cis*-Bixina (Figura 2.7) é o componente ativo de coloração presente em maior proporção nas sementes de urucum (80%) (PRESTON e RICKARD, 1980). A partir dela podem ser obtidos compostos hidrossolúveis pelo processo de hidrólise alcalina (hidróxido de sódio ou potássio). Assim, a bixina é convertida em norbixina (Figura 2.8), que é solúvel em soluções aquosas alcalinas. Abixina e a norbixina podem aumentar sua solubilidade em água utilizando-se emulsificantes como propilenoglicol e polissorbatos, dentre outros (TOLEDO *et al.*, 2004).

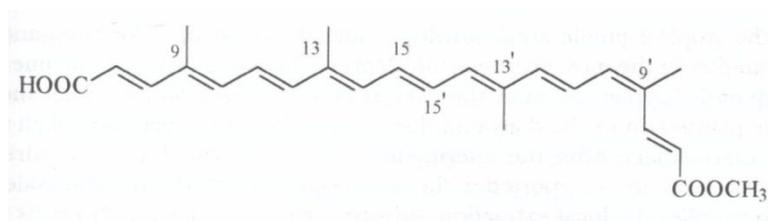


Figura 2. 7 Estrutura molecular do composto 9'- *cis* – BIXINA (LEVY e RIVADENEIRA, 2000).

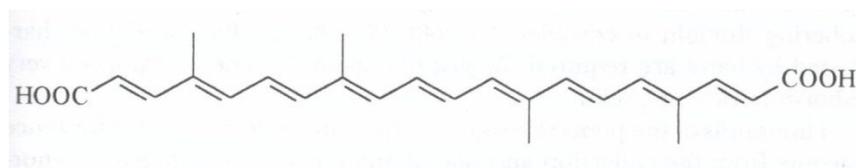


Figura 2. 8 Estrutura molecular *trans*-NORBIXINA (LEVY e RIVADENEIRA, 2000).

O extrato lipossolúvel apresenta em diluição com clorofórmio uma absorção de 470 nm, e o extrato hidrossolúvel diluído em água apresenta uma absorbância entre 453 e 483 nm (TOLEDO *et al.*, 2004)

A bixina altera-se com o pH, apresentando uma coloração roxa em pH ácido. A estabilidade térmica da bixina é boa abaixo de 100 °C, diminuindo acima dos 125 °C. No entanto, a norbixina tem uma melhor estabilidade de cor em presença de luz, ao calor e a mudanças de pH. Na ausência de luz a bixina possui boa estabilidade (LAURO, 1991; ENGELHARDT *et al.*, 1988).

A extração de bixina em altas concentrações de 80-97% é obtida utilizando-se técnicas como extração com solventes orgânicos como etanol, clorofórmio, acetona, ou etil acetato, dentre outros. Outros métodos como a utilização de fluidos supercríticos como o dióxido de carbono,

extração direta e a tradicional extração mecânica são reportados na literatura (LEVY e RIVADENEIRA, 2000).

Os extratos de bixina e norbixina são instáveis à luz e à presença de oxigênio, mas com a adição de antioxidantes esta condição pode ser melhorada (HETTIARACHY *et al.*, 1986; FORD e MELLOR, 1987; NAJAR *et al.*, 1988).

As principais aplicações dos corantes de urucum estão na área alimentícia, sendo encontrando em recheios de biscoitos, cereais, bolos, queijos, bebidas lácteas, decoração e coberturas, sobremesas, gelados comestíveis, coalhada de frutas, geléias, cerejas, margarina, marzipan, recheios para tortas, lanches, refrigerantes, confeitos de açúcar e salsichas, dentre outros (U.K. Food and Drink Federation, 1992).

A degradação da cor em produtos alimentícios tingidos com urucum geralmente é ocasionada por defeitos nas embalagens ou por ação bacteriana, uma vez que os corantes de urucum possuem propriedades antioxidantes.

2.7.2.3 Corante de Cúrcuma

A *Cúrcuma longa L* ou açafrão da Índia é uma planta herbácea perene da família das *Zingiberaceae*, importante fonte de cor amarela na área alimentícia. É oriunda do sudeste asiático, onde os rizomas da cúrcuma têm sido utilizados por milênios, devido a suas propriedades corantes, de sabor, odor e medicinais.

A Índia produz em torno de 225.000 toneladas de cúrcuma por ano, 94% da produção mundial, as quais são consumidas em sua maioria no mercado interno (BUESCHER e YANG, 2000).

Na Índia se comercializa cúrcuma de seis arvores diferentes: alleppey, guaddappali, guntur, madras, rajpuri e sangali, dos quais, a alleppey e a madras são as variedades comercializadas nos Estados Unidos. A variedade alleppey contém cerca de 7% de curcuminóides e a madras contém menos de 3% (CRIPPS, 1967).

O tratamento dos rizomas de cúrcuma inicia-se com a secagem parcial durante dois dias (MAGDA, 1994). Ao final deste processo o rizoma de cúrcuma tem 80-85% de água em seu interior. O processo de cozimento dos rizomas é realizado até o amolecimento. Depois do cozimento, estes são desidratados e ralados até pulverização. Finalmente, a cúrcuma em pó é

empacotada e comercializada como matéria prima na extração dos curcuminóides (BUESCHER e YANG, 2000).

Os solventes polares, como o etanol, extraem os curcuminóides e substâncias voláteis, enquanto que os solventes não polares, como o hexano, são utilizados para remover substâncias lipossolúveis não polares. Os extratos obtidos são viscosos, de cores amarelo escuro ou marrom alaranjado.

A cúrcuma pode ser encontrada no mercado nas formas de pó, soluções e oleoresinas diluídas com óleo vegetal, polisorbato ou propilenoglicol (LAURO, 1991).

Os curcuminóides são a maior parte dos lipídios presentes nos rizomas secos de cúrcuma que são retirados inicialmente junto com os óleos voláteis utilizando os solventes orgânicos. A mistura resultante contém aproximadamente 40-55% de curcuminóides e 15-20% de óleos voláteis (YANG, 1990).

Os principais compostos corantes extraídos da cúrcuma são: a curcumina ou diferuloilmetano, a demetoxi-curcumina e a bis-desmetoxi-curcumina (Figura 2.9) (SRINIVASAN, 1953; TONNESEN *et al.* 1982, 1983)

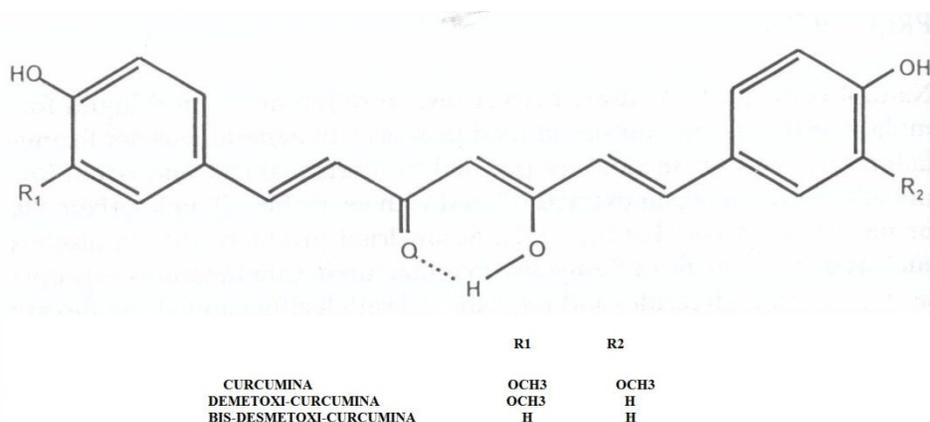


Figura 2. 9 Estrutura química dos compostos curcuminóides (BUESCHER e YANG, 1990).

Os curcuminóides são solúveis em solventes orgânicos polares, como a acetona, etanol, éter etílico, cloro etileno, propilenoglicol e óleos triglicerídeos. Os curcuminóides são insolúveis em água, na faixa de pH 1 a 7, bem como em solventes orgânicos não polares como o benzeno, hexano e pentano. Solventes alcalinos aquosos, com pH > 7 podem ser empregados para solubilizar corantes de cúrcuma. Na faixa de pH de 3 a 7 em solução aquosa os curcuminóides

são amarelos, acima de 8 tornam-se marrom-avermelhado. A absorvância dos curcuminóides muda segundo o tipo de solvente utilizado no processo de extração (BUESCHER e YANG, 1990).

Segundo Abreu *et al.* (1992), a fotodegradação tem efeito nos curcuminóides. As mudanças de cor com a temperatura segundo Rusig & Martins (1993), não são significativas até temperaturas de 100 °C. Acima deste valor a taxa de decomposição aumenta, mas com íons de alumínio em solução salmoura este efeito é inibido (BUESCHER e YANG, 1990).

Segundo Rusig & Martins (1993), em uma faixa de pH de 4 a 7 as perdas de coloração não são significativas. Na faixa de pH > 7,7 a velocidade de degradação é quase três vezes maior.

2.8 Coloração do papel

A coloração é um processo amplamente utilizado na fabricação de papel. Os corantes são adicionados de forma contínua e automática à pasta celulósica. Além desta técnica, pode-se tingir o papel de forma superficial, dependendo da sua finalidade.

A seleção do corante e as condições de tingimento dependem, em grande parte, das matérias primas utilizadas na fabricação do papel. Neste processo um maior grau de mistura da polpa resulta em uma profunda coloração. As cargas presentes na polpa tais como: talco, caulim, óxido de titânio, soda cáustica, silicatos, óxido de zinco, entre outros, aumentam a quantidade de corantes necessária no processo da coloração, devido ao seu poder de cobertura e brilho.

O pH é um fator importante na coloração do papel. A adição de sulfato de alumínio geralmente promove a adsorção dos corantes, além de diminuir os resíduos de água colorida. Há uma tendência na produção do papel em se utilizar condições neutras, sendo necessária uma excelente afinidade (corante-polpa) e uma efetiva retenção e fixação (HOLIK, 2006).

2.8.1 Colorimetria

A colorimetria está relacionada à quantificação da cor, baseada em estudos da luz, sua produção e propagação, medida e propriedades. (WYSZECKI e STILES, 1982).

Em colorimetria a definição da cor está justificada pelo efeito visual trivial, baseada nas leis de Grassmann (1853) (HARDEBERG, 2001):

São necessárias três variáveis independentes para se caracterizar a cor:

- O resultado da mistura de luz colorida depende somente da caracterização psicofísica e não da composição espectral da cor;
- Uma mistura aditiva de estímulos de cor é moderada com um fator determinado e a cor psicofísica resultante está moderada com o mesmo fator.

A medição desta propriedade numericamente tem um sentido perceptual, ou seja, os números que são designados a uma cor têm que descrever o sentido percebido.

Os primeiros modelos da aparência da cor foram apresentados no modelo Munsell, que se baseou em três quantidades de percepção (tonalidade, saturação e luminosidade); OSA-UCS fundamentou-se num diagrama com três coordenadas definidas (L, j, g); Guth desenvolveu o modelo ATD, sendo um modelo de visão de cores multizona; o modelo RLAB foi baseado no modelo de adaptação cromática de Fairchild; o modelo de Nayatani pode prever o brilho e luminosidade, saturação e tonalidade. Hunt é o único modelo que estrutura o entorno do objeto em distintos campos segundo sua proximidade (campo próximo, fundo e entorno) (DECUSATIS, 1998; CAPILLA, 2002).

O sistema de medição da cor mais importante foi desenvolvido pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE) (*Commission Internationale de L'Eclairage*), tornando-se um sistema fundamental na colorimetria industrial. O CIE adotou um método padrão para descrever os estímulos da cor, em condições de visualização e iluminação controlada, baseada na resposta média conhecida do sistema visual humano (HARDEBERG, 2001).

A indústria do papel é uma das forças motrizes nesta área, beneficiando-se dos atuais desenvolvimentos na colorimetria, sendo amplamente usada na especificação, na medição e no controle óptico das propriedades tais como: brilho, brancura e opacidade, já que são usadas em sua classificação e, portanto, são importantes no estabelecimento de seu valor comercial. (SCHANDA, 2007).

2.8.2 Coordenadas CIEL*,a*,b*

O sistema CIE transforma o espectro de reflexão ou transmissão do objeto dentro de um espaço tridimensional. Este sistema está baseado no princípio tricromático, determinando-se que é provável igualar a cor de um estímulo arbitrário através da combinação aditiva de três estímulos primários, sendo representados pelas cores: vermelho (X), verde (Y) e azul (Z) (MACDOUGALL, 2002).

As coordenadas tricromáticas X, Y, Z são fundamentadas em observações visuais presentes na zona central da retina, tendo uma largura angular limitada a 2°, aplicado estritamente a objetos pequenos. Com a finalidade de superar estas limitações a CIE adotou um novo sistema considerando um ângulo de 10° que denominou (X₁₀, Y₁₀, Z₁₀), em que o diâmetro do objeto é aumentado (BERNARDO, 2010).

Utilizando este sistema de coordenadas (x, y, z) ou (x₁₀, y₁₀, z₁₀) é possível elaborar espaços e diagramas de cores, que representam as cores positivas imaginárias, imprescindíveis para a síntese aditiva das cores reais. Existe uma relação definida entre as variáveis (x+y+z=1), cada cor está perfeitamente gerada para a mesma luminescência pelas variáveis x e y. Desta maneira todas as cores da mesma luminescência podem ser representadas num plano, por meio dos diagramas, sendo estes suficientes para definir a saturação da cor.

Os diagramas de cromaticidade baseados nestas coordenadas apresentam uma distribuição de cores no plano (x, y) pouco uniforme. Devido a esta grande desvantagem, a CIE determinou os espaços colorimétricos uniformes: CIE (u*,v*,w*) em 1964, logo uma versão melhorada CIE (L*,u*,v), e finalmente em 1976 os espaços CIE (L, a*, b*) podendo-se quantificar as diferenças de cor relativamente a um padrão, sendo este uma necessidade muito importante nas aplicações industriais.

O sistema da cor CIELAB, está baseado em pares de cores complementares: vermelho-verde (a*) (Equação 2.10), azul-amarelo (b*) (Equação 2.11) e o parâmetro L* (Equações 2.12, 2.13) que representa todas as tonalidades de cinza, entre branco e preto, bem como também indica a luminosidade da cor (HARDEBERG, 2001).

Os termos referentes à cor podem ser divididos em subjetivos e objetivos (HUNT, 1978). Nos objetivos se incluem brilho, luminosidade, tonalidade, saturação, entre outras. As variáveis são relativas a estímulos e são avaliadas a partir de distribuições espectrais de potência, de refletância e transmitância do objeto e da resposta do observador (MACDOUGALL, 2002).

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X}{X_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{y}{y_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (2.10)$$

$$b^* = 200 \left[- \left(\frac{y}{y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (2.11)$$

$$L^* = 116 \left(\frac{y}{y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - 16 \quad (2.12)$$

$$L^* = 903.3 \left(\frac{y}{y_n} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.13)$$

Para o sistema CIELAB os termos mais importantes são L^* , Tonalidade (h^*) e saturação ao croma (C^*).

Matematicamente, a tonalidade (h^*) (Equação 2.14) e a saturação (C^*) (Equação 2.15) são determinadas a partir das coordenadas a^* , b^* .

$$h^* = \tan^{-1} (b^* / a^*) \quad (2.14)$$

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{\frac{1}{2}} \quad (2.15)$$

No sistema CIELAB as diferenças da cor total estão baseadas em (ΔE^*) representada nas seguintes equações (2.16 e 2.17):

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^{*2}) + (\Delta b^{*2})]^{1/2} \quad (2.16)$$

Ou

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta C^*)^2 + (\Delta H^*)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (2.17)$$

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Planejamento do trabalho

O desenvolvimento do trabalho foi dividido em etapas que visam alcançar os objetivos estabelecidos:

1^a Etapa: Baseando-se em formulação utilizada em cooperativas de reciclagem que foi proposta por Vieira (2006), preparar e caracterizar as polpas de celulose contendo os corantes naturais: urucum, cúrcuma e carmim de cochonilha.

2^a Etapa: Aplicar o processo para destintagem conforme condições operacionais descritas por Barros *et al.*(2009).

3^a Etapa: Elaborar um planejamento estatístico, baseando-se em testes preliminares, do processo de secagem, para avaliar a influência das variáveis operacionais nas taxas de secagem, teor de umidade final e qualidade do produto para os três tipos de polpa, segundo o corante utilizado.

4^a Etapa: Determinar das curvas de secagem da polpa de celulose para o estudo da cinética do processo em diversas condições de temperatura e velocidade do ar, segundo o planejamento experimental.

5^a Etapa: Avaliar a qualidade do produto final empregando de testes que definam as propriedades físico-mecânicas do papel em diferentes condições de processo de secagem, concentração da pasta e tipo de corante adicionado.

6^a Etapa: Avaliar a estabilidade da cor dos papéis obtidos em diferentes condições operacionais de secagem na ausência ou exposição à luz fluorescente e ultravioleta.

3.2 Materiais

Neste trabalho foi utilizado papel sulfite com gramatura 75g/m² tingido a *toner* (fotocopiadoras e impressoras a laser) como fonte de fibras de celulose, além de reagentes que melhoram as propriedades físico-mecânicas da polpa como amido de mandioca, carboximetil celulose e extratos corantes de carmim de cochonilha, urucum e cúrcuma.

3.3 Determinação da concentração de corantes

Foram determinadas três formulações diferentes para cada polpa a ser preparada testando diferentes concentrações de corantes em fases líquida de extratos corantes de Carmim de cochonilha, cúrcuma e urucum e sólida para Cúrcuma e Urucum em pó, com adição e em ausência de sulfato de alumínio como agente fixador. Na tabela 4.1 apresentam-se as polpas testadas.

Tabela 3. 1. Concentrações testadas para cada corante.

Corante	Fixador		Concentração (%)					
	Sim	Não						
Cúrcuma líquido	X		0,5	1	3	5	-	-
		X	1	5	10	15	20	30
Cúrcuma em pó	X		1	3	5	-	-	-
		X	1	5	10	15	20	30
Carmim líquido	X		0,5	1	3	5	-	-
		X	0,5	1	2	10	-	-
Urucum líquido	X		0,5	1	3	5	-	-
		X	1	5	10	15	20	30
Urucum em pó	X		1	3	5	-	-	-
		X	1	5	10	15	20	30

3.4 Preparação da polpa

A preparação da polpa foi baseada no procedimento proposto por Forte Gil *et al.* (1996) e é apresentada na Figura 3.1.

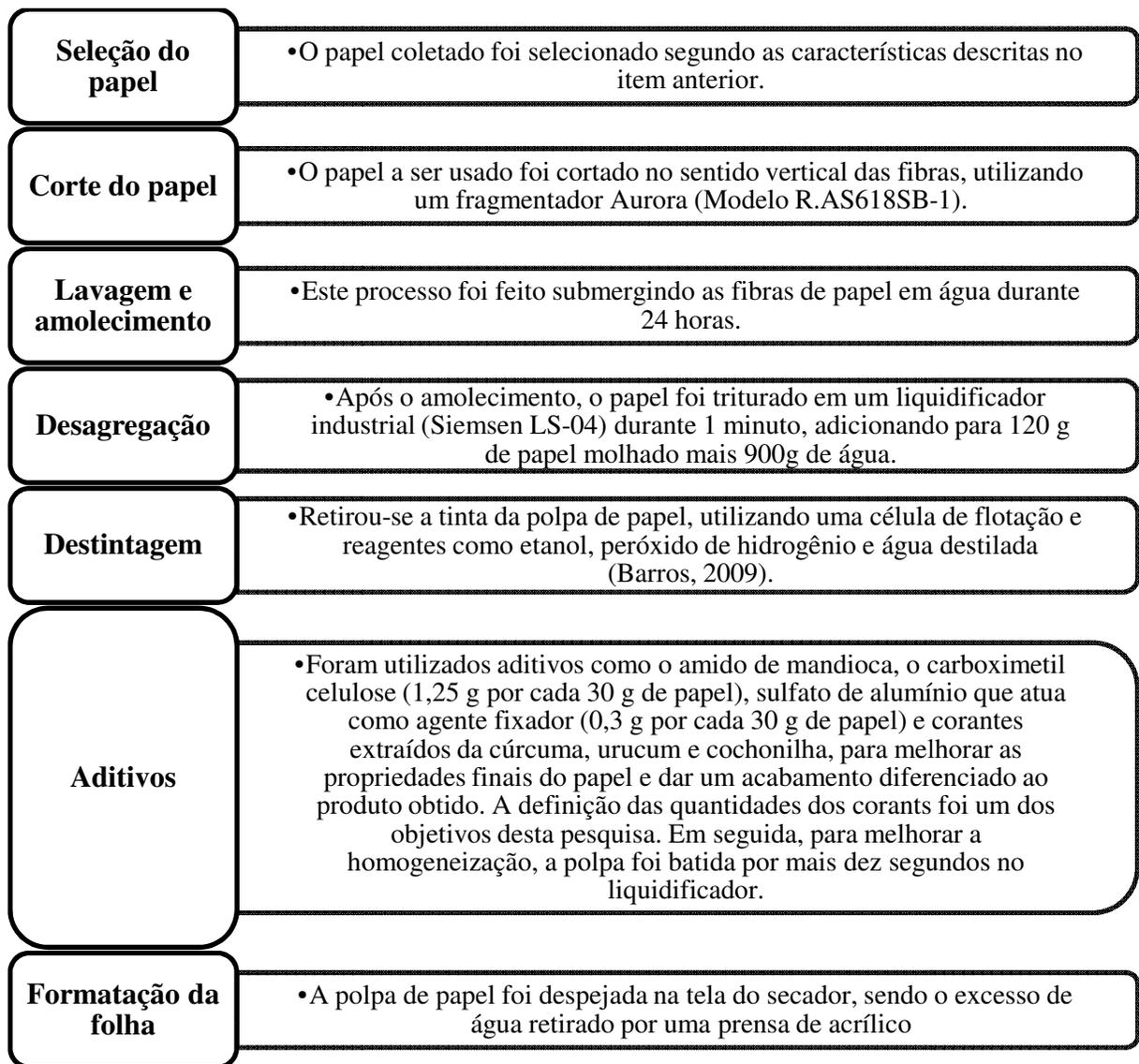


Figura 3. 1 Processo de preparação da polpa de papel reciclado.

3.5 Sistema experimental

3.5.1 Sistema de flotação

O sistema de flotação foi baseado na célula de flotação utilizada por Barros *et al.* (2009) (Figura 3.1). Após o processo de desagregação da polpa, esta foi introduzida na célula de flotação. Adicionou-se 2,1 L de água destilada, aqueceu-se e agitou-se a mistura, até atingir uma temperatura de 39 °C, que foi mantida constante durante a flotação.

Ao atingir-se o equilíbrio térmico, deu-se início ao processo de flotação, que consistiu em duas etapas: a primeira com um volume total de água de 4,5 L durante 15 min.; a segunda com adição de 0,5 L de solução aquosa de álcool e peróxido de hidrogênio durante 30 min.

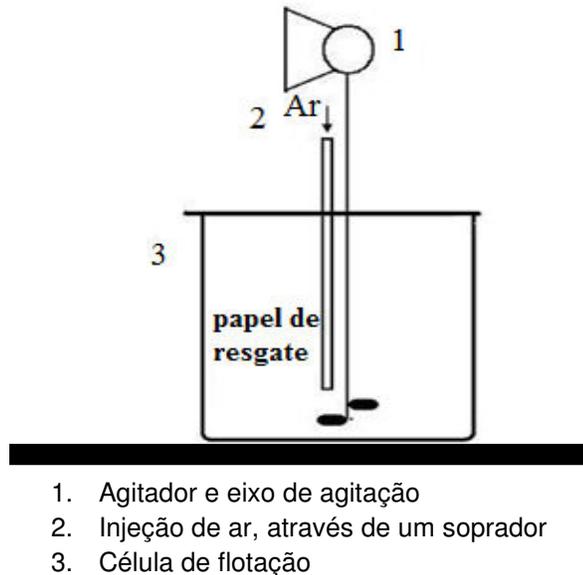


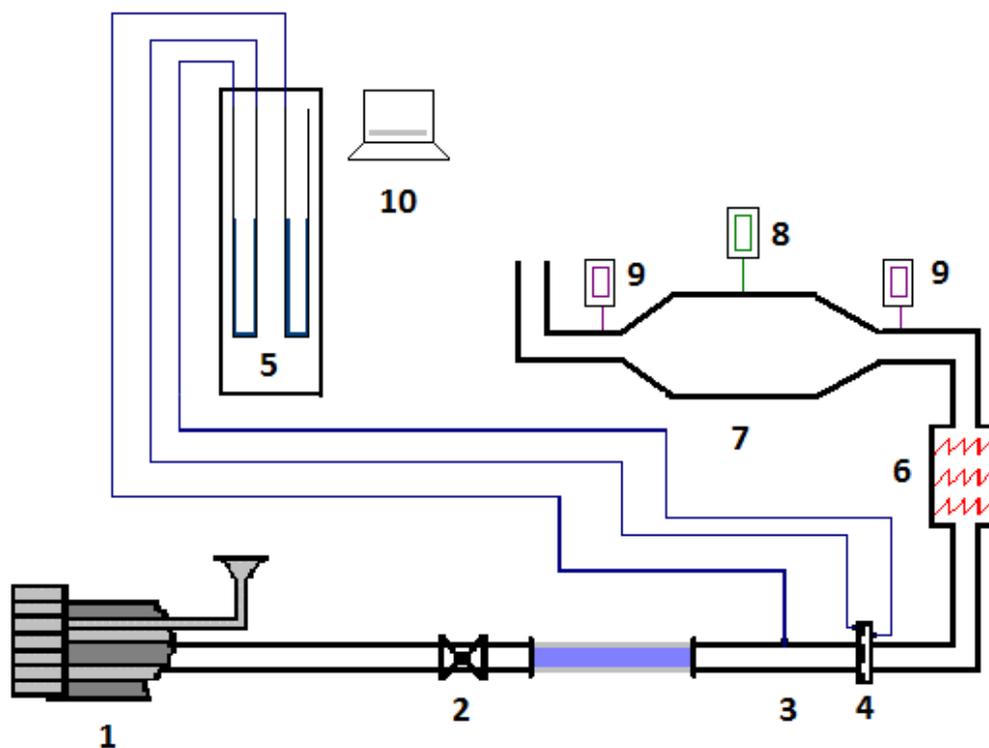
Figura 3. 2 Esquema de célula de flotação (BARROS *et al.*, 2009).

O ar requerido para a formação das bolhas foi fornecido pelo compressor de marca Master (Modelo: Super II, Brasil) junto com um arranjo de pedras porosas.

Depois de terminada a flotação, deixou-se decantar a solução durante 40 min. Em seguida, retirou-se os “*pellets*” de *toner* remanescentes na superfície da solução e lavou-se a polpa flotada com 1 L de água destilada.

3.5.2 Sistema de secagem

O sistema de secagem convectiva utilizado neste trabalho foi desenvolvido e construído por Vieira (2006) (Figura 3.2) e está instalado no Laboratório de Fluidodinâmica e Secagem do DEPro/FEQ/UNICAMP.



- | | | |
|-------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 1. Soprador | 4. Placa de orifício | 8. Indicador de temperatura |
| 2. Válvula globo | 5. Manômetros diferenciais | 9. Termohigrômetro |
| 3. Tomada de pressão estática | 6. Aquecedor elétrico | 10. Balança analítica |
| | 7. Câmara de secagem | |

Figura 3. 3 Esquema do sistema experimental de secagem (VIEIRA, 2006).

O sistema experimental de secagem recebeu uma vazão de ar fornecido por um compressor radial CRE03, 2cv (1) que é controlado por uma válvula globo (2). A vazão de ar foi medida pelo conjunto da pressão estática na linha (3) e a queda de pressão na placa de orifício (4), por dois manômetros diferenciais de água em forma de U (5). O ar foi aquecido em um aquecedor elétrico, constituído por uma serie de resistências (6). O ar já aquecido e parcialmente seco foi transportado até as telas que suportam as folhas de papel (Figura 3.3) suspensas em uma câmara de secagem (7) (Figura 3.4); o ar percorreu esta câmara de forma paralela às telas. A temperatura das telas foi medida por termopares (8) instalados em cada uma das telas. Termohigrômetros foram instalados na entrada e na saída da câmara para determinar a

temperatura e a umidade relativa do ar de secagem (9). Durante os ensaios, a perda de massa de umidade foi quantificada por uma balança analítica (10).



Figura 3. 4 Imagens da tela que suporta a folha de papel (VIEIRA, 2006).



Figura 3. 5 Vista transversal e lateral do secador convectivo (VIEIRA , 2006).

Durante a formação das folhas foi preciso retirar o excesso de água antes de iniciar o processo de secagem no secador convectivo. Para tanto, foi utilizada uma prensa mecânica feita de material acrílico com haste de aço inoxidável (Figura 3.5).

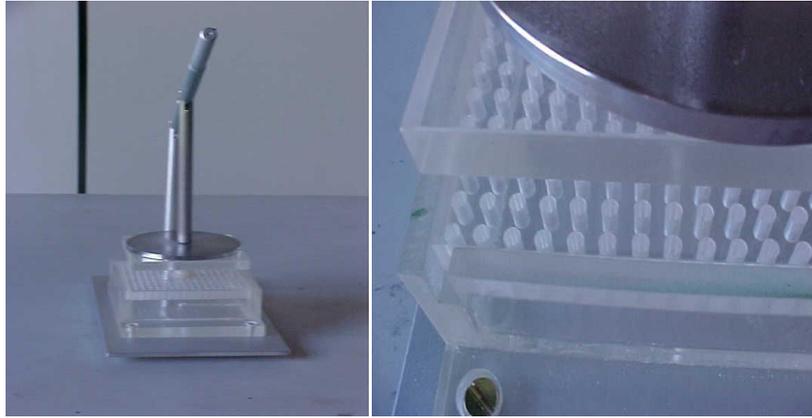


Figura 3. 6 Imagens da prensa de acrílico (VIEIRA, 2006).

Utilizando-se uma placa de orifício foi determinada a vazão de ar para o secador, por meio da Equação (3.1) de aferição, encontrada em Ower e Pankhurst (1977). A pressão foi medida à montante e à jusante da placa, usando-se um manômetro diferencial.

$$Q_{ar} = K \cdot \xi \cdot \alpha \cdot a_2 \sqrt{\frac{1}{1-m^2} (\Delta P_1) \frac{b}{c+T}} \quad (3.1)$$

Onde: Q_{ar} : vazão mássica do ar (kg/min)

α : coeficiente de descarga para a placa de orifício

T: temperatura do ar ($^{\circ}\text{C}$)

ΔP_1 : queda de pressão na placa de orifício (cm H_2O)

m: a_2/a_1

a_1 : área do tubo (cm^2)

a_2 : área do orifício da placa (cm^2)

b: pressão barométrica local (mmHg)

ξ : fator de compressibilidade para a placa de orifício

Onde:

$$\xi = 1 - \beta \frac{(\Delta P_1)}{P_{est,1}} \quad (3.2)$$

$$\beta = 0,3041 + 0,0876m - 0,1166m^2 + 0,4089m^3$$

$$\alpha = 0,5959 + 0,0312m^{1,05} - 0,184m^4$$

$P_{est,1}$: pressão estática a montante da placa de orifício (cm H₂O)

No sistema internacional de medidas tem-se: $K = 0,0573$ e $c = 273,15$.

Foram utilizadas três placas de orifício com diâmetros de 11, 16 e 20 mm, para uma tubulação de 43 mm de diâmetro interno, com o fim de variar a vazão de ar a ser utilizada.

3.6 Caracterização da polpa de papel

3.6.1 Tipo de fibra

As fibras de celulose podem ser classificadas em longas (2-5 mm) e curtas (0,5 e 2 mm) (BRACELPA 2012).

Para a determinação do tipo de fibra na polpa utilizou-se um microscópio óptico (marca LEICA, modelo DMLM) com ampliação de 100x. A estrutura interna da polpa foi analisada a partir de um microscópio eletrônico de Varredura (marca LEICA, modelo LEO 440i). Estes equipamentos estão instalados no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

3.6.2 Concentração de sólidos da polpa

A concentração de sólidos da polpa foi determinada segundo o método gravimétrico, a partir da secagem da amostra em uma estufa a 105 °C durante 24h até massa constante para os três tipos de polpa, segundo o corante a utilizar.

3.7 Caracterização física do papel

Para os três tipos de polpa foram determinadas as seguintes características físicas do papel obtido:

3.7.1 Teor de umidade

O teor de umidade de cada folha (5 medições por folha) foi determinado através do método gravimétrico estático segundo a norma NBR NM 105, em estufa a 105 ° C, durante 24 horas até massa constante.

3.7.2 Gramatura

A gramatura foi determinada para corpos de prova, segundo a norma ABNT NBR 14999: 2003, por uma balança analítica na qual é conhecida diretamente a massa em gramas de uma determinada área, que foi medida utilizando um paquímetro marca Mitutoyo (modelo: 500-171-20B, Japão) com precisão de $\pm 0,01$ mm. Foram realizadas sete medidas para cada folha e determinada a média aritmética e o desvio padrão.

3.7.3 Espessura

A espessura das amostras de papel foi determinada, conforme a norma ABNT NBR ISO 534: 2006, por um micrômetro da marca Mitutoyo (modelo: 227-222, Japão) com precisão de ± 0.01 mm, sendo as folhas colocadas entre duas superfícies planas, sujeitas a uma pressão constante. Foram realizadas dez medidas em duplicata de cada folha e calculada a média aritmética e o desvio padrão para cada amostra.

3.7.4 Densidade aparente

A densidade aparente foi obtida com auxílio de um aparato que foi acoplado à balança analítica, baseado no princípio de Arquimedes, que fornece o volume aparente da amostra. Com o valor da massa e do volume aparente, determina-se a densidade aparente.

3.7.5 Densidade real

A densidade real foi obtida mediante a técnica de picnometria a gás Hélio. Este gás é inerte e penetra facilmente nos poros da amostra. Esta análise foi realizada por um picnômetro modelo ACCUPYC 1330, marca Micromeritics, USA.

3.7.6 Porosidade

Esta propriedade é a razão entre o volume dos poros presentes na amostra e o volume total, considerado o teor de umidade da folha.

O volume total da folha, assim como sua massa são compostas pelas fases gasosa, sólida e líquida. Segundo este princípio tem-se que:

$$V = V_w + V_{ar} + V_s \quad (3.3)$$

Onde: V: volume total da folha

V_w : volume da fase líquida (cm³)

V_{ar} : volume da fase gasosa (cm³)

V_s : volume da fase sólida (cm³)

O volume de ar presente dentro das amostras é desprezível no que se refere á sua massa, deste modo:

$$m = m_w + m_s \quad (3.4)$$

Onde: m : massa total do papel (g)

m_w : massa de líquido no papel (g)

m_s : massa de sólido no papel (g)

Utilizando os conceitos de teor de umidade em base seca, densidade aparente, densidade real do sólido seco, o conteúdo de umidade do material e a combinação das equações (3.3) e (3.4), pode-se obter uma expressão para a porosidade:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{ap} \left[\frac{\rho_r}{\rho_w} \cdot X + 1 \right]}{\rho_r \cdot [X + 1]} \quad (3.5)$$

Onde: ε : porosidade do papel

ρ_{ap} : densidade aparente do papel (g/cm³)

ρ_r : densidade real do papel (g/cm^3)

ρ_w : densidade da água líquida (g/cm^3)

X: teor de umidade do papel ($\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{amostra}}$)

3.7.7 Resistência à tração e alongamento

A resistência à tração e alongamento das amostras foram determinados a partir do método de velocidade constante de carga, conforme a norma ABNT NBR NM ISSO 1924-2: 2007, utilizando-se um texturômetro modelo AT.XT.Plus (marca: Stable Micro System SMD, Inglaterra).

3.8 Análise de coloração

A cor do papel foi determinada segundo a norma ABNT NBR 14999:2003, para os três tipos de polpa, segundo o corante utilizado, a partir das coordenadas L^* , a^* , b^* da CIELAB, relacionadas com os tristímulos (X,Y,Z), quantidades relacionadas com as cores de referência neste sistema tricromático. As coordenadas são relacionadas com os valores L^* , a^* e b^* utilizando-se as equações (2.10), (2.11) e (2.12).

Estas análises foram realizadas utilizando o colorímetro Hunterlab (modelo Color Quest II) em folhas ao abrigo da luz, sob luz fluorescente e ultravioleta.

No caso das folhas ao abrigo da luz, estas foram preservadas da luz ao serem envoltas em um tecido preto, durante 55 dias, nos quais foram tomadas as coordenadas CIEL* a^*b^* a cada 24 h.

Para as folhas submetidas à luz fluorescente, foi determinada a cor a cada hora nas primeiras 24 h, e depois a cada 24 h, durante um período de 55 dias. Este teste foi realizado usando-se uma câmara opaca (Figura 3.6) com dimensões de 90 cm x 40 cm x 50 cm, em presença de duas lâmpadas fluorescentes de 20 W, que corresponde ao nível padrão de exposição em lojas comerciais (RUSIG & MARTINS, 1993).

Os testes para as folhas submetidas à iluminação ultravioleta foram realizados a cada hora durante as primeiras 24 h, após este período a cada 24 horas durante um período 15 dias, e finalmente a cada 8 dias até completar 50 dias. Para este ensaio utilizou-se uma câmara opaca

(Figura 3.6) com dimensões de 60 cm de largura x 33 cm de altura x 38 cm de comprimento, em presença de duas lâmpadas UV-germicidas.



Figura 3. 7 Imagens das câmaras opacas com lâmpadas fluorescentes e UV.

As análises de colorimetria foram realizadas para amostras de papel obtidas em diferentes condições operacionais de secagem convectiva forçada e para os corantes naturais: urucum, cúrcuma e carmim de cochonilha, incorporados à polpa, visando à avaliação da estabilidade da cor dos mesmos quando submetidos à presença de luz fluorescente ou ultravioleta.

3.9 Planejamento experimental

Este planejamento foi realizado para a fabricação de folhas utilizando para cada planejamento experimental um corante diferente. Portanto, foram realizados três planejamentos com os corantes: cúrcuma, urucum e carmim de cochonilha.

Para este trabalho foi proposto um planejamento estatístico simples, com adição de pontos centrais, com o objetivo de analisar o efeito das variáveis; temperatura e velocidade de ar sobre o teor de umidade final e taxas de secagem.

As interações de primeira ordem que oferecem os planejamentos 2^k permitem conhecer a variação causada na resposta quando são variados os níveis dos fatores. A adição de pontos centrais permite obter o erro padrão e pode fornecer informação sobre o comportamento das respostas entre os níveis estabelecidos inicialmente e permite avaliar a repetibilidade do processo (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

A análise da variância, bem como a obtenção do gráfico de probabilidade normal foram gerados pelo programa STATISTICA, versão 7.0, para a interpretação dos resultados obtidos.

Os níveis codificados -1, 0 e +1, representam valores para a temperatura do ar de 70, 80 e 90 °C respectivamente, enquanto que as variáveis codificadas que representam a velocidade do ar nos níveis -1, 0 e +1, são valores de 0,3, 0,5 e 0,7 m/s respectivamente.

O efeito da secagem convectiva nas condições branda, severa e de ponto central foi avaliado para a qualidade e para a estabilidade da cor dos papéis obtidos para diferentes corantes naturais. A matriz dos ensaios experimentais é mostrada na Tabela 3.1

Tabela 3. 2 Níveis codificados das variáveis independentes.

Experimento	T _{ar} (°C) (X ₁)	V _{ar} (m/s) (X ₂)	T _{ar} (°C)	V _{ar} (m/s)
1	-1	-1	70	0,3
2	+1	-1	90	0,3
3	-1	+1	70	0,7
4	+1	+1	90	0,7
5	0	0	80	0,5
6	0	0	80	0,5
7	0	0	80	0,5

Neste trabalho foi proposto um planejamento fatorial simples com pontos centrais que têm como finalidade fornecer uma medida do erro puro e estabilizar a variância da resposta prevista. Um planejamento composto central em estrela foi anteriormente avaliado por Vieira e Rocha (2006) para a secagem de polpa de papel reciclado com formulação similar, porém sem a incorporação de corantes naturais. Os autores verificaram que os termos quadráticos não foram estatisticamente significativos. Portanto, neste estudo foi proposto um planejamento mais simples, uma vez que a curvatura não foi estatisticamente significativa.

3.10 Cinética da secagem da polpa de celulose

Os ensaios de cinética de secagem das polpas de celulose foram realizados segundo a metodologia descrita a seguir:

1. O ensaio inicia com a pesagem das telas em uma balança analítica, pesando-se em seguida as telas juntamente com a polpa.
2. Liga-se o compressor e o aquecedor elétrico, ajustando estes às condições de processo requeridas para cada ensaio, até atingir o equilíbrio térmico no sistema.
3. Uma vez atingido o equilíbrio térmico do sistema são inseridas as telas na câmara de secagem, sendo estas pesadas a cada cinco minutos em uma balança analítica.
4. São monitorados os valores de temperatura e umidade relativa do ar na entrada e na saída da câmara de secagem, utilizando-se para isso termohigrômetros localizados em pontos específicos do equipamento. A temperatura é medida durante todo o processo por termopares dispostos na superfície das telas.
5. As curvas de secagem são construídas a partir dos dados de teor de umidade parametrizado (X/X_0) em função do tempo. A curva de taxa de secagem em função do tempo é obtida derivando a curva de secagem e ajustando esta para uma reta no período de taxa de secagem constante.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação da concentração de corantes

As folhas de papel preparadas com o corante cúrcuma líquido sem a adição de fixador apresentaram coloração clara nas concentrações mais baixas. Com a adição de sulfato de alumínio, as tonalidades ficaram mais fortes e com a concentração de 3% de corante com fixador conseguiu-se uma cor semelhante àquela na concentração de 10% sem o fixador.

Com o extrato corante de Carmim de Cochonilha líquido sem adição de sulfato de alumínio, as tonalidades apresentadas pelas folhas de papel foram mais claras do que as obtidas para o cúrcuma líquido nas concentrações menores. Com a adição do fixador, notou-se aumento na tonalidade, conseguindo-se na concentração de 5% uma cor muito mais escura do que aquela obtida para este corante sem fixador a 10%.

As polpas tingidas com o extrato corante Urucum, tanto líquido quanto em pó, apresentaram comportamento diferente em relação aos corantes anteriores. Os papéis em que se adicionou sulfato de alumínio apresentaram cores mais fracas do que aqueles sem o fixador.

Os corantes líquidos foram preferidos em relação aos em pó, pois os papéis apresentaram uma superfície mais áspera e cores menos uniformes no último caso. Além disso, as cores obtidas com os corantes em pó foram mais fracas do que as obtidas com os corantes líquidos, para as mesmas concentrações. Isto se deve ao fato de que os pós não se diluíram na polpa.

Na Tabela 4.1 são mostradas as concentrações escolhidas para as formulações das três polpas que foram avaliadas neste trabalho. Estas concentrações são relativas à quantidade de papel reciclado por batelada, no caso 30 g.

Tabela 4. 1 Formulações escolhidas para a fabricação do papel.

Corante	Líquido	Pó	Fixador		Concentração de corante (%)
			Sim	Não	
Carmim de Cochonilha	X		X		3
Cúrcuma	X		X		5
Urucum	X			X	10

4.2 Caracterização da polpa de papel

4.2.1 Análise da fibra de celulose

O comprimento das fibras de celulose foi analisado, com o objetivo de se determinar o tipo de fibra presente nas polpas preparadas. Para tanto, utilizou-se um microscópio óptico (marca LEICA, modelo DMLM) com ampliação de 50x para as polpas de celulose tingidas com extrato corante de Cúrcuma, Urucum e Carmim. São mostradas na Figura 4.1 micrografias ópticas das três polpas de papel.

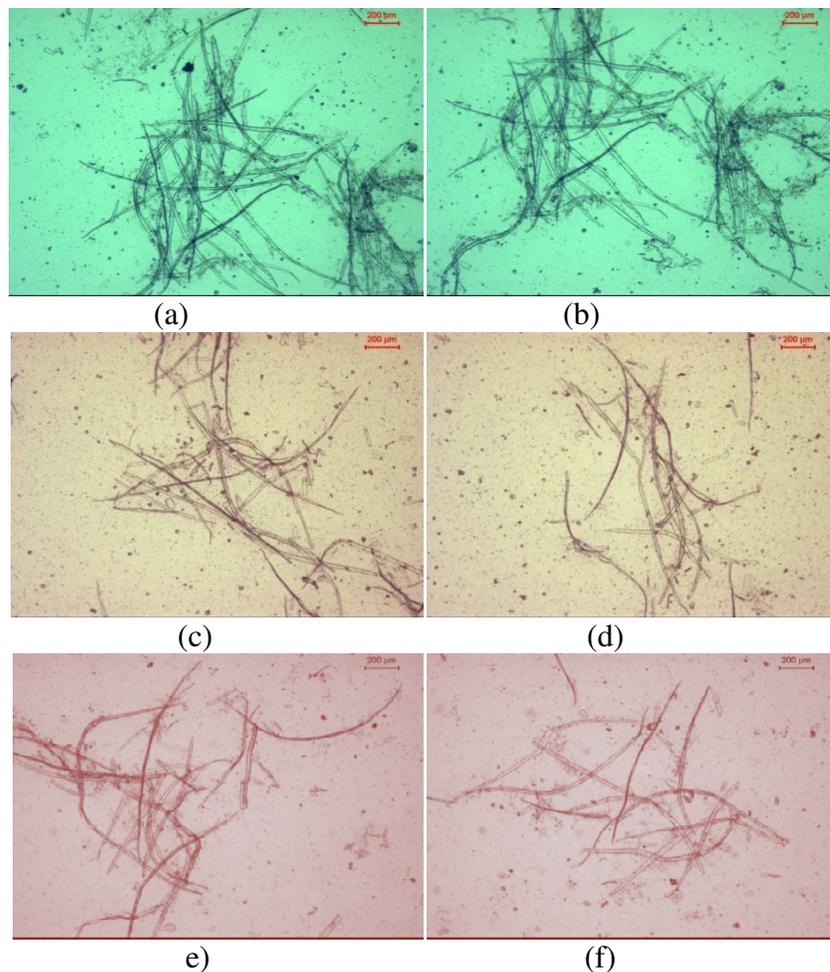


Figura 4. 1 Fotos da polpa de papel utilizando microscopia óptica, com ampliação de 50x: (a) e (b) polpa tingida com extrato de cúrcuma, (c) e (d) polpa tingida com extrato corante de Urucum, (e) e (f) polpa tingida com extrato corante de Carmim de cochonilha.

A partir das micrografias obtidas foram medidos os comprimentos de 30 fibras para cada polpa, determinando-se o comprimento médio e o desvio padrão, assim como o menor e o maior comprimento das fibras analisadas, sendo estes resultados apresentados na Tabela 4.3. Para a polpa tingida com extrato de cúrcuma o comprimento médio das fibras foi de 1,08 mm, e para as polpas tingidas com urucum e carmim os comprimentos médios foram de 1,046 mm e 1,003 mm respectivamente.

Tabela 4. 2 Comprimentos de fibra das polpas tingidas com extratos corantes de Cúrcuma, Urucum e Carmim de cochonilha.

Polpa	Comprimento Médio (mm)	Desvio padrão	Menor comprimento de fibra (mm)	Maior comprimento de fibra (mm)
Cúrcuma	1,080	0,294	0,478	1,503
Urucum	1,046	0,399	0,380	1,820
Carmim	1,003	0,302	0,448	1,411

Segundo a Bracelpa (2012), as fibras de celulose podem ser classificadas como curtas quando apresentam comprimentos na faixa $0,5 < L < 2$ mm e como fibras longas quando apresentam comprimentos de $2 < L < 5$ mm. Assim, as fibras de celulose presentes na polpa de papel com fibras recuperadas utilizadas neste trabalho, podem ser classificadas como fibras curtas. Devido a isto, o papel obtido a partir destas fibras não deveria ser submetido a um novo processo de reciclagem, uma vez que a qualidade do mesmo poderia ser prejudicada (VIEIRA et al., 2005a).

De acordo com as fotos mostradas na Figura 4.2 obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), pode-se apreciar a estrutura composta por fibras de celulose, caracterizada pelo sentido aleatório na orientação das fibras, apresentando espaços vazios ou porosidades, resultando em uma estrutura de fibras emaranhadas. Pode-se notar (Figura 4.2b) a presença de material ligante entre as fibras, composto principalmente por amido de mandioca e carboximetil celulose (CMC).

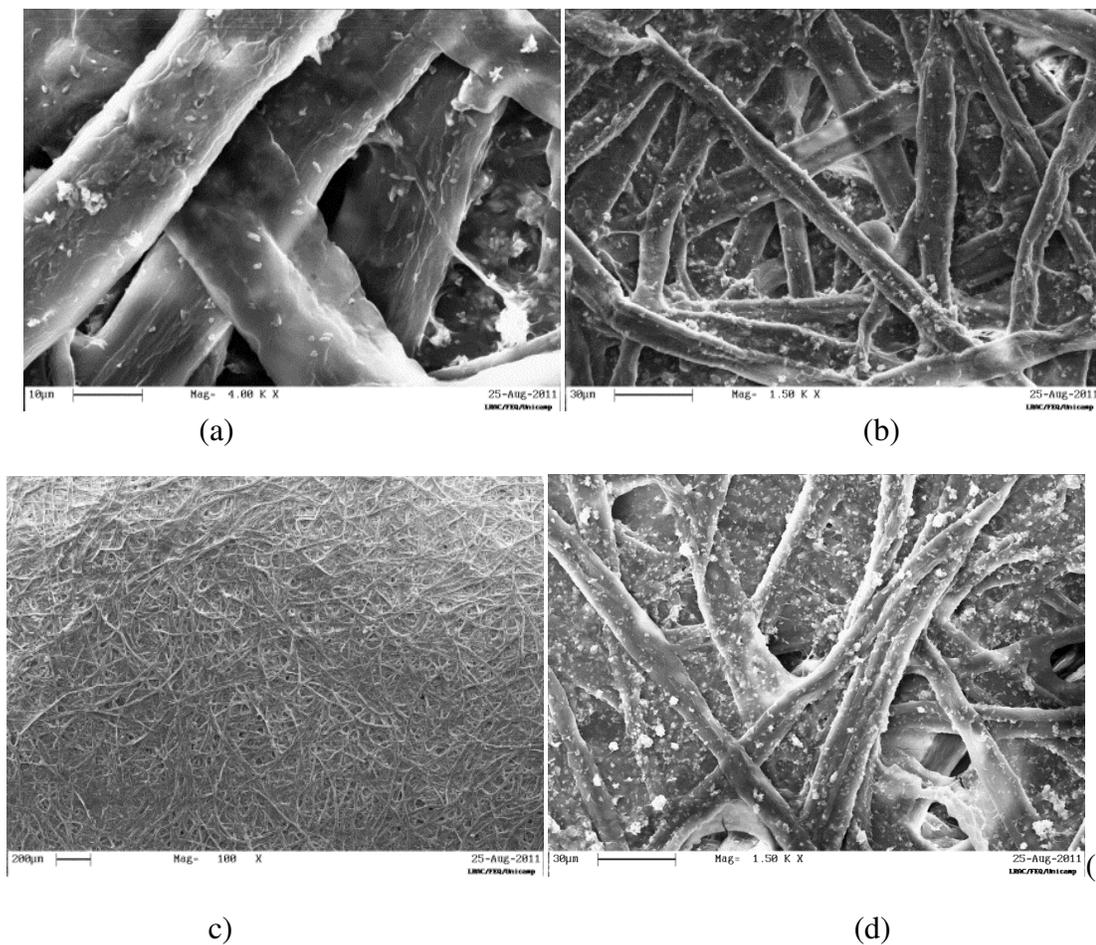


Figura 4. 2 Fotos das fibras de celulose utilizando a técnica MEV, com ampliações de: (a) 4000x, (b) 1500 x, (c) 100 x e (d) 1500 x.

As fibras presentes na estrutura das folhas não apresentam danos aparentes na sua estrutura externa nem desprendimento de paredes depois do processo de trituração feito no liquidificador industrial, fazendo com que as fibras tenham uma boa área de contato entre elas (CADENA, 2008).

4.2.2 Concentração de sólidos nas polpas

Segundo a metodologia descrita na seção 3.5.2, determinaram-se a concentração de sólidos nas três polpas pelo método gravimétrico. Para as polpas preparadas com o extrato corante de Cúrcuma, a concentração de sólidos variou entre 1,49 e 2,04 %, e para as polpas

tingidas com extrato corante de urucum e carmim de cochonilha variaram entre 1,47 até 1,95%, e entre 1,21 e 1,63%, respectivamente (Tabela 4.4).

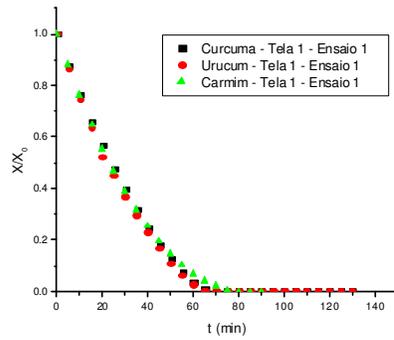
Tabela 4. 3 Concentração de sólidos das polpas analisadas para as condições experimentais dos ensaios realizados.

Ensaio	T _{ar} (°C)	V _{ar} (m/s)	Cs (%)		
			Cúrcuma	Urucum	Carmim
1	70	0,3	2,04	1,46	1,49
2	90	0,3	1,49	1,62	1,21
3	70	0,7	1,69	1,47	1,30
4	90	0,7	1,97	1,95	1,60
5	80	0,5	1,93	1,74	1,63
6	80	0,5	1,89	1,79	1,58
7	80	0,5	1,73	1,68	1,36

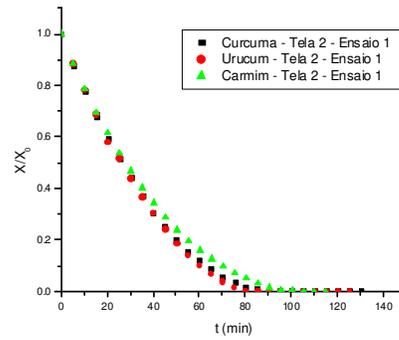
4.3 Cinética de secagem da polpa de papel

Segundo o planejamento experimental proposto na seção 3.8, foram realizados ensaio de cinética de secagem para as três polpas de celulose com incorporação dos extratos corantes de Cúrcuma, Urucum e Carmim.

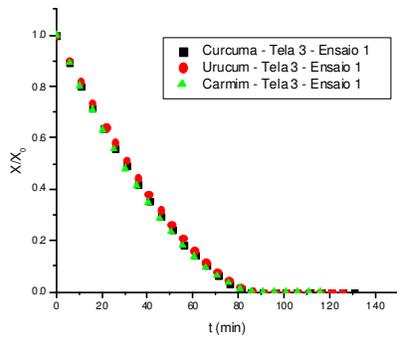
Na primeira etapa da obtenção de dados das curvas cinéticas de secagem foram feitos os ensaios 1, 4 e 5 para as três polpas, que representam as condições operacionais extremas e o ponto central do planejamento proposto. Estes ensaios tem como condições operacionais v_{ar} : 0,3 m/s, T_{ar} : 70°C; v_{ar} : 0,5 m/s, T_{ar} : 80°C; e v_{ar} : 0,7 m/s, T_{ar} : 90°C, nesta ordem. São apresentadas nas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5 as curvas de secagem para as cinco telas de cada ensaio, evidenciando que as cinéticas de secagem descreveram um comportamento similar, que pode ser considerado como equivalente para os três corantes nos três ensaios e nas cinco telas de cada ensaio, embora o material tivesse variações na sua formulação. Isto se deve ao fato de que as três polpas analisadas apresentam concentrações de sólidos muito baixas e próximas.



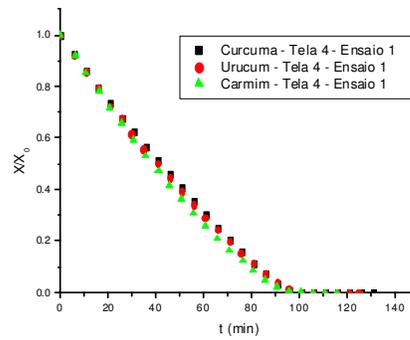
(a)



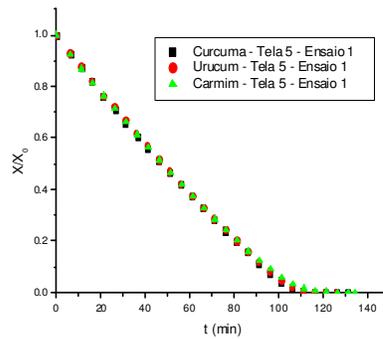
(b)



(c)

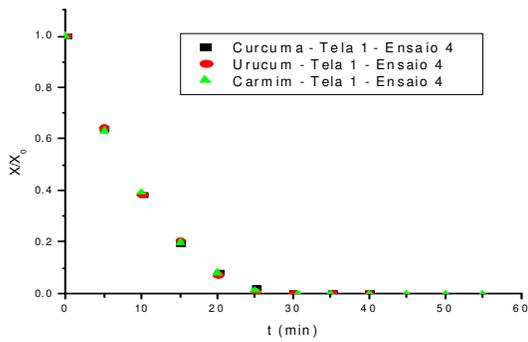


(d)

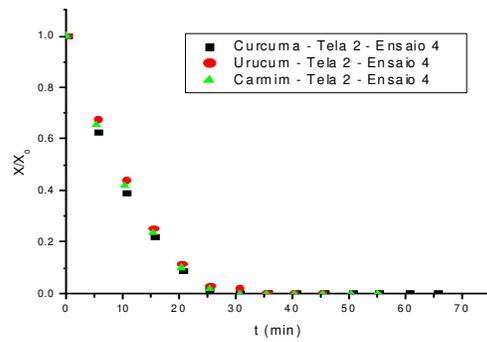


(e)

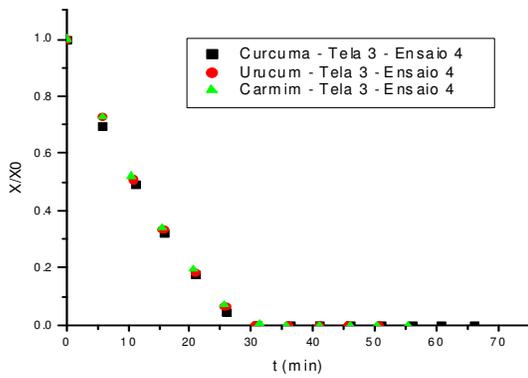
Figura 4. 3 Curvas de secagem para as telas (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5 nas condições de operação do ensaio 1 (Var: 0,3 m/s; Tar: 70°C), para polpas tingidas com extrato corante de Cúrcuma, Urucum e Carmim de cochonilha.



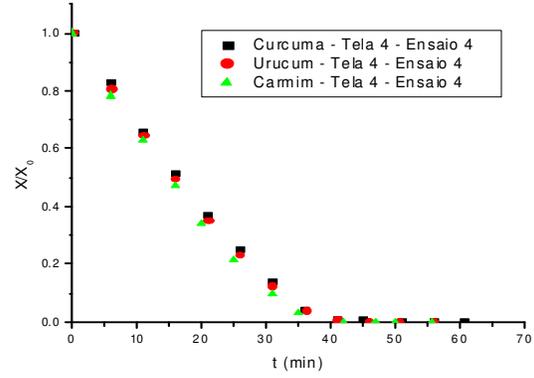
(a)



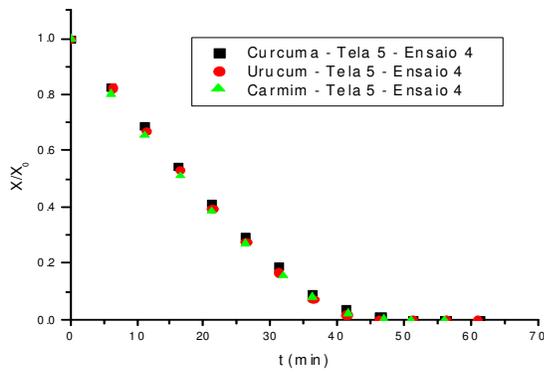
(b)



(c)

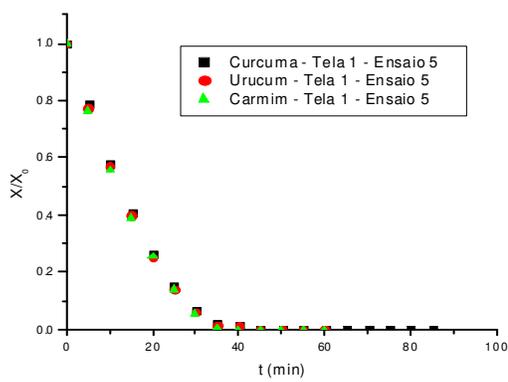


(d)

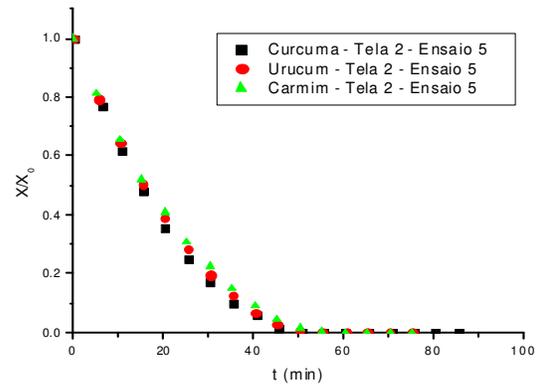


(e)

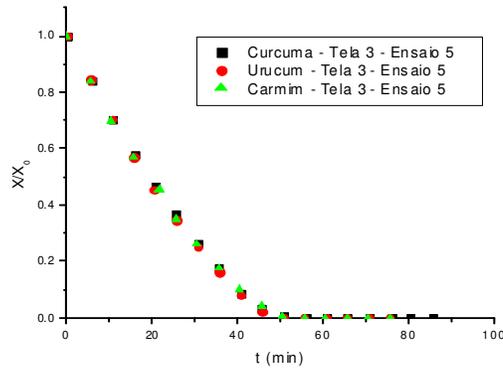
Figura 4. 4 Curvas de secagem para as telas (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5 nas condições de operação do ensaio 4 (Var: 0,7 m/s; Tar: 90oC), para polpas tingidas com extrato corante de Cúrcuma, Urucum e Carmim de cochonilha.



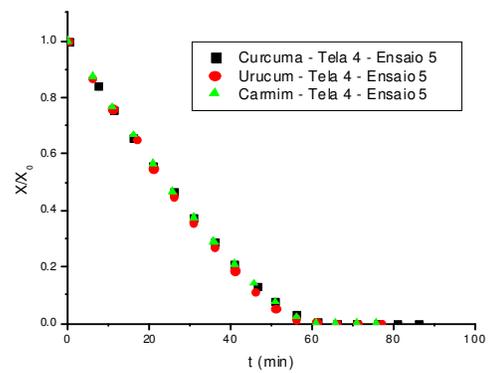
(a)



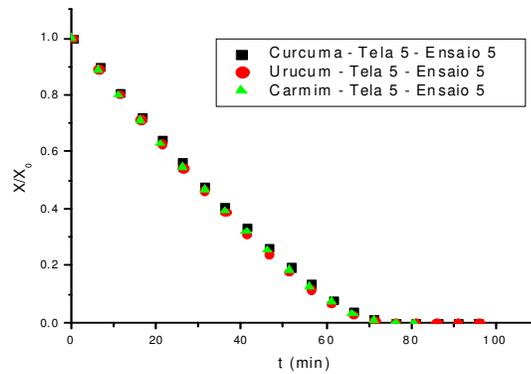
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 4. 5 Curvas de secagem para as telas (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5 nas condições de operação do ensaio 5 (Var: 0,5 m/s; Tar: 80°C), para polpas tingidas com extrato corante de Cúrcuma, Urucum e Carmim de cochonilha.

Devido à equivalência nos processos de secagem, neste trabalho é discutida a análise do processo de secagem para a polpa tingida com extrato corante de Cúrcuma de forma representativa para as três polpas.

Foram feitos 7 ensaios, segundo o planejamento experimental proposto na seção 3.8, variando-se as condições operacionais. Dos sete ensaios propostos, três deles foram realizados na condição de ponto central ($x_i = 0$), com a finalidade de fornecer uma medida do erro puro e estabilizar a variância da resposta, e os quatro restantes nos pontos de coordenadas $x_i = \pm 1$.

Na Tabela 4.4 são mostradas as condições operacionais dos ensaios realizados.

Tabela 4. 4 Condições operacionais e resultados dos ensaios de secagem realizados para a polpa de celulose tingida com extrato corante de Cúrcuma.

Ensaio	T _{ar} (°C)	v _{ar} (m/s)	Cs (%)	t _{ensaio} (min)	UR _{amb} (%)	T _{amb} (°C)
1	70	0,3	2,04	105,7	59,9	19,8
2	90	0,3	1,49	76,2	37,4	33,3
3	70	0,7	1,69	65,7	26,3	29,8
4	90	0,7	1,97	45,75	39,2	32,1
5	80	0,5	1,93	65,7	27	31,6
6	80	0,5	1,89	65,9	32,8	29,8
7	80	0,5	1,73	66,5	44,8	26,6

As condições de entrada e saída do ar de secagem, temperatura e umidade relativa do ar foram monitoradas durante todos os ensaios, utilizando-se termohigrômetros na entrada e na saída do secador. Nas Figuras 4.6 (a) e 4.6 (b) são apresentados os dados de monitoramento das condições de entrada e saída do ar de secagem durante os ensaios 1 e 4. Notam-se os baixos valores de umidade do ar na saída do secador, mesmo com valores de umidade relativa do ar ambiente altos e temperaturas de secagem baixas (ensaio 1, Figura 4.6a), portanto, o ar na saída do secador poderia ser reaproveitado, recirculando-o parcialmente no secador (VIEIRA, 2006).

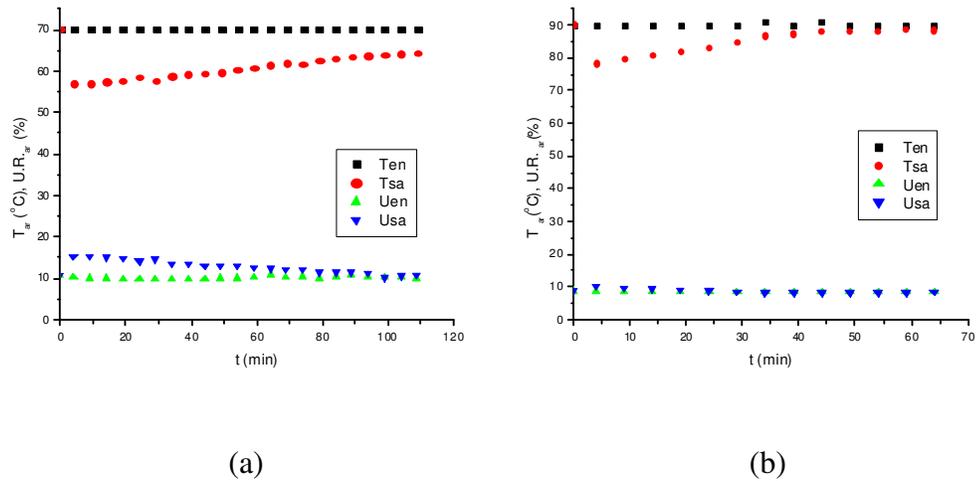
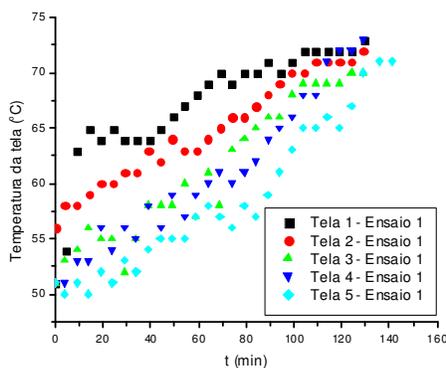


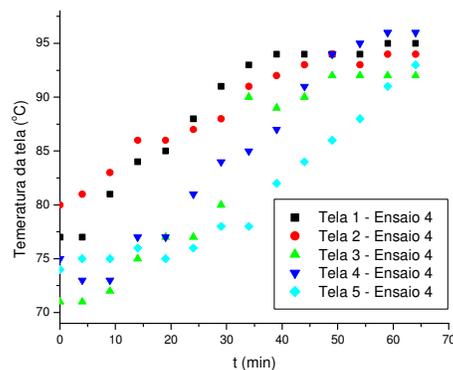
Figura 4. 6 Parâmetros do ar de entrada e saída para os ensaios 1 (a) (V_{ar} : 0,3 m/s; T_{ar} : 70°C) e 4 (b) (V_{ar} : 0,7 m/s; T_{ar} : 90°C)

Nas Figuras 4.7 (a) e 4.7 (b), são apresentadas as curvas de temperatura das cinco telas durante os ensaios 1 e 4. A temperatura foi medida por termopares fixos para cada tela. Inicia-se com a temperatura das telas que são inseridas no secador. Em seguida, a temperatura das telas aumenta durante todo o processo até atingir valores próximos à temperatura do ar de secagem. A temperatura das folhas de papel foi considerada próxima à temperatura das telas que suportam o material, uma vez que o ensaio se tornaria destrutivo se a temperatura fosse medida no interior do material durante o processo da secagem.

Nota-se nas Figuras 4.7 (a) e (b) que para a tela 1 são reportados valores de temperatura maiores em comparação com as demais telas durante todo o processo, diminuindo até se verificar os menores valores para a tela 5, embora as curvas descrevam comportamentos similares para as telas do mesmo ensaio. Isto se deve a não uniformidade do fluxo de ar dentro da câmara de secagem, sendo maior o fluxo na área onde está localizada a tela 1 e que diminui até atingir o menor fluxo de ar na localização da tela 5. Isto gera fluxos de ar de secagem diferentes para cada uma das cinco telas durante o mesmo ensaio. No final do ensaio são reportados valores de temperatura para cada tela levemente superiores à temperatura do ar de secagem que permanece constante durante todo o ensaio. Isto se deve a possíveis erros sistemáticos de medição dos termopares utilizados para os ensaios.



(a)



(b)

Figura 4. 7 Curvas de temperatura das telas 1, 2, 3, 4 e 5 em função do tempo para os ensaios 1 (a) (V_{ar} : 0,3 m/s; T_{ar} : 70°C) e 4 (b) (V_{ar} : 0,7 m/s; T_{ar} : 90°C).

Nas Figuras 4.8 (a) e (b) são apresentadas as cinéticas de secagem das polpas de celulose tingidas com extrato corante de Cúrcuma dos ensaios 1 e 4. Observa-se que o comportamento das curvas é semelhante entre telas para um mesmo ensaio, apresentando tempos de secagem menores nas primeiras telas do secador. Pode-se notar nas curvas de secagem apresentadas nas Figuras 4.8(a) e 4.8 (b) os três períodos diferenciados no processo da secagem.

O período inicial apresenta uma curta duração, inferior a cinco minutos para os dois ensaios, atingindo-se rapidamente as condições do período de taxa constante de secagem, que se caracteriza por apresentar temperaturas constantes no sólido, devido à evaporação da água presente no sólido como água livre de superfície. Esta etapa continua até que a taxa de secagem diminui, uma vez o sólido não tem na superfície água suficiente para se evaporar, e começa a migração da umidade desde o interior do material até a superfície, gerando uma redução na velocidade de secagem, na etapa final do processo.

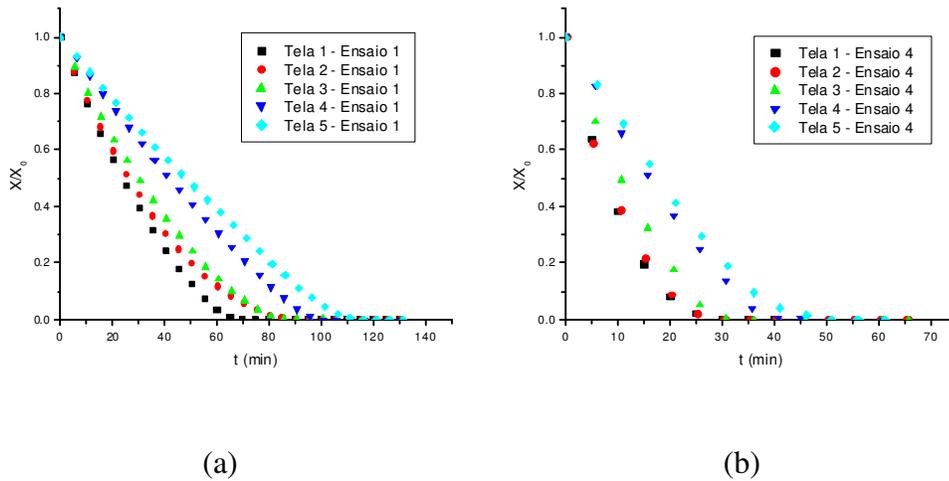


Figura 4. 8 Curva de secagem convectiva para o ensaio 1(a) (V_{ar} : 0,3 m/s; T_{ar} : 70°C) e 4 (b) (V_{ar} : 0,7 m/s; T_{ar} : 90°C).

Observa-se o efeito da temperatura no processo de secagem nas curvas de temperatura, curvas de secagem e curvas de taxa de secagem nas Figuras 4.9a, 4.11 para as telas 1 e 5 nos ensaios 1 e 2, que foram realizados a uma velocidade do ar de 0,3 m/s e nas temperaturas do ar de 70 °C e 90 °C respectivamente. Nas curvas de temperatura para as telas 1 e 5 (Figura 4.9) é evidente a influência da temperatura do ar de secagem sobre a temperatura do material, que no final do processo é próxima à temperatura do ar de secagem. Nas curvas de secagem (Figura 4.10) verifica-se a curta duração do período inicial de secagem, sendo inferior a 5 minutos. Depois deste período, apresenta-se uma diferença expressiva nas tangentes dos períodos de taxa constante de secagem (Figura 4.11) devido ao efeito da variação da temperatura do ar de secagem. Consequentemente, observam-se diferenças no início da etapa de taxa de secagem decrescente, começando primeiro para o ensaio 2 que apresenta maior temperatura de secagem e a mesma velocidade do ar se comparado com o ensaio 1. Nesta etapa, a migração de umidade se relaciona principalmente ao transporte interno de umidade, através do mecanismo de difusão.

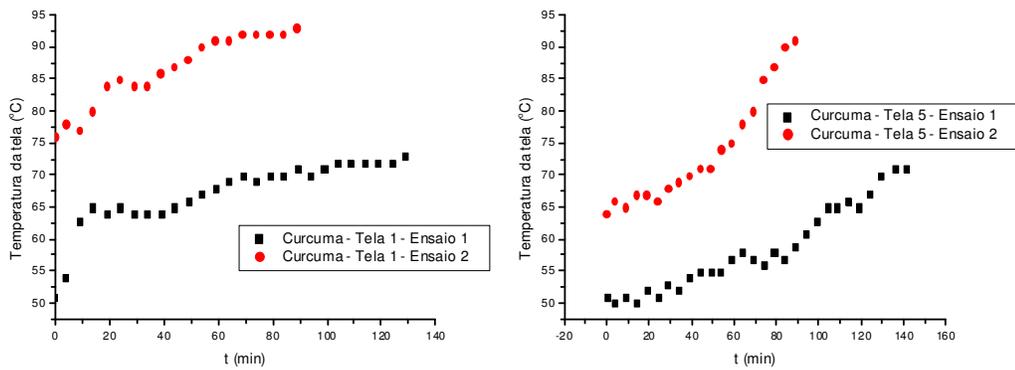


Figura 4. 9 Curvas de temperatura da tela 1 e 5 nos ensaios 1 (T_{ar} : 70 °C; V_{ar} : 0,3 m/s) e 2 (T_{ar} : 90 °C; V_{ar} : 0,3 m/s).

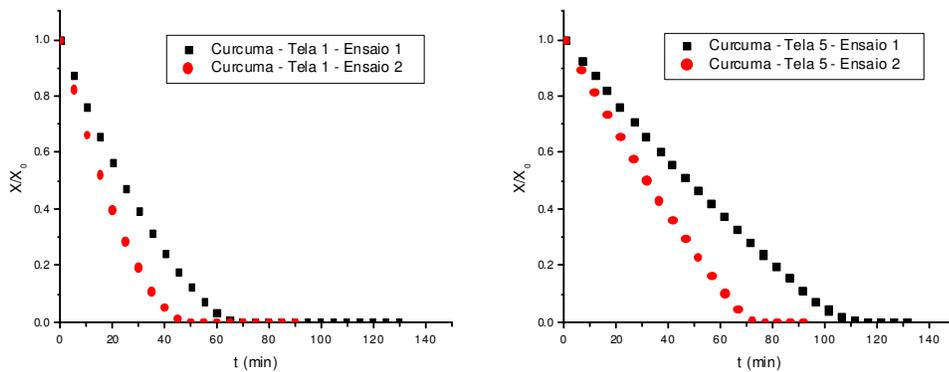


Figura 4. 10 Curvas de secagem em função do tempo das telas 1 e 5 nos ensaios 1 (T_{ar} : 70 °C; V_{ar} : 0,3 m/s) e 2 (T_{ar} : 90 °C; V_{ar} : 0,3 m/s).

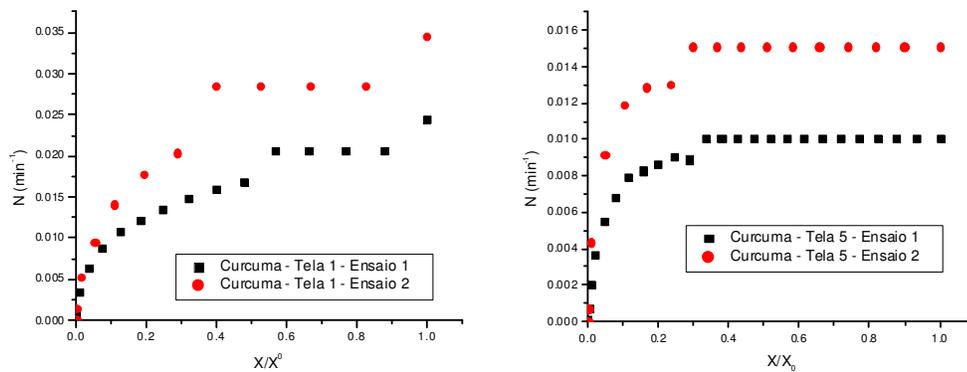


Figura 4. 11 Curvas de taxa de secagem das telas 1 e 5 nos ensaios 1 (T_{ar} : 70 °C; v_{ar} : 0,3 m/s) e 2 (T_{ar} : 90 °C; v_{ar} : 0,3 m/s).

Apresentam-se nas Figuras 4.12 e 4.13 o efeito da variação da velocidade do ar de secagem sobre o processo de secagem das telas 1 e 5 nos ensaios 1 e 3, realizados a uma temperatura de ar de 70 °C, com a velocidades do ar de 0,3 m/s para o ensaio 1, e de 0,7 m/s para o ensaio 3. Nas curvas de secagem (Figura 4.12) observa-se o efeito significativo deste parâmetro nas tangentes dos períodos de taxa constante de secagem, uma vez que este período é altamente influenciado pelas condições externas do material, isto é, o aumento da velocidade do ar de secagem aumenta a transferência de massa na camada limite. Por isso, o período de secagem à taxa decrescente tem início primeiro no ensaio 3. O efeito da velocidade do ar na região de taxa decrescente é menor, pois nessa etapa predomina a resistência interna à migração de umidade. Este período é também chamado de fase difusional, e como citado em Strumillo e Kudra (1986), a temperatura do ar é o principal parâmetro que influencia a transferência de umidade interna à superfície da folha.

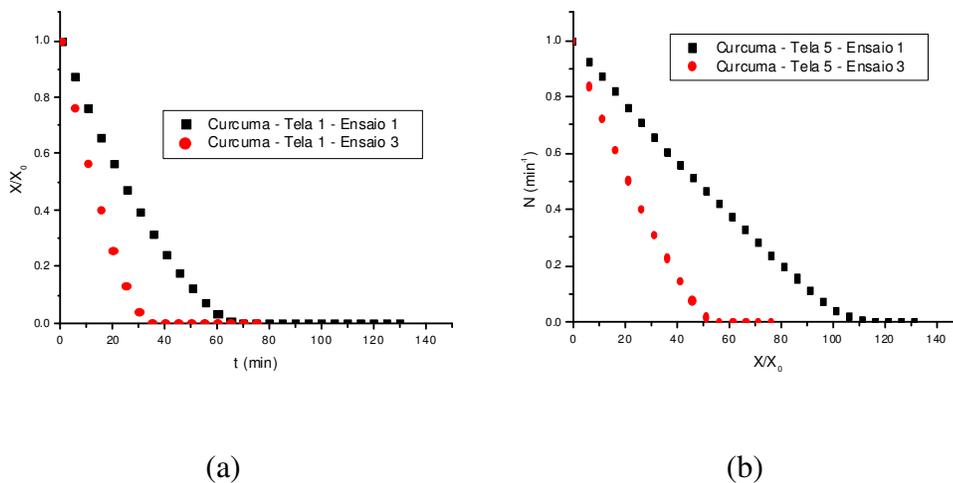


Figura 4. 12 Curvas de secagem em função do tempo das telas 1 e 5 nos ensaios 1(a) (T_{ar} : 70 °C; V_{ar} : 0,3 m/s) e 3(b) (T_{ar} : 70 °C; V_{ar} : 0,7 m/s).

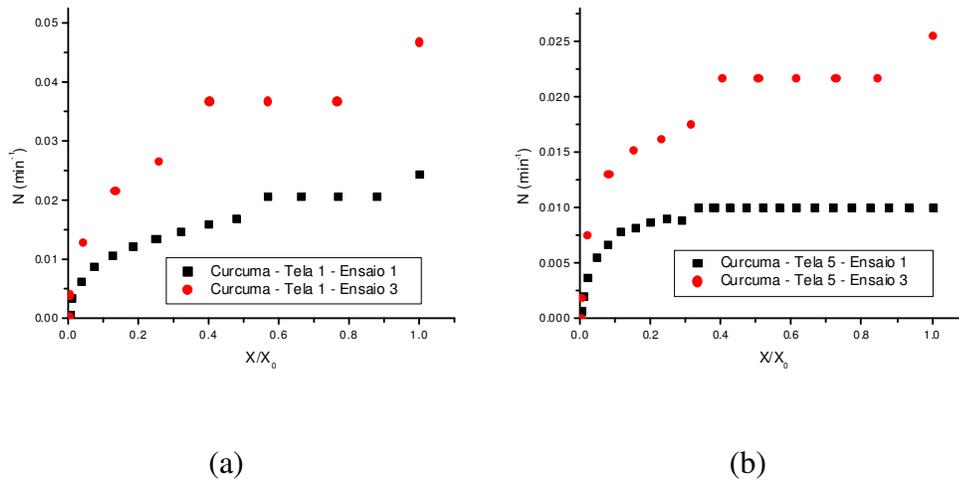


Figura 4. 13 Curvas de taxa de secagem das telas 1 e 5 nos ensaios 1 (a) (T_{ar} : 70 °C; V_{ar} : 0,3 m/s) e 3 (b) (T_{ar} : 90 °C; V_{ar} : 0,3 m/s)

Segundo Luikov (1966) os materiais podem ser classificados pelo seu comportamento na fase decrescente na curva de taxa de secagem (Figuras 4.11 e 4.13), de modo que o papel reciclado obtido neste trabalho pode ser classificado como material capilar-poroso.

Baseando-se nos dados experimentais obtidos nas cinéticas de secagem, foram ajustados os modelos empíricos de Page (equação 2.9) e Midilli (Equação 2.11), obtendo-se uma descrição adequada do processo. Foram também representados os dados utilizando a Equação 2.4 para placa plana (CRANK, 1975), apresentando coeficientes de regressão baixos, em torno de 0,9. Este modelo assume hipóteses como a não mudança nas dimensões do material (sem encolhimento), a uniformidade da umidade inicial no material no começo da secagem, efeito de capilaridade desprezível e equilíbrio térmico instantâneo do material com o ar de secagem, quando iniciado o processo. Estas considerações não são adequadas para o tipo de material deste trabalho. Segundo Vieira (2006), as polpas de papel sofrem encolhimento durante o processo da secagem, reduzindo a espessura em torno de 40%, sendo uma das razões para que este modelo não descreva apropriadamente o processo de secagem de polpa de celulose. Portanto, o ajuste dos dados através deste modelo teórico não é apresentado neste trabalho.

Apresentam-se na Tabela 4.7 os parâmetros obtidos do ajuste pelo modelo de Page para a tela 2 para todos os ensaios na polpa de celulose tingida com corante de Cúrcuma. Igualmente,

apresentam-se os coeficientes de determinação R^2 , a raiz do erro quadrático médio E_{rms} , e o quadrado X^2 , que visam validar o modelo.

Tabela 4. 5 Ajuste de X/X_0 em função do tempo, utilizando o modelo não linear de Page, para a tela 2.

Page	$\frac{X}{X_0} = \exp(-k \cdot t^n)$					
Cúrcuma						
Ensaio	T_{ar} (°C); V_{ar} (m/s)	k	n	R^2	X^2	E_{rms}
1	(70; 0,3)	0,0019	1,5421	0,9935	0,0014	0,0360
2	(90; 0,3)	0,0035	1,5689	0,9939	0,0014	0,0351
3	(70; 0,7)	0,0071	1,4247	0,9953	0,0012	0,0315
4	(90; 0,7)	0,0094	1,4861	0,9969	0,0008	0,0259
5	(80; 0,5)	0,0046	1,5534	0,9959	0,0003	0,0153
6	(80; 0,5)	0,0039	1,5646	0,9959	0,0010	0,0296
7	(80; 0,5)	0,0041	1,5466	0,9964	0,0009	0,0280

Verifica-se na Figura 4.14 o ajuste do modelo de Page aos dados experimentais o modelo de Page para a tela 2 no ensaio 1 (T_{ar} : 70 °C; V_{ar} : 0,3 m/s), observando-se a etapa inicial de secagem e as etapas de secagem a taxa constante e à taxa decrescente. Este modelo apresenta um bom ajuste para os dados experimentais obtidos, evidenciado além da representação gráfica (Figura 4.14) nos altos valores dos parâmetros R^2 e nos valores próximos de zero para os parâmetros E_{rms} e X^2 . Ajustes similares foram obtidos para todas as telas em todos os ensaios do planejamento experimental proposto.

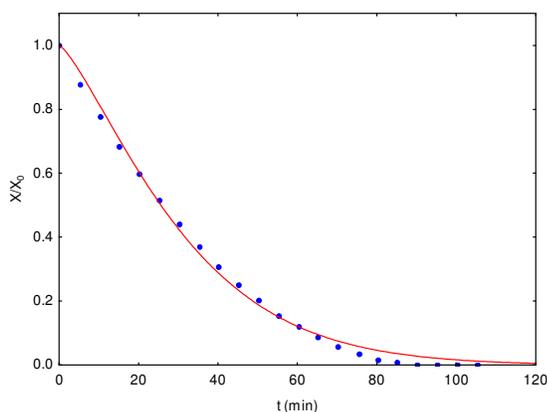


Figura 4. 14 Ajuste do modelo não linear de Page à curva de secagem do ensaio ($T_{ar}=70^{\circ}C$, $v_{ar}=0,3$ m/s) para a tela 2, $R^2=0,99353$.

Segundo o diagrama de Pareto da Figura 4.15, com um nível de confiança de 95%, além da temperatura do ar, a velocidade do ar influencia o parâmetro k do modelo de Page, que representa o efeito nas condições internas no processo da secagem. Apresenta-se maior efeito sobre este parâmetro a velocidade do ar. Na Figura 4.16 verifica-se a influência significativa da velocidade do ar, conforme esperado, e da temperatura do ar de secagem no parâmetro n do modelo de Page, que representa a resistência externas do material à secagem. A influência marcante da velocidade do ar sobre estes dois parâmetros apresenta-se devido à presença de grandes quantidades de umidade superficial nas polpas celulósicas.

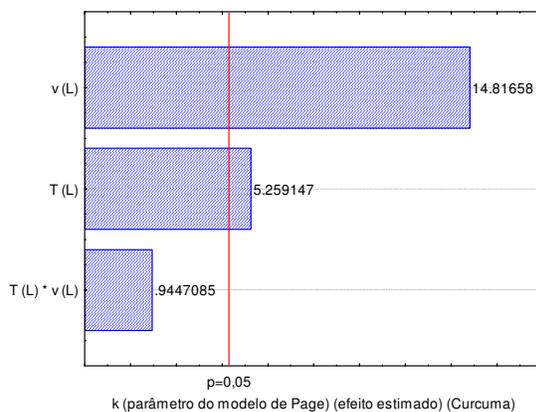


Figura 4. 15 Diagrama de Pareto para o parâmetro k obtido pelo ajuste do modelo de Page para a tela 2.

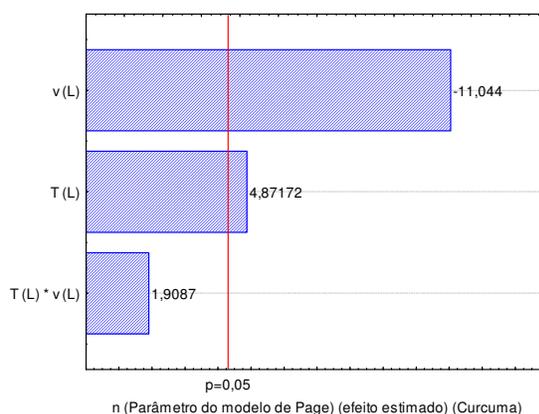


Figura 4. 16 Diagrama de Pareto para o parâmetro n obtido pelo ajuste do modelo de Page para a tela 2.

Modelos estatísticos codificados são apresentados para os parâmetros k e n , nas Equações 4.1 e 4.2, para o modelo de Page na tela 2.

$$k = 0.04909 + 0.002733 \cdot v + 0.000977 \cdot T \quad (4.1)$$

$$n = 0.1526610 + 0.022076 \cdot T - 0.05004 \cdot v \quad (4.2)$$

Apresentam-se na Tabela 4.8 os parâmetros obtidos do ajuste do modelo de Midilli aos dados experimentais para a tela 2 para todos os ensaios, para a polpa de celulose tingida com corante de Cúrcuma, seguido dos coeficientes de determinação R^2 , a raiz do erro quadrático médio E_{rms} , e o qui-quadrado X^2 .

Tabela 4. 6 Ajuste de X/X_0 em função do tempo utilizando o modelo não linear de Midilli para a tela 2.

Midilli		$\frac{X}{X_0} = C * \exp(-k * t^n) + b * t$						
Cúrcuma								
Ensaio	T_{ar} (°C); V_{ar} (m/s)	C	k	n	b	R^2	X^2	E_{rms}
1	(70; 0.3)	0,9806	0,0111	1,2528	-0,0004	0,9993	0,0002	0,0118
2	(90; 0.3)	0,9888	0,0189	1,2685	-0,0005	0,9992	0,0002	0,0127
3	(70; 0.7)	0,9872	0,0256	1,3411	-0,0004	0,9982	0,0006	0,0196
4	(90; 0.7)	0,9943	0,0338	1,2650	-0,0012	0,9990	0,0004	0,0153
5	(80; 0.5)	0,9880	0,0229	1,3042	-0,0003	0,9988	0,0003	0,0153
6	(80; 0.5)	0,9837	0,0200	1,3460	-0,0004	0,9986	0,0004	0,0173
7	(80; 0.5)	0,9905	0,0230	1,2100	-0,0007	0,9992	0,0002	0,0128

Nota-se na Figura 4.17 o ajuste do modelo de Midilli aos dados experimentais da curva cinética para a tela 2 no ensaio 1 (T_{ar} : 70 °C; V_{ar} : 0,3 m/s). O modelo proposto por Midilli (2002) apresentou melhores ajustes do que o modelo de Page, obtendo-se maiores coeficientes de determinação e valores menores de E_{rms} e X^2 .

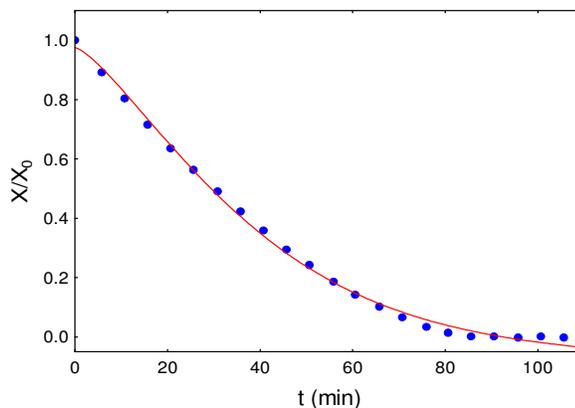


Figura 4. 17 Ajuste do modelo não linear de Midilli à curva de secagem do ensaio 1 ($T_{ar}=70^{\circ}C$, $v_{ar}=0,3$ m/s) para a tela 2, $R^2= 0,99928$.

No diagrama de Pareto, evidencia-se que as variáveis independentes, velocidade do ar e temperatura do ar de secagem, tem efeito positivo sobre o parâmetro k do modelo de Midilli, apresentando a velocidade do ar maior efeito sobre este parâmetro. Na figura 4.18 pode-se notar efeito significativo da velocidade do ar como única variável a influenciar o parâmetro n na equação de Midilli (Figura 4.19).

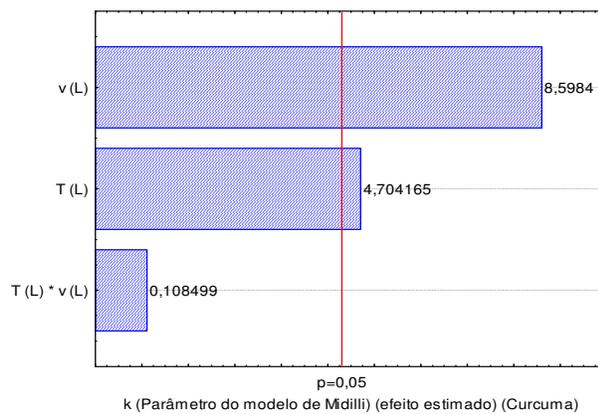


Figura 4. 18 Diagrama de Pareto para o parâmetro k obtido pelo ajuste do modelo de Midilli para a tela 2.

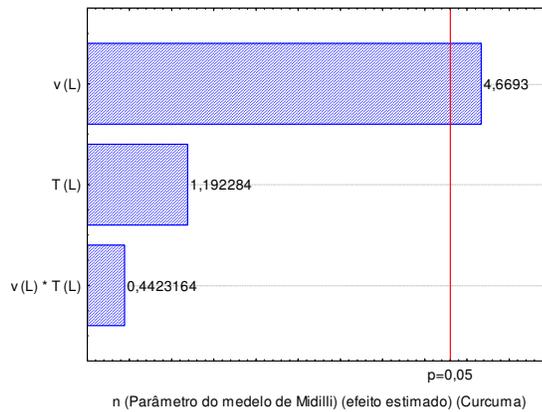


Figura 4. 19 Diagrama de Pareto para o parâmetro n obtido pelo ajuste do modelo de Midilli para a tela 2.

Os modelos estatísticos codificados dos parâmetros k e n estão representados pelas Equações 4.3 e 4.4, para o modelo de Midilli na tela 2.

$$k = 0.022181 + 0.004010 \cdot T + 0.007331 \cdot v \quad (4.3)$$

$$n = 1.316172 + 0.048768 \cdot v \quad (4.4)$$

Determinou-se estatisticamente o efeito das condições operacionais, velocidade do ar e temperatura do ar de secagem, sobre as taxas de secagem inicial (N_i), taxa de secagem constante (N_c) e teor de umidade final parametrizado (X_f/X_0), utilizando o programa STATISTICA® versão 7.0.

Considerou-se o tempo de secagem fixo para todas as folhas para a determinação de X_f/X_0 como sendo o menor período de secagem registrado para a obtenção de papel completamente seco dentre todas as condições avaliadas para cada tela. No caso da tela nº 3, este tempo foi de 40,6 min. obtido no ensaio 4. Os resultados do estudo da secagem convectiva aqui apresentados são os relativos à tela nº 3 (tela central) de forma representativa para as demais telas. São apresentadas na Tabela 4.9 as variáveis independentes codificadas e as três respostas (N_i , N_c e (X_f/X_0)), sendo a variável-resposta X_f/X_0 referente ao teor de umidade parametrizado correspondente a este tempo fixo de 40,6 min.

Tabela 4. 7 Variáveis independentes e das respostas para os ensaios de cinética de secagem da tela 3.

Ensaio	T _{ar} (°C)	V _{ar} (m/s)	C _s (%)	X ₀ (b.s) (kg/kg)	X _{cr} (b.s) (kg/kg)	t _{cr} (min)	t _{sec} (min)	N _i (min ⁻¹)	N _C (min ⁻¹)	$\frac{X_f}{X_0}$
1	-1	-1	2,04	12,123	8,691	15,7	105,7	0,01828	0,017633	0,358
2	+1	-1	1,49	12,155	7,455	15,6	76,2	0,02544	0,02404	0,161
3	-1	+1	1,69	9,016	5,516	15,6	65,7	0,03189	0,03189	0,001
4	-1	+1	1,97	8,893	5,217	10,6	40,6	0,04162	0,03768	0,000
5	0	0	1,93	9,910	5,713	15,6	65,7	0,02806	0,02616	0,103
6	0	0	1,89	11,576	6,703	15,9	65,7	0,02719	0,02575	0,090
7	0	0	1,73	9,949	5,672	15,6	65,6	0,02768	0,02689	0,079

Taxa de secagem inicial (N_i)

Segundo a análise estatística, verificou-se o efeito das condições operacionais na taxa de secagem inicial. Mostra-se no diagrama de Pareto da Figura 4.20 a significância estatística dos efeitos individuais temperatura e velocidade do ar. Evidencia-se o efeito positivo das condições do ar de secagem no processo e uma maior influência da velocidade do ar em relação à temperatura do ar, que deve à grande quantidade de umidade superficial e livre no material.

O modelo estatístico empírico codificado que relaciona as variáveis com a resposta N_i, incluindo apenas os termos estatisticamente significativos, é representado pela equação 4.5.

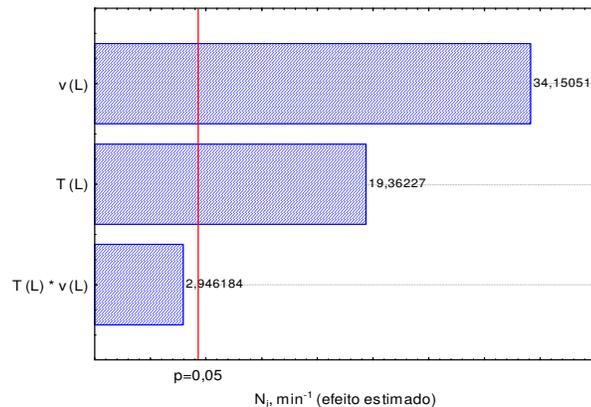


Figura 4. 20 Diagrama de Pareto para a taxa inicial de secagem N_i.

$$N_i = 0.028594 + 0.004223 \cdot T_{ar} + 0.007448 \cdot V_{ar} \quad (4.5)$$

Nas tabelas 4.10 e 4.11, apresentam-se os coeficientes de regressão e a análise de variância do modelo matemático empírico codificado.

Tabela 4. 8 Coeficiente de regressão para N_i da tela 3.

	Variáveis independentes significativas	Coefficientes de regressão	Desvio padrão	P	Limite de confiança (-95%)	Limite de confiança (+95%)
N_i	Média	0,028594	0,000165	0,000033	0,027885	0,029304
	T_{ar} (L)	0,004223	0,000218	0,002657	0,003284	0,005161
	v_{ar} (L)	0,007448	0,000218	0,000856	0,006509	0,008386

Tabela 4. 9 Análise de variância para a resposta N_i da tela 3.

Fonte de variação	Soma quadrática (SQ)	No de graus de liberdade	Média quadrática (MQ)
Regressão	0,000293	2	0,000147
Resíduos	6,78E-06	4	1,69E-06
Falta de ajuste	0,000006	2	3,2E-06
Erro puro	0,000000	2	1,9E-07
Total	0,000300	6	-

Foi obtido o coeficiente de regressão para a variável-resposta taxa de secagem inicial (N_i), apresentando um valor de $R^2 = 0,9773$, em relação ao valor máximo explicável de 99.87%. Segundo os testes F apresentados na Tabela 4.12, observa-se que a regressão obtida para a variável-resposta N_i , foi significativa ($F_{calculado} = 12,45$ $F_{tabelado}$), e não apresenta falta de ajuste ($MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{2,2}(\alpha=95\%) = 1,129$).

Tabela 4. 10 Teste F para a resposta N_i da tela 3.

	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$
MQ_R/MQ_r	86,492	6,944
MQ_{faj}/MQ_{ep}	16,818	19

A Figura 4.21 apresenta superfície de resposta obtida através da Equação 4.5 com base no erro puro, na qual se mostra o efeito positivo das variáveis consideradas sobre a resposta.

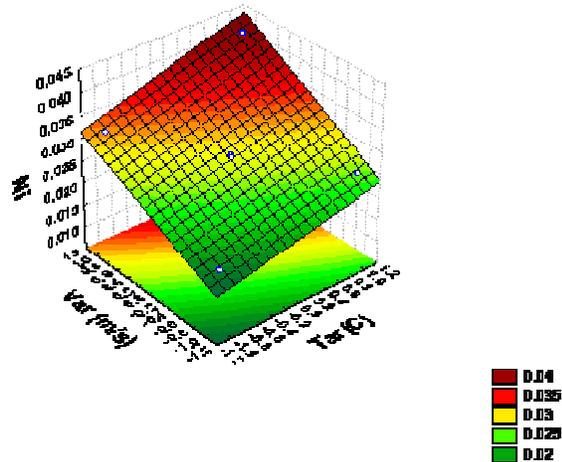


Figura 4. 21 Superfície de resposta do modelo codificado baseado no erro puro, para a taxa inicial de secagem N_i .

A Figura 4.22 relaciona os valores experimentais com os valores calculados para a taxa de secagem inicial (N_i), por meio da equação de primeira ordem. Nota-se uma boa distribuição dos pontos em torno da reta, confirmando o bom ajuste que apresenta o modelo.

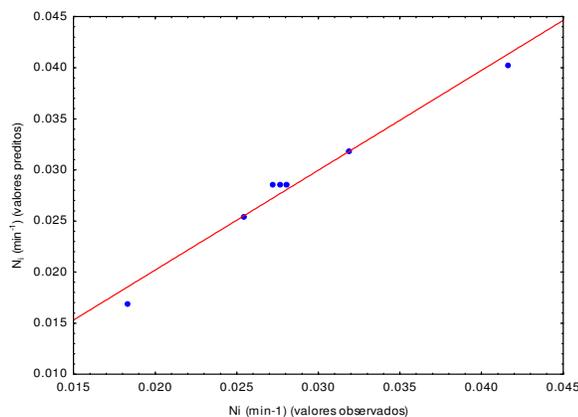


Figura 4. 22 Valores preditos em função dos valores observados para a taxa inicial de secagem N_i .

Taxa de secagem constante (N_c)

Apresentam-se na Figura 4.23, o diagrama de Pareto com os efeitos das variáveis de operação que influenciam a taxa de secagem constante, considerando significativos aqueles que

estão à direita da reta vertical que indica o limite de confiança de 95%. Mostra-se a significância estatística dos efeitos individuais temperatura e velocidade do ar, apresentando maior significância a velocidade do ar. Similarmente, isto se deve à grande quantidade de umidade superficial que possui o material.

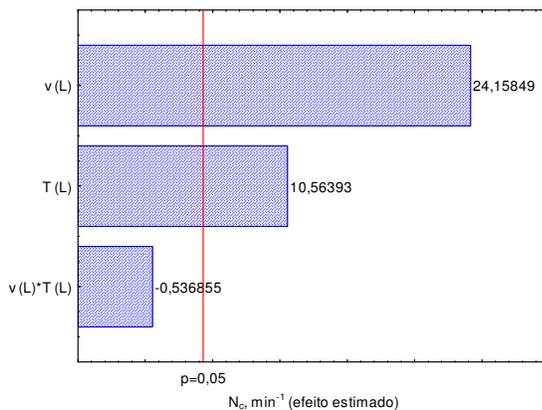


Figura 4. 23 Diagrama de Pareto para a taxa de secagem constante N_c .

O modelo estatístico empírico codificado que relaciona as variáveis independentes com a resposta N_c , incluindo apenas os termos estatisticamente significativos, é representado pela equação 4.6 de primeira ordem.

$$N_c = 0.027149 + 0.003050 \cdot T_{ar} + 0.006975 \cdot V_{ar} \quad (4.6)$$

Na Tabela 4.13 apresenta-se a análise dos coeficientes de regressão do modelo empírico com base no erro puro para a variável-resposta N_c . Na tabela 4.14 encontra-se a análise da variância do modelo matemático empírico codificado.

Tabela 4. 11 Coeficiente de regressão para N_c da tela 3.

	Variáveis independentes significativas	Coeficientes de regressão	Desvio padrão	P	Limite de confiança (-95%)	Limite de confiança (+95%)
N_c	Média	0,027149	0,000218	0,000065	0,026210	0,028088
	T_{ar} (L)	0,003050	0,000289	0,008842	0,001808	0,004292
	v_{ar} (L)	0,006975	0,000289	0,001709	0,005733	0,008217

Tabela 4. 12 Análise de variância para a resposta N_c da tela 3.

Fonte de variação	Soma quadrática (SQ)	No de graus de liberdade	Média quadrática (MQ)
Regressão	0,000232	2	0,000116
Resíduos	4,85E-06	4	1,21E-06
Falta de ajuste	0,000004	2	2,09E-06
Erro puro	0,000001	2	3,33E-07
Total	0,000237	6	-

O coeficiente de regressão foi de 97, 95% para a variável resposta N_c , em relação ao máximo explicável de 99,72%. Utilizando o teste F, verificou-se que a regressão é significativa ($F_{\text{calculado}} = 13,77 F_{\text{tabelado}}$), sem apresentar falta de ajuste ($MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}} < F_{2,2}(\alpha=95\%) = 3,032$).

Tabela 4. 13 Teste F para a resposta N_c da tela 3.

	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}
MQ_R/MQ_r	95,66	6,944
$MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}}$	6,26	19

Apresenta-se na Figura 4.24 a superfície de resposta construída a partir da equação 4.6, com base no erro puro, para a taxa de secagem constante. Neste gráfico verifica-se a influência positiva da temperatura e a velocidade do ar sobre N_c .

Na Figura 4.25 é apresentada a comparação dos valores experimentais e os calculados, utilizando o modelo de primeira ordem obtido para a taxa de secagem constante. Nota-se, igualmente a boa distribuição de dos pontos em torno da reta.

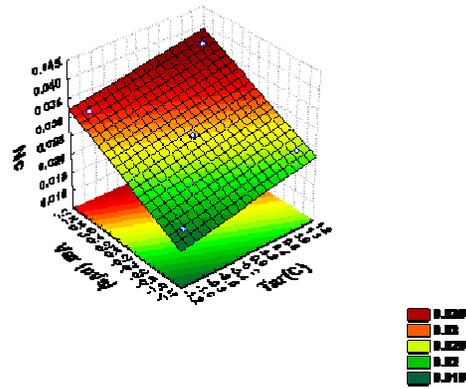


Figura 4. 24 Superfície de resposta do modelo codificado baseado no erro puro, para a taxa de secagem constante.

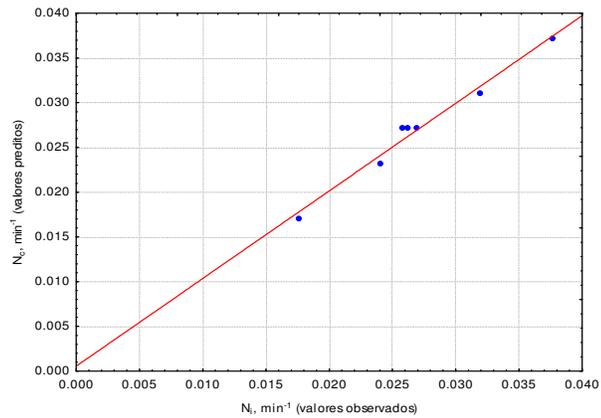


Figura 4. 25 Valores preditos em função dos valores observados para a taxa inicial de secagem N_c .

Teor de umidade final (X_f/X_0)

Segundo o planejamento estatístico efetuado com dados obtidos da cinética de secagem, foram estimados os efeitos das variáveis do processo sobre o teor de umidade final (obtidos aos 40,6 min de secagem) parametrizado. O diagrama de Pareto apresentado na Figura 4.26 mostra a importância estatística dos efeitos individuais e da interação das variáveis independentes.

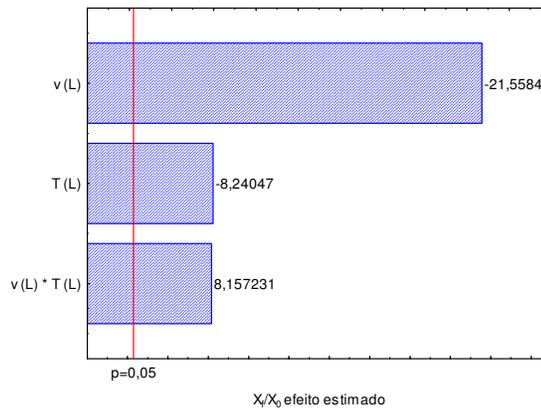


Figura 4. 26 Diagrama de Pareto para o teor de umidade final parametrizada X_f/X_0 .

Observa-se na Figura 4.26 maior influência da velocidade do ar em relação à temperatura. Ambas as variáveis apresentam efeitos negativos sobre a variável-resposta, isto é, quanto maior a velocidade do ar de secagem ou a temperatura do ar, menor será o teor de umidade final no papel, conforme esperado da teoria.

A equação 4.7 representa o modelo estatístico empírico codificado, incluindo os termos estatisticamente significativos que relacionam as variáveis com a resposta (X_f/X_0).

$$\frac{X_f}{X_0} = 0,113143 - 0,0495 \cdot T_{ar} - 0,1295 \cdot v_{ar} + 0,049 \cdot v_{ar} \cdot T_{ar} \quad (4.7)$$

Apresentam-se nas Tabelas 4.16 e 4.17 a análise dos coeficientes de regressão do modelo matemático empírico codificado, obtido para a resposta X_f/X_0 , e a análise de variância.

Tabela 4. 14 Coeficiente de regressão para X_f/X_0 da tela 3.

	Variáveis independentes significativas	Coefficientes de regressão	Desvio padrão	P	Limite de confiança (-95%)	Limite de confiança (+95%)
X_f/X_0	Média	0,113143	0,004541	0,001607	0,093605	0,132680
	T_{ar} (L)	-0,049500	0,006007	0,014409	-0,075346	-0,023654
	v_{ar} (L)	-0,129500	0,006007	0,002145	-0,155346	-0,103654
	T_{ar} (L)* v_{ar} (L)	0,049000	0,006007	0,014698	0,023154	0,074846

Tabela 4. 15 Análise de variância para a resposta X_f/X_0 da tela 3.

Fonte de variação	Soma quadrática (SQ)	No de graus de liberdade	Média quadrática (MQ)
Regressão	0,086486	3	0,028829
Resíduos	0,002941	3	0,00098
Falta de ajuste	0,002652	1	0,002652
Erro puro	0,000289	2	0,000144
Total	0,089427	6	-

O coeficiente de regressão foi de 96,71% em relação ao valor máximo explicável de 99,68%. A Tabela 4.16 mostra o teste F realizado, o qual indica que a regressão é significativa e que não há falta de ajuste do modelo: $F_{\text{calculado}} = 3,17$. F_{tabelado} e $MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}} < F_{1,2} (\alpha = 95\%) = 1,0074$.

Tabela 4. 16 Teste F para a resposta X_f/X_0 da tela 3.

	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}
MQ_R/MQ_r	29,408	9,277
$MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}}$	18,375	18,513

Na figura 4.27 é apresentada a superfície de resposta obtida para a Equação 4.7 com base no erro puro, verificando-se que para altos valores das variáveis independentes (temperatura e velocidade do ar), são obtidos valores baixos de umidade final no material.

A Figura 4.28, relaciona os valores experimentais com os valores calculados para umidade final parametrizada X_f/X_0 , por meio da equação de primeira ordem. Finalmente, também se verifica uma boa distribuição dos pontos em torno da reta, confirmando o ajuste satisfatório que apresenta o modelo preditivo.

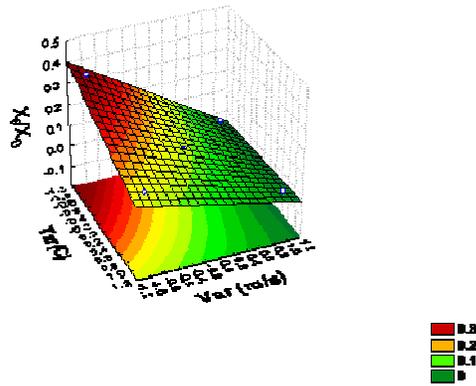


Figura 4. 27 Superfície de resposta do modelo codificado baseado no erro puro, para o teor de umidade final parametrizado.

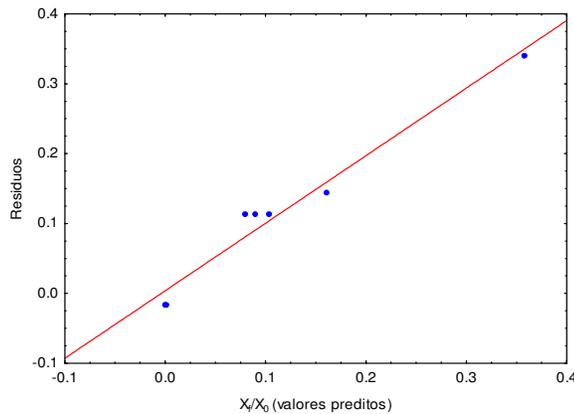


Figura 4. 28 Valores preditos em função dos valores observados para o teor de umidade parametrizado X_i/X_0 .

Observou-se a influência das variáveis independentes, velocidade e temperatura do ar para as três variáveis-resposta, sendo a velocidade do ar a variável que mais tem efeito nas taxas inicial e constante da secagem e sobre a umidade final do material. O efeito da velocidade foi mais acentuado na taxa inicial de secagem, enquanto que o efeito da temperatura do ar foi semelhante para as três variáveis-resposta. O efeito combinado de temperatura e velocidade do ar influenciou a umidade final parametrizada, enquanto que para as taxas de secagem inicial e constante esta combinação de efeitos não foi evidenciada.

4.4 Análise da qualidade

Nesta seção são analisadas as propriedades físicas dos papéis reciclados tingidos com extratos corantes de Urucum, Cúrcuma e Carmim de cochonilha, obtidos nas condições de secagem dos ensaios 1, 4 e 5, representados pelos valores codificados (-1;-1), (+1;+1) e (0;0), que representam as condições operacionais extremas (70°C; 0,3 m/s), (90 °C; 0,7 m/s) e a condição intermediária (80 °C; 0,5 m/s) do planejamento fatorial proposto. Foi utilizado o teste de Tukey para determinar se as médias de cada ensaio diferem estatisticamente entre si em nível de probabilidade de 5%.

Teor de umidade (kg/kg) (b.s.)

Apresentam-se na Tabela 4.19 os valores de teor de umidade final dos papéis obtidos, evidenciando que o processo de secagem utilizado atingiu valores baixos de umidade, embora, a umidade da folha apresente diferenças, representadas no desvio. A variação da umidade na folha pode-se apresentar pela posição fixa desta durante a secagem, podendo-se acumular umidade na parte inferior das telas pelo efeito da gravidade. Isto faz com que a secagem da folha não seja completamente uniforme.

Tabela 4. 17 Teor de umidade final (b.s) das folhas secas em diferentes condições (Kg/Kg).

Ensaio	Tela 1		Tela 2		Tela 3		Tela 4		Tela 5	
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
	Cúrcuma									
(-1; -1)	0,0135	0,0015	0,0177	0,0043	0,0136	0,0039	0,0185	0,0042	0,0093	0,0014
(0;0)	0,0329	0,0032	0,0232	0,0028	0,0264	0,0019	0,0171	0,0015	0,0297	0,0052
(+1;+1)	0,0254	0,0054	0,0089	0,0019	0,0104	0,0028	0,0110	0,0024	0,0157	0,0049
	Urucum									
(-1; -1)	0,0117	0,0025	0,0092	0,0051	0,0190	0,0063	0,0093	0,0037	0,0156	0,0026
(0;0)	0,0152	0,0019	0,0134	0,0023	0,0176	0,0017	0,0185	0,0042	0,0253	0,0051
(+1;+1)	0,0246	0,0062	0,0302	0,0035	0,0296	0,0045	0,0326	0,0029	0,0353	0,0062
	Carmím de cochonilla									
(-1; -1)	0,0081	0,0032	0,0322	0,0011	0,0226	0,0072	0,0115	0,0018	0,0147	0,0024
(0;0)	0,0259	0,0053	0,0221	0,0047	0,0218	0,0031	0,0228	0,0063	0,0235	0,0027
(+1;+1)	0,0368	0,0021	0,0268	0,0041	0,0266	0,0045	0,0196	0,0034	0,0192	0,0051

Gramatura média (g/m²)

Na Tabela 4.20 são apresentados os valores da gramatura média referentes às três polpas de celulose obtidas nas condições de secagem (A)(70°C; 0,3 m/s), (B)(80 °C; 0,5 m/s) e (C) (90 °C; 0,7 m/s). Para este ensaio foram feitas sete medições para cada folha, sendo feitas duas amostras por folha (duplicata). Foi utilizado o teste de Tukey para determinar se as diferenças entre os valores obtidos para uma mesma tela nos três ensaios apresentam diferenças estatisticamente significativas, com um nível de probabilidade de 5%, sendo que as médias com expoentes iguais não diferem segundo o teste.

Tabela 4. 18 Resultados da gramatura média (g/m²).

Ensaio	Tela 1		Tela 2		Tela 3		Tela 4		Tela 5	
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
Carmim de cochonilha										
(A) (-1;-1)	318,15 ^{a,b}	42,15	321,79 ^{a,b}	22,78	325,44 ^{a,b}	32,01	336,78 ^{a,b}	22,61	300,93 ^{a,b,c}	54,24
(B) (0;0)	326,54 ^{a,b}	25,67	328,81 ^{a,b}	43,48	331,32 ^{a,b}	21,97	334,38 ^{a,b}	21,69	336,90 ^{a,b}	36,95
(C) (+1;+1)	248,96 ^c	21,20	259,18 ^c	27,67	263,69 ^c	34,38	229,55 ^c	68,57	275,55 ^{a,c}	31,75
Cúrcuma										
(A) (-1;-1)	269,40 ^{a,b}	23,04	280,45 ^a	43,30	282,42 ^a	59,55	309,90 ^{a,b,c}	34,87	294,54 ^a	60,01
(B) (0;0)	248,85 ^{a,b}	21,99	229,45 ^b	35,16	243,19 ^{b,c}	20,31	226,24 ^{a,b,c}	25,81	235,70 ^b	16,46
(C) (+1;+1)	204,75 ^c	27,99	186,49 ^c	17,44	220,79 ^{b,c}	28,65	190,75 ^{a,b,c}	12,60	188,14 ^c	18,08
Urucum										
(A) (-1;-1)	250,04 ^{a,b}	10,75	221,56 ^{a,b,c}	17,34	219,10 ^a	21,75	222,72 ^a	20,3	204,7 ^{a,b}	13,98
(B) (0;0)	240,51 ^{a,b}	15,56	230,63 ^{a,b,c}	87,91	191,00 ^{b,c}	12,54	205,25 ^{b,c}	13,6	205,08 ^{a,b}	12,53
(C) (+1;+1)	223,60 ^c	9,94	194,03 ^{a,b,c}	15,24	199,35 ^{b,c}	13,62	190,84 ^{b,c}	15,97	192,3 ^c	12,27

Nos valores de gramatura média obtidos para a polpa tingida com extrato corante de Carmim de cochonilha, apresentam-se os menores valores de gramatura nas condições de secagem mais severas, exceto na tela 5, que apresentou gramaturas médias que não diferem entre si de forma significativa para os ensaios (A) e (C). Para esta polpa, na tela 5, foi obtido o valor máximo de gramatura média das três polpas nas condições de secagem do ponto central (B),

atingindo um valor de 336,90 g/m², e em todos os casos foram obtidas gramaturas médias maiores para esta polpa comparadas com as polpas tingidas com Urucum e Cúrcuma.

Os valores de gramatura média obtidos para a polpa de celulose tingida com corante de Cúrcuma foram maiores do que os valores de gramatura apresentados pela polpa tingida com Urucum em todas as telas para os ensaios (A) e (B). Já no ensaio (C), estas polpas apresentaram valores próximos de gramatura média. A polpa tingida com extrato corante de Cúrcuma apresentou o menor valor de gramatura média das três polpas na tela 2, nas condições de secagem mais severas. Nestas polpas somente foi ultrapassada a gramatura média de 300 g/m² no ensaio com as condições mais brandas de secagem na tela 4 para a polpa tingida com extrato de Cúrcuma. Este valor de gramatura foi ultrapassado nos ensaios (A) e (B) para todas as telas na polpa tingida com Carmim de Cochonilha.

Os valores de gramatura média apresentados pelos papéis produzidos para esta pesquisa correspondem aos valores de gramatura para cartões comerciais produzidos no Brasil, que estão na ordem de 250 g/m² (NEVES e NEVES, 2000). Para cartões especiais, a gramatura atinge valores de 370 g/m². No caso da gramatura apresentada pela polpa tingida com extrato corante de Carmim de cochonilha, o valor foi superior a 300 g/m².

A Figura 4.29 mostra a influência das condições operacionais de secagem na gramatura média final do papel da tela 3 para as três polpas testadas. Para a polpa tingida com extrato corante de Carmim de cochonilha, nas condições de secagem mais brandas (A) e no ponto central (B), os valores médios obtidos não diferiram estatisticamente entre si segundo o teste Tukey. Porém na condição mais severa de secagem, além da gramatura média se apresentar estatisticamente diferente, verificou-se que o valor da gramatura média obtida foi inferior a das demais condições (Figura 4.29a).

Para a polpa tingida com o extrato corante de Cúrcuma, observou-se que para as condições mais brandas a média obtida diferiu dos valores obtidos para os ensaios feitos nas condições de secagem (B) e (C) de forma significativa segundo o teste Tukey, enquanto nas condições no ponto central e mais severas as médias não diferiram significativamente (Figura 4.29b). Mais uma vez o valor da gramatura média nas condições de secagem mais severas (C) foi inferior aos valores médios obtidos nos ensaios (A) e (B). Já os resultados obtidos pelo teste Tukey para as polpas tingidas com o extrato corante de Urucum apresentados na Figura 4.29c, apresentaram um comportamento semelhante para as polpas tingidas com o corante Cúrcuma,

com valores médios estatisticamente iguais para as condições mais severas e no ponto central, diferindo das condições mais brandas. Porém neste caso o menor valor de gramatura obtido foi nas condições do ponto central.

Nos resultados apresentados na Tabela 4.20, nota-se que os menores valores da gramatura foram obtidos para as condições mais severas de secagem para as três polpas em todas as telas, isto evidencia a influência negativa das condições severas de secagem sobre a gramatura dos papéis obtidos. No entanto, para as condições mais brandas e médias de secagem não se apresentaram diferenças marcantes na maioria dos casos.

Esta análise estatística é apresentada graficamente para as demais telas (APÊNDICE B), apresentando comportamentos semelhantes em todos os casos. As pequenas diferenças existentes evidenciam a influência da posição da tela dentro do secador e o fato de ser um processo artesanal. Embora o procedimento de fabricação seja padrão, pode haver mudanças, dependendo da matéria-prima utilizada. Portanto, é difícil a produção de amostras exatamente iguais.

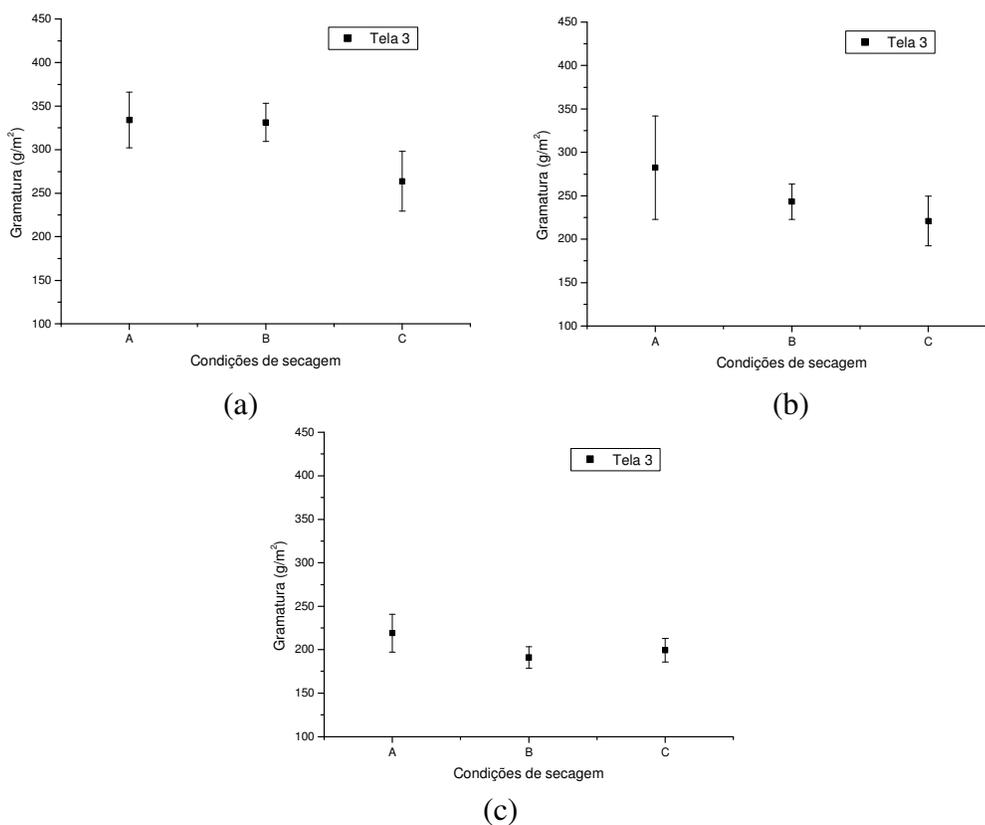


Figura 4. 29 Influência das condições de secagem na gramatura média das folhas de papel para a tela 3. a) polpa tingida com extrato corante de Carmim de cochonilha, b) Cúrcuma, c) Urucum. Legenda: A: (-1;-1); B: (0;0) e C: (+1;+1).

Esta análise estatística é apresentada graficamente para as demais telas (APÊNDICE B), apresentando comportamentos semelhantes em todos os casos. As pequenas diferenças existentes evidenciam a influência da posição da tela dentro do secador e o fato de ser um processo artesanal. Embora o procedimento de fabricação seja padrão, pode haver mudanças, dependendo da matéria-prima utilizada. Portanto, é difícil a produção de amostras exatamente iguais.

Espessura média (mm)

Apresentam-se na Tabela 4.21 os valores médios de espessura obtidos para as três polpas de celulose analisadas. Estes resultados foram obtidos através da média de dez medidas realizadas para cada uma das cinco telas em duplicata. Para a análise destes dados foi realizado o teste de Tukey, que apresenta os valores das médias seguidas de expoentes iguais se estas não diferem significativamente ao nível de probabilidade de 5%.

Tabela 4. 19 Resultados da análise da espessura média (mm).

	Tela 1		Tela 2		Tela 3		Tela 4		Tela 5	
	Carmim de cochonilha									
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
(A) (-1;-1)	1,04 ^{a,b}	0,13	1,06 ^{a,b,c}	0,09	1,04 ^{a,b}	0,12	0,99 ^{a,b}	0,08	1,04 ^{a,b}	0,11
(B) (0;0)	1,07 ^{a,b}	0,11	1,06 ^{a,b,c}	0,06	1,02 ^{a,b,c}	0,07	1,01 ^{a,b}	0,07	1,03 ^{a,b}	0,07
(C) (+1;+1)	0,89 ^c	0,10	1,01 ^{a,b,c}	0,08	0,94 ^{b,c}	0,13	0,84 ^c	0,14	0,92 ^c	0,13
	Cúrcuma									
(A) (-1;-1)	0,96 ^{a,b,c}	0,13	1,05 ^a	0,12	0,91 ^{a,b,c}	0,11	0,88 ^{a,b}	0,12	0,88 ^{a,b}	0,10
(B) (0;0)	0,92 ^{a,b,c}	0,12	0,86 ^b	0,08	0,86 ^{a,b,c}	0,10	0,80 ^{a,b}	0,13	0,82 ^{a,b}	0,10
(C) (+1;+1)	0,87 ^{a,b,c}	0,16	0,74 ^c	0,12	0,85 ^{a,b,c}	0,09	0,71 ^c	0,10	0,73 ^c	0,09
	Urucum									
(A) (-1;-1)	0,77 ^{a,b,c}	0,05	0,65 ^a	0,06	0,66 ^{a,b}	0,05	0,69 ^{a,b}	0,05	0,64 ^{a,c}	0,04
(B) (0;0)	0,86 ^{a,b}	0,09	0,74 ^b	0,13	0,66 ^{a,b}	0,06	0,69 ^{a,b}	0,06	0,74 ^b	0,12
(C) (+1;+1)	0,75 ^{a,c}	0,14	0,56 ^c	0,04	0,59 ^c	0,05	0,57 ^c	0,04	0,6 ^{a,c}	0,05

Para a polpa tingida com o extrato corante de Carmim de cochonilha foram obtidos os maiores valores de espessura média, comparando-se com as outras polpas analisadas, notando-se a influência marcante das condições de secagem do ensaio (C) sobre esta propriedade. Obteve-se

também a menor espessura média para todas as telas nestas condições de secagem, embora esta diferença não seja significativa para as telas 2 e 3. Para esta polpa foi obtido o maior valor de espessura média para as três polpas analisadas 1,07 mm para a tela 1 com as condições de secagem intermediárias (B).

As polpas tingidas com os extratos corantes de Urucum e Cúrcuma apresentaram comportamentos similares no que se refere às espessuras médias, obtendo-se valores inferiores nas condições de secagem mais severas (C), e não apresentando diferenças estatisticamente significativas entre as condições de secagem (A) e (B) na maioria das telas. Em todos os casos, os valores de espessura média foram sempre superiores para as polpas tingidas com extrato corante de Cúrcuma comparando-os com os valores obtidos para polpas tingidas com extrato corante de Urucum, que apresentou os menores valores de espessura média das três polpas analisadas, isto nas condições mais severas de secagem, onde se atingiu valores de 0,56 mm. Esses valores representam a metade do valor obtido para o maior valor de espessura médio da polpa tingida com extrato corante de Carmim de cochonilha. Os valores de espessura dos papéis fabricados para esta pesquisa correspondem aos valores de espessura apresentados pelos papéis cartões brasileiros que estão na ordem de 0,1 mm até 2,2 mm.

A Figura 4.30 apresenta a influência das condições de secagem para a tela nº3 nas três polpas analisadas. A análise estatística de comparação de médias mostrou que para a polpa tingida com o extrato corante de Carmim de cochonilha (Figura 4.30a), a espessura média obtida nas condições de secagem mais brandas (A) não diferiu significativamente da espessura média obtida nas condições de secagem do ponto central (B), no entanto, a espessura média para as condições de secagem mais severas (C) diferiu significativamente somente da polpa seca nas condições mais brandas (A).

No caso dos valores de espessura média obtidos para os três ensaios na polpa tingida com extrato corante de Cúrcuma para a tela nº3 (Figura 4.30b), estes não apresentaram diferenças significativas entre si. Este mesmo comportamento apresentou-se para esta polpa na tela 1.

Para os papéis obtidos na tela nº. 3 para a polpa tingida com extrato corante de Urucum, os valores de espessura média apresentados na (Figura 4.30c) não apresentaram diferenças estatísticas significativas para as condições de secagem mais brandas (A) e intermediárias (B). Os papéis obtidos nas condições mais severas de secagem (C) se apresentaram diferenças estatisticamente significativas com os papéis obtidos nas condições de secagem (A) e (B).

A menor espessura obtida nas condições mais severas de secagem pode estar ligada aos valores de gramatura para esta condição de secagem para as três polpas analisadas. Foram analisadas as diferenças entre os valores médios para cada polpa no Apêndice A, com pequenas diferenças causadas pela influência da posição da tela no secador e pelo fato de se tratar de um processo artesanal.

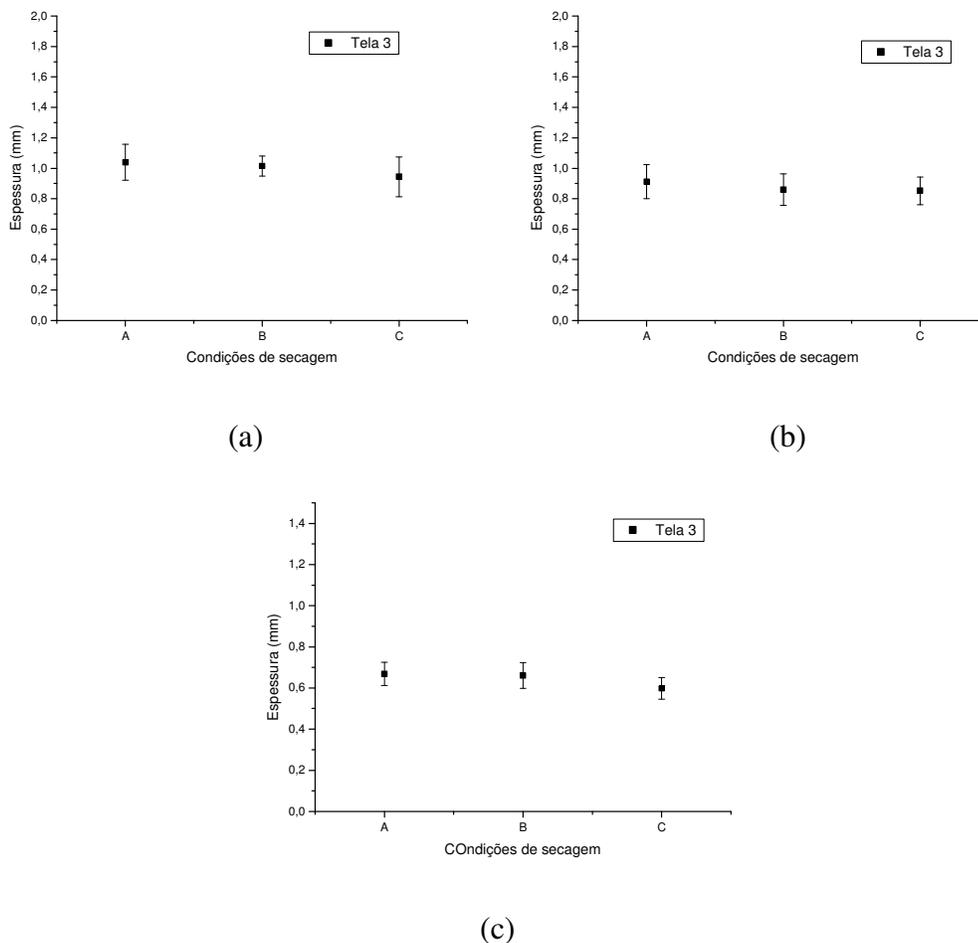


Figura 4. 30 Influência das condições de secagem na espessura média das folhas para a tela n°. 3 para os corantes (a)Carmim; (b) Cúrcuma e (c) Urucum. Legenda: A (-1;-1); B (0;0) e C (+1;+1).

Densidade aparente

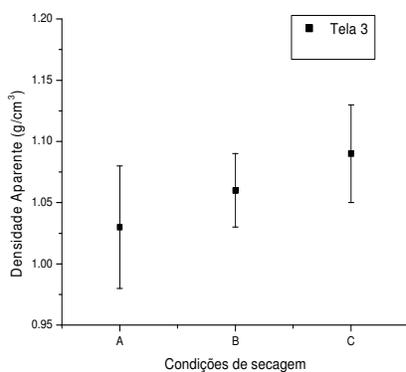
A densidade aparente foi determinada a partir do procedimento proposto no item 3.6.4, utilizando a balança hidrostática e fazendo cinco medições desta propriedade para determinar o valor médio reportado na Tabela 4.22. A densidade aparente foi determinada para as amostras preparadas na tela n°. 3 do secador convectivo. Esta propriedade não apresentou nenhuma

tendência de comportamento, não diminuindo com o aumento das condições de secagem, como no caso de propriedades reportadas nesta seção. Os menores valores médios da densidade aparente foram obtidos na polpa tingida com extrato corante de Cúrcuma, com valores na faixa de 0,94 até 0,96 g/cm³. Não houve diferenças marcantes nos valores médios desta propriedade entre as polpas tingidas com extrato corante de Carmim de cochonilha e Urucum.

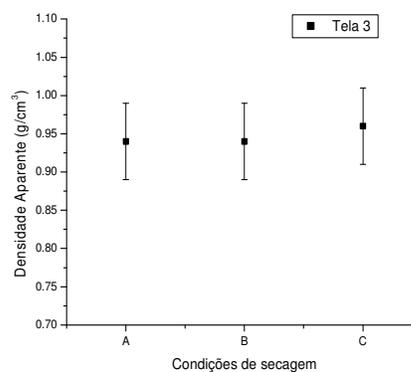
Segundo o teste de Tukey, não se apresentaram diferenças estatisticamente significativas para nenhuma das amostras preparadas com os três corantes nas três condições de secagem (A), (B) e (C), ou seja, esta propriedade não foi afetada pelas condições de secagem.

Tabela 4. 20 Resultados da densidade aparente (g/cm³).

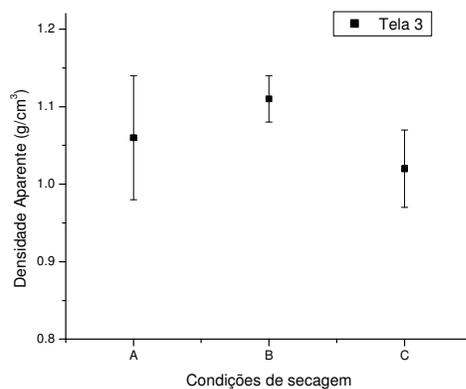
Ensaio	Carmim		Cúrcuma		Urucum	
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
(-1;-1)	1,03 ^{a,b,c}	0,05	0,94 ^{a,b,c}	0,05	1,06 ^{a,b,c}	0,08
(0;0)	1,06 ^{a,b,c}	0,03	0,94 ^{a,b,c}	0,05	1,11 ^{a,b,c}	0,03
(+1;+1)	1,09 ^{a,b,c}	0,04	0,96 ^{a,b,c}	0,05	1,02 ^{a,b,c}	0,05



(a)



(b)



(c)

Figura 4. 31 Influência das condições de secagem na densidade aparente das folhas para a tela n^o. 3 para os corantes (a)Carmim; (b) Cúrcuma e (c) Urucum. Legenda: A (-1;-1); B (0;0) e C (+1;+1).

Densidade real

Para a determinação da densidade real foi utilizada a técnica de picnometria de gás Hélio, para as folhas de papel fabricadas na tela n^o. 3 do secador convectivo para as polpas tingidas com extratos corantes de Carmim de cochonilha, Cúrcuma e Urucum. Foram obtidos valores semelhantes em todos os casos (Tabela 4.23), apresentando uma tendência à diminuição desta propriedade com o aumento das condições de secagem nas polpas tingidas com os extratos corantes de Cúrcuma e Urucum.

Tabela 4. 21 Resultados da análise da densidade real.

Ensaio	Carmim	Cúrcuma	Urucum
(A) (-1;-1)	1,661	1,699	1,661
(B)(0;0)	1,700	1,694	1,658
(C)(+1;+1)	1,655	1,677	1,634

A densidade real não deve mudar para materiais fabricados com a mesma polpa, portanto, a densidade real obtida neste ensaio poderia ser utilizada tanto para a tela n^o. 3 como para as demais telas. As variações na densidade real podem-se relacionar com a diferença da formulação das polpas e a diferença de densidade entre ensaios com diferentes condições de secagem. Esta

diferença de densidade pode-se associar às pequenas diferenças na concentração de sólidos das polpas, preparadas com papéis já usados que nem sempre tem as mesmas características de fabricação.

Porosidade

Foi calculada a porosidade para a tela central n°. 3 das polpas tingidas com extrato corante de Carmim de cochonilha, Cúrcuma e Urucum (Tabela 4.25), utilizando os valores de teor de umidade (b.s.), densidade aparente e real apresentados nas tabelas 4.22 e 4.23 para calcular a porcentagem de poros nos materiais testados (Equação 3.5).

Verifica-se que para a polpa tingida com o extrato corante de Cúrcuma, a porosidade foi maior do que para as demais polpas testadas, e apresentando valores próximos para as polpas tingidas com extrato corante de Carmim de cochonilha e Urucum (Tabela 4.24).

Nota-se uma tendência nas três polpas testadas à diminuição da porosidade com o aumento da velocidade e a temperatura do ar de secagem. No entanto, as médias obtidas para esta propriedade não apresentaram diferenças estatísticas significativas para as polpas tingidas com extratos corantes de Cúrcuma e Urucum (Figura 4.32b e 4.32c) para nenhuma das três condições de secagem (A), (B) e (C). Para a polpa tingida com extrato corante de Carmim de cochonilha apresentaram-se diferenças estatísticas significativas para os papéis obtidos nos ensaios com as condições extremas de secagem (A) e (C), embora não haja diferenças estatísticas significativas entre a porosidade média obtida para as condições de secagem intermediária (B) e as condições de secagem (A) e (C), como reportado no teste de Tukey na Tabela 4.23, onde as médias seguidas de expoente com letras iguais não apresentam diferenças estatísticas significativas com um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 4. 22 Resultados de porosidade do papel.

Ensaio	Carmim		Cúrcuma		Urucum	
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
(A)(-1;-1)	37,86 ^{a,b}	0,99	42,96 ^{a,b,c}	2,62	35,92 ^{a,b,c}	1,55
(B)(0;0)	35,72 ^{a,b,c}	0,14	43,19 ^{a,b,c}	2,62	32,57 ^{a,b,c}	1,67
(C)(+1;+1)	33,64 ^{b,c}	2,23	41,13 ^{a,b,c}	1,66	32,38 ^{a,b,c}	2,97

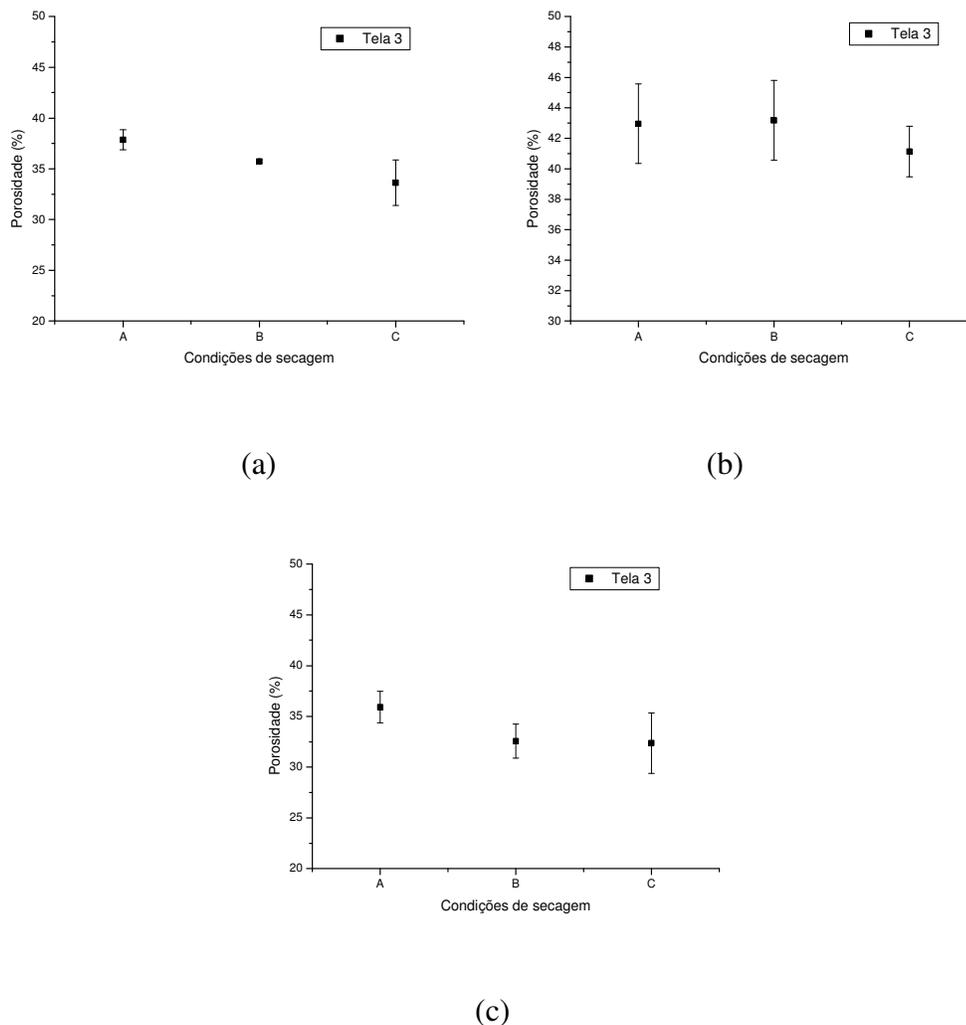


Figura 4. 32 Influência das condições de secagem na porosidade do papel para a tela n^o. 3 para os corantes (a)Carmim; (b) Cúrcuma e (c) Urucum. Legenda: A (-1;-1); B (0;0) e C (+1;+1).

Resistência à tração, alongamento e índice de tração

Como parte da análise da qualidade dos papéis fabricados neste trabalho com relação à resistência mecânica foram determinados a resistência à tração, o alongamento do material e calculado o índice de tração para as três diferentes polpas.

A resistência à tração refere-se à força máxima de tração por unidade de largura que o papel suporta antes de sofrer a ruptura, sob condições controladas. O alongamento é a capacidade do papel se alongar antes de se apresentar a ruptura. Estas propriedades são influenciadas pelas

ligações interfibrilares e tendem a diminuir com os processos de reciclagem do papel. O índice de tração equivale à relação entre resistência à tração e gramatura da folha.

As propriedades mecânicas foram analisadas em três condições operacionais de secagem (A)(70°C, 0,3 m/s), (B)(80°C, 0,5 m/s) e (C)(90°C, 0,7 m/s) que correspondem às condições codificadas (-1,-1), (0,0) e (+1,+1), de acordo com o planejamento experimental. O teste de Tukey foi utilizado para verificar se as médias obtidas em cada ensaio apresentam diferenças estatísticas significativas. Estes resultados são apresentados na tabela 4.25.

Tabela 4. 23 Resultados da análise de resistência à tração.

Condição operacional	Resistência à tração (kN/m)									
	Tela 1		Tela 2		Tela 3		Tela 4		Tela 5	
	Carmim de cochonilha									
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
A (-1,-1)	8,49 ^{a,b}	1,49	8,69 ^{a,b,c}	1,21	9,83 ^a	1,39	8,65 ^{a,b,c}	1,25	9,78 ^{a,b}	2,33
B (0,0)	8,43 ^{a,b}	1,88	8,40 ^{a,b,c}	1,95	8,28 ^{b,c}	1,24	8,60 ^{a,b,c}	1,78	8,93 ^{a,b,c}	1,70
C (+1,+1)	6,78 ^c	1,10	7,80 ^{a,b,c}	0,83	7,68 ^{b,c}	0,77	7,81 ^{a,b,c}	0,94	7,78 ^{b,c}	1,42
	Cúrcuma									
A (-1,-1)	5,03 ^{a,c}	1,15	5,97 ^{a,b}	1,66	5,34 ^{a,b,c}	1,32	5,66 ^{a,b,c}	0,91	5,70 ^{a,b,c}	1,11
B (0,0)	7,17 ^b	1,46	5,80 ^{a,b}	0,82	5,56 ^{a,b,c}	0,86	6,28 ^{a,b}	1,14	6,12 ^{a,b,c}	1,28
C (+1,+1)	4,31 ^{a,c}	1,03	4,53 ^c	0,88	5,13 ^{a,b,c}	1,09	5,11 ^{a,c}	0,62	5,51 ^{a,b,c}	0,74
	Urucum									
A (-1,-1)	6,31 ^{a,b,c}	2,02	6,91 ^{a,b,c}	1,30	6,61 ^{a,b,c}	1,19	7,03 ^{a,b,c}	1,15	7,81 ^{a,b}	1,04
B (0,0)	7,16 ^{a,b,c}	1,04	7,42 ^{a,b,c}	1,40	7,41 ^{a,b,c}	0,96	6,74 ^{a,b,c}	1,53	7,55 ^{a,b,c}	1,15
C (+1,+1)	7,61 ^{a,b,c}	1,05	6,12 ^{a,b,c}	1,32	6,98 ^{a,b,c}	1,45	6,73 ^{a,b,c}	1,03	6,72 ^{b,c}	0,75

Segundo os dados apresentados na Tabela 4.25, a polpa tingida com extrato corante de Carmim de cochonilha apresentou os maiores valores de resistência à tração das três polpas analisadas. Embora as diferenças das médias dos valores desta propriedade não sejam estatisticamente significativas na maioria das telas, apresenta-se uma tendência à diminuição da resistência à tração com o aumento das condições de secagem. Para esta polpa foi obtido o maior valor para esta propriedade entre as três polpas analisadas, 9,83 kN/m, para a tela central nas condições de secagem mais brandas (A).

No caso das polpas tingidas com extratos corantes de Cúrcuma e Urucum, estas não apresentam tendências de diminuição ou aumento dos valores da resistência à tração. Entretanto, a polpa tingida com o extrato corante de Urucum apresenta maiores valores de resistência à

tração em todas as telas e para todos os ensaios se comparado com os papéis obtidos das polpas tingidas com o extrato corante de Cúrcuma. Para esta polpa foi obtido o menor valor de resistência à tração entre as três polpas, isto para a tela 1 nas condições de secagem mais severas (C), atingindo o valor de 4,31 kN/m.

Na Figura 4.33 apresenta-se a influência das condições de secagem na resistência à tração das três polpas para a tela n° 3. De acordo com o gráfico da Figura 4.33a, observa-se que para a polpa tingida com extrato corante de Carmim de cochonilha, a resistência à tração tende a diminuir com o aumento das condições operacionais de secagem, não apresentando diferenças significativas entre as médias. As Figuras 4.33b e 4.33c, referentes às polpas tingidas com extratos corantes de Cúrcuma e Urucum, não apresentam tendências marcantes desta propriedade mecânica em relação às condições de secagem, sendo os valores obtidos para cada ensaio estatisticamente iguais.

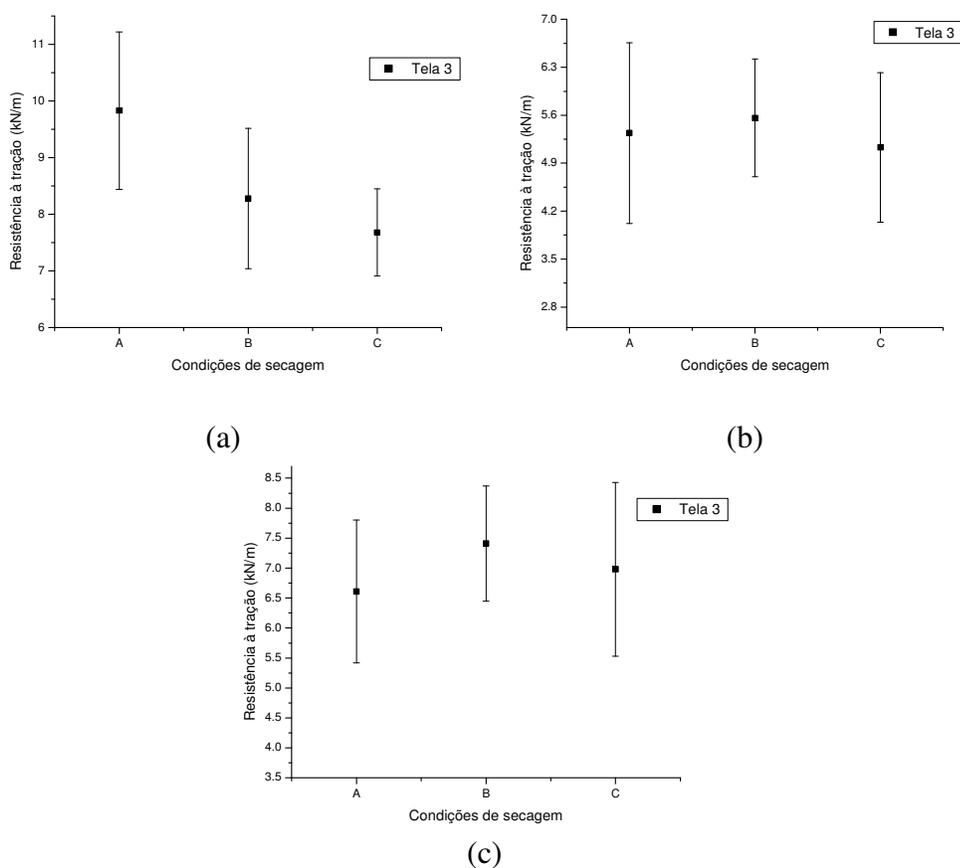


Figura 4. 33 Influência das condições de secagem na resistência à tração da folha de papel da tela n°. 3 (a)Carmim; (b) Cúrcuma e (c) Urucum. Legenda: A: (-1,-1); B: (0,0); C: (+1,+1).

Na Tabela 4.26 são apresentados os resultados referentes ao alongamento sofrido pelo papel durante os ensaios de tração realizados.

Tabela 4. 24 Resultados da análise de alongamento.

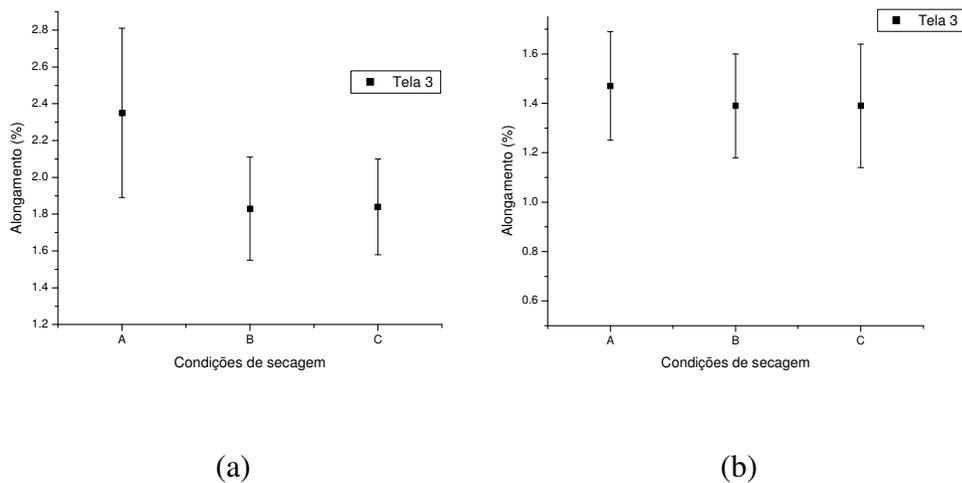
Condição operacional	Alongamento (%)									
	Tela 1		Tela 2		Tela 3		Tela 4		Tela 5	
	Média	Desvio								
	Carmim de cochonilha									
A (-1,-1)	1,84 ^{a,b,c}	0,26	2,00 ^{a,b,c}	0,37	2,35 ^a	0,46	1,97 ^{a,b,c}	0,38	2,40 ^a	0,46
B (0,0)	2,00 ^{a,b}	0,39	1,91 ^{a,b,c}	0,45	1,83 ^{b,c}	0,28	2,06 ^{a,b,c}	0,42	1,96 ^{b,c}	0,38
C (+1,+1)	1,67 ^{a,c}	0,24	1,72 ^{a,b,c}	0,19	1,84 ^{b,c}	0,26	1,81 ^{a,b,c}	0,24	1,76 ^{b,c}	0,30
	Cúrcuma									
A (-1,-1)	1,45 ^{a,b}	0,23	1,59 ^{a,b}	0,32	1,47 ^{a,b,c}	0,22	1,62 ^{a,b}	0,18	1,60 ^{a,b,c}	0,28
B (0,0)	1,67 ^{a,b}	0,23	1,47 ^{a,b,c}	0,16	1,39 ^{a,b,c}	0,21	1,51 ^{a,b,c}	0,16	1,72 ^{a,b,c}	0,31
C (+1,+1)	1,20 ^c	0,22	1,28 ^{b,c}	0,18	1,39 ^{a,b,c}	0,25	1,36 ^{b,c}	0,16	1,46 ^{a,b,c}	0,21
	Urucum									
A (-1,-1)	2,33 ^{a,b,c}	0,75	2,54 ^{a,b,c}	0,70	2,31 ^{a,b,c}	0,60	2,51 ^{a,b}	0,44	2,55 ^{a,b}	0,30
B (0,0)	1,98 ^{a,b,c}	0,20	2,29 ^{a,b,c}	0,32	2,17 ^{a,b,c}	0,32	2,19 ^{a,b,c}	0,40	2,48 ^{a,b}	0,33
C (+1,+1)	2,15 ^{a,b,c}	0,39	2,02 ^{a,b,c}	0,69	1,94 ^{a,b,c}	0,37	1,94 ^{b,c}	0,39	1,93 ^c	0,28

Pode-se notar nos dados reportados na Tabela 4.26, que para as três polpas testadas os valores de alongamento apresentados diminuíram nas condições mais severas da secagem. No entanto, estes valores não apresentaram diferenças estatísticas na maioria dos casos, comparando-se com os papéis obtidos nos ensaios com as condições de secagem intermediárias (B) e brandas (A).

As polpas preparadas com o extrato corante de Urucum apresentaram os maiores valores de alongamento das três polpas analisadas para as cinco telas nas três condições de secagem avaliadas, atingindo o valor máximo de alongamento de 2,55%. A polpa tingida com o extrato corante de Cúrcuma apresentou os menores valores para esta propriedade, sendo obtido o menor valor de alongamento para as três polpas, que foi de 1,20%. Os valores de alongamento atingidos pelos papéis fabricados neste trabalho são inferiores aos encontrados no mercado brasileiro de cartões, que se situam entre 2,80 e 9,10 % (NEVES e NEVES, 2000).

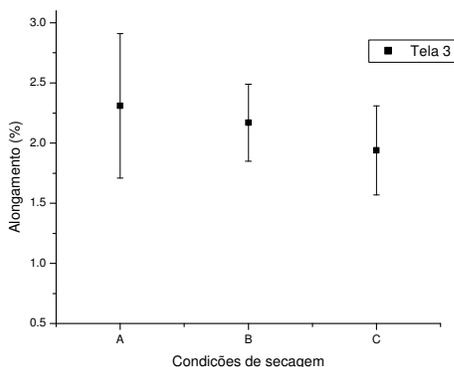
Na Figura 4.34 é apresentada a influência da velocidade e temperatura do ar de secagem no alongamento das três polpas de papel analisadas para a tela 3 do secador. Verifica-se que as condições mais severas de secagem influenciam negativamente o alongamento do papel obtido da polpa tingida com extrato corante de carmim de cochonilha. No entanto, a diferença estatística

das médias desta propriedade não foi significativa se comparada com as médias obtidas para as condições de secagem intermediárias (B), segundo o teste de Tukey. Para o caso das polpas tingidas com extrato corante de Urucum e Cúrcuma não houve diferenças estatísticas significativas com as condições de secagem intermediárias (B) e brandas (A).



(a)

(b)



(c)

Figura 4. 34 Influência das condições de secagem no alongamento da folha de papel da tela n°. 3 para (a)Carmim; (b) Cúrcuma e (c) Urucum. Legenda: A: (-1,-1); B: (0,0); C: (+1,+1).

Os resultados da análise do índice de tração do papel reciclado são apresentados na Tabela 4.27.

O índice de tração é uma relação entre a resistência à tração e a gramatura dos papéis. Devido a isto, o Urucum é a polpa que apresenta um melhor índice de tração, já que possui uma

resistência à tração intermediária entre as polpas tingidas com extrato corante de Carmim de cochonilha e a menor gramatura das polpas analisadas.

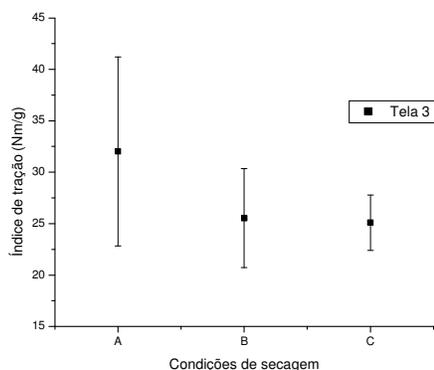
Tabela 4. 25 Resultados da análise de índice de tração.

Condição operacional	Índice de tração (Nm/g)									
	Tela 1		Tela 2		Tela 3		Tela 4		Tela 5	
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
	Carmim de cochonilha									
A (-1,-1)	24,43 ^{a,b,c}	3,82	27,95 ^{a,b,c}	7,17	32,03 ^a	9,19	29,15 ^{a,b}	4,71	27,86 ^{a,b}	6,10
B (0,0)	26,37 ^{a,b}	6,03	25,05 ^{a,b,c}	6,94	25,54 ^{b,c}	4,82	28,37 ^{a,b,c}	6,50	25,76 ^{a,b,c}	5,52
C (+1,+1)	20,47 ^{a,c}	3,14	23,07 ^{a,b,c}	2,46	25,09 ^{b,c}	2,69	23,46 ^{b,c}	2,89	22,50 ^{b,c}	4,01
	Cúrcuma									
A (-1,-1)	17,56 ^a	2,77	19,74 ^{a,b}	4,45	19,19 ^{a,b,c}	3,07	19,64 ^{a,b}	1,68	18,74 ^{a,b,c}	3,48
B (0,0)	21,99 ^b	3,79	18,01 ^{a,b,c}	2,66	17,74 ^{a,b,c}	2,51	19,44 ^{a,b}	2,20	19,07 ^{a,b,c}	3,51
C (+1,+1)	14,04 ^c	3,34	15,19 ^{b,c}	2,90	18,05 ^{a,b,c}	3,91	16,16 ^c	1,95	17,75 ^{a,b,c}	2,39
	Urucum									
A (-1,-1)	25,25 ^{a,b}	8,08	31,18 ^{a,b,c}	5,86	30,17 ^{a,c}	5,42	31,56 ^{a,b,c}	5,18	38,13 ^{a,b,c}	5,06
B (0,0)	29,78 ^{a,b,c}	4,32	32,17 ^{a,b,c}	6,09	38,81 ^{b,c}	5,04	32,86 ^{a,b,c}	7,44	36,83 ^{a,b,c}	5,63
C (+1,+1)	33,28 ^{b,c}	4,61	31,52 ^{a,b,c}	6,83	34,99 ^{a,b,c}	7,28	35,29 ^{a,b,c}	5,40	34,95 ^{a,b,c}	3,92

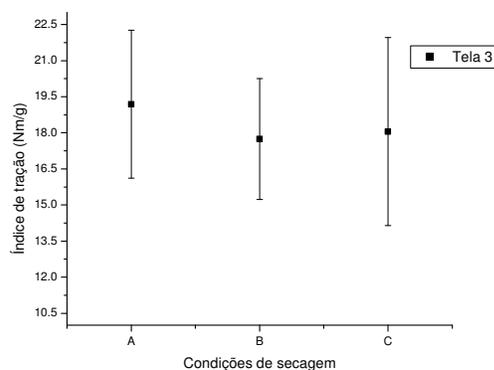
Na Figura 4.35 apresenta-se a influência das condições de secagem no índice de tração das folhas produzidas para a tela n.º 3 a partir das três polpas analisadas. Para a polpa tingida com extrato corante de Carmim de cochonilha apresenta-se uma tendência à diminuição do índice de tração com o aumento das condições de secagem, uma vez que esta propriedade depende da resistência à tração, que apresentou uma tendência semelhante para as três polpas testadas. Para as polpas tingidas como os extratos corantes de Cúrcuma e Urucum, este índice não apresentou uma tendência marcante, apresentando o mesmo comportamento que foi observado para a propriedade de resistência à tração destas polpas. Todavia, evidenciam-se diferenças entre os valores médios desta propriedade, embora que estas não foram significativas estatisticamente na maioria dos ensaios.

Os índices de tração atingidos pelos papéis reportados neste trabalho estão na faixa de 14,04 até 38,81 Nm/g em contraste com os valores mínimos e máximos encontrados nos cartões comerciais brasileiros, que estão na faixa de 22,42 até 69,79 Nm/g (NEVES e NEVES, 2000).

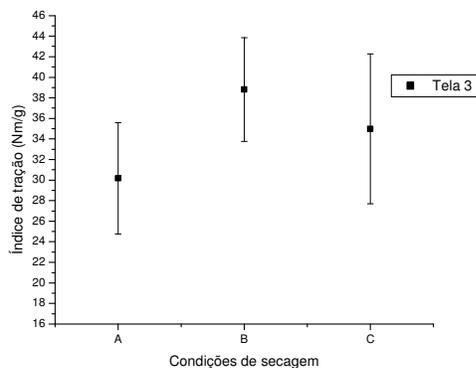
Na Figura 4.35a, como observado para as outras propriedades mecânicas do papel tingido com o corante carmim, há uma tendência de diminuição do valor médio do índice de tração com o aumento das condições operacionais de secagem. Nas Figuras 4.35b e 4.35c não se evidencia uma tendência clara do comportamento dessa propriedade com a variação das condições de secagem do papel.



(a)



(b)



(c)

Figura 4. 35 Influência das condições de secagem no índice de tração da folha de papel da tela n.º. 3 para (a)Carmim; (b) Cúrcuma e (c) Urucum. Legenda: A: (-1,-1); B: (0,0); C: (+1,+1).

4.5 Estabilidade da cor (C*) dos papéis em exposição e em ausência de luz

Devido a diversas condições de uso, os papéis são expostos a diferentes condições dependendo de sua finalidade. Uma das principais características dos papéis se relaciona com a permanência das propriedades iniciais do produto, que mudam ao longo do tempo, devido à degradação das fibras de celulose que constituem as folhas de papel. Os corantes naturais apresentam uma baixa estabilidade à luz na presença de oxigênio. Em função disto, os corantes sintéticos são os mais utilizados pela indústria papelreira, devido a sua maior estabilidade, poder tintorial e baixo custo.

Avaliou-se a estabilidade da cor nos papéis tingidos com extrato corante de Carmim de cochonilha, Cúrcuma e Urucum, segundo as mudanças apresentadas na saturação da cor (C*) (Equação 2.15), em ausência da luz ou expondo os papéis a diferentes fontes de luz: fluorescente e UV. Este ensaio teve um período de duração de 55 dias, que visou determinar o tempo de degradação e estabilização das cores presentes nas amostras.

Foi testada a estabilidade da cor para as três polpas, nas três condições de secagem referentes aos ensaios 1, 4 e 5, representados pelos valores codificados (-1;-1), (+1;+1) e (0;0), que representam as condições operacionais extremas ((70 °C; 0,3 m/s), (90 °C; 0,7 m/s)) e a condição intermediária (80 °C; 0,5 m/s) do planejamento fatorial proposto. As amostras preparadas na tela n^o. 3 do secador foram utilizadas para estas análises de forma representativa para as cinco telas do secador convectivo.

Foram obtidas diferenças na saturação da cor nos papéis obtidos para as três condições operacionais da secagem. Para a polpa tingida com extrato corante de carmim de cochonilha, houve uma diminuição na saturação da cor de 25% para os ensaios (0;0) e (+1;+1), comparando-se com a saturação apresentada pela amostra obtida nas condições de secagem mais brandas, ou seja, as amostras obtidas com menores valores de temperatura e velocidade do ar apresentaram cores mais fortes.

A polpa tingida com extrato corante Cúrcuma apresentou um aumento da saturação da cor com o aumento nas condições operacionais da secagem, mostrando aumentos deste parâmetro iguais a 16% e 33% para as condições de secagem intermediárias e severas, respectivamente. Comparando-se com a cor obtida nas condições mais brandas, obtiveram-se cores mais escuras

para condições de secagem mais agressivas, evidenciando a sensibilidade do corante às mudanças de temperatura.

O comportamento da polpa tingida com extrato corante de Urucum diferiu das polpas tingidas com extratos corantes de Carmim de cochonilha e Cúrcuma, não apresentando tendências nem mudanças marcantes na saturação da cor dos papéis obtidos para as três condições de secagem. Segundo Ponte *et al.* (1999), a norbixina, o principal agente corante presente no corante de Urucum, apresenta boa estabilidade à temperatura.

4.5.1 Ausência de luz

As amostras foram submetidas a ensaios à ausência de luz, sendo estas cobertas por um pano preto durante um período de 55 dias, apresentando, em todos os casos diminuição da saturação da cor.

As amostras de polpa tingida com extrato corante de carmim de cochonilha apresentaram perdas mínimas na saturação da cor de 3,25 %, 3,93% e 4,19% para as polpas obtidas nas condições de secagem (-1;-1), (0;0) e (+1;+1) respectivamente, durante um período de 55 dias, evidenciando uma ótima estabilidade deste corante. Na Figura 4.36 se apresenta a cinética da degradação da saturação da cor, onde se podem visualizar as diferenças da saturação no tempo inicial (dia 0) para as três condições de secagem e a degradação da cor ao longo do tempo.

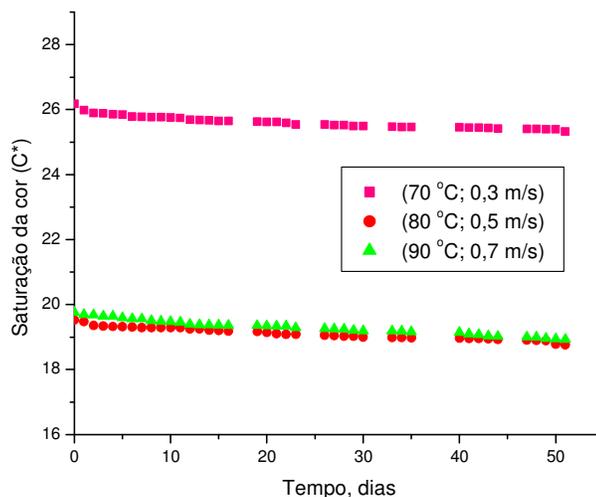


Figura 4. 36 Saturação da cor dos papéis tingidos com extrato corante de Carmim de cochonilha em ausência da luz.

Na Figura 4.37 apresenta-se a diminuição na saturação da cor nos papéis obtidos da polpa tingida com extrato corante de Cúrcuma, onde se notam as diferenças nas cores para o tempo inicial (0), segundo as condições de secagem. A cinética de degradação da cor evidencia uma perda importante da saturação (C^*) nas amostras em condições de ausência de luz, apresentando perdas de 20,28%, 24,23% e 19,92% para as amostras secas nas condições operacionais (-1;-1), (0;0) e (+1;+1) respectivamente, durante um período de 55 dias. Estes resultados contrastam com os apresentados por Abreu et al. (1992) para uma oleoresina de Cúrcuma, onde se reporta uma diminuição de 3,6% de curcumina (principal composto corante da Cúrcuma) em ausência de luz após um período de trinta dias.

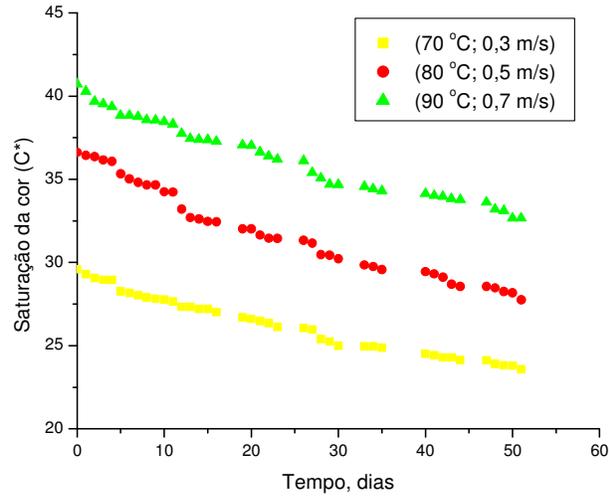


Figura 4. 37 Saturação da cor dos papéis tingidos com extrato corante de Cúrcuma em ausência da luz.

Os papéis fabricados com incorporação de extrato corante de Urucum sofreram uma degradação na saturação da cor (C^*) de 25,77%, 25,41% e 24,36%, em um período de 55 dias ao abrigo da luz, apresentando, assim, a maior mudança na cor comparando com as demais amostras. Pimentel e Stringheta (1999) avaliaram a saturação da cor para extratos de norbixinato de potássio ao abrigo da luz e na presença de oxigênio, reportando valores de degradação de 63%. Na Figura 4.38, mostra-se tanto a diminuição de cor nas amostras, quanto à boa estabilidade à temperatura que apresentaram os papéis durante o processo de fabricação, não apresentando diferenças representativas de cor no início do ensaio.

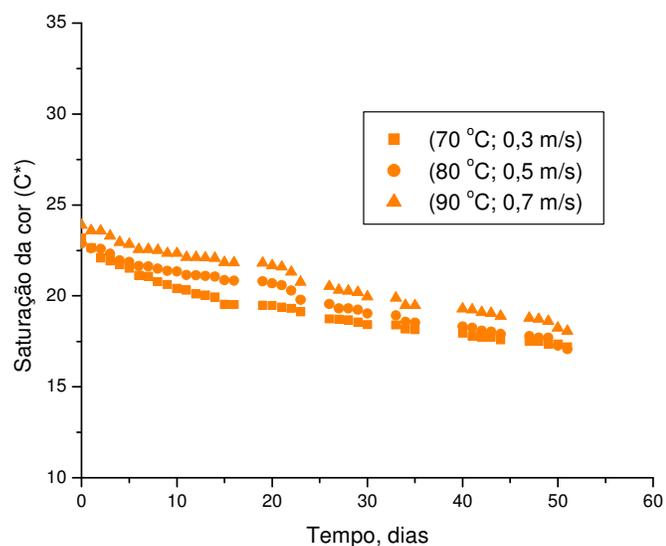


Figura 4. 38 Saturação da cor dos papéis tingidos com extrato corante de Urucum em ausência da luz.

4.5.2 Exposição à luz fluorescente

Foram expostas à luz fluorescente as amostras das polpas tingidas com extratos corantes de Carmim de cochonilha, Cúrcuma e Urucum, submetidas a processos de secagem nas condições (70 °C; 0,3 m/s), (80 °C; 0,5 m/s) e (90 °C; 0,7 m/s) para a tela n.º 3 do secador convectivo. Para isto, foi utilizada uma câmara opaca com duas lâmpadas fluorescentes de 20 W no interior, durante um período de 55 dias.

As folhas de papel tingido com extrato corante de Carmim de cochonilha expostas à luz fluorescente, apresentaram diminuições na saturação da cor após 55 dias de 29,1%, 32,6% e 32,2% para as amostras preparadas nas condições de secagem de condições (70 °C; 0,3 m/s), (80 °C; 0,5 m/s) e (90 °C; 0,7 m/s) respectivamente. No final do ensaio as amostras apresentaram uma coloração definida, que poderia ter sido menor ainda se o tempo de exposição tivesse sido maior, ou seja, a saturação da cor não se estabilizou após 55 dias de ensaio.

Esta polpa apresentou uma boa estabilidade se comparado às polpas tingidas com extratos corantes de Cúrcuma e Urucum. Isto se deve ao fato de que o agente tintorial do carmim de cochonilha, o ácido carmínico, se caracteriza pela boa estabilidade à luz, sendo mais estável do que vários corantes sintéticos (SCHUL, 2000), e à adição na formulação do sulfato de alumínio que visa atuar como agente fixador do corante.

Durante as primeiras 24 horas de ensaio a saturação da cor (C^*) apresentou uma diminuição de 3,6%, 3,7% e 3,4% para as amostras obtidas nas condições de secagem de (70 °C; 0,3 m/s), (80 °C; 0,5 m/s) e (90 °C; 0,7 m/s), respectivamente, sendo o período de maior decréscimo da saturação ao longo do ensaio.

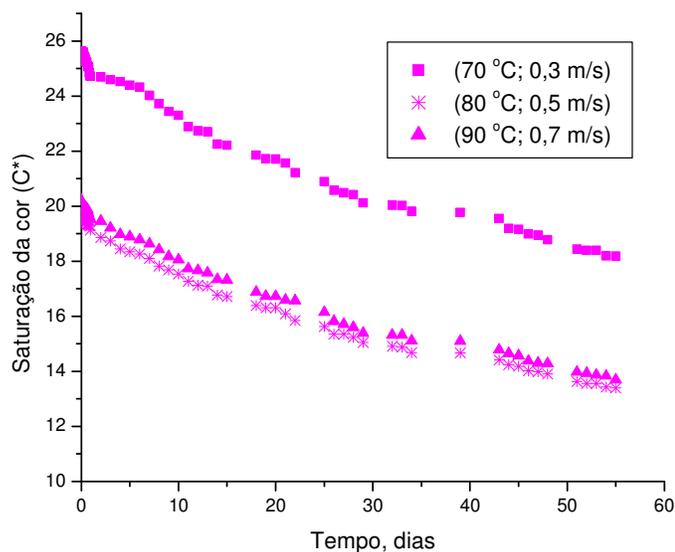


Figura 4.39 Saturação da cor dos papéis tingidos com extrato corante de Carmim de cochonilha com exposição á luz fluorescente.

As amostras fabricadas com polpas tingidas com extrato corante de Cúrcuma expostas à luz fluorescente apresentaram uma alta degradação da saturação da cor (C^*), mesmo para polpa com sulfato de alumínio com agente de retenção na sua formulação. A cor foi reduzida após 55 dias de ensaio até os valores de 97,2%, 96,5% e 97,41 %, para as amostras fabricadas nas condições de secagem (70 °C; 0,3 m/s), (80 °C; 0,5 m/s) e (90 °C; 0,7 m/s), respectivamente. Todas as amostras apresentaram no final do ensaio uma perda de cor quase total para as três condições operacionais de secagem, não importando a diferença de saturação apresentada entre as amostras no início do ensaio. A degradação das amostras durante as primeiras 24 horas de ensaio foi de 34,9%, 40,2% e 32%, e após 15 dias de ensaio foi de 88,8%, 90,9% e 87,9% para as amostras fabricadas nas condições de secagem (70 °C; 0,3 m/s), (80 °C; 0,5 m/s) e (90 °C; 0,7 m/s) respectivamente (Figura 4.40).

Segundo ensaios realizados por Abreu *et al.*(1992), para oleoresinas de cúrcuma, as amostras apresentaram perdas importantes de cor em exposição à luz fluorescente em presença de oxigênio, com valores em torno de 46,9% de curcumina após um período de trinta dias.

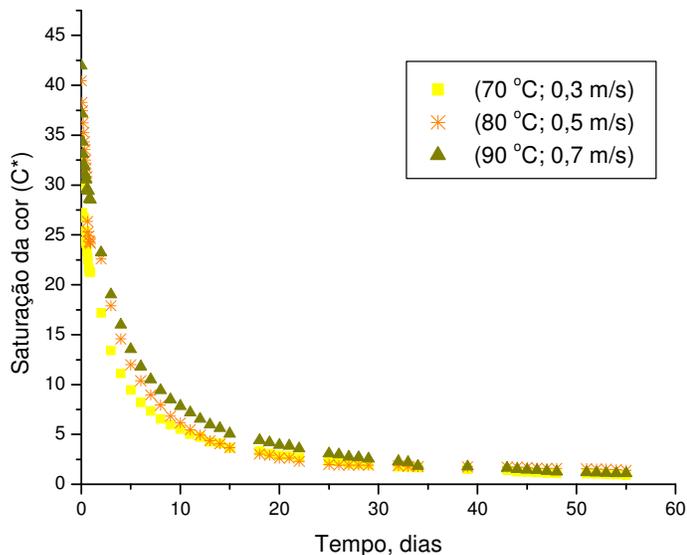


Figura 4. 40 Saturação da cor dos papéis tingidos com extrato corante de Cúrcuma com exposição à luz fluorescente.

As amostras tingidas com extrato corante de Urucum expostas à luz fluorescente, apresentaram após um período de 55 dias uma diminuição da saturação da cor (C*) de 61%, 54,4% e 61,5% para as condições de secagem (70 °C; 0,3 m/s), (80 °C; 0,5 m/s) e (90 °C; 0,7 m/s) respectivamente (Figura 4.41). Para estas mesmas condições as amostras sofrem após 24 horas de exposição à luz fluorescente uma degradação de 14,7%, 17,6% e 14,6% respectivamente, tornando-se esta etapa do ensaio como crítica em termos de perda de saturação da cor. Embora no final do ensaio as amostras apresentassem a coloração fraca, ainda foi possível distinguir a cor alaranjada característica do Urucum, isto sem utilização de sulfato de alumínio nesta formulação, o que poderia tornar o corante mais estável. Nota-se na figura 4.41 que esta polpa não apresentou estabilização da cor durante o ensaio.

Ensaios reportados por Pimentel e Stringheta (1999), apresentaram diminuição da saturação da cor e extratos de norbixinato de potássio em exposição à luz fluorescente em presença de oxigênio de 85% após 10 dias de exposição.

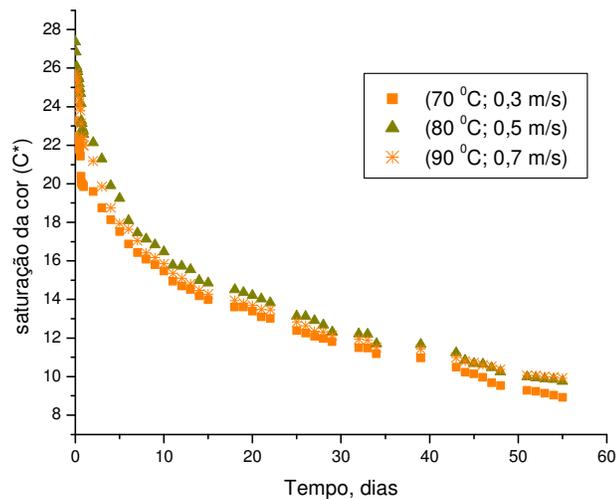


Figura 4. 41 Saturação da cor dos papéis tingidos com extrato corante de Urucum com exposição à luz fluorescente.

4.5.3 Exposição à luz ultravioleta

As amostras fabricadas com polpas tingidas adicionando extratos corantes de Carmim de cochonilha, Cúrcuma e Urucum, foram expostas à luz ultravioleta após o processo de secagem nas condições (70 °C; 0,3 m/s), (80 °C; 0,5 m/s) e (90 °C; 0,7 m/s) para a tela n° 3 do secador convectivo. Para isto foi utilizada uma câmara opaca com duas lâmpadas UV de 15 W no interior, durante um período de 50 dias.

As amostras tingidas com extrato corante de Carmim de cochonilha, apresentaram uma diminuição na saturação da cor de 85,9%, 90,7% e 91,02% para as amostras obtidas durante processos de secagem com condições de operação (70 °C; 0,3 m/s), (80 °C; 0,5 m/s) e (90 °C; 0,7 m/s), respectivamente (Figura 4.42). As amostras apresentaram uma cor creme, somente perceptível através do colorímetro utilizado durante o ensaio, perdendo as amostras sua coloração rosa característica após 15 dias de experimento. Durante as primeiras 24 horas de ensaio as amostras sofreram uma perda de cor de 37,6%, 41,4% e 44,3% para as condições de secagem supracitadas, sendo este período de exposição crítico para as amostras.

Segundo Popoola (2000), a estrutura dos corantes naturais determina a sua estabilidade aos raios ultravioletas, já que agentes corantes com estruturas de cadeia aberta, com ligações duplas apresentam menor estabilidade do que estruturas com grupos benzenóides ou macrocíclicas.

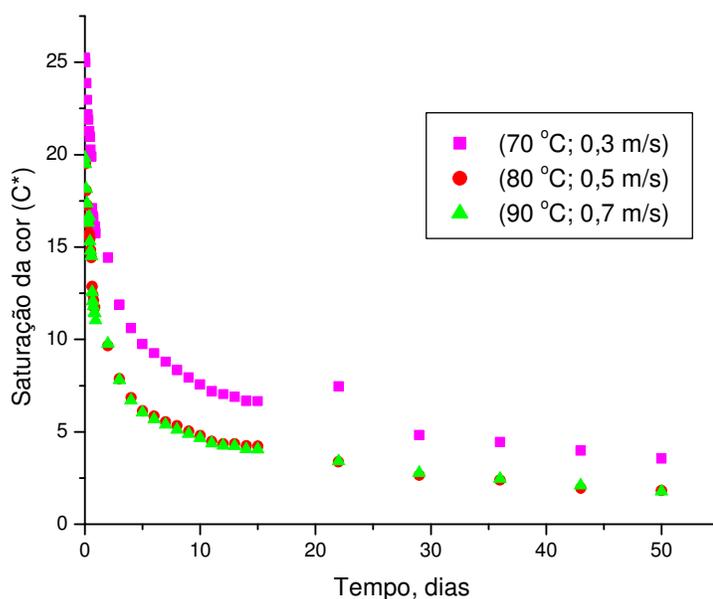


Figura 4.42 Saturação da cor dos papéis tingidos com extrato corante de Carmim de cochonilha com exposição à luz ultravioleta.

Para as amostras tingidas com o extrato corante de cúrcuma, apresentou-se uma degradação da cor maior do que para o corante Carmim de cochonilha em um período de tempo menor, atingindo valores de perda na saturação da cor após 50 dias de 96,1%, 98,9% e 98,9% para amostras obtidas nas condições de secagem (70 °C; 0,3 m/s), (80 °C; 0,5 m/s) e (90 °C; 0,7 m/s), respectivamente (Figura 4.43), evidenciando a pouca estabilidade deste corante sob exposição a este tipo de iluminação. As amostras apresentaram ausência de cor no final do ensaio e esta foi obtida após 10 dias do experimento, não influenciando a diferença de saturação da cor apresentada no início do experimento. Após 5 dias de ensaio, as amostras perderam 88,4%, 95,6% e 93,3% da cor inicial.

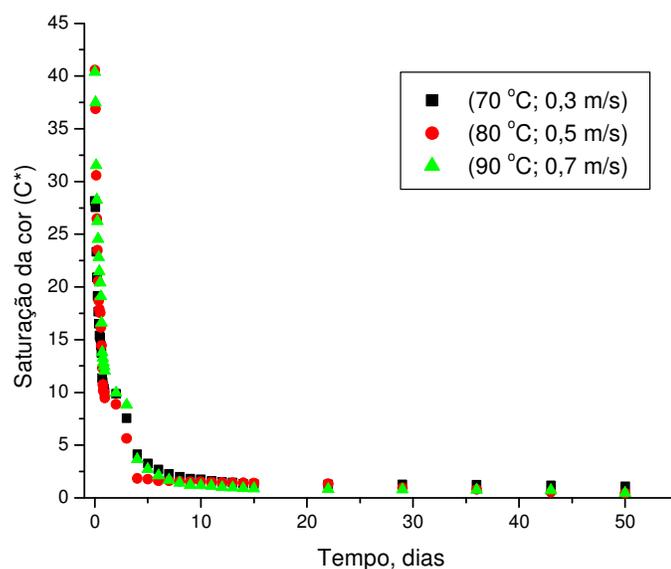


Figura 4. 43 Saturação da cor dos papéis tingidos com extrato corante de Cúrcuma com exposição à luz ultravioleta.

Os papéis tingidos com extrato corante de Urucum expostos à luz ultravioleta apresentaram uma perda drástica na sua coloração, atingindo valores de perda de saturação da cor para o dia 50 de 93,2%, 94,5%, e 91,6% para amostras obtidas sob condições de secagem (70 °C; 0,3 m/s), (80 °C; 0,5 m/s) e (90 °C; 0,7 m/s), nesta ordem (Figura 4.44). As amostras apresentaram uma perda de cor significativa durante os primeiros 15 dias de ensaio, onde a saturação da cor diminuiu para as três amostras supracitadas em 87,2%, 87,6% e 84,9% em relação à cor original. As amostras apresentaram uma relativa estabilidade da cor após 20 dias do ensaio. No entanto estas amostras apresentaram uma retenção da cor maior do que as amostras tingidas com extrato corante de Cúrcuma, que possuíam em sua formulação sulfato de alumínio como agente fixador.

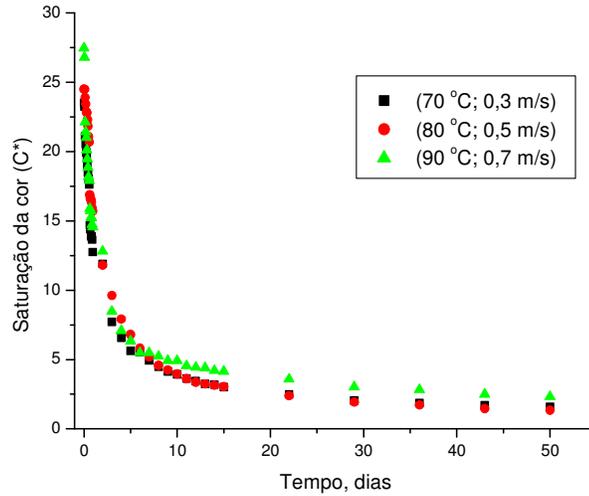


Figura 4. 44 Saturação da cor dos papéis tingidos com extrato corante de Urucum com exposição à luz ultravioleta.

Os resultados da análise de qualidade dos papéis fabricados para este trabalho indicam que propriedades como a gramatura, espessura, porosidade, alongamento, índice de tração e coloração dependem das condições do processo de secagem, ou seja, para este material e dependendo da temperatura e da velocidade do ar podem ser obtidos diferentes acabamentos e características que afetam a qualidade do produto final.

As análises de qualidade feitas nos papéis artesanais fabricados neste trabalho mostraram que embora estes papéis não possam ser comparados com cartões comerciais fabricados industrialmente, estes possuem boas características físico-mecânicas que poderiam ser aproveitadas para outras aplicações como embalagens de produtos com apelo sustentável ou fabricação de papelaria artesanal. Contudo, destaca-se que estas propriedades podem ser melhoradas com estudos realizados em futuras pesquisas.

Os extratos corantes Carmim de cochonilha, urucum e cúrcuma demonstraram que suas vantagens corantes podem ser utilizadas em produtos alternativos. O carmim de cochonilha apresentou um comportamento diferenciado dos outros corantes analisados, obtendo o melhor comportamento durante os testes de colorimetria realizados.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

O desenvolvimento das diferentes etapas desta pesquisa permite apresentar as seguintes conclusões:

- As fibras presentes nas três polpas foram classificadas segundo o comprimento como fibras de celulose curtas. A estrutura composta por fibras de celulose se caracteriza pelo sentido aleatório na orientação das fibras, resultando em uma estrutura de fibras emaranhadas. As polpas preparadas com extratos corantes de Cúrcuma, Carmim e Urucum apresentaram concentrações de sólido próximas e na faixa de 2,04% até 1,21 % e apresentaram comportamentos similares na secagem do papel.
- Evidenciou-se uma maior influência da velocidade do ar em relação à temperatura do ar na taxa inicial de secagem, na taxa de secagem constante e no teor de umidade final parametrizado. Os dados experimentais de cinética de secagem foram bem representados pelo modelo empírico Midilli.
- O processo de secagem utilizado atingiu valores baixos de umidade nas três polpas analisadas, embora, a umidade da folha apresente diferenças justificadas pela não homogeneidade do material.
- Os valores de gramatura média apresentados pelos papéis produzidos para esta pesquisa correspondem aos valores de gramatura para cartões comerciais produzidos no Brasil, que estão na ordem de 250 g/m^2 . Os menores valores da gramatura foram obtidos para as condições mais severas de secagem para as três polpas em todas as telas.
- Os valores de espessura média foram superiores para as polpas tingidas com extrato corante de Carmim de cochonilha comparando-os com os valores obtidos para polpas tingidas com extratos corantes de Cúrcuma e Urucum, que apresentou os menores valores de espessura média das três polpas analisadas, isto nas condições mais severas de secagem.

- A densidade real apresentou apenas pequenas variações entre as polpas, podendo-se relacionar pequenas diferenças na concentração de sólidos das polpas, preparadas com papéis já usados que nem sempre tem as mesmas características de fabricação.
- A porosidade apresentou para as três polpas testadas uma tendência à diminuição com o aumento da velocidade e a temperatura do ar de secagem, não apresentando diferenças significativas desta propriedade para as polpas tingidas com extratos corantes de Cúrcuma e Urucum.
- A polpa tingida com extrato corante de Carmim de cochonilha apresentou os maiores valores de resistência à tração das três polpas analisadas, apresentando uma tendência à diminuição da resistência à tração com o aumento das condições de secagem para esta polpa. Já as polpas tingidas com extratos corantes de Cúrcuma e Urucum, não apresentam tendências de diminuição ou aumento dos valores da resistência à tração.
- Os valores de alongamento obtidos para as três polpas diminuíram nas condições mais severas da secagem. As polpas preparadas com o extrato corante de Urucum apresentaram os maiores valores de alongamento das três polpas analisadas para as cinco telas nas três condições de secagem avaliadas. Os valores de alongamento atingidos pelos papéis fabricados neste trabalho são inferiores aos encontrados no mercado brasileiro de cartões.
- O Urucum é a polpa que apresenta um melhor índice de tração, já que possui uma resistência à tração intermediária entre as polpas tingidas com extrato corante de Carmim de cochonilha e a menor gramatura das polpas analisadas.
- Foram obtidas diferenças na saturação da cor nos papéis obtidos para as três condições operacionais da secagem. Para a polpa tingida com extrato corante de carmim de cochonilha, houve uma diminuição na saturação da cor de 25% para os ensaios (0;0) e (+1;+1), comparando-se com a saturação apresentada pela amostra obtida nas condições de secagem mais brandas. A polpa tingida com extrato corante Cúrcuma apresentou um aumento da saturação da cor com o aumento nas condições operacionais da secagem. O comportamento da polpa tingida com extrato corante de Urucum deferiu das polpas tingidas com extratos corantes de Carmim de cochonilha e Cúrcuma, não apresentando tendências nem mudanças marcantes na saturação da cor dos papéis obtidos para as três condições de secagem.

- As amostras de polpa tingidas com extrato corante de carmim de cochonilha apresentaram perdas mínimas na saturação da cor em condições de ausência de luz. Para as polpas tingidas com extrato corante de Cúrcuma a saturação da cor dos papéis diminuiu em torno de 20% e para as amostras tingidas com extrato corante de urucum as perdas deste parâmetro foram de 25%
- As folhas de papel tingidas com extrato corante de Carmim de cochonilha expostas à luz fluorescente apresentaram boa estabilidade, apresentando diminuições na saturação da cor em torno de 30% após 55 dias. As amostras de papel tingido com extrato corante de Cúrcuma apresentaram perdas em torno de 95% da saturação da cor, para os papéis tingidos com extrato corante de Urucum estas perdas foram de 60%.
- A exposição à luz ultravioleta provocou altos valores de degradação da saturação nas amostras dos três corantes, sendo o cúrcuma o que sofreu a maior perda de saturação. O papel tingido com carmim perdeu sua coloração rosa após 15 dias de ensaio, enquanto o tingido com cúrcuma levou 10 dias para degradar até uma cor creme clara. O corante urucum, após o vigésimo dia do experimento, apresentou relativa estabilidade da cor.

Os papéis artesanais fabricados neste trabalho apresentaram boas características físico-mecânicas que podem ser aproveitadas para outras aplicações como embalagens de produtos com apelo sustentável ou fabricação de papelaria artesanal. Os extratos corantes Carmim de cochonilha, urucum e cúrcuma demonstraram que suas vantagens corantes podem ser utilizadas em produtos alternativos. O carmim de cochonilha apresentou um comportamento diferenciado dos outros corantes analisados.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Considerando o estudo realizado, propõe-se como sugestões para futuros trabalhos:

- Propor outras formulações para a fabricação de papéis artesanais, incorporando outros corantes naturais, como a betanina e a clorofila.
- Melhorar as propriedades mecânicas dos papéis com a incorporação de aditivos.
- Otimizar o processo de destintagem para diminuir a presença de partículas de tinta nos papéis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C.R., SILVA, J.T., GLORIA, M.B.A., Influencia da atividade de água, da luz e do oxigênio na estabilidade da curcumina em sistema-modelo. Revista Brasileira de corantes naturais, v.1, n.1, p.171-176, 1992.

AF&PA. American Forest & Paper Association. Disponível em: <<http://www.afandpa.org>>. Acesso em: 21 março. 2011.

ANVISA. Agencia Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em: 2 Mai. 2012

AL-MUHTASEB, A.H., MCMINN, W.A.M., MAGEE, T.R.A., Moisture sorption characteristics of food products: a review. Food and Bioproducts Processing, v.80, p.118-128, 2002.

ARRUDA, E.B., FAÇANHA, J.N.F., PIRES, L.N., ASSIS, A.J., BARROZO, M.A.S., Conventional and modified rotary dryer: Comparison of performance in fertilizer drying. Chemical Engineering and Processing, v.48, p.1414-1418, 2009.

ASUNCION, J., The complete book of papermaking. New York: Lark Books, 2003, p.8-17

BAJPAI, P. Environmentally friendly production of pulp and paper. New Jersey: Jhon Wiley & Sons, 2010, p.8

BAMFIELD, P., The restructuring of the colorant manufacturing industry. Review of progress in colorants and related topics, v.31, p.1-14, 2001.

BAL, L.M., SATYA, S., NAIK, S.N., Solar dryer with thermal energy storage systems for drying agricultural food products: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.14, p.2298-2314, 2010.

BARROS, A.M.; MUNHOZ, L.F.; OLIVEIRA, S.F.F.; VIEIRA, M.G.A.; SILVA, M.G.C. Avaliação de processo de destintagem de papel de escritório. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica - PIBIC/Unicamp/CNPq, Uberlândia-MG, 2009.

BEER, J., WORRELL, E., BLOK, K., Long-term energy-efficiency improvements in the paper and board industry. *Energy*, v.23, p.21-42, 1998.

BERNARDO, L.M. *Historias da luz e das cores*. Ed. Universidade do porto, v. 3, 2010.

BENEVENTI, D., ALMEIDA, F., MARLIN, N., CURTIL, D., SALGUEIRO, L., AUROUSSEAU, M., Hydrodynamics and recovered papers deinking in ozone flotation column. *Chemical engineering and processing*, v.48, p.1517-1526, 2009.

BIERMANN, C.J. *Handbook of Pulping and Papermaking*. 2 ed. San Diego: Ed. Academic Press., p.44, 1996.

BLAHOVEC, J., YANNIOTIS, S., Modified classification of sorption isotherms. *Journal of Food Engineering*, v.91, p.72-77, 2009.

BORCHARDT, J.K. Possible deinking mechanisms and potential analogiest to laundering. *Progress in paperrecycling*, v.2, p.47-53, 1993.

BRACELPA. Associação Brasileira de Celulose e papel. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br>>. Acessoem: 8maio. 2012.

BRAKEL, J., Mass transfer in convective drying. In: *Advances in drying*, ed. A.S. Mujumdar, Hemisphere Publishing Corporation, Washington, V.1, p.217-268, 1980.

BUESCHER, R., YANG, L., Turmeric. In: *Natural foods colorants*, ed. J.L. Gabriel e F. Jack Francis, Marcel Dekker Inc., New York, p.205-226, 2000.

CAPILLA, P., ARTIGAS, J.M., PUJOL, J. *Fundamentos de colotimetria*. Universidade Valencia, 2002.

CASTELLS, X.E. *Reciclaje de residues industrials*. Ediocoes Díaz de Santos, Madrid, p.444, 2000.

CHAIARREKIJ,S.,DHINGRA,H.,RAMARAO,B.V., Deinking of recycled pulps using column flotation: energy and environmental benefits. *Resources, conservation and recycling*, v.28, p.219-226, 2000.

CHRISTIE, R.M., Colour chemistry. Cambridge: The Royal society of chemistry, 2001, p.23-27.

CHEM, Z., WU, W. AGARWAL, P.K., Steam-drying of coal. Part 1. Modeling the behavior of a single particle. Fuel, v.79, p.961-973, 2000.

CORRÊA, P.C., RESENDE, O., MARTINAZZO, A.P., GONELI, A., BOTELHO, F.M., Modelagem matemática para a descrição do processo de secagem do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) em camadas delgadas, Engenharia Agrícola. V.27, n.2, p.501-510, 2007.

CRANK, J., The mathematics of diffusion, 2^a ed. S.I. Clarendon Press Oxford, p.414, 1975.

CRIPPS, H.D., Oleoresin turmeric applications in pickle production. Glass packer, v.46, p.24-25, 1967.

CUI, W.K., MUJUMDAR, A.S., Paper drying – an overview of developments. Drying of solids. Ed. .A.S. MUJUMDAR, p.142-156, 1986.

DAPSON, R.W., A method for determining identity and relative purity of carmine, carminic acid and aminocarminic acid. Biotechnichistochem, v.80, p201-205, 2005.

DAY, D.L., NELSON, G.L., Predicting performance of cross-flow systems for drying grain in storage in deep cylindrical bins. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers, v.8, n.2, p.288-292,297, 1965.

DECUSATIS, C. Handbook of Applied Photometry. Ney York: Optical society of America and Springer-Verlag, 1998.

DONALDSON, L.A. Lignification and lignin topochemistry - an ultrastructure view. Phytochemistry, v.57, p.859-873, 2000.

DUNSTAN, E.R., CHUNG, D.S., HODGES, T.O., Adsorption and desorption characteristics of grain sorghum. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers, v.16, n.4, p.667-670, 1973.

ECONOMIDES, D.G., VLYSSIDES, A.G., SIMONETIS, S.I., PHILIPPAKOPOULOU, L.TH., Reuse of effluent from a wastepaper wash-deinking process. Environmental pollution, v.103, p.229-237, 1998.

ENGELHARDT, J., ROED, B.L., DIDRIKSEN, C., Annatto, the natural colour of choice in modern food industry. Natcol quarterly information bulletin, v.2, p.4-10, 1988.

EPA.U.S. Enviromental Protection Agency. Disponível em: <<http://www.epa.gov>>. Acesso em: 10 Maio. 2012.

ERPC. European Recovered Paper Council. Disponível em: <<http://www.paperrecovery.org>>. Acesso em: 8 maio. 2012

EUROPEAN PAPER & PACKAGING INDUSTRIES (EP&PI). Disponível em: <<http://www.paperonline.org>>. Acesso em: 5maio. 2012.

FAIRCHILD, M.D. Color Appearance Models, Addison-Wesley, Reading. Ed. John Wiley & Sons Ltd, 1998.

FAO/WHO, Major colourants and dyestuffs mainly produced in horticultural systems in natural colorants and dyestuff. Non-wood forest products series, Rome, 1995.

FDA.U.S. Food and drug administration. Disponível em: <<http://www.fda.gov>>. Acesso em: 19 mai. 2011.

FERLIN, P. Le séchage dans les industries: Théorie du séchage. Choix et dimensionnement d'un séchoir. Polycopié de l'Option Génie Chimique et Agro-Alimentaire. ECOL CENTRALE DE PARIS, 1998.

FORD, M.A., MELLOR, C., Beverage containing ascorbate and carotenoids with good color stability. British patente application. GB. 2,190,822. (Chemical abstract 108:93381).

FORTE GIL, M.A., PIETROBON, C.L. R e PEREIRA, N.C. Reciclagem de papel utilizando métodos artesanais. V. encontro Anual de Iniciação científica- CNPq/UEL/UEM/UEPG/UNIOESTE. Londrina – PR, 1996.

FORTES, M., OKOS, M.R., Drying theories: their bases and limitations as applied to foods and grains. In: Advances in drying, ed. A.S. MUJUMDAR, Hemisphere Publishing Corporation, Washington, v.1, p.119-154, 1980.

GABITES, J.R., ABRAHAMSON, J., WINCHESTER, J.A., Air flow patterns in a industrial milk powder spray dryer. Chemical Engineering Research and Design, v.88, p.899-910, 2010.

GHIZ, R. E., Deinking advancement toward extended raw material usage. Proceedings of the technical association of the pulp and paper industry. Papermakers conference, v.1, p.263-266, Atlanta, 1982.

GOMINHO, J., PRINTO, I., PEREIRA, H., A reciclagem do papel. Revista florestal, v.4, p.57-65, 1996.

HANSSON, L., ANTTI, A.L, The effect of microwave drying on Norway spruce woods strength: a comparison with conventional drying. Journal of Materials Processing Technology, v.141, p.41-50, 2003.

HARDEBERG, J. Y. Acquisition and reproduction of color images: Colorimetric and Multispectral approaches. Parkland: Universal Publishers, 2001.

HETTIARACHY, N., MOFFET, D.J., WEDRAL, E.R., Stabilized natural pigment complexes useful in food and beverage manufacture. European patent application, EP 200, 043.(Chemical abstract, 106: 83277).

HODGETT, D. L., Efficient Drying Using Heat Pumps. The Chemical Engineer, v.311, p. 510-515, 1976.

HOLIK, H., Handbook of paper and board, Weinheim: Wiley-VCH GmbH &Co., p.10-11, 74-77, 2006.

HOLMBERG, H., AHTILA, P., Comparison of drying costs in biofuel drying between multi-stage and single-stage drying. Biomass and Bioenergy, v.26, p.515-530, 2004.

HÖGLUND, H. Mechanical pulping. In: Pulp and paper chemistry and technology: Pulping chemistry and technology, Ed. E. MONICA E G. GELLERSTEDT. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co, 2009, p.58

HOLIK, H. Handbook of Paper and Board. Ravensburg: Corporate R&D and Technology, 2006.

HOUGEN, O. A., *et al.*, Limitations of diffusion equations in drying. *Advances in chemical engineer*, v.36, p.183-206, 1940.

HUNT, R.W.G. COLOR TERMINOLOGY. *COLOR RESEARCH AND APPLICATION*, v.3, 79-87, 1978.

HUNTER, D., *Papermaking: the history and technique of an ancient craft*. New York: Dover publications, p.3-6, 1978.

IGLESIAS, H.A., CHIRIFE, J., A model for describing the water sorption behavior of foods. *Journal of Food Science*, v.41, p.984-992, 1976.

KARLSSON, M., *Papermaking science and technology*. In: *Papermaking*, Book 9, part 2. Helsinki, FapetOy, 2000.

KRISCHER, O., *Die wissenschaftlichengrundlagen der trocknungstechnik*, chapter IX, Springer, Berlin, 1963.

LABUZA, T.P., Sorption phenomena in foods. *Food Technology*, v.22, p.15-25, 1968.

LASSUS, A., *Deinking chemistry. Recycle fiber and deinking*. Eds. L. Göttching e H. Pakarinen, FapetOy and TAPPI, Helsinki, p.241-266, 2000.

LAURIJSSSEN, J., DE GRAM, F.J., WORRELL, E., FAAIJ, A., Optimizing the energy efficiency of conventional multi-cylinder dryers in the paper industry. *Energy*. V. 35, p.3738-3750, 2010.

LAURENT, S., COUTURE, F., ROQUES, M. Vacuum drying a multicomponent pharmaceutical product having different pseudo-polymorphic forms. *Chemical Engineering and Processing*, v.38, p.157-165, 1999.

LAURO, G.L., A primer on natural colors. *Cereal foods world*, v.36, n.11, p.949-953. 1991.

LEHTINEN, J., Energy analysis and measurements carried out during the year 1992 in connection with the condebelt project of Valmet-Tampella Company. 1993

LEE, C.K., DARAH, I., IBRAHIM, C.O., Enzymatic deinking of laser printed office waste papers: some governing parameters on deinking efficiency. *Bioresource technology*, v.98, p.1684-1689, 2007.

LEVY, L. W., RIVADENEIRA, D.M., Annatto. In: *Natural foods colorants*, ed. J.L. Gabriel e F. Jack Francis, Marcel Dekker Inc., New York, p.115-152, 2000.

LEWIS, W.K., The rate of drying of solids materials. *The journal of Industrial and Engineering Chemistry*.v.5, p.427-432, 1921.

LILES, J.N., the art and craft of natural dyeing: traditional recipes for modern use. Knoxville: the university of Tennessee press. 1990, 1p

LOBATO, A.R., MALDONADO, F., PEREZ, O.A. Cinética y extracción de colorants naturales. In: *XVI Congreso latino-americano de química textil*. Quito, 2001.

LUIKOV, A.V., Heat and mass transfer in capillary porous bodies. London: Pergamon Press, p.380, 1996.

MARMION, D.M., Handbook of U.S. colorants: foods, drugs, cosmetics, and medical devices, 3 ed. John Wiley & sons., p.128-130, 1991.

MARQUES, S., PALA, H., ALVES, L., AMARAL-COLLACO, M.T., GAMA, F.M., GIRIO, F.M., Characterization and application of glycanases secreted by *Aspergillus terreus* CCM 498 and *Trichoderma viride* CCM 84 for enzymatic deinking of mixed office waste papers. *Journal of Biotechnol*, v.100, p.200-19, 2003.

McKINNEY, R.W.J. Wastepaper recovery and collection. In: Technology of paper recycling, ed. R.W.J. McKINNEY, Chapman &Hall, London, p.1, 47-129, 1995.

MACDOUGALL, D.B. Colour in food: Improving quality. New York: CRC Press, 2002.

MANNINEN, J., PUUMALAINEN, T., TALJA, R., PETTERSON, H., Energy aspects in paper mills utilizing future technology. Applied thermal engineering, v.22, p.929-937, 2002.

MOTTA LIMA, O.C. MACHADO, M.A.L.S., OLIVEIRA, V.M., Estudo sobre a secagem de papel V: Secagem condutiva/conectiva com ar ambiente em convecção forçada. Anais do XXV Congresso de sistemas particulados (XXV ENEMP), v.2, p.647-653, São Carlos, 1997.

MOTTA LIMA, O.C.;MASSARANI, G.; PEREIRA, N.,MACHADO, M.A.L.S., Estudo sobre a secagem de papel VI: Secagem condutiva/conectiva com ar ambiente em convecção forçada. Anais do XXVI Congresso de sistemas particulados (XXVI ENEMP), v.2, p.429-436, Teresópolis, 1998.

MOTTA LIMA, O.C.;MASSARANI, G.; PEREIRA, N.,MACHADO, M.A.L.S., Taxa de secagem condutiva/conectiva com ar ambiente em convecção forçada. Anais do XXVII Congresso de sistemas particulados (XXVII ENEMP), p.525-532, Campos de Jordão, 1999.

MOTTA LIMA, O.C., FORTE, M.A., PEREIRA, N.C., SCOLIN, E. Aspectos da secagem convectiva de papel artesanal. Acta scientiarum, v.23, n.6, p.1381-1388, 2001.

MOTTA LIMA, O.C., PEREIRA, N.C., SCOLIN, E., Análise da cinética de secagem de papel artesanal com ar ambiente em convecção forçada, v.24, n.6, p.1665-1671, 2002.

MOTTA LIMA, O.C., STENZEL, M., PEREIRA, N.C., Drying curves generalization in conductive/convective drying of cellulose. Drying 2004. Proceedings of the 14th International Drying Symposium (IDS 2004), ed. M.A. Silva e S.C.S. Rocha, São Paulo, Brazil, volB, p.1319-1326, 2004.

MOON, T., NAGARAJAM, R., Deinking xerographic and laser-printed paper using block copolymers. Colloids and surfaces.v.132, p.275-288, 1998.

MUJUMDAR, A. S., MENON, A. S., Drying of solids: principles, classification, and selection of dryers. In: Handbook of Industrial Drying. Ed. A.S. MUJUMDAR, vol.1, p.1-40, 1995.

NAJAR, S.V., BOBBIO, F.O., BOBBIO, P.A., Effects of light, air, antioxidants and pro-oxidations on annatto extracts. Food chemistry, v.29, p.283-289, 1988.

NEVES, F. L.; NEVES, J. M. Cartões multifolhados: efeito da interação de fibras virgens e recicladas. Congresso Ibero-americano de Investigación em Celulosa y Papel, 2000.

NOWAK, D., LEWICKI, P.P., Infrared drying of apple slices. Innovative Food Science and Emerging Technologies, v.5, p.353-360, 2004.

OWER, E., PANKHURST, R.C., The measurement of air. Pergamon Press, 5 ed, p.362, 1977.

PAGE, G.E., Factors influencing the maximum of air drying shelled corn in thin layer. Purdue University. Indiana, 1949. Dissertação(Mestrado).

PALA, H., MOTA, M., GAMA, F.M., Enzymatic versus chemical deinking of non-impact ink printed paper. Journal of Biotechnology, v.108, p.79-89, 2004.

PARRY, J.L., Mathematical modeling and computer simulation of heat and mass transfer in agricultural grain drying: A review, Journal of agricultural engineering researches, 32: 1- 29, 1985.

PERFETTI, G., JANSEN, K.M.B., WILDEBOER, W.J., VAN HEE, P., MESSTERS, G.M.H., Characterization of physical and viscoelastic properties of polymer films for coating applications under different temperature of drying and storage. International Journal of Pharmaceutics, v.384, p.109-119, 2010.

PETEK, J., GLAVIČ, P., An integral approach to waste minimization in process industries. Resources, Conservation and Recycling, v. 17, n. 3, p. 169-188, 1996.

PIMENTEL, F.A.; STRINGHETA. P.C. Influencia da luz e do oxigênio sobre a estabilidade do norbixinato de otássio em presença de maltodextrina. Revista Brasileira de Corantes Naturais, v3. p. 21-26, 1999.

PINTO, L.A.A., TOBONGA, S., Modelos de secagem em camada fina de alimentos: uma revisão da literatura. Vetor, Rio Grande, n.6, p.33-49, 1996.

POLAT, O., MUJUMDAR, A.S., Drying of pulp and paper. Handbook of Industrial drying. Ed. A.S. MUJUMDAR, v.2, p.861-898, 1995.

PONTE, M.X.; SILVA, K.M.; PENNA JR. W. Estudo da fotodegradação da bixina em sementes de urucum (*Bixa orellana*). Revista Brasileira de Corantes naturais, v3. p. 11-16, 1999.

POPOOLA, A.V. Comparative fastness assessment performance of cellulosic fibers dyed using natural colorants. Journal of Applied Polymer Science, v.77, p. 752-755, 2000.

PÖYRY, J. Assessment of bleaching technology and emission control in the pulp and paper industry. London: International Institute for Environment and Development, 1996, 9-10p.

PRASAD, D.Y., HEITMSN, J.A., JOYCE, T.W. Enzyme deinking of black and white letterpress printed newsprint waste. Progress in paper recycling, v.1, p.21-30, 1992.

PRESTON, H.D., RICKARD, M.D., Extraction and chemistry of annatto. Food chemistry, v.5, p.47-56, 1980.

RATTI, C. Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review. Journal of Food Engineering, v.49, 311-319, 2001.

RENNER, K. Deinkability of printings inks, recycle fiber and deinking. In: Papermaking science and technology. Helsinki: Fapet Oy, v.7, p.267-301, 2000.

RODRIGUES, M. I., IEMMA, A., F., Planejamento de experimentos e otimização de processos. Campinas: Casa de pão, p.112-120, 2005.

ROBERTS, J.C. The chemistry of paper. Royal society of chemistry, Cambridge, 1996, p.21-26.

ROUNSLEY, R.R., Multimolecular adsorption equation. Journal of American Institute of Chemical Engineers, p. 308-311, 1961.

ROTSTEIN, R., CORNISH, A.R.H., Prediction of sorption equilibrium relationships for the drying of foodstuffs. In: 2d Pacific ChemistryEngineeringCongress, p. 493-502, 1977.

RUSING, O., MARTINS, M.C., Efeito da temperatura do pH e da luz sobre extratos de oleoresina de cúrcuma (cúrcuma longa) e curcumina. Revistabrasileira de corantesnaturais, v.1, n.1, p.32-37,158-164, 1993.

SAINT AMAND, F.J., Hydrodynamics of deinking flotation. International journal of mineral processing, v.56, p.277-316, 1999.

SÃO JOSE., A.B., SOUZA, I.V.B., LIRIO, D.O., VILARES, A.S., REBOUCAS, T.N.H., MORAIS, O.M., Revista Brasileira de corantes naturais, v.1, p.25-30, 1992.

SCHANDA, J. Colorimetry: Understanding the CIE System. University of Pannonia. New Jersey: A Jhon Wiley & Sons, INC., Publication, 2007.

SCHUL, J., Carmine. In: Natural foods colorants, ed. J.L. Gabriel e F. Jack Francis, Marcel Dekker Inc., New York, p.1-10, 2000

SHREVE, R. N. Intermediários, corantes e suas aplicações. Industrias de Processos Químicos.4ed, Rio de Janeiro, p. 638, 1980.

SHERWOOD, T.K., The drying of solids II. Industrial and engineering Chemistry, v.21, n.10, p. 976-980, 1929.

SOCACIU, C., Natural pigments as food colorants. In: Food colorants-chemical and functional properties. Ed. C. Socaciu, CRC Press, Boca Raton, 2007.

STRUMILLO, C., KUDRA, T., Drying: principles, applications and design. New York: Gordon and Breach Publishers, 1986.

SJÖSTRÖM, E., WESTERMARK, U. Chemical compositions of Wood and pulps: Basic constituents and their distribution. In: Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking, Ed. E. SJÖSTRÖM e A. RAIMO. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, V.1, p.1-20, 1999.

SRINIVASAN, K.,Chromatographic study of curcuminoids in *curcuma longa*. Journal of pharmacology, v.5, p.448-457, 1953.

SUNDQVIST, H., Air systems for the future drying section. Proceedings of Valmet paper machine days, p.39-42, 1994.

TASIRIN, S.M., KAMARUDIN, S.K., JAAFAR, K., LEE, K.F., The drying kinetics of bird's chillies in a fluidized bed dryer. Journal of Food Engineering, v.79, p.695-705, 2007.

TOLEDO, T., NAGEM, T.J., ROCHA, M., MARCIANO, L., MAGALHAES, N.M., STRINGHETA, P.C., QUEIROGA, L., KLING, G.H., DA SILVA, H., Propiedades biológicas de los tintes naturales. ARS pharmaceutica, v.45, p.5-20, 2004.

TONNENSEN, H., KARLSEN, J., MOSTAD, A., Structural studies of curcuminoids. I. The crystal structure of curcumin. Acta chemical scandinavica, v.36, p.475-479, 1982.

TONNENSEN, H., KARLSEN, J., MOSTAD, A., PEDERSEN, U., RASMUSSEN, P.B., LOWESSON, S., Structural studies of curcuminoids. II. Crystal structure of 1,7-bis (4-hydroxyphenyl)-1,6-heptadiene-3,5-dione-methanol complex. Acta chemical scandinavica, v.37, p.179-185, 1983.

TRAUB, D.A., The drying curve – Part I. Process heating magazine. p.19, sep. 2002

TWEDE, D., SELKE, S.E.M. Handbook of Paper and Wood Packaging Technology. Pennsylvania: Ed. DEStech Publications, Inc., 2005.

THOMPSON, C.G., Recycled papers. In: The essential guide. The MIT press, Cambridge, p.64-67, 1992.

U.K. FOOD AND DRINK FEDERATION. Internal memorandum on annatto, London.

VALLOUS, N.A., GAVRIELIDOU, M.A., KARAPANTSIOS, T.D., KOSTOGLOU, M., Performance of a double drum dryer for producing pregelatinized maize starches. Journal of Food Engineering, v.51, p.171-183, 2002.

VANGPRADUBCHAI, S., RATTANADECHO, P., The microwave processing of wood using a continuous microwave belt drier. Chemical Engineering and Processing, v.48, p.997-1003, 2009.

VENTER, H.C., Feasibility of energy efficient steam drying of paper and textile including process integration. *Applied thermal engineering*, v.17, p.1035-1041, 1997.

VEN, T.G.M., SAUVÉ, C.P., GARNIER, G., Deinking of recycled fibers in a flotation flow loop. In: *Colloids and surfaces*, v.192, p.53-60, 2001.

VERA, V., ZERLOTTI, A., Dyes in South America. In: *Handbook of natural colorants*, ed. T.BECHTOLD e R. MUSSAK, Jhon Wiley & Sons, Chichester, p.53-62, 2009.

VIEIRA, M. G. A. Análise de secagem de polpa de celulose para obtenção de papel tipo cartão. Tese de doutorado. Campinas: Faculdade de Engenharia Química. UNICAMP, 2006.

VIEIRA, M. G. A., ESTRELLA, L., ROCHA, S. C. S. Energy Efficiency and Drying Kinetics of Recycled Paper Pulp. *Drying Technology*, v.25, p.1639 - 1648, 2007a.

VIEIRA, M. G. A., ESTRELLA, L., ROCHA, S. C. S. Energy Efficiency and Drying Kinetics of Recycled Paper in Convective Drying In: *Inter-American Drying Conference, 2005, Montreal. Proceedings of the 3rd Inter-American Drying Conference, 2005.*

VIEIRA, M. G. A., ESTRELLA, L., SILVA, M. A., ROCHA, S. C. S. Shrinkage of Recycled Paper Sheet during Drying. *Drying Technology*, v.24, p.465 - 474, 2006.

VIEIRA, M. G. A., ROCHA, S. C. S. Analysis of Recycled Paper Physical Properties after Forced and Natural Convective Drying In: *17th International Congress of Chemical and Process Engineering - CHISA2006, 2006, Praga. CHISA 2006 - CD-ROM of Full Texts. Praga, 2006b.*

VIEIRA, M. G. A., ROCHA, S. C. S. Comparação de Modelos Matemáticos para a Descrição da Cinética de Secagem de Papel Reciclado Artesanal Tipo Cartão. *Anais do XXXII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados – XXXI ENEMP. Maringá: 2006c.*

VIEIRA, M. G. A., ROCHA, S. C. S. Drying conditions influence on physical properties of recycled paper. *Chemical Engineering and Processing*, v.46, p.955 - 963, 2007.

VIEIRA, M. G. A., ROCHA, S. C. S. Influence of Environmental Conditions on Natural Convective Drying Kinetics of Recycled Paper In: *XV International Drying Symposium IDS, 2006, Budapest. Drying 2006. Budapest, 2006d.*

VIEIRA, M. G. A., ROCHA, S. C. S. Isotermas de Equilíbrio para Papel Reciclado Tipo Cartão In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2006, Santos. Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Lorena, 2006e.

VIEIRA, M. G. A., ROCHA, S. C. S. Mathematical modeling of handmade recycled paper drying kinetics and sorption isotherms paper. Brazilian Journal of Chemical Engineering (Impresso), v.25, p.299 - 312, 2008.

VOITH PAPER. Empresa Produtores de equipamentos para secagem de papel. Disponível em :<http://www.voith.com/e_productsandservices_paper.htm> Acesso em: 2 de abr. de 2011.

WOODWARD, J.L., STEPHAN, M., KORAN, L.J., SADDLER, J.N., Enzymatic separation of high quality unliked pulp fibers from recycled newspaper. Biotechnology, v.12, p.905-908, 1994.

WYSZECKI, G., STILES, W. S. (1982). Color science: Concepts and methods, quantitative data and formulae. 2nd ed. New York, NY: John Wiley & Sons, 1982.

YANG, L., Stabilization of curcumin as a food colorant, Fayetteville-AR, Dissertação de Doutorado, University of Arkansas, 1990.

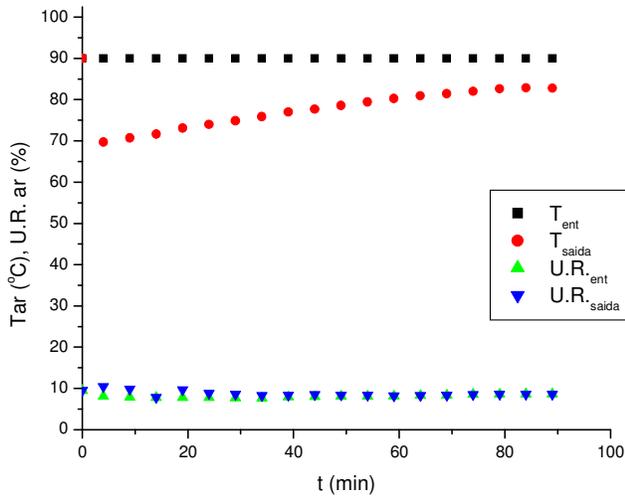
ZHU, J.Y., TAN, F., SCALLON, .K.L., ZHAO, Y.L., DENG, Y., Deinking selectivity (Z-factor): a new parameter to evaluate the performance of flotation deinking process. Separation and purification technology, v.43, p.33-41, 2005.

ZOLLINGER, H., Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and applications of organic dyes and pigments, 3 ed. Wiley-vch, 2003, p.1-15

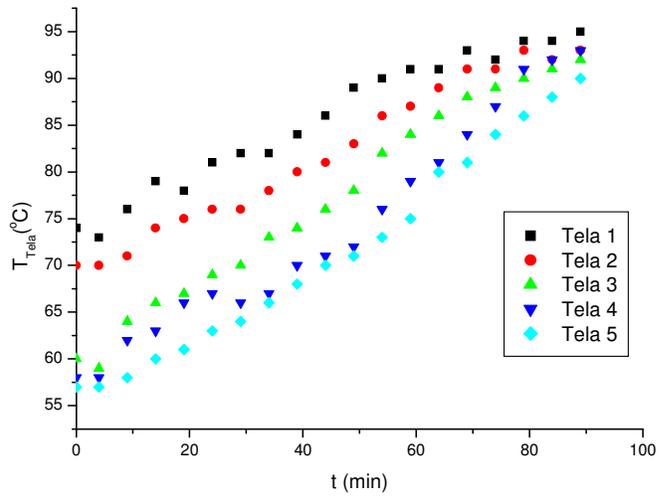
APÊNDICES

APÊNDICE A

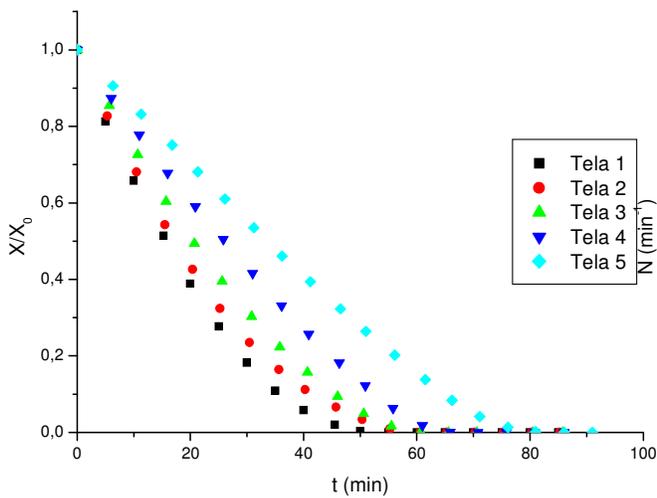
Ensaio 2: $T_{ar} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ $V_{ar} = 0,3\text{ m/s}$



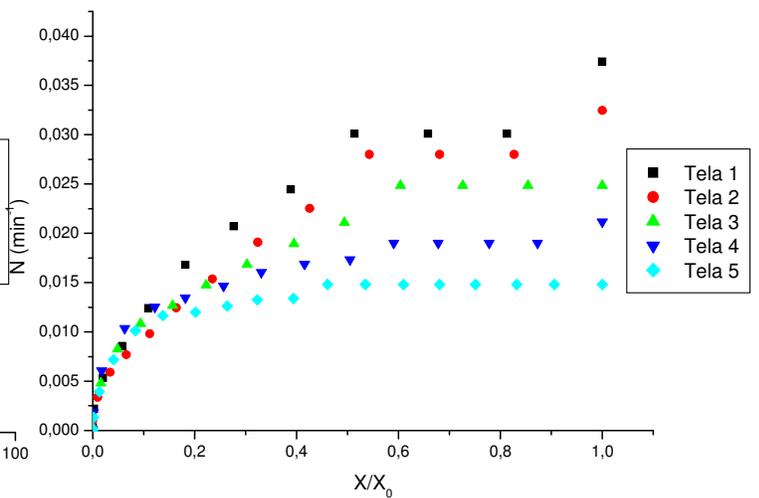
(a)



(b)



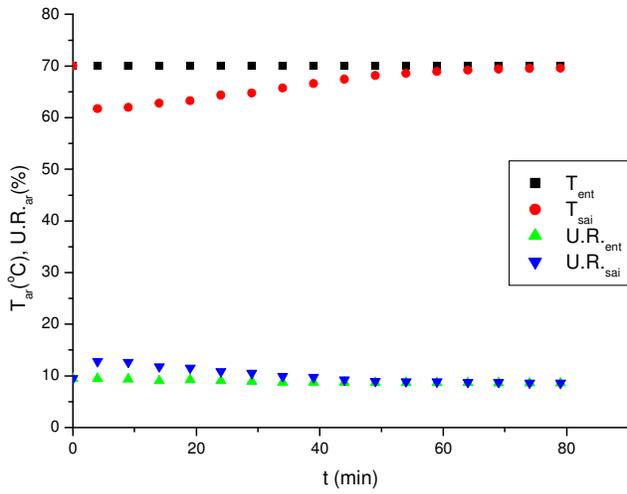
(c)



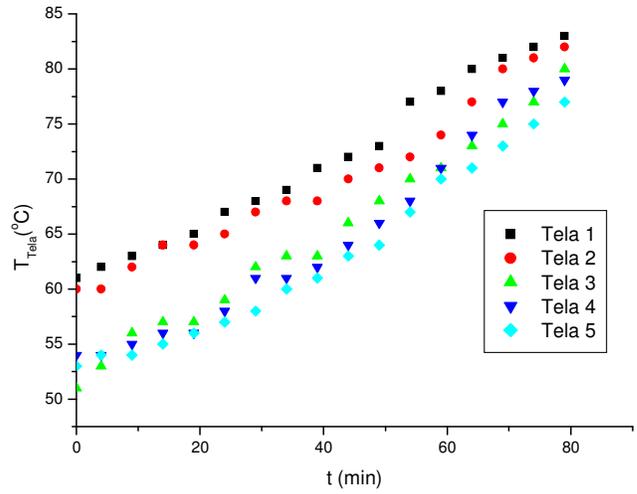
(d)

Figura A1. (a) Dados de entrada e saída do ar de secagem; (b) Perfis de temperatura das telas; (c) Curvas de secagem convectiva; (d) Curvas de taxa de secagem.

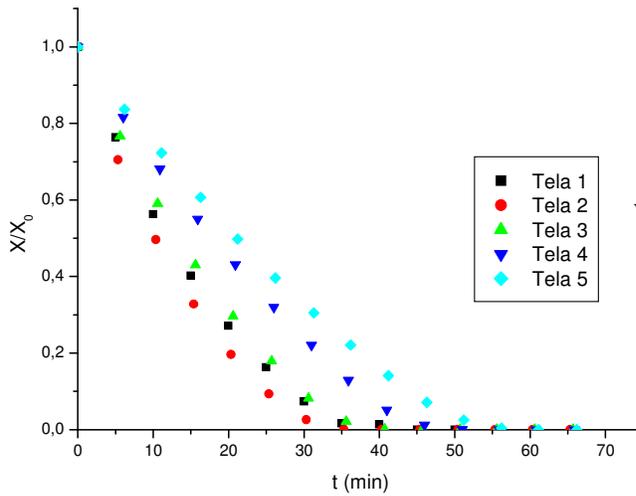
Ensaio 3: $T_{ar} = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ $V_{ar} = 0,7\text{ m/s}$



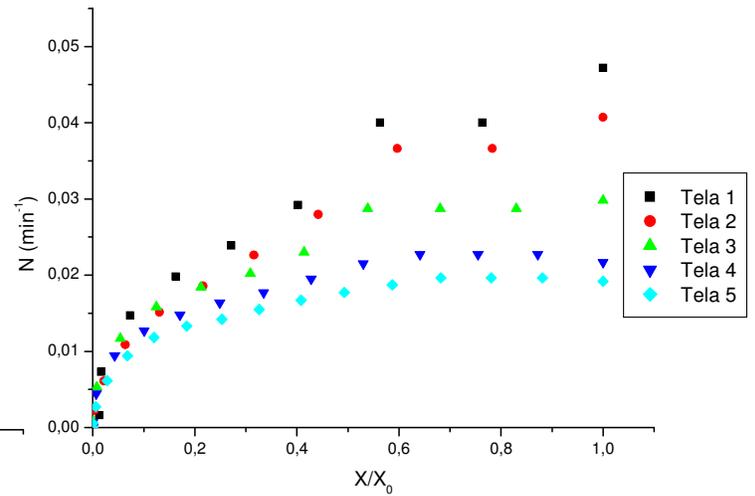
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura A2. (a) Dados de entrada e saída do ar de secagem; (b) Perfis de temperatura das telas; (c) Curvas de secagem convectiva; (d) Curvas de taxa de secagem.

Ensaio 5: $T_{ar} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ $V_{ar} = 0,5\text{ m/s}$

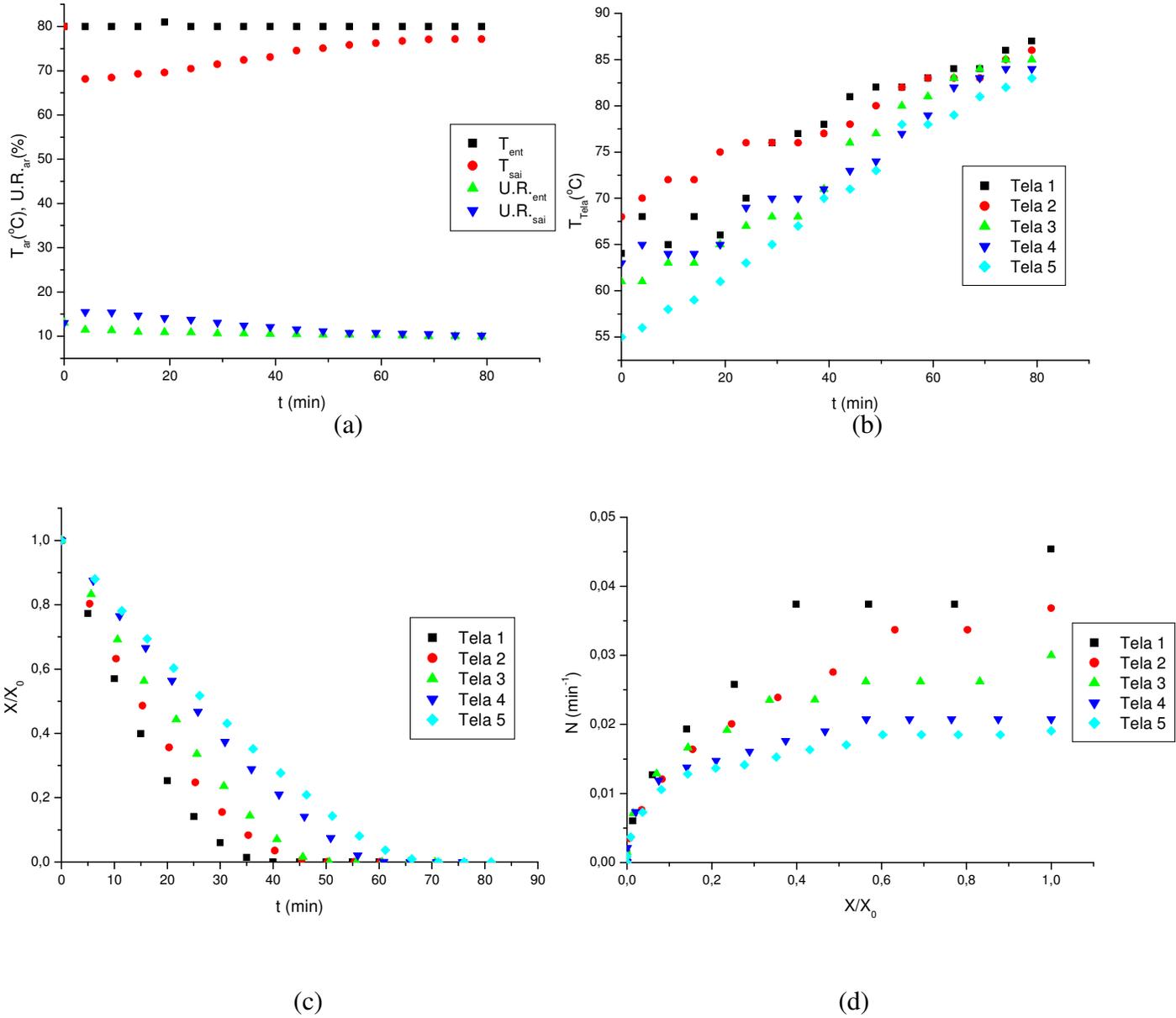
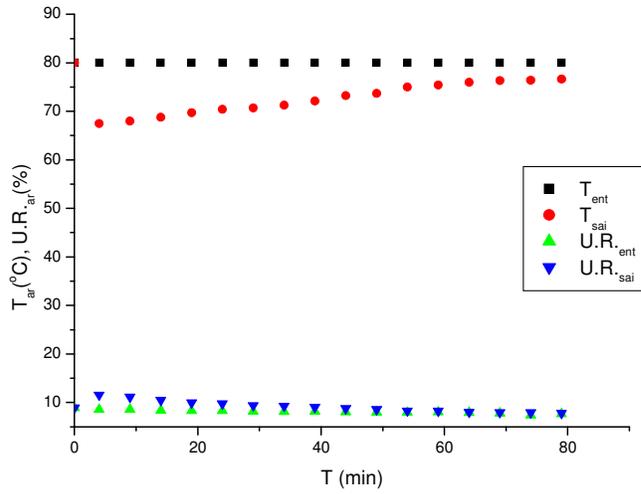
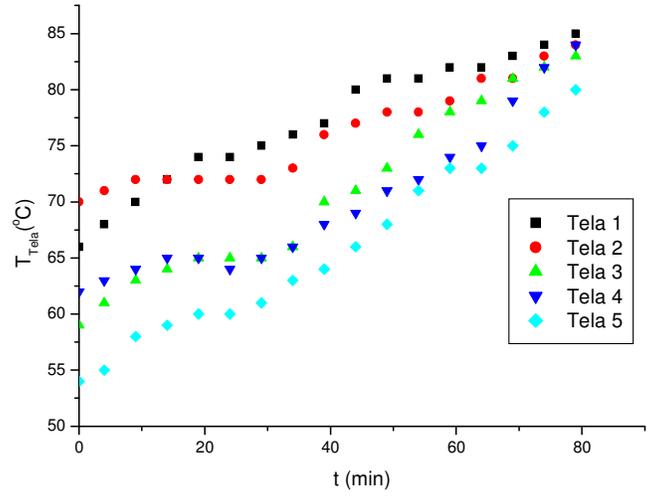


Figura A3. (a) Dados de entrada e saída do ar de secagem; (b) Perfis de temperatura das telas; (c) Curvas de secagem convectiva; (d) Curvas de taxa de secagem.

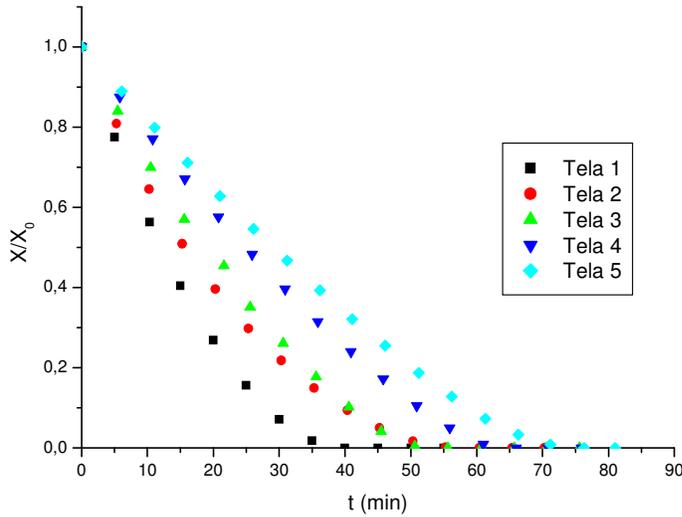
Ensaio 6: $T_{ar} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ $V_{ar} = 0,5\text{ m/s}$



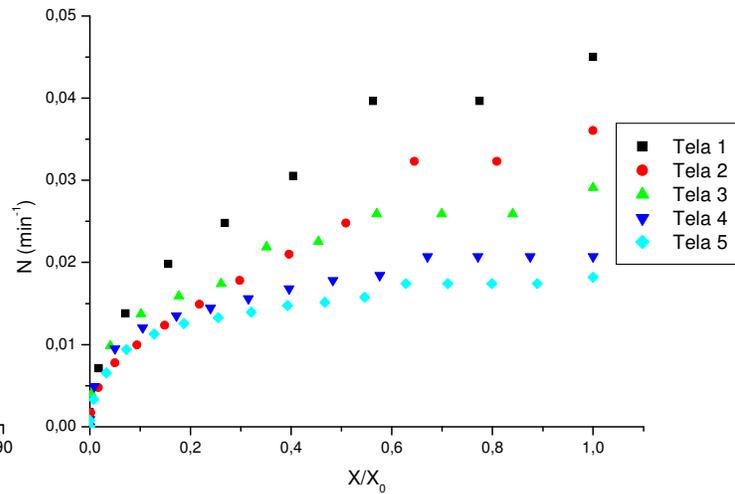
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura A4. (a) Dados de entrada e saída do ar de secagem; (b) Perfis de temperatura das telas; (c) Curvas de secagem convectiva; (d) Curvas de taxa de secagem.

Ensaio 7: $T_{ar} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ $V_{ar} = 0,5\text{ m/s}$

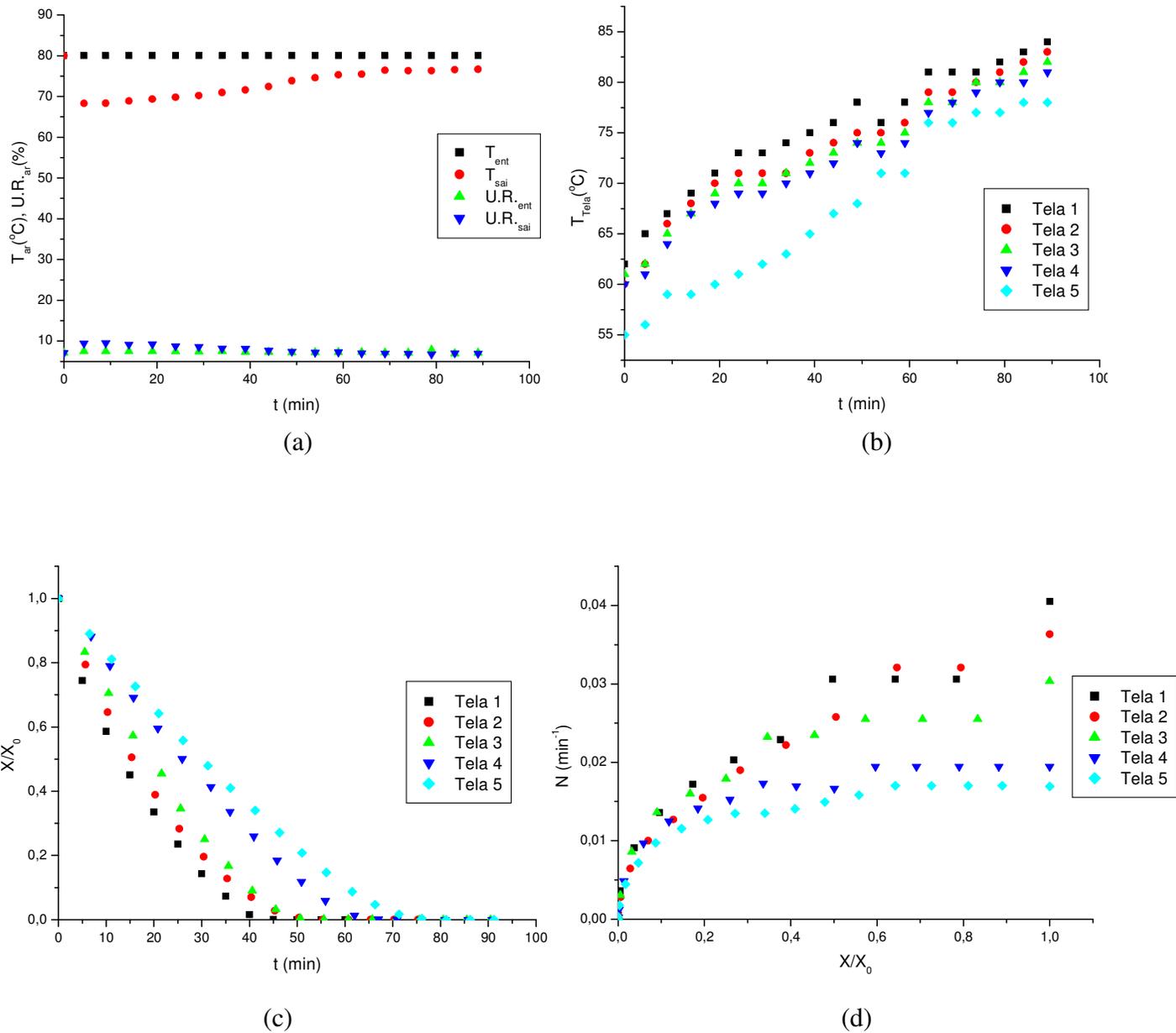
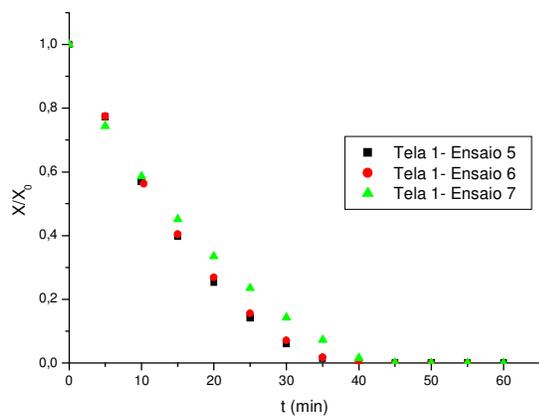
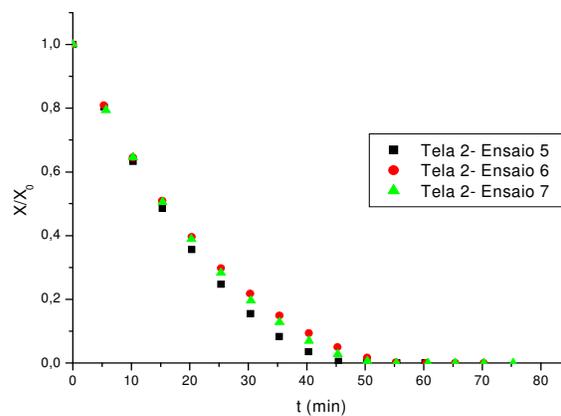


Figura A5. (a) Dados de entrada e saída do ar de secagem; (b) Perfis de temperatura das telas; (c) Curvas de secagem convectiva; (d) Curvas de taxa de secagem.

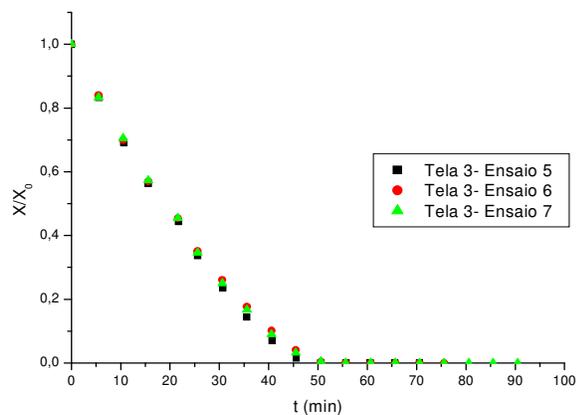
Reprodutibilidade



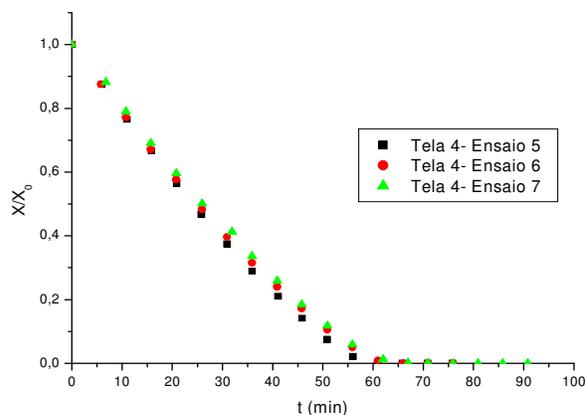
(a)



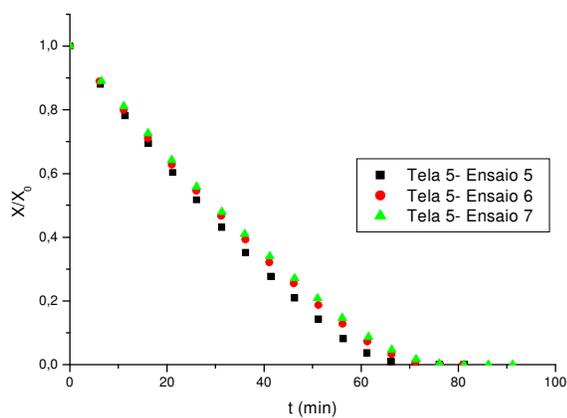
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura A6. Curvas de secagem convectiva para os ensaios do ponto central: (a) tela 1; (b) tela 2; (c) tela 3; (d) tela 4; (e) tela 5.

APÊNDICE B

Tela 1

-Taxa de secagem inicial (N_i)

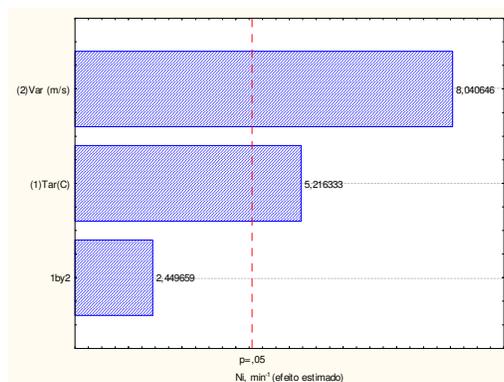


Figura B1. Diagrama de Pareto para a taxa de secagem inicial.

Tabela B1. Coeficientes de regressão para N_i .

Variáveis independentes significativas	Coeficientes de regressão	Desvio padrão	p	Limite de confiança (-95%)	Limite de confiança (+95%)
Média	0,046829	0,001311	0,000783	0,041186	0,052471
Tar	0,009050	0,001735	0,034842	0,001585	0,016515
Var	0,013950	0,001735	0,015118	0,006485	0,021415

Modelo estatístico codificado (Equação B1):

$$N_i = 0,0468 + 0,0091.T + 0,0140.V$$

Tabela B2. Análise de variância para N_i .

Fonte de variação	Soma quadrática (SQ)	Graus de liberdade	Média quadrática (MQ)
Regressão	0,001106	2	0,000553
Resíduos	9,71E-05	4	2,43E-05
Falta de ajuste	0,000073	2	3,65E-05
Erro puro	0,000024	2	1,2E-05
Total	0,001203	6	-

$$R^2 = 0,91933$$

Tabela B3. Teste F para a resposta N_i .

	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}
MQ_R/MQ_r	22,792	6,944
$MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}}$	3,030	19

% de variação explicada: 91,933; % máxima de variação explicável: 97,998;

$$F_{\text{calculado}} = 3,28. F_{\text{tabelado}}; MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}} < F_{2,2} (\alpha = 95\%) = 19$$

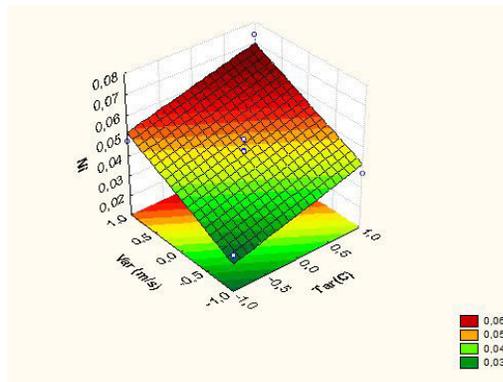


Figura B2. Superfície de resposta do modelo codificado baseado no erro puro.

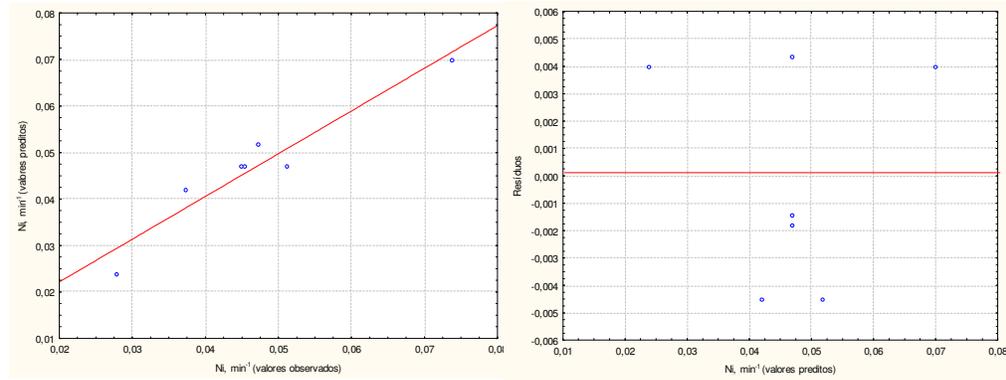


Figura B3. Valores preditos em função dos valores observados e distribuição dos resíduos em função do modelo obtido.

-Taxa de secagem constante (N_C)

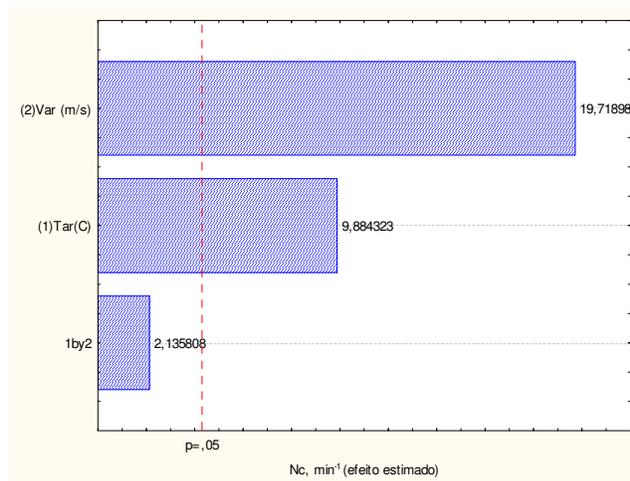


Figura B4. Diagrama de Pareto para a taxa de secagem constante.

Tabela B4. Coeficientes de regressão para N_C .

Variáveis independentes significativas	Coefficientes de regressão	Desvio padrão	p	Limite de confiança (-95%)	Limite de confiança (+95%)
Média	0,036271	0,000380	0,000110	0,034634	0,037908
Var	0,004975	0,000503	0,010081	0,002809	0,007141
Tar	0,009925	0,000503	0,002562	0,007759	0,012091

Modelo estatístico codificado (Equação B2):

$$N_C = 0,03627 + 0,0050.V + 0,0099.T$$

Tabela B5. Análise de variância para N_C .

Fonte de variação	Soma quadrática (SQ)	Graus de liberdade	Média quadrática (MQ)
Regressão	0,000493	2	0,000247
Resíduos	6,85E-06	4	1,71E-06
Falta de ajuste	0,000005	2	2,41E-06
Erro puro	0,000002	2	1,01E-06
Total	0,000500	6	-

$$R^2 = 0,9863$$

Tabela B6. Teste F para a resposta N_C .

	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}
MQ_R/MQ_r	143,964	6,944
$MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}}$	2,380	19

% de variação explicada: 98,630; % máxima de variação explicável: 99,595

$$F_{\text{calculado}} = 20,7. F_{\text{tabelado}}; MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}} < F_{2,2} (\alpha = 95\%) = 19$$

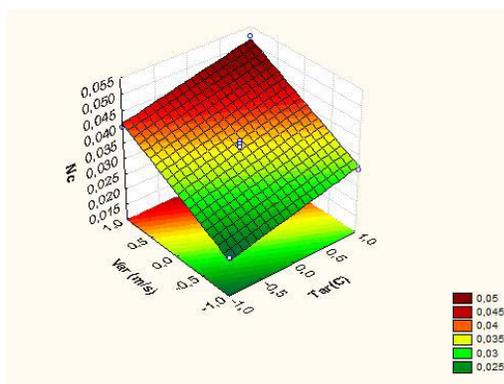


Figura B5. Superfície de resposta do modelo codificado baseado no erro puro.

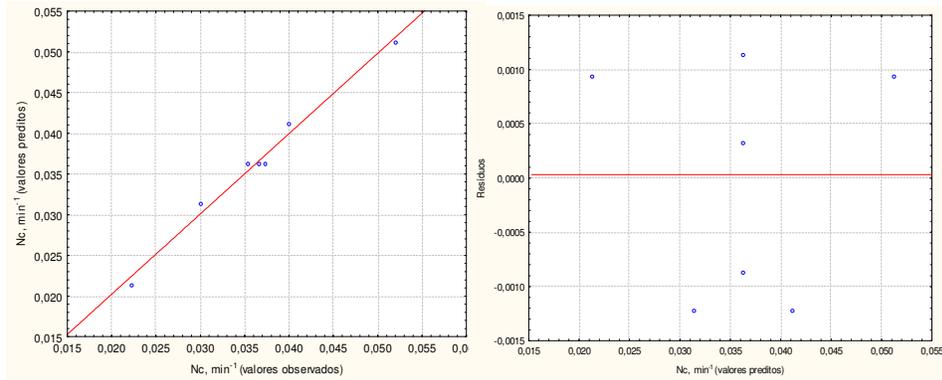


Figura B6. Valores preditos em função dos valores observados e distribuição dos resíduos em função do modelo obtido.

- Teor de umidade final parametrizado em relação ao teor de umidade inicial (X_f/X_0)

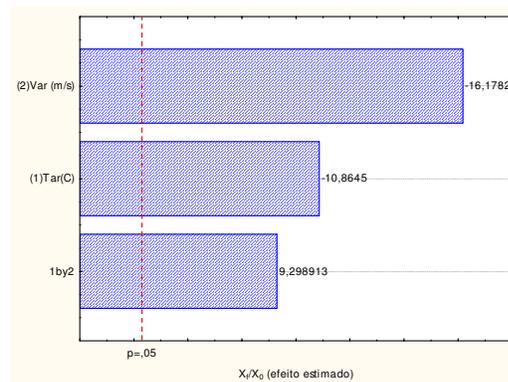


Figura B7. Diagrama de Pareto para a umidade final parametrizada em relação à inicial.

Tabela B7. Coeficientes de regressão para X_f/X_0 .

Variáveis independentes significativas	Coeficientes de regressão	Desvio padrão	p	Limite de confiança (-95%)	Limite de confiança (+95%)
Média	0,047100	0,003187	0,004546	0,033389	0,060811
Var	-0,045800	0,004216	0,008366	-0,063938	-0,027662
Tar	-0,068200	0,004216	0,003799	-0,086338	-0,050062
Var.Tar	0,039200	0,004216	0,011368	0,021062	0,057338

Modelo estatístico codificado (Equação B3):

$$X_f/X_0 = 0,04710 - 0,0458.V - 0,0682.T + 0,0392.V.T$$

Tabela B8. Análise de variância para X_f/X_0 .

Fonte de variação	Soma quadrática (SQ)	Graus de liberdade	Média quadrática (MQ)
Regressão	0,033142	3	0,011047
Resíduos	0,007304	3	0,002435
Falta de ajuste	0,007161	1	0,007161
Erro puro	0,000142	2	7,11E-05
Total	0,040446	6	-

$$R^2 = 0,81942$$

Tabela B9. Teste F para a resposta X_f/X_0 .

	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}
MQ_R/MQ_r	4,538	9,277
$MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}}$	100,746	18,513

% de variação explicada: 81,942; % máxima de variação explicável: 99,649

$$F_{\text{calculado}} = 0,49. F_{\text{tabelado}}; MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}} > F_{1,2}(\alpha = 95\%) = 18,513$$

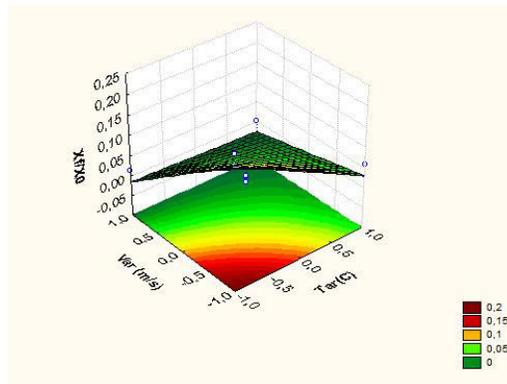


Figura B8. Superfície de resposta do modelo codificado baseado no erro puro.

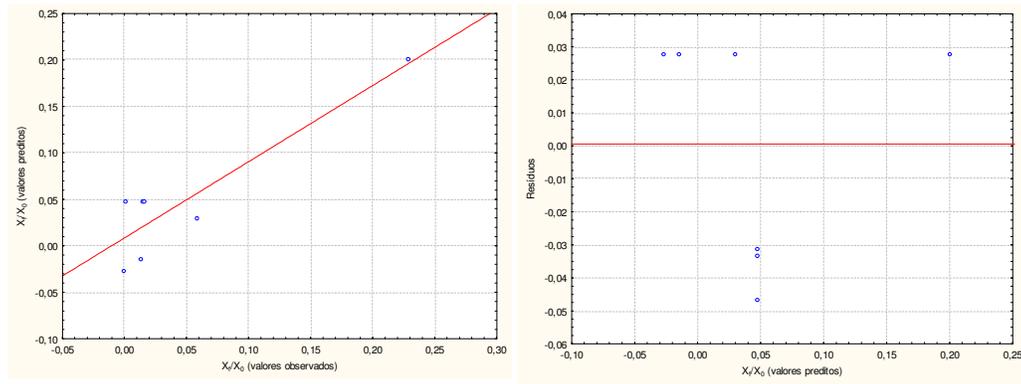


Figura B9. Valores preditos em função dos valores observados e distribuição dos resíduos em função do modelo obtido.

Tela 2

-Taxa de secagem inicial (N_i)

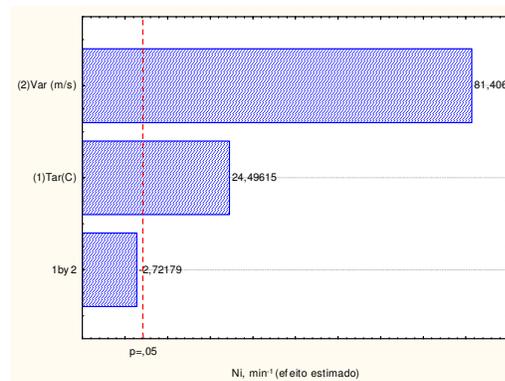


Figura B10. Diagrama de Pareto para a taxa de secagem inicial.

Tabela B10. Coeficientes de regressão para N_i .

Variáveis independentes significativas	Coefficientes de regressão	Desvio padrão	p	Limite de confiança (-95%)	Limite de confiança (+95%)
Média	0,040414	0,000153	0,000014	0,039757	0,041072
Tar	0,004950	0,000202	0,001662	0,004081	0,005819
Var	0,016450	0,000202	0,000151	0,015581	0,017319

Modelo estatístico codificado (Equação B4):

$$N_i = 0,0404 + 0,0050.T + 0,0165.V$$

Tabela B11. Análise de variância para N_i .

Fonte de variação	Soma quadrática (SQ)	Graus de liberdade	Média quadrática (MQ)
Regressão	0,00118	2	0,00059
Resíduos	8,75E-05	4	2,19E-05
Falta de ajuste	0,000087	2	4,36E-05
Erro puro	0,000000	2	1,63E-07
Total	0,001268	6	-

$$R^2 = 0,93095$$

Tabela B12. Teste F para a resposta N_i .

	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}
MQ_R/MQ_r	26,966	6,944
$MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}}$	267,005	19

% de variação explicada: 94,111; % máxima de variação explicável: 98,924

$$F_{\text{calculado}} = 4,08. F_{\text{tabelado}}; MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}} > F_{2,2} (\alpha = 95\%) = 19$$

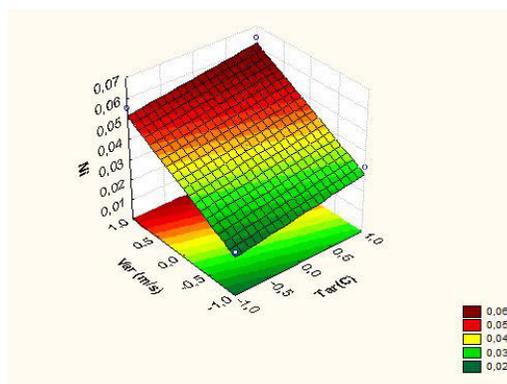


Figura B11. Superfície de resposta do modelo codificado baseado no erro puro.

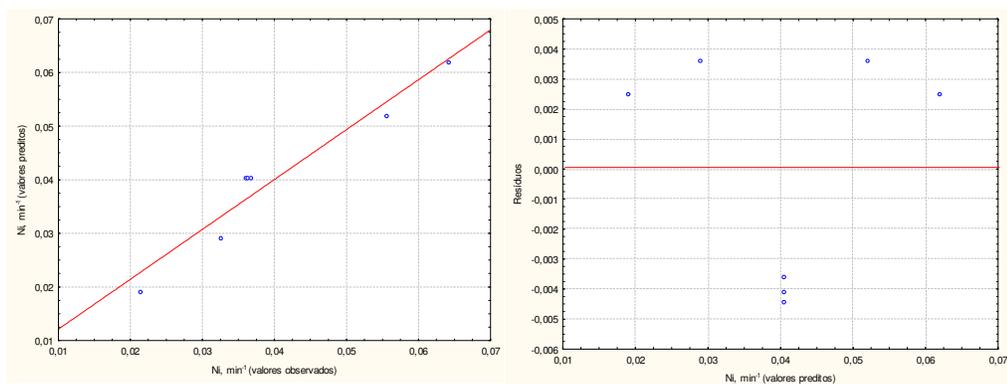


Figura B12. Valores preditos em função dos valores observados e distribuição dos resíduos em função do modelo obtido.

-Taxa de secagem constante (N_C)

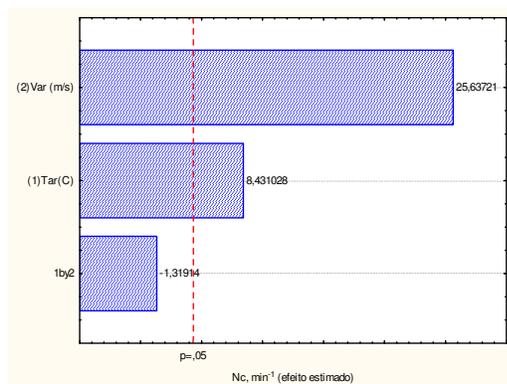


Figura B13. Diagrama de Pareto para a taxa de secagem constante.

Tabela B13. Coeficientes de regressão para N_C .

Variáveis independentes significativas	Coeficientes de regressão	Desvio padrão	p	Limite de confiança (-95%)	Limite de confiança (+95%)
Média	0,033971	0,000330	0,000094	0,032554	0,035389
Tar	0,003675	0,000436	0,013778	0,001800	0,005550
Var	0,011175	0,000436	0,001518	0,009300	0,013050

Modelo estatístico codificado (Equação B5):

$$N_C = 0,03397 + 0,0037.T + 0,0112.V$$

Tabela B14. Análise de variância para N_C .

Fonte de variação	Soma quadrática (SQ)	Graus de liberdade	Média quadrática (MQ)
Regressão	0,000554	2	0,000277
Resíduos	1,13E-05	4	2,83E-06
Falta de ajuste	0,000010	2	4,9E-06
Erro puro	0,000002	2	7,6E-07
Total	0,000565	6	-

$$R^2 = 0,97994$$

Tabela B15. Teste F para a resposta N_C .

	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}
MQ_R/MQ_r	97,719	6,944
$MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}}$	6,453	19

% de variação explicada: 97,994; % máxima de variação explicável: 99,731

$$F_{\text{calculado}} = 14,07. F_{\text{tabelado}}; MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}} < F_{2,2}(\alpha=95\%) = 19$$

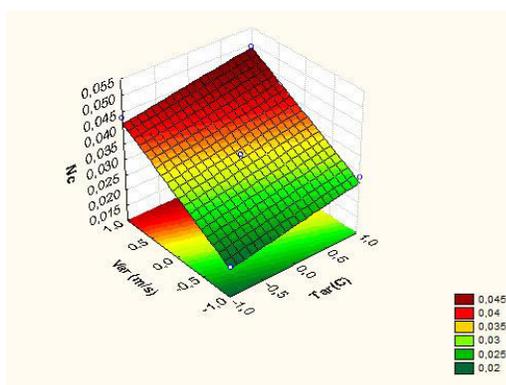


Figura B14. Superfície de resposta do modelo codificado baseado no erro puro.

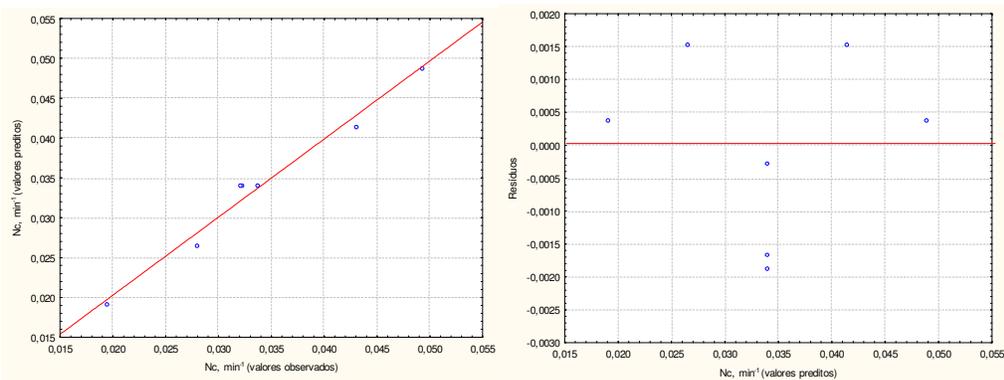


Figura B15. Valores preditos em função dos valores observados e distribuição dos resíduos em função do modelo obtido.

- Teor de umidade final parametrizado em relação ao teor de umidade inicial (X_f/X_0)

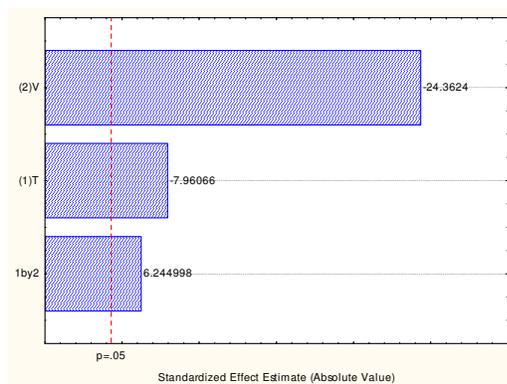


Figura B16. Diagrama de Pareto para a umidade final parametrizada em relação à inicial.

Tabela B16. Coeficientes de regressão para X_f/X_0 .

Variáveis independentes significativas	Coeficientes de regressão	Desvio padrão	p	Limite de confiança (-95%)	Limite de confiança (+95%)
Média	0,190714	0,005508	0,000833	0,167017	0,214411
Tar	-0,058000	0,007286	0,015416	-0,178697	-0,053303
Var	-0,177500	0,007286	0,001681	-0,417697	-0,292303
Tar.var	0,045500	0,007286	0,024695	0,028303	0,153697

Modelo estatístico codificado (Equação B6):

$$X_i/X_0 = 0,0877 - 0,058.T - 0,1775.V + 0,0455.T.v$$

Tabela B17. Análise de variância para X_i/X_0 .

Fonte de variação	Soma quadrática (SQ)	Graus de liberdade	Média quadrática (MQ)
Regressão	0,147761	3	0,049254
Resíduos	0,00043	3	0,000143
Falta de ajuste	0,000005	1	0,000005
Erro puro	0,000425	2	0,000213
Total	0,148191	6	

$$R^2 = 0,9971$$

Tabela B18, Teste F para a resposta X_i/X_0 .

	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}
MQ_R/MQ_r	343,63	9,27
$MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}}$	18,51	18,51

% de variação explicada: 99,71%; % máxima de variação explicável: 99,71%

$$F_{\text{calculado}} = 37,04 F_{\text{tabelado}}; MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}} < F_{3,2} (\alpha = 95\%) = 786,79$$

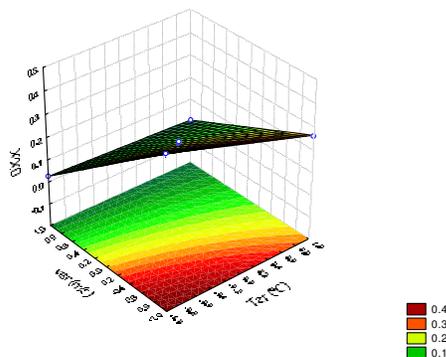


Figura B17. Superfície de resposta do modelo codificado baseado no erro puro.

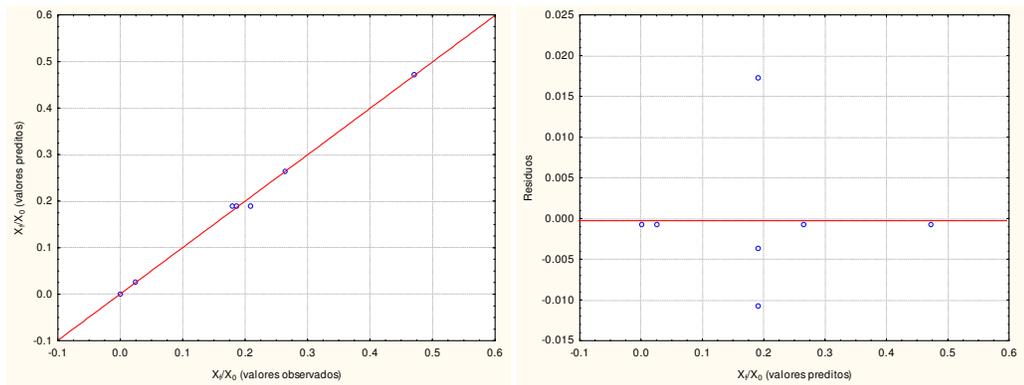


Figura B18. Valores preditos em função dos valores observados e distribuição dos resíduos em função do modelo obtido.

Tela 4

-Taxa de secagem inicial (N_i)

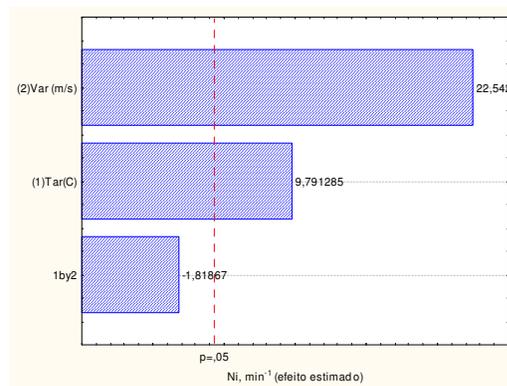


Figura B19. Diagrama de Pareto para a taxa de secagem inicial.

Tabela B19. Coeficientes de regressão para N_i .

Variáveis independentes significativas	Coeficientes de regressão	Desvio padrão	p	Limite de confiança (-95%)	Limite de confiança (+95%)
Média	0,023124	0,000282	0,000148	0,021913	0,024336
Tar	0,003648	0,000373	0,010270	0,002045	0,005250
Var	0,008398	0,000373	0,001962	0,006795	0,010000

Modelo estatístico codificado (Equação B7):

$$N_i = 0,0231 + 0,0036.T + 0,0084.V$$

Tabela B20. Análise de variância para N_i .

Fonte de variação	Soma quadrática (SQ)	Graus de liberdade	Média quadrática (MQ)
Regressão	0,000335	2	0,000168
Resíduos	4,48E-05	4	1,12E-05
Falta de ajuste	0,000044	2	2,19E-05
Erro puro	0,000001	2	5,55E-07
Total	0,000380	6	-

$$R^2 = 0,88208$$

Tabela B21. Teste F para a resposta N_i .

	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}
MQ_R/MQ_r	14,960	6,944
$MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}}$	39,374	19

% de variação explicada: 88,208; % máxima de variação explicável: 99,708

$$F_{\text{calculado}} = 2,15, F_{\text{tabelado}}; MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}} > F_{2,2} (\alpha = 95\%) = 19$$

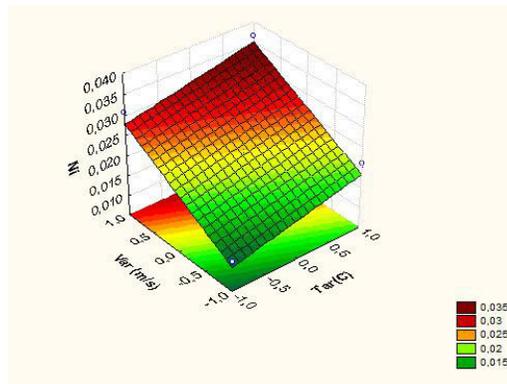


Figura B20. Superfície de resposta do modelo codificado baseado no erro puro.

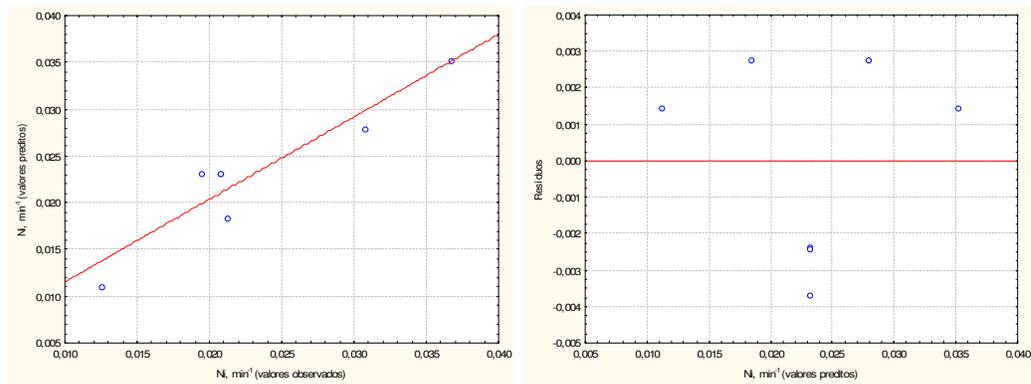


Figura B21. Valores preditos em função dos valores observados e distribuição dos resíduos em função do modelo obtido.

-Taxa de secagem constante (N_C)

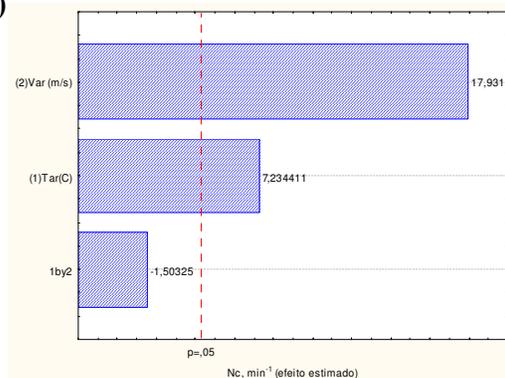


Figura B22. Diagrama de Pareto para a taxa de secagem constante.

Tabela B22. Coeficientes de regressão para N_C .

Variáveis independentes significativas	Coeficientes de regressão	Desvio padrão	p	Limite de confiança (-95%)	Limite de confiança (+95%)
Média	0,021531	0,000282	0,000171	0,020320	0,022743
Tar	0,002695	0,000373	0,018576	0,001092	0,004298
Var	0,006680	0,000373	0,003096	0,005077	0,008283

Modelo estatístico codificado (Equação B8):

$$N_C = 0,0215 + 0,0027.T + 0,0067.V$$

Tabela B23. Análise de variância para N_C .

Fonte de variação	Soma quadrática (SQ)	Graus de liberdade	Média quadrática (MQ)
Regressão	0,000208	2	0,000104
Resíduos	1,03E-05	4	2,58E-06
Falta de ajuste	0,000009	2	4,61E-06
Erro puro	0,000001	2	5,55E-07
Total	0,000218	6	-

$$R^2 = 0,95261$$

Tabela B24. Teste F para a resposta N_C .

	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}
MQ_R/MQ_r	40,199	6,944
$MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}}$	8,300	19

% de variação explicada: 95,261; % máxima de variação explicável: 99,490

$$F_{\text{calculado}} = 5,79, F_{\text{tabelado}}; MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}} < F_{2,2}(\alpha = 95\%) = 19$$

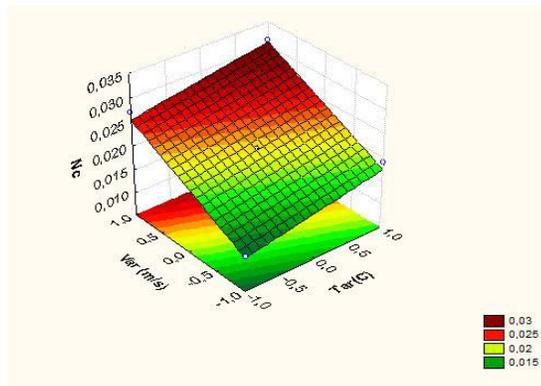


Figura B23. Superfície de resposta do modelo codificado baseado no erro puro.

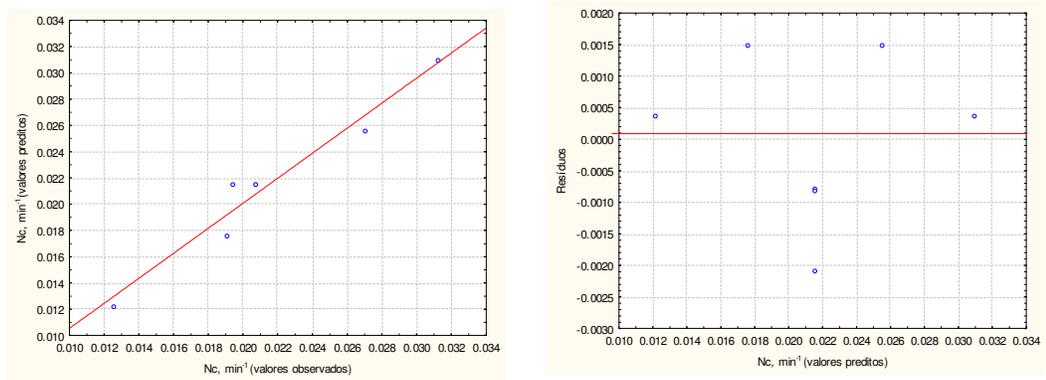


Figura B24. Valores preditos em função dos valores observados e distribuição dos resíduos em função do modelo obtido.

- Teor de umidade final parametrizado em relação ao teor de umidade inicial (X_f/X_0)

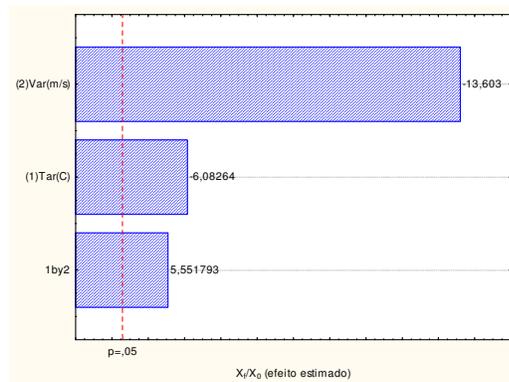


Figura B25. Diagrama de Pareto para a umidade final parametrizada em relação à inicial.

Tabela B25. Coeficientes de regressão para X_i/X_0 .

Variáveis independentes significativas	Coeficientes de regressão	Desvio padrão	p	Limite de confiança (-95%)	Limite de confiança (+95%)
Média	0,162429	0,008544	0,002755	0,125667	0,199190
Tar	-0,068750	0,011303	0,025979	-0,117381	-0,020119
Var	-0,153750	0,011303	0,005361	-0,202381	-0,105119
Tar,Var	0,062750	0,011303	0,030946	0,014119	0,111381

Modelo estatístico codificado (Equação B9):

$$X_i/X_0 = 0,1624 - 0,0688.T - 0,1538.V + 0,0628.T.V$$

Tabela B26. Análise de variância para X_i/X_0 .

Fonte de variação	Soma quadrática (SQ)	Graus de liberdade	Média quadrática (MQ)
Regressão	0,129213	3	0,043071
Resíduos	0,001089	3	0,000363
Falta de ajuste	0,000067	1	6,7E-05
Erro puro	0,001022	2	0,000511
Total	0,130302	6	-

$$R^2 = 0,99164$$

Tabela B27. Teste F para a resposta X_i/X_0 .

	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}
MQ_R/MQ_r	118,657	9,277
$MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}}$	0,131	18,513

% de variação explicada: 99,164; % máxima de variação explicável: 99,216

$$F_{\text{calculado}} = 12,79, F_{\text{tabelado}}; MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}} < F_{1,2} (\alpha = 95\%) = 18,513$$

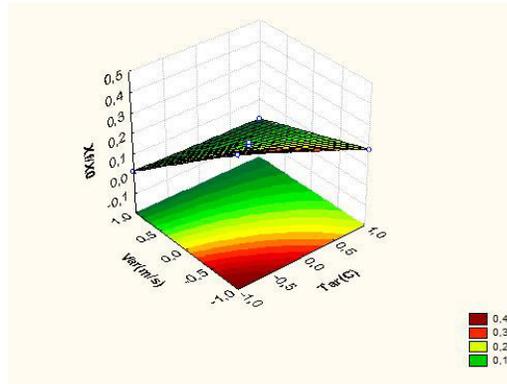


Figura B26. Superfície de resposta do modelo codificado baseado no erro puro.

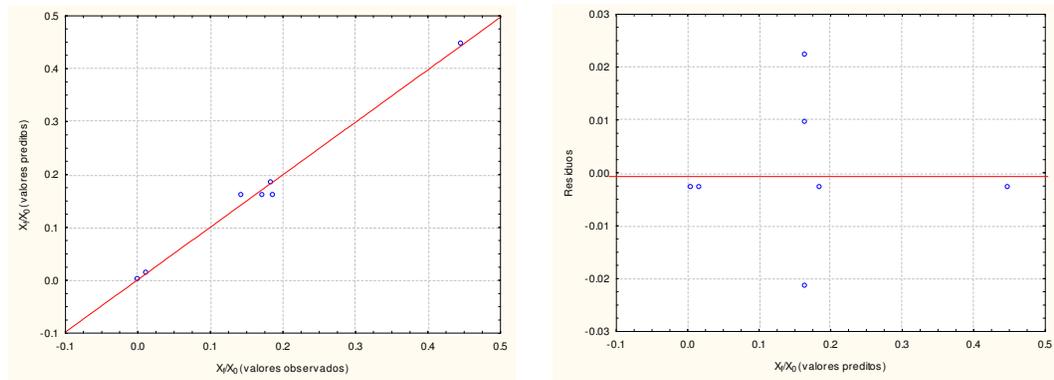


Figura B27. Valores preditos em função dos valores observados e distribuição dos resíduos em função do modelo obtido.

Tela 5

-Taxa de secagem inicial (N_i)

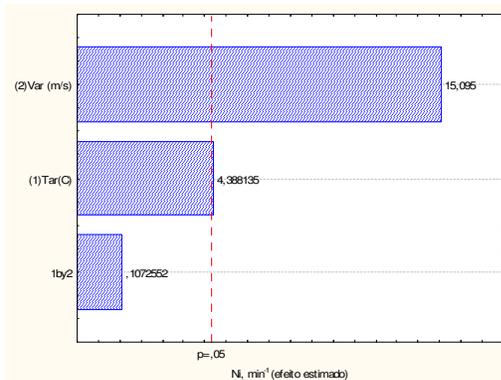


Figura B28. Diagrama de Pareto para a taxa de secagem inicial.

Tabela B28. Coeficientes de regressão para N_i .

Variáveis independentes significativas	Coeficientes de regressão	Desvio padrão	p	Limite de confiança (-95%)	Limite de confiança (+95%)
Média	0,019514	0,000405	0,000431	0,017771	0,021258
Tar	0,002353	0,000536	0,048208	0,000046	0,004659
Var	0,008093	0,000536	0,004360	0,005786	0,010399

Modelo estatístico codificado (Equação B10):

$$N_i = 0,0195 + 0,0024.T + 0,0081.V$$

Tabela B29. Teste F para a resposta N_i .

	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}
MQ_R/MQ_r	42,191	6,944
$MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}}$	4,857	19

Tabela B30. Análise de variância para N_i .

Fonte de variação	Soma quadrática (SQ)	Graus de liberdade	Média quadrática (MQ)
Regressão	0,000284	2	0,000142
Resíduos	1,35E-05	4	3,37E-06
Falta de ajuste	0,000011	2	5,58E-06
Erro puro	0,000002	2	1,15E-06
Total	0,000298	6	-

$$R^2 = 0,95474$$

% de variação explicada: 95,474; % máxima de variação explicável: 99,227

$$F_{\text{calculado}} = 4,55, F_{\text{tabelado}}; MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}} < F_{2,2} (\alpha = 95\%) = 19$$

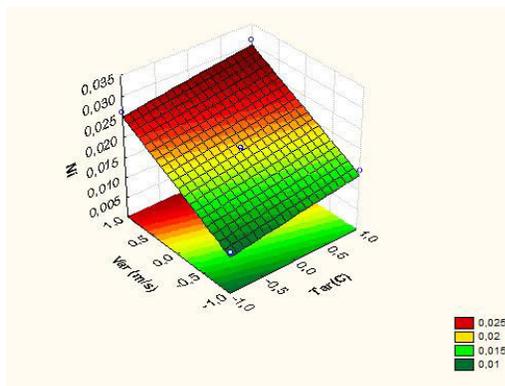


Figura B29. Superfície de resposta do modelo codificado baseado no erro puro.

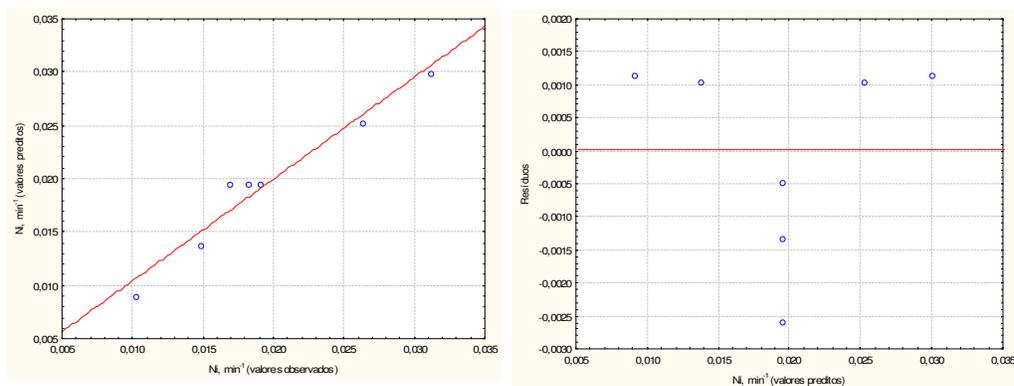


Figura B30. Valores preditos em função dos valores observados e distribuição dos resíduos em função do modelo obtido.

-Taxa de secagem constante (N_C)

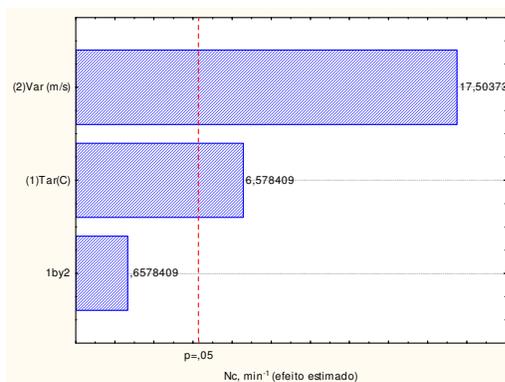


Figura B31. Diagrama de Pareto para a taxa de secagem constante.

Tabela B31. Coeficientes de regressão para N_C .

Variáveis independentes significativas	Coeficientes de regressão	Desvio padrão	p	Limite de confiança (-95%)	Limite de confiança (+95%)
Média	0,018591	0,000293	0,000248	0,017331	0,019852
Tar	0,002550	0,000388	0,022336	0,000882	0,004218
Var	0,006785	0,000388	0,003248	0,005117	0,008453

Modelo estatístico codificado (Equação B11):

$$N_C = 0,01859 + 0,0026.T + 0,0068.V$$

Tabela B32. Análise de variância para N_C .

Fonte de variação	Soma quadrática (SQ)	Graus de liberdade	Média quadrática (MQ)
Regressão	0,00021	2	0,000105
Resíduos	6,15E-06	4	1,54E-06
Falta de ajuste	0,000005	2	2,47E-06
Erro puro	0,000001	2	6,01E-07
Total	0,000216	6	-

$$R^2 = 0,97158$$

Tabela B33. Teste F para a resposta N_C .

	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}
MQ_R/MQ_r	68,363	6,944
$MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}}$	4,115	19

% de variação explicada: 97,158; % máxima de variação explicável: 99,444

$$F_{\text{calculado}} = 7,37, F_{\text{tabelado}}; MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}} < F_{2,2}(\alpha = 95\%) = 19$$

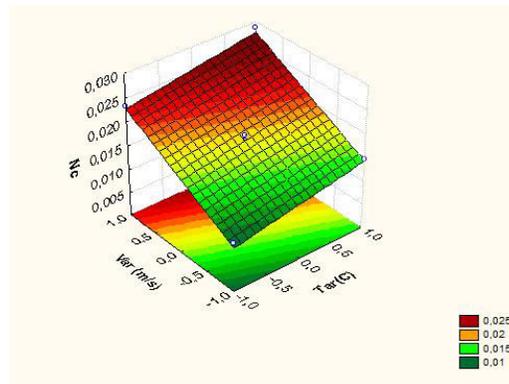


Figura B32. Superfície de resposta do modelo codificado baseado no erro puro.

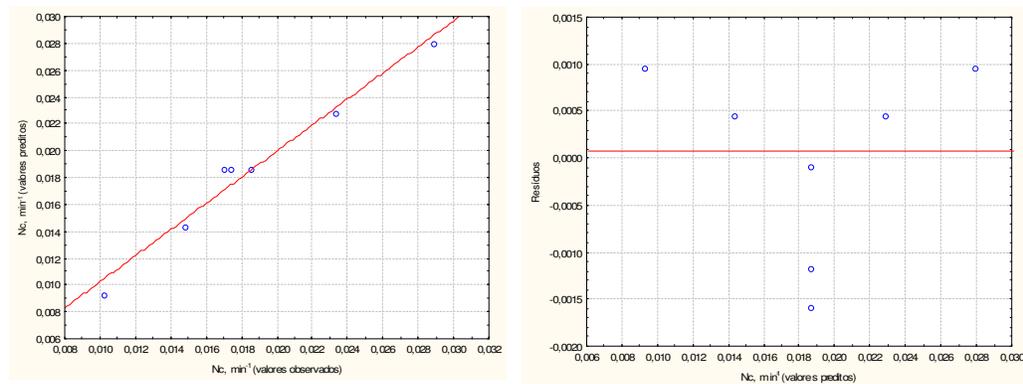


Figura B33. Valores preditos em função dos valores observados e distribuição dos resíduos em função do modelo obtido.

- Teor de umidade final parametrizado em relação ao teor de umidade inicial (X_f/X_0)

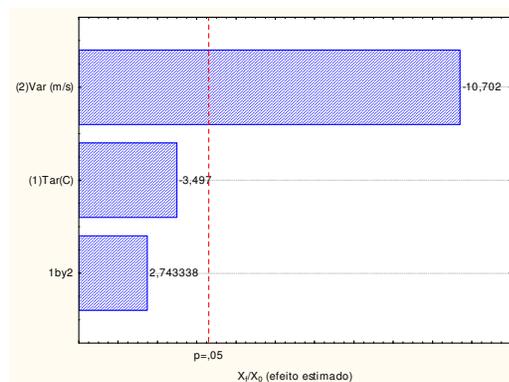


Figura B34. Diagrama de Pareto para a umidade final parametrizada em relação à inicial.

Tabela B34. Coeficientes de regressão para X_i/X_0 .

Variáveis independentes significativas	Coeficientes de regressão	Desvio padrão	p	Limite de confiança (-95%)	Limite de confiança (+95%)
Média	0,185429	0,012538	0,004541	0,131484	0,239373
Var	-0,177500	0,016586	0,008618	-0,248862	-0,106138

Modelo estatístico codificado (Equação B12):

$$X_i/X_0 = 0,1854 - 0,1775.V$$

Tabela B35, Análise de variância para X_i/X_0 .

Fonte de variação	Soma quadrática (SQ)	Graus de liberdade	Média quadrática (MQ)
Regressão	0,126025	1	0,126025
Resíduos	0,024133	5	0,004827
Falta de ajuste	0,021932	3	0,007311
Erro puro	0,002201	2	0,0011
Total	0,150158	6	-

$$R^2 = 0,83928$$

Tabela B36. Teste F para a resposta X_i/X_0 .

	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}
MQ_R/MQ_r	26,111	6,608
$MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}}$	6,644	19,164

% de variação explicada: 83,928; % máxima de variação explicável: 98,534

$$F_{\text{calculado}} = 3,95, F_{\text{tabelado}}; MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}} < F_{3,2 (\alpha=95\%)} = 19,164$$

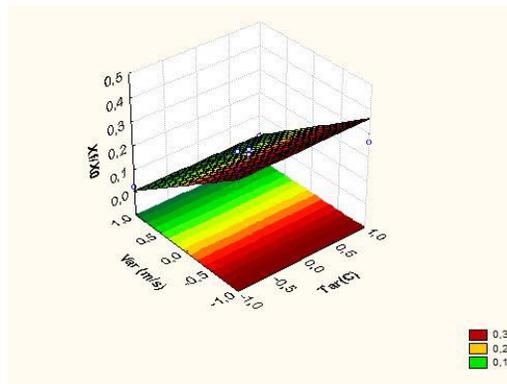


Figura B35. Superfície de resposta do modelo codificado baseado no erro puro.

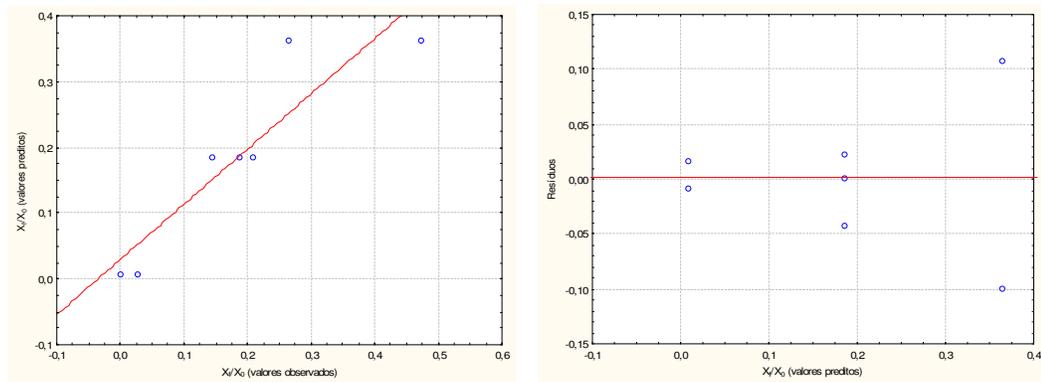


Figura B36. Valores preditos em função dos valores observados e distribuição dos resíduos em função do modelo obtido.

APÊNDICE C

Gramatura

- Gramatura do papel tingido com o corante carmim de cochonilha:

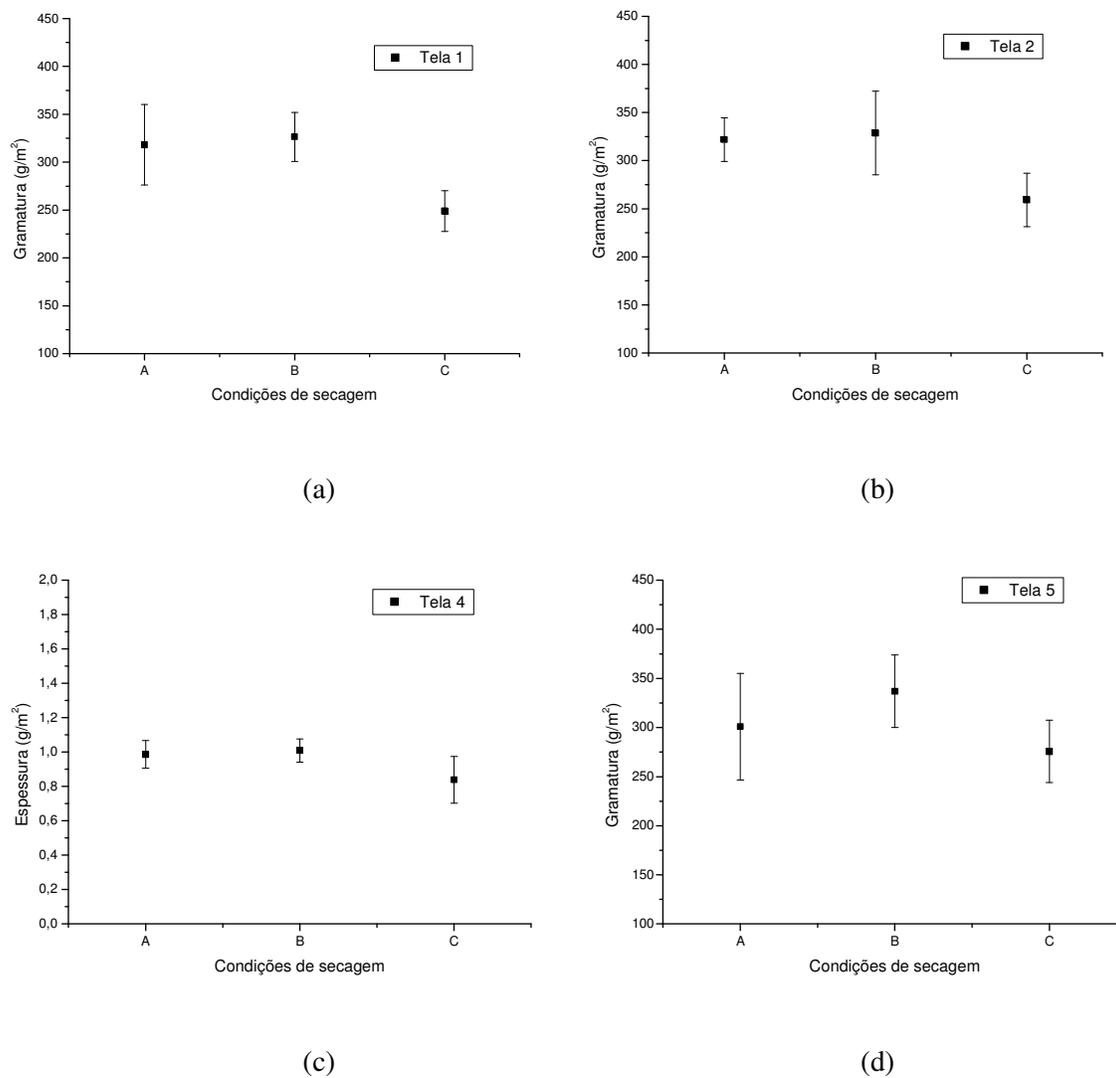
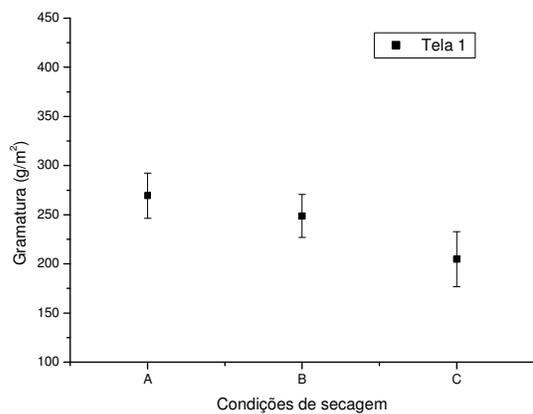
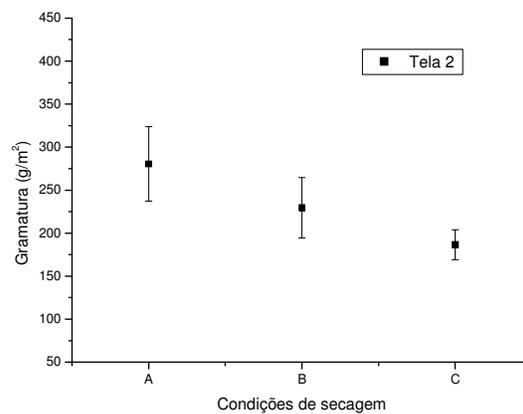


Figura C1. Influência das condições de secagem na gramatura das (a) tela 1, (b) tela 2, (c) tela 4 e (d) tela 5. Legenda: A: (-1,-1); B: (0,0); C: (+1,+1).

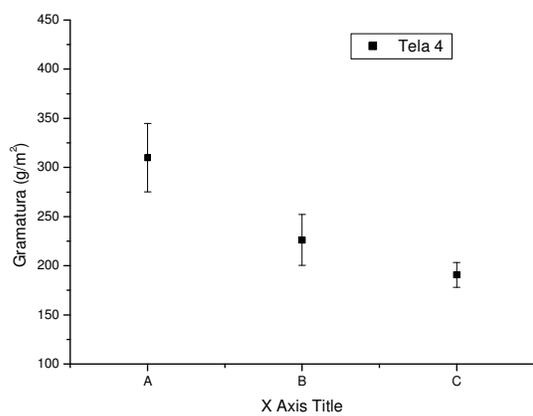
- Gramatura do papel tingido com o corante cúrcuma:



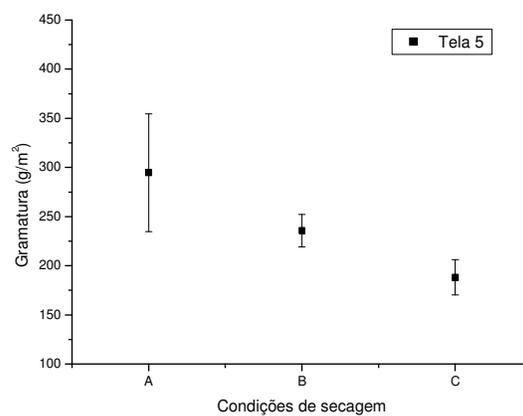
(a)



(b)



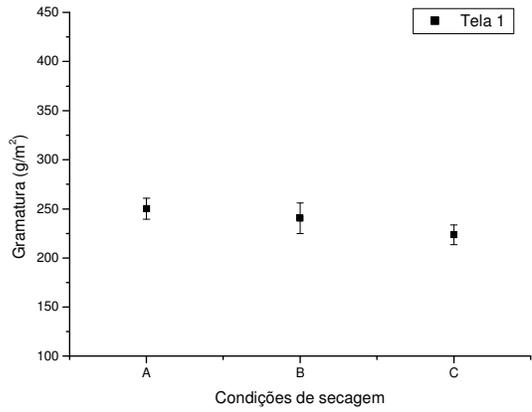
(c)



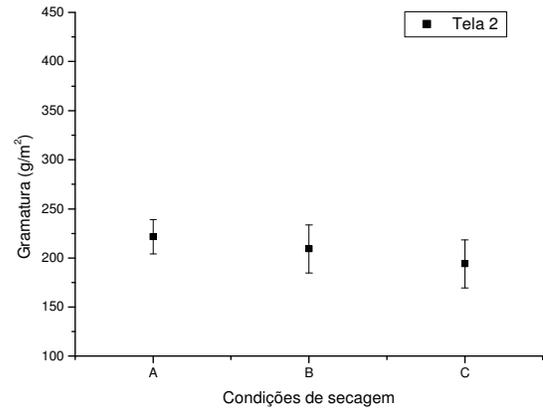
(d)

Figura C2. Influência das condições de secagem na gramatura das (a) tela 1, (b) tela 2, (c) tela 4 e (d) tela 5. Legenda: A: (-1,-1); B: (0,0); C: (+1,+1).

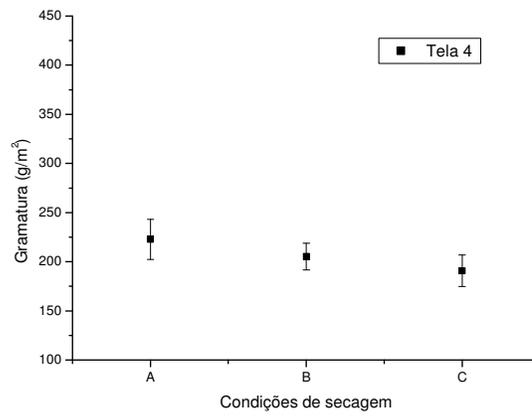
- Gramatura do papel tingido com o corante urucum:



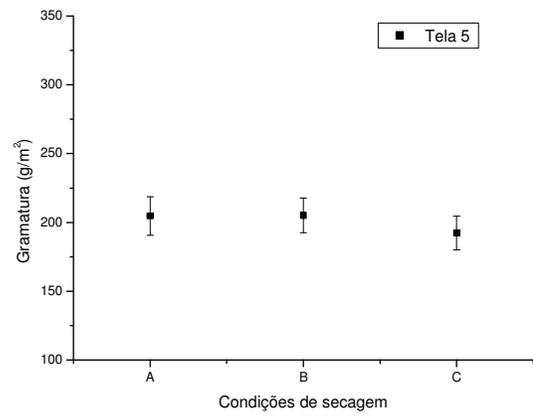
(a)



(b)



(c)

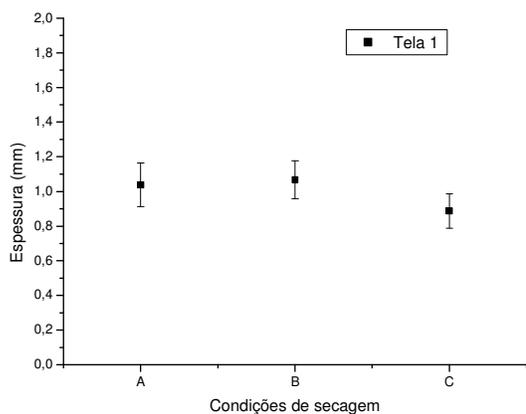


(d)

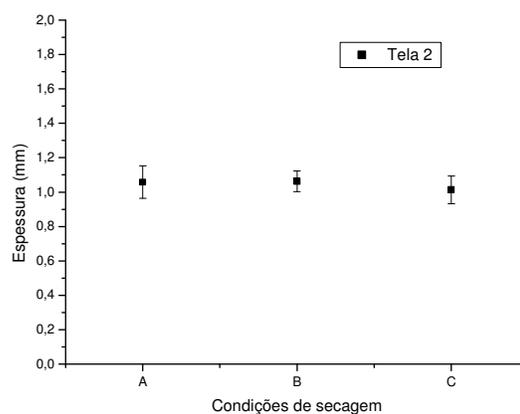
Figura C3. Influência das condições de secagem na gramatura das (a) tela 1, (b) tela 2, (c) tela 4 e (d) tela 5. Legenda: A: (-1,-1); B: (0,0); C: (+1,+1).

Espessura

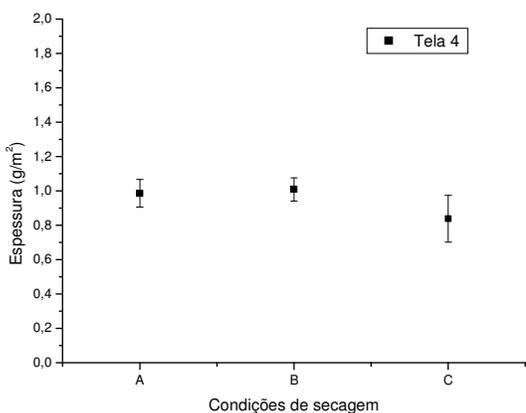
- Espessura do papel tingido com o corante carmim de cochonilha:



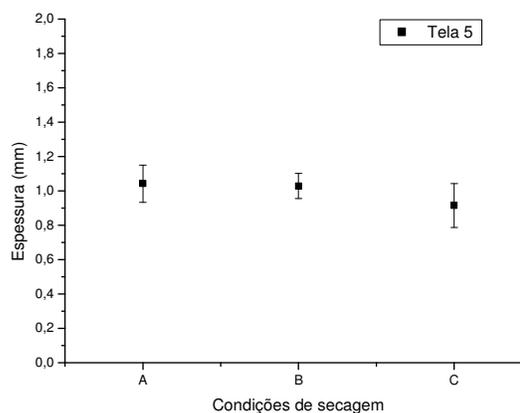
(a)



(b)



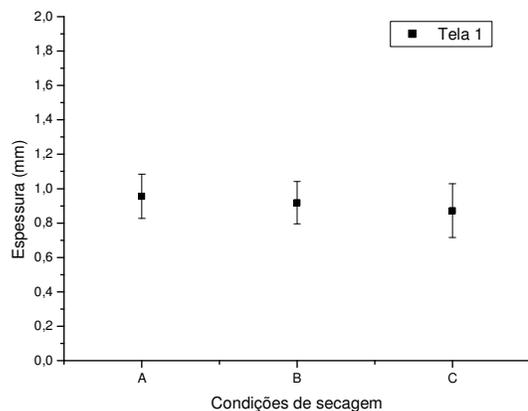
(c)



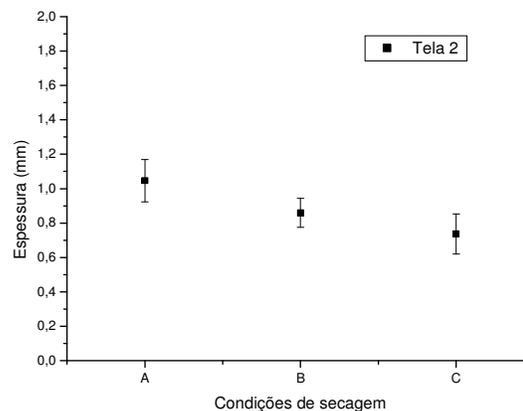
(d)

Figura C4. Influência das condições de secagem na espessura das (a) tela 1, (b) tela 2, (c) tela 4 e (d) tela 5. Legenda: A: (-1,-1); B: (0,0); C: (+1,+1).

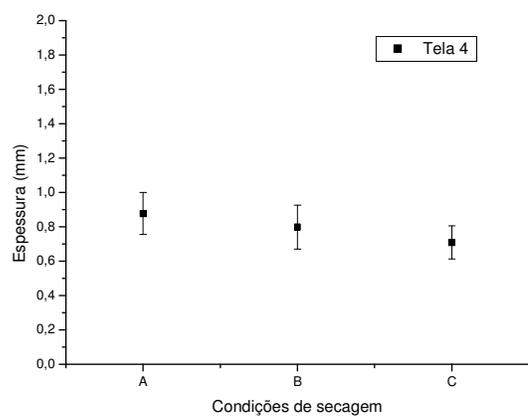
-Espessura do papel tingido com o corante cúrcuma:



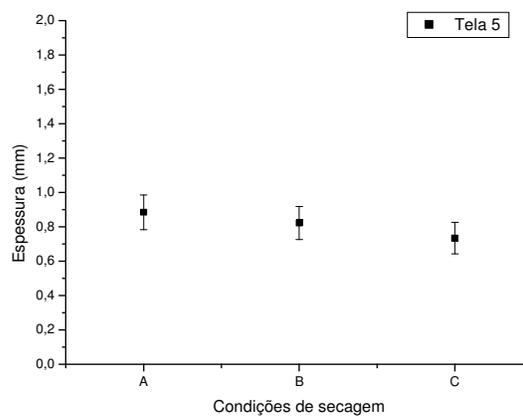
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura C5. Influência das condições de secagem na espessura das (a) tela 1, (b) tela 2, (c) tela 4 e (d) tela 5. Legenda: A: (-1,-1); B: (0,0); C: (+1,+1).

-Espessura do papel tingido com o corante urucum:

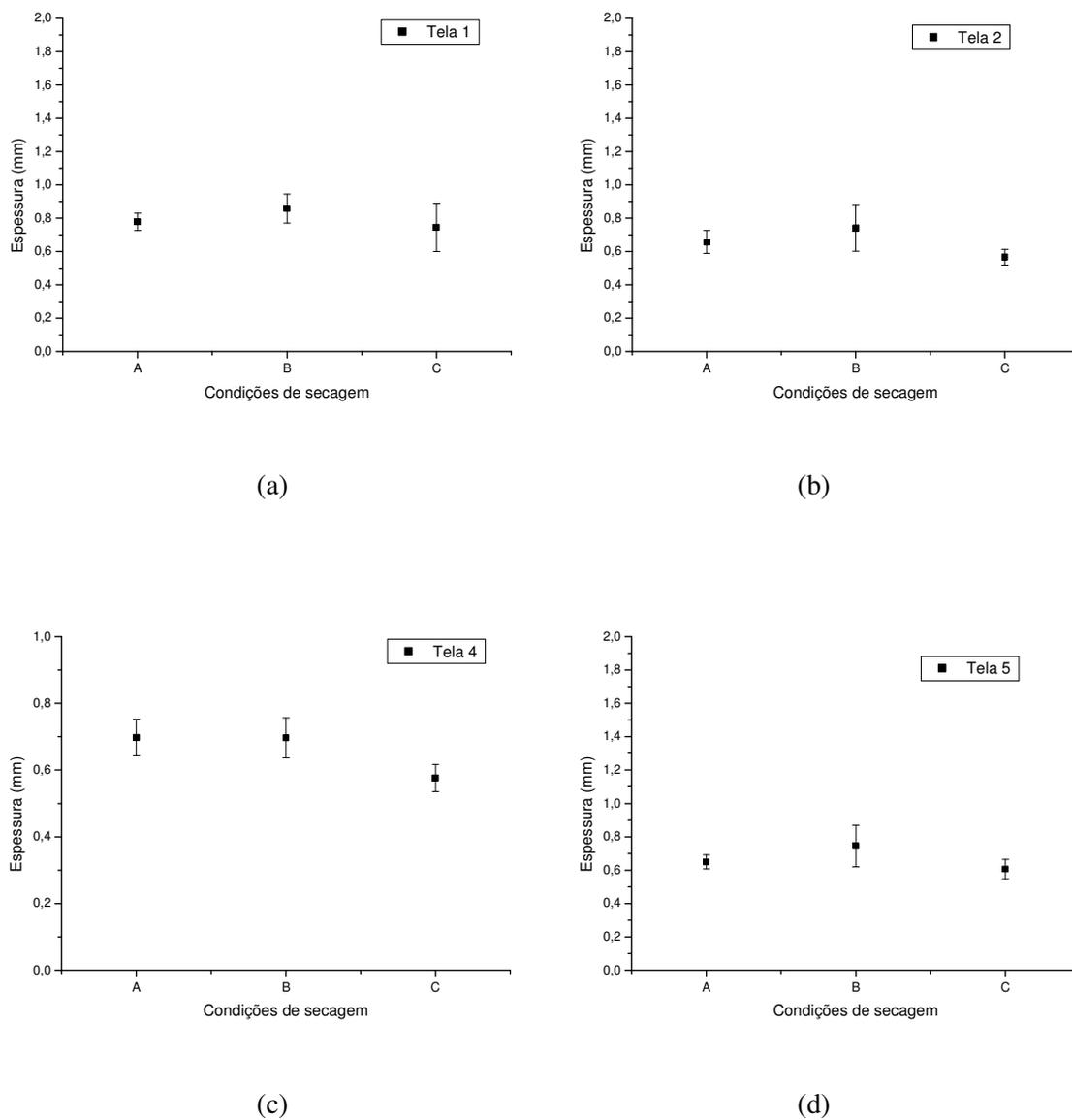
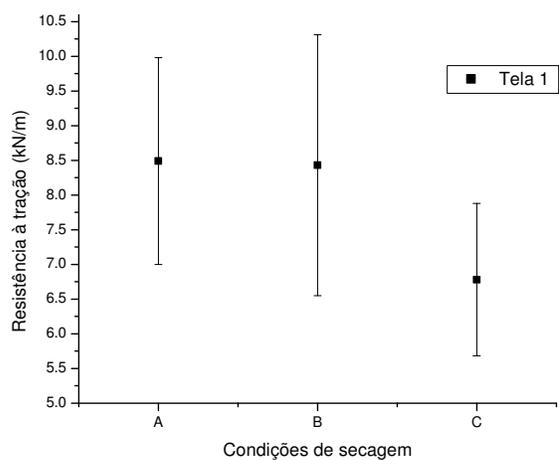


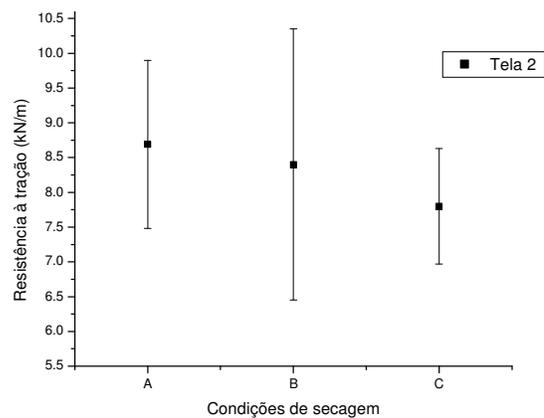
Figura C6. Influência das condições de secagem na espessura das (a) tela 1, (b) tela 2, (c) tela 4 e (d) tela 5. Legenda: A: (-1,-1); B: (0,0); C: (+1,+1).

Resistência à tração

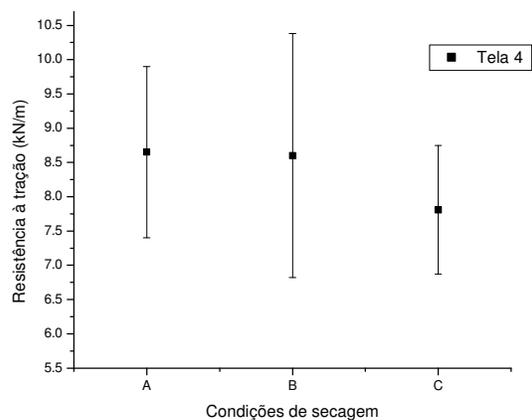
-Resistência à tração do papel tingido com o corante carmim de cochonilha:



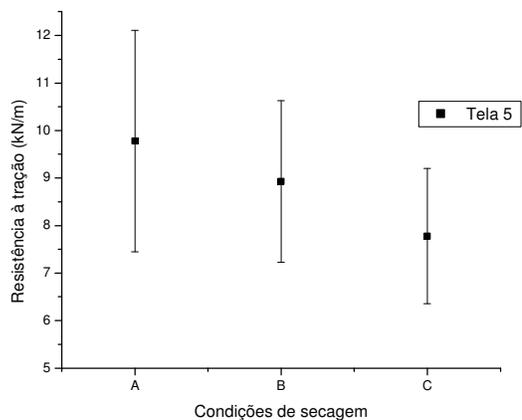
(a)



(b)



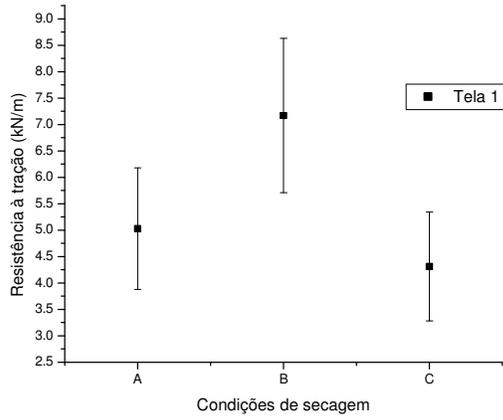
(c)



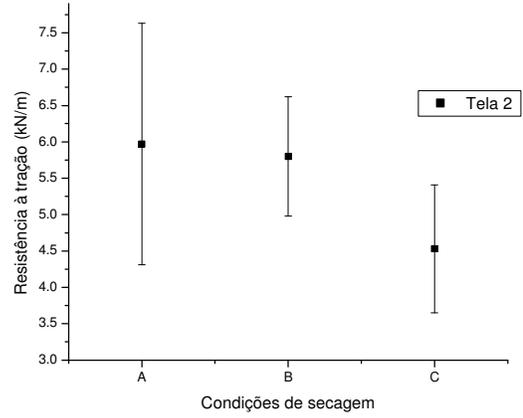
(d)

Figura C7. Influência das condições de secagem na resistência à tração das (a) tela 1, (b) tela 2, (c) tela 4 e (d) tela 5. Legenda: A: (-1,-1); B: (0,0); C: (+1,+1).

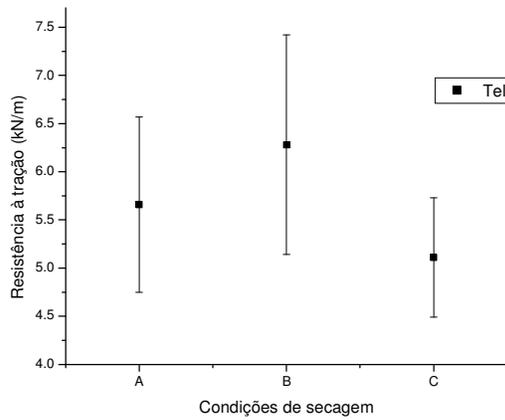
- Resistência à tração do papel tingido com o corante cúrcuma:



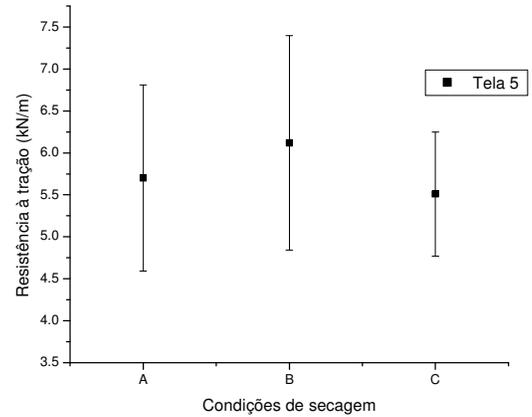
(a)



(b)



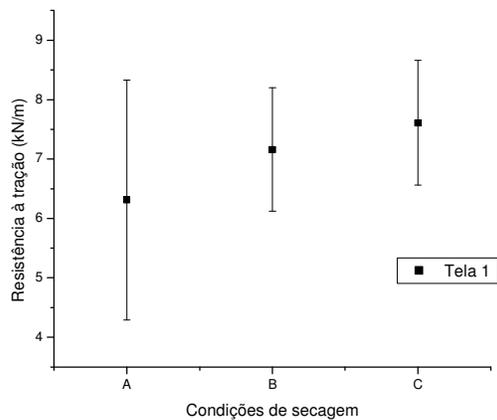
(c)



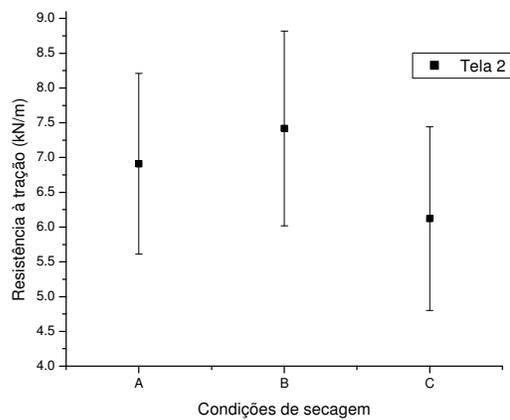
(d)

Figura C8. Influência das condições de secagem na resistência à tração das (a) tela 1, (b) tela 2, (c) tela 4 e (d) tela 5. Legenda: A: (-1,-1); B: (0,0); C: (+1,+1).

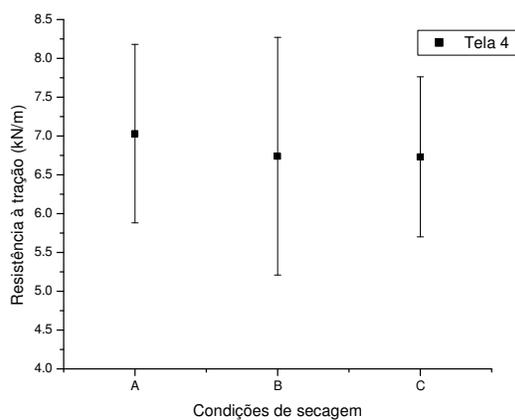
- Resistência à tração do papel tingido com o corante urucum:



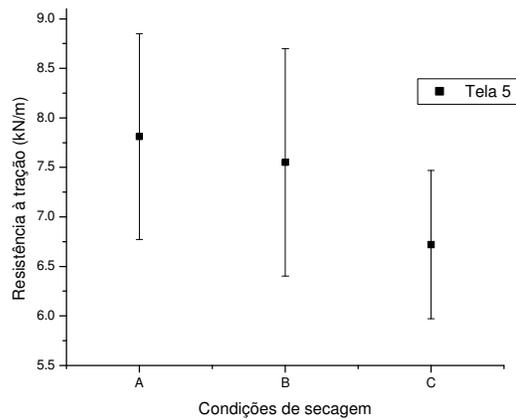
(a)



(b)



(c)

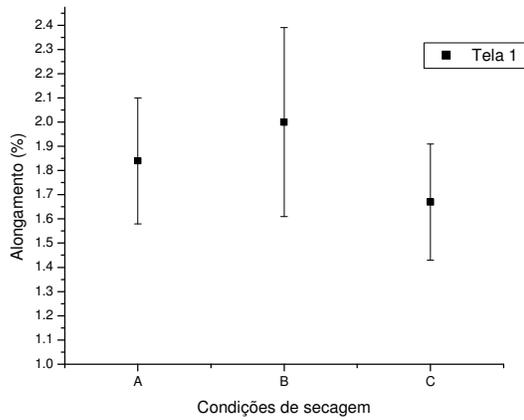


(d)

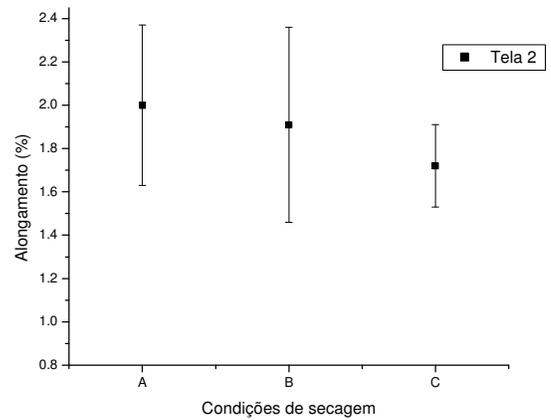
Figura C9. Influência das condições de secagem na resistência à tração das (a) tela 1, (b) tela 2, (c) tela 4, (d) tela 5. Legenda: A(-1,-1); B(0,0); C: (+1, +1).

Alongamento

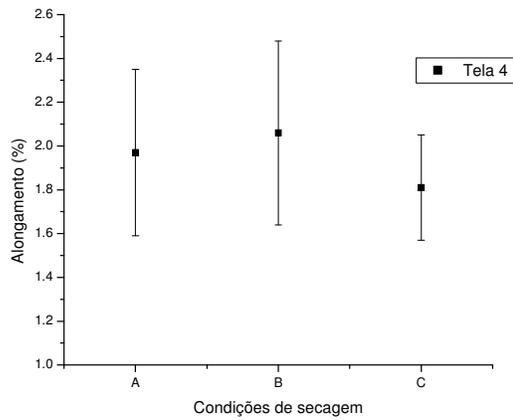
-Alongamento do papel tingido com o corante carmim de cochonilha:



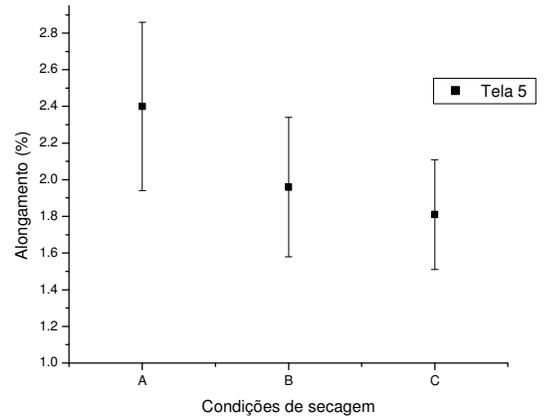
(a)



(b)



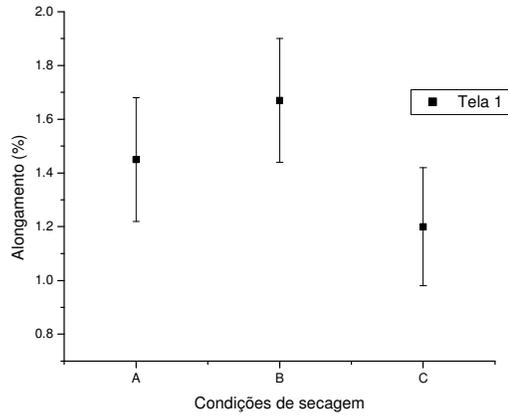
(c)



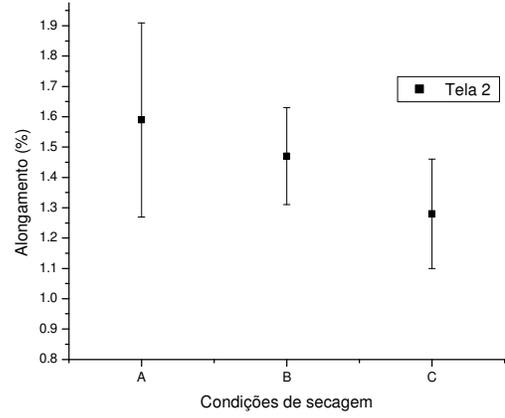
(d)

Figura C10. Influência das condições de secagem no alongamento das (a) tela 1, (b) tela 2, (c) tela 4 e (d) tela 5. Legenda: A: (-1,-1); B: (0,0); C: (+1,+1).

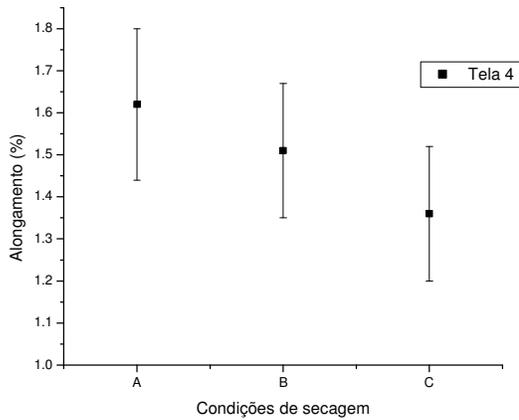
-Alongamento do papel tingido com o corante cúrcuma:



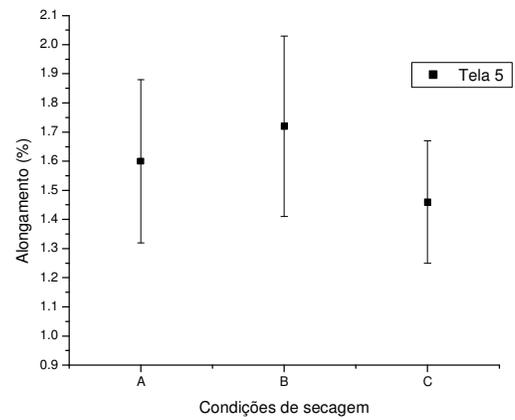
(a)



(b)



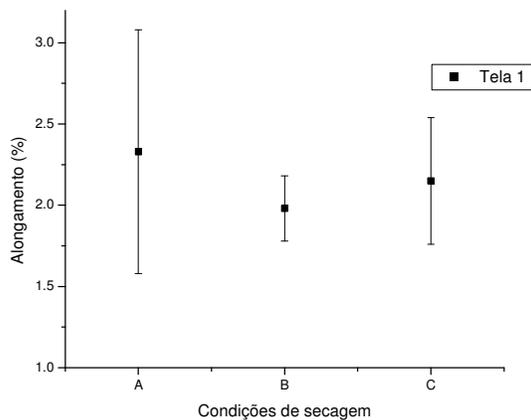
(c)



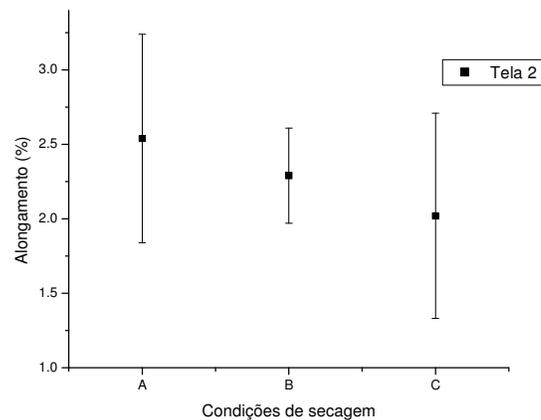
(d)

Figura C11. Influência das condições de secagem no alongamento das (a) tela 1, (b) tela 2, (c) tela 4 e (d) tela 5. Legenda: A: (-1,-1); B: (0,0); C: (+1,+1).

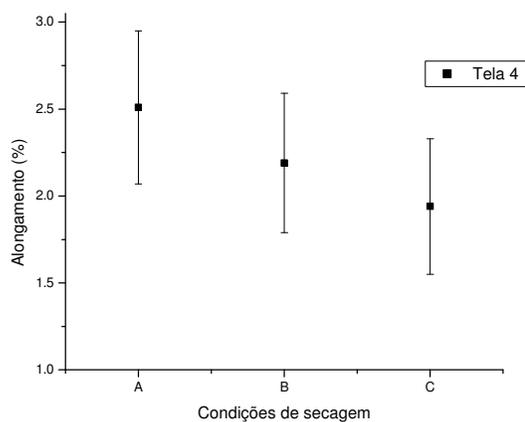
-Alongamento do papel tingido com o corante urucum:



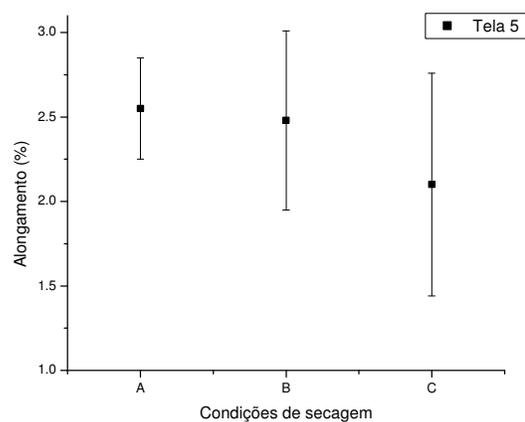
(a)



(b)



(c)

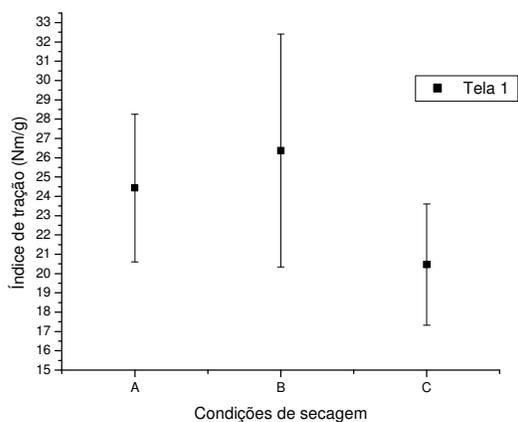


(d)

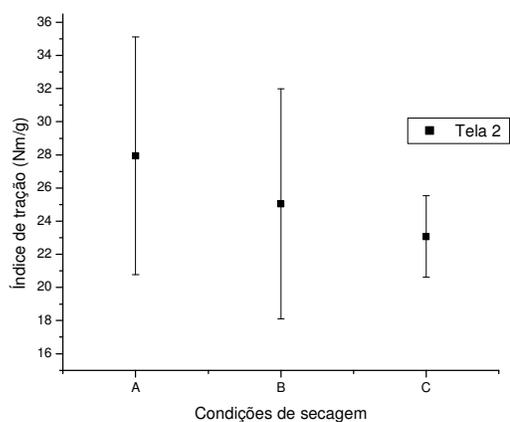
Figura C12. Influência das condições de secagem no alongamento das (a) tela 1, (b) tela 2, (c) tela 4 e (d) tela 5. Legenda: A: (-1,-1); B: (0,0); C: (+1,+1).

Índice de tração

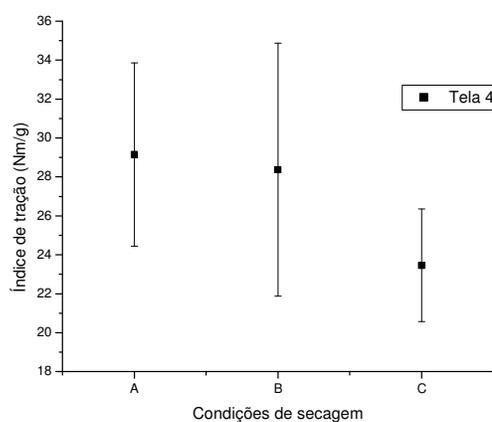
-Índice de tração do papel tingido com o corante carmim de cochonilha:



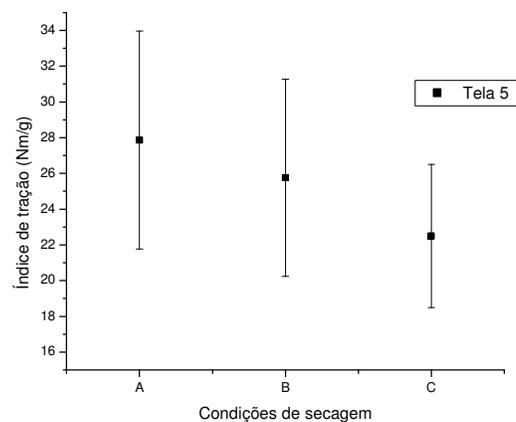
(a)



(b)



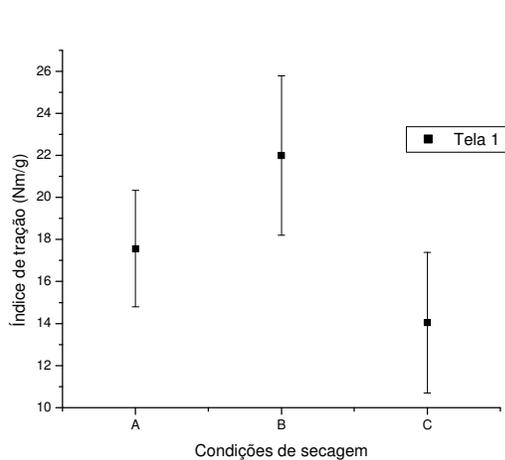
(c)



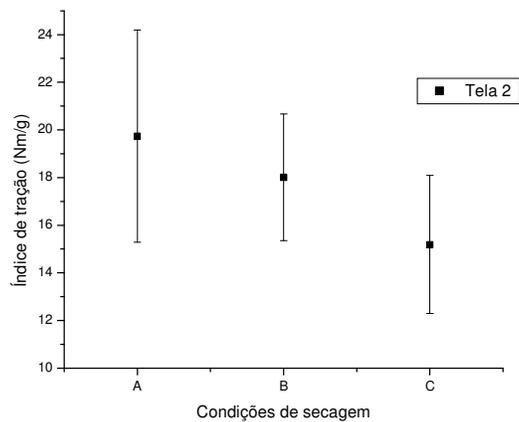
(d)

Figura C13. Influência das condições de secagem no índice de tração das (a) tela 1, (b) tela 2, (c) tela 4 e (d) tela 5. Legenda: A: (-1,-1); B: (0,0); C: (+1,+1).

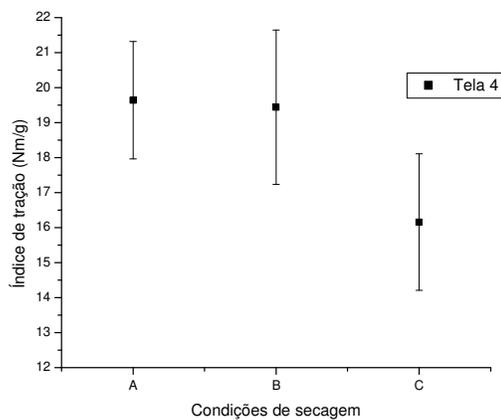
- Índice de tração do papel tingido com o corante cúrcuma:



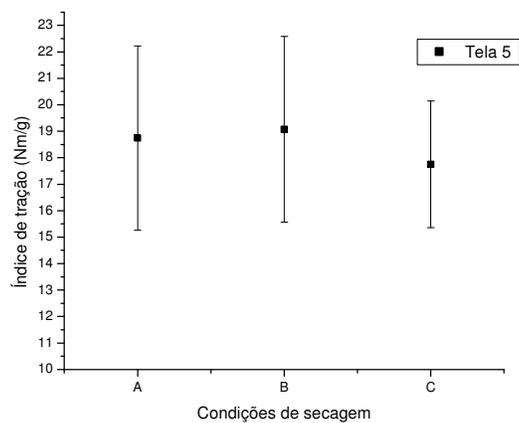
(a)



(b)



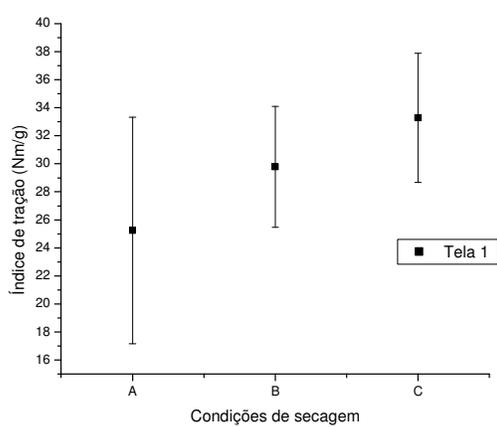
(c)



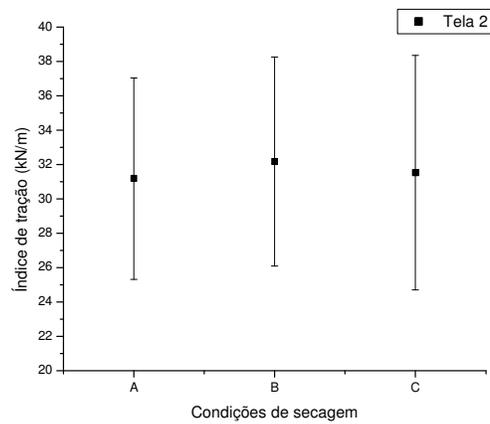
(d)

Figura C14. Influência das condições de secagem no índice de tração das (a) tela 1, (b) tela 2, (c) tela 4 e (d) tela 5. Legenda: A: (-1,-1); B: (0,0); C: (+1,+1).

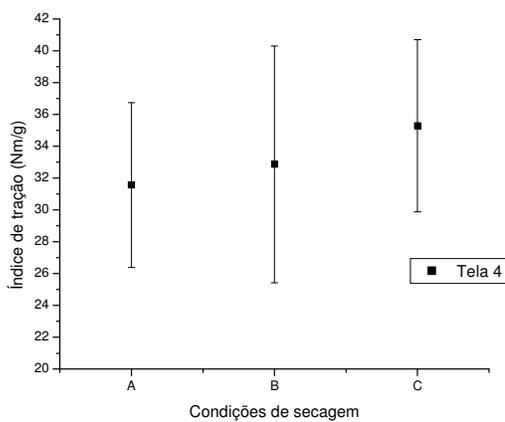
- Índice de tração do papel tingido com o corante urucum:



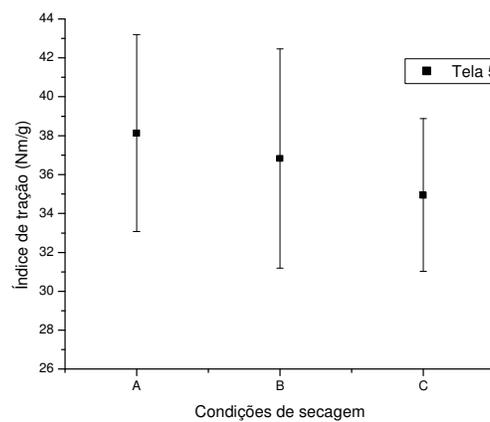
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura C15. Influência das condições de secagem no índice de tração das (a) tela 1, (b) tela 2, (c) tela 4 e (d) tela 5. Legenda: A: (-1,-1); B: (0,0); C: (+1,+1).