

PIGMENTOS COMO MATÉRIA-PRIMA PARA ENCHIMENTO E COBERTURA DO PAPEL CLAYRTON SANCHEZ

INTRODUÇÃO

O enchimento do papel é praticado há muitos anos e foi formalmente considerado indicador de adulteração, porém uma concepção moderna abandona a idéia de adulteração justificando o carregamento para papéis de uso específico. (1)

Presentemente é tão grande a importância que tem os pigmentos numa indústria de papel (diretamente na pólpa ou superficialmente em papel couché), que nós achamos que os termos "enchimento", "carga" não evidenciam tal importância e no nosso entender deveriam chamar-se "matéria-prima inorgânica". (2)

Dos pigmentos o mais importante para a fabricação de papel é o caulim, sendo este matéria-prima inorgânica em praticamente todas as indústrias de papel.

CONSUMO

Além disso, são as indústrias de papel, as maiores consumidoras de caulim no mundo.

O consumo deste material está assim distribuído: papel, 50%; borracha, 12%; refratários, 10%; porcelanas, 10% e os restantes 18% entre diversos. (3)

Para termos uma idéia das quantidades consumidas, citaremos o gasto das indústrias de papel nos EUA em 1966 que foi de mais de 2 milhões de toneladas de caulim, sendo a relação de consumo de 2/3 para conversão e de 1/3 para enchimento.

Contrastando com os EUA, temos na Europa esta relação invertida, sendo que são utilizados 2/3 do consumo total de caulim das indústrias de papel para enchimento e o 1/3 restante na indústria de conversão (couché). (2)

No Brasil, desconhecemos as quantidades totais de consumo, bem como não temos notícias da proporção de consumo entre enchimento e couché, mas acreditamos numa desproporção maior que na Europa, digamos uns 90% para enchimento e 10% para couché.

CARACTERÍSTICAS

Convém salientar que a escolha do pigmento fica condicionada à finalidade e às características do papel. O melhor pigmento para um papel não é necessariamente o melhor para outro.

O quadro a seguir nos mostra os mais importantes pigmentos com algumas de suas propriedades. (Quadro I) — (4)

Baseado na Tabela I, pág. 270, 271, 272 do Livro de H. C. Schwalbe (4).

Nome	Fórmula	Análise aproximada %	Pêso específico	Índice de refração	Alvura	Uso
Gaulim	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	43-52 SiO ₂ 34-42 Al ₂ O ₃ 12-15 H ₂ O	2,52-2,60	1,56	80-86	Papeis de escrever, cartão, jornal Papeis de impressão
Talco (também magalite)	$H_2Mg_3(SiO_3)_4$	52-63 SiO ₂ 27-34,5 MgO 0,3-2,6 Al ₂ O ₃ 0,6-6 H ₂ O	2,6-2,8	1,56-1,57	80-89	Papeis de escrever, Papeis de impressão caixas de cartão
Agalite (asbesto)	$H_2Mg_3(SiO_3)_3$	60-62 SiO ₂ 30-35 MgO 1,4-2,3 H ₂ O	2,5-2,9	1,56	92	Mata borrão, cartão
Sílica diatomácea (natural)	SiO ₂		2,0	1,40-1,46	65-75	Aumenta o corpo e drenagem de cartão, reduz piche
Sílica diatomácea (tratada quimicamente)	SiO ₂		2,3	1,40-1,46	90-95	Especialidades
Gêsso (terra alba)	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	32,6 CaO 45,5 SO ₃ 19,4 H ₂ O	2,3-2,4	1,52-1,59	80-91	Escrever bond especialidades
Gêsso queimado	CaSO ₄	41 CaO 58 SO ₃ 0,6 H ₂ O	2,7-3,0	1,57-1,61	85-90	Escrever bond especialidades
Barita	BaSO ₄	80 BaSO ₄ 20 H ₂ O	4,3-4,4	1,64	85-97	Especialidades
Calcáreo (Giz)	CaCO ₃	95,6 CaCO ₃	2,2-2,7	1,56	90	Cigarros, papeis de livro
Carbonato de cálcio precipitado	CaCO ₃		2,3	1,56	95-97	Papeis de impressão jornais cigarros
Raffold	$CaCO_3 \cdot Mg(OH)_2$	65 CaCO ₃ 35 Mg(OH) ₂	2,5-2,7	1,53	95-96	Papeis de impressão Papeis base para couché
Carbonato básico de magnésio Carbonato de Cálcio	$CaCO_3 \cdot Mg(OH)_2$ $x[CO_3]_y$		2,5-2,7	1,54	95-97	Revistas, livros
Sulfito de Cálcio	$CaSO_3 \cdot 1/2H_2O$	43,4 CaO 49,6 SO ₂ 7,0 H ₂ O	2,51	1,57	92-96	Papeis de revistas

QUADRO I

Nome	Fórmula	Análise aproximada %	Pêso específico	Índice de refração	Alvura	Uso
Carbonato de magnésio	$MgCO_3 \cdot 3H_2O$		2,19 2,9-3,1 3,04 1,81	1,60	98	Cigarros
Branco fixo	BaSO ₄		4,2-4,5	1,64	96-97	Especialidades, papeis fotográficos
Sulfato de cálcio precipitado	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	32 CaO 45 SO ₃ 22 H ₂ O		1,55	95-97	Escrita Especialidades
Dióxido de titânio (Anatase)	TiO ₂	99 TiO ₂	3,9	2,55	98,5	bond, impressão encerar, base cartão couché
Dióxido de titânio (Rutilo)	TiO ₂	97,5 TiO ₂	4,2	2,75	97	
Cálcio Titânio	$TiO_2 + CaSO_4$	30 TiO ₂ 70 CaSO ₄		1,87-1,98	98-98	Couché, especialidades
Sulfeto de Zinco	ZnS	95 ZnS 5 BaSO ₄	4,0	2,37	96-98	bond, impressão, especialidades, encerar
Litopônio	$ZnS + BaSO_4$	28-30 ZnS 70-72 BaSO ₄	4,3	1,84	95	bond, impressão especialidades encerar
Litopônio duplo	$ZnS + BaSO_4$	50 ZnS 50 BaSO ₄	4,22		97-98	bond, impressão, especialidades, encerar
Litopônio titanado	$TiO_2 + ZnS + BaSO_4$	85 Litopônio 15 TiO ₂	4,22		97	bond, impressão, especialidades, encerar
Pasilex		71 SiO ₂ 9 Al ₂ O ₃ 7 Na ₂ O 6 H ₂ O 6 Perda ao fogo	1,95	1,46	98	Opacidade, brancura corpo, impossibilidade, papeis de impressão couché
Hidróxido de Alumínio	Al(OH) ₃	65 Al ₂ O ₃ 35 H ₂ O		1,57	97	"

QUADRO I

Em nossa palestra abordaremos os pigmentos usados tanto na fabricação como na conversão do papel, destacando especialmente o caulim.

BENEFICIAMENTO

O caulim no estado natural não tem as propriedades exigidas para ser aplicado em enchimento de papel e principalmente em papel couché. Deverá, portanto, sofrer um processo de beneficiamento antes de ser usado.

Fundamentalmente existem dois tipos de processo de beneficiamento: por via seca e por via úmida.

O processo a seco (flotação a ar) dá um produto que não interessa às indústrias de conversão mas pode interessar a fabricação de papel. O processo por via úmida, ou seja, a sedimentação em meio aquoso onde se consegue um melhor nível no que diz respeito a qualidade.

CAULIM — ENCHIMENTO

Inicialmente falaremos a respeito de caulim para enchimento.

Os objetivos da adição do caulim ao papel são diversos: melhorar a lisura, a brancura, a opacidade, a maciez, cuja somatória objetiva melhorar a impressibilidade do papel. Além disso faz o papel ficar mais plano e indiferente às variações de umidade e temperatura, também melhorando sua estabilidade dimensional. No caso específico de papéis para cigarros onde se usa carbonato de cálcio ou de magnésio, visa regular sua combustão. (5)

Em contrapartida temos a colagem, a resistência e a rigidez diminuídas com quantidades crescentes de pigmento adicionado e se este for em excesso provocará poeira e superfície abrasiva causando desgaste excessivo das placas de impressão. (6)

QUALIDADE

Um pigmento perfeito para enchimento deverá ser limpo, livre de resíduos, de cor branca, quimicamente inerte, deverá ter alto índice de refração, baixo peso específico, não deverá ser abrasivo, deverá ter capacidade de dar ao papel um acabamento do mais baixo mate ao maior brilho, deverá ser insolúvel em meio aquoso, deverá ser retido completamente no papel e por último, mas não de menor importância, deverá ter um preço razoável. (7)

Este pigmento perfeito infelizmente não existe, porém uma combinação das propriedades acima nos levará a uma seleção apropriada do pigmento.

A tabela abaixo nos dá uma idéia da granulometria de um bom enchimento:

10 microns	— no máximo 15%
20 microns	— maior parte
Maior que 50 microns	— zero (2)

CONTRÔLE DE QUALIDADE

Os testes comumente empregados para controlar a qualidade de um caulim-enchimento são:

- 1.º) Alvura — normalmente efetuada através de comparação com um caulim padrão.
- 2.º) Resíduo em malha 200 (diâmetro do fio padronizado) com limites entre 0,05 — 0,1%.
- 3.º) Sedimentação — pode ser feito um contrôles totalmente sem aparelhagem especial. Deixa-se sedimentar numa proveta graduada

uma certa quantidade do material em exame previamente dispersado em água (concentração de mais ou menos 10%). Após tempos determinados é feito contrôles da sedimentação (visualmente), podendo depois ser construída uma curva de sedimentação.

ADIÇÃO E RETENÇÃO

A adição do caulim-enchimento (em pó ou em dispersão de preferência) é feita na Holanda ou outros moinhos bem no início de seu carregamento, antes ou junto com as fibras, não só visando uma melhor distribuição, mas também para melhorar a retenção.

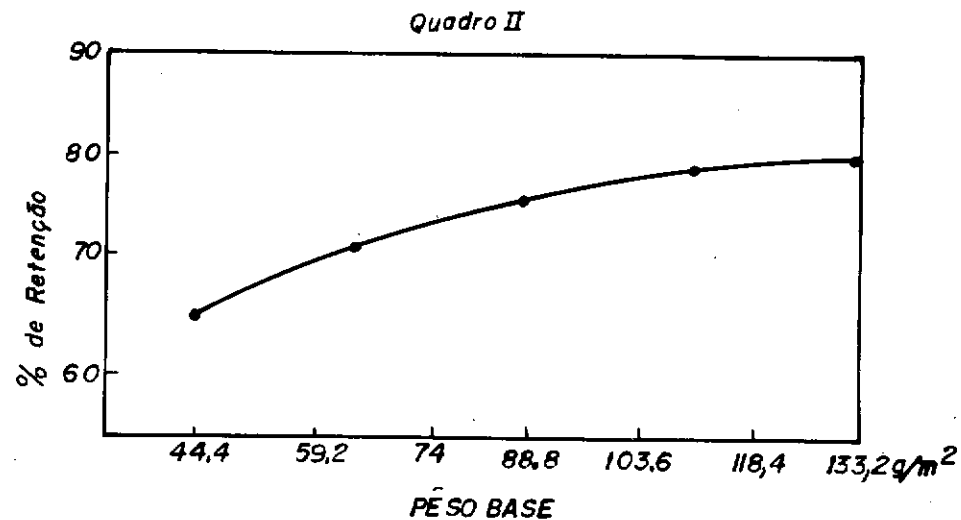
A tendência hoje é de transferir o adicionamento do caulim (bem como da colagem), da Holanda ou outros moinhos para a própria máquina de papel através de prensas de colagem (size press) ou processos similares. (1)

Um dos aspectos mais importantes na adição de uma matéria-prima inorgânica é a sua retenção. Esta pode ser calculada pela diferença entre as cinzas da amostra da Holanda e cinzas da amostra no fim da máquina.

A retenção é influenciada positivamente pelos seguintes fatores: aumento da gramatura do papel, aumento da moagem, tamanho das fibras, recirculação das águas usadas (com um bom sistema pode-se chegar aos 85%), com colagem, tamanho das partículas do pigmento. Sendo influenciada negativamente: pela maior velocidade da máquina, pela maior sucção, com maior diluição da massa, com maior agitação da tela, etc. (8)

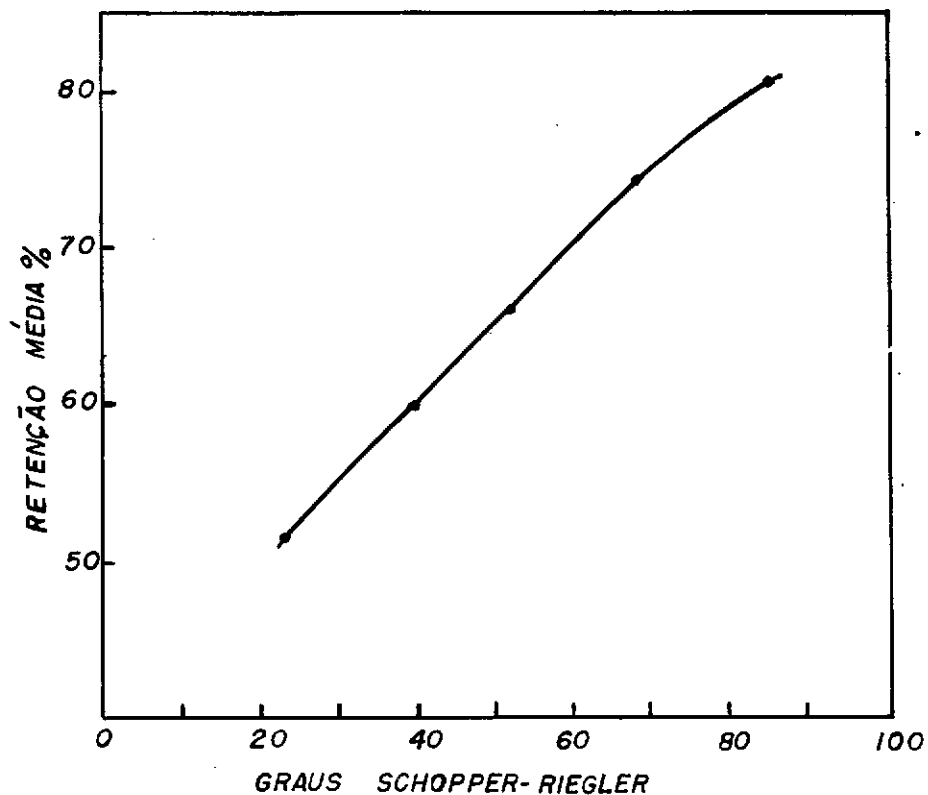
Os quadros mostrados a seguir nos dão uma idéia do acima exposto. Quadros II, III, IV. (8), V. (9)

Quadros II, III e IV baseados respectivamente nas Fig. IX-5, IX-6 e Tabela IV, das páginas 481, 482, 484 do Livro de J. P. Casey (8). O Quadro V baseia-se no Quadro 23 da página 67 do Livro de Otto Wurz (9).



Efeito do peso base na retenção do dióxido de titânio

Quadro III

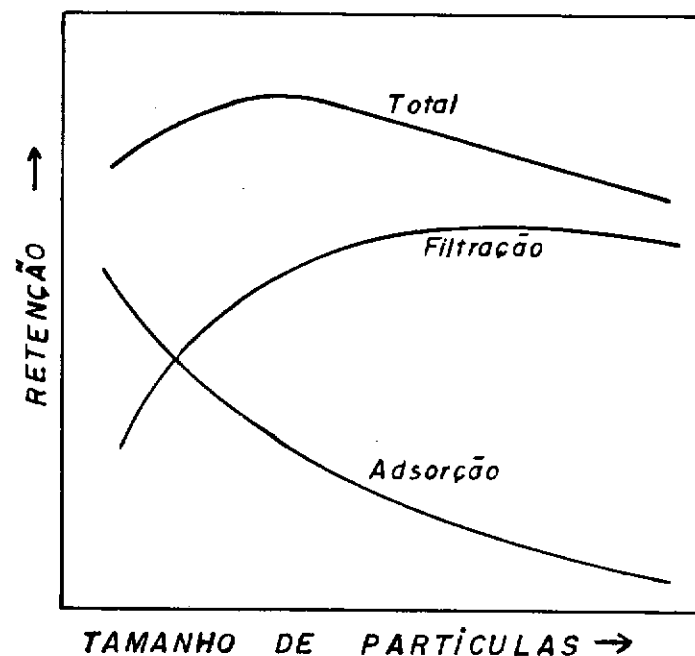


EFEITO DA MOAGEM NA RETENÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Quadro IV
Retenção do Caulim de diversos tamanhos de partículas

Polpa	Colagem cf. préu %	Sulfato de Alumínio %	5#	5-12#	12-20#	20-44#
Não moída	0	0	8	15	25	32
Não moída	0	2	36	34	47	54
Não moída	2,3	0,84	28	32	39	42
Não moída	2,3	2,5	38	41	49	55
Moída	2,3	2,5	71	72	74	76

Quadro V



Efeito do tamanho de partículas do pigmento sobre o mecanismo de retenção no papel.

Existem diversas teorias com relação a retenção. Citando algumas, a retenção é efetuada através de:

1. uma filtração dos pigmentos entre os interstícios da fibra;
2. uma ação mecânica sobre a celulose fibrilada;
3. uma adsorção dos pigmentos na superfície das fibras;
4. uma atração capilar nos poros das fibras;
5. uma difusão do pigmento nos lúmens das fibras;
6. uma co-floculação do pigmento com alúmen. (8)

As mais importantes teorias são a mecânica e a coloidal (eletrostática), e a retenção é efetuada através de uma combinação das duas.

CAULIM-COUCHÉ

A outra forma de uso dos pigmentos é em papel couché que no sentido geral é um papel que recebe uma camada superficial. Em nosso caso é de interesse somente camadas aplicadas através de uma dispersão aquosa do pigmento.

Os pigmentos usados em papel couché branco são: caulim, óxido de titânio, sulfato de bário, branco lustroso, carbonato de cálcio precipitado, etc. Dêstes, o mais importante e usado é o caulim (seu gasto representa 90% do total de pigmentos para fins de conversão), e a seguir somente ele será abordado.

QUALIDADE

As exigências que se faz para caulim a ser empregado em papel couché são muito mais intensas do que para enchimento.

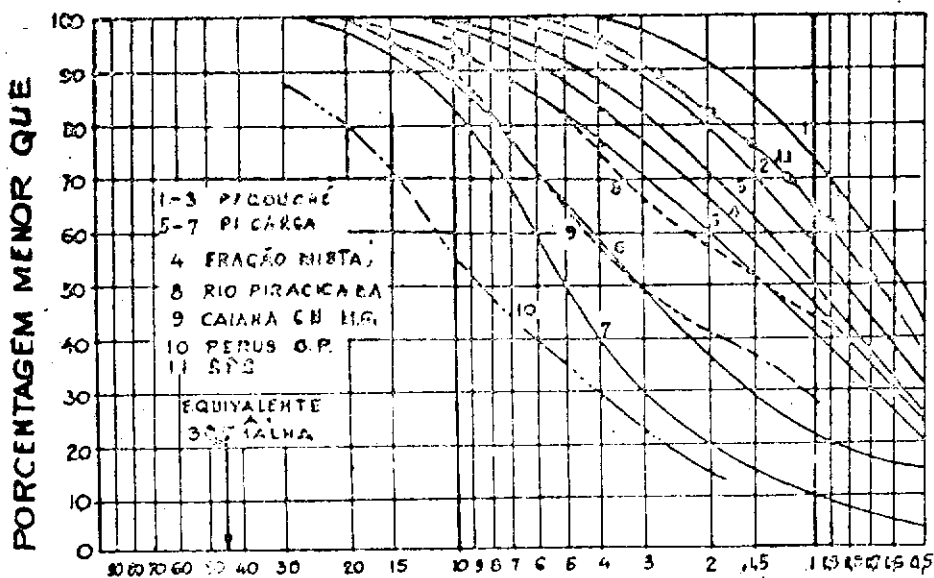
A tabela seguinte nos dá uma idéia destas exigências: (3)

Alvura G. E.	— mínimo 80%
Resíduo em malha 200	— 0,005%
Partículas maiores que 5 microns —	5%
Partículas menores que 2 microns —	80%

De acôrdo com sua distribuição de partículas o caulim para couché é classificado em diversos graus de qualidade assim: (10)

- 1.a) 92-94% das partículas menores do que 2 microns
 - 2.a) 80% das partículas menores do que 2 microns
 - 3.a) 73% das partículas menores do que 2 microns
- vide Quadro VI. (11)

QUADRO VI



DIÂMETRO EQUIVALENTE EM MICRONS

Deve ser um caulim muito puro, com alto teor de caulinita, lamelas hexagonais chatas, tamanho uniforme, devendo atender ainda as seguintes exigências: (12)

1. boa dispersibilidade em água;
2. correta distribuição de partículas;
3. alta fôrça de opacidade;
4. alta alvura;
5. baixa absorção de água;
6. qualidades não abrasivas;
7. inércia química e insolubilidade aquosa;
8. compatibilidade com outros ingredientes nas tintas de pintura;

9. baixa demanda de adesivos;
10. preço razoável;
11. afinidade com tôdas as tintas de impressão.

CONTROLE DE QUALIDADE

Tôdas as medições efetuadas de acôrdo com normas internacionais (Tappi Standards).

1. análise química — com valor relativo, não tem grande importância tecnológica.
2. umidade — em geral 4%, podendo entretanto variar de 3-8%.
3. resíduo em malha 200 e 325 (diâmetro do fio padronizado).
4. granulometria (distribuição de partículas). Este é um contrôle de grande importância para o fabricante de papel couché, existindo vários métodos para sua determinação baseados todos na lei de Stokes:
 - a) método de pipetas de Andreasen;
 - b) método areométrico-hidrômetro de Bouyoucos ou de Casagrande;
 - c) balança de sedimentação (Sartorius). (13)
5. alvura — também de grande importância onde se mede a refletância do caulim. Os aparelhos mais comumente usados são: Photovolt, Elrepho (Zeiss), GE Reflectometer.
6. potencial Hidrogeniônico (pH) — medido com potenciômetro oscila entre 4, 3-7, 0.
7. viscosidade — medida na suspensão de caulim e também na tinta que o contém. O aparelho mais comumente usado é o Brookfield Viscosimeter.

COMPARAÇÃO DE CAULINS NACIONAIS COM CAULINS ESTRANGEIROS

Diferenças básicas

Enquanto caulins dos EUA e Inglaterra, contém 100% de partículas hexagonais lamelares finas de caulinita, vide Quadro VII (14), a maioria



QUADRO VII

de caulins nacionais são constituídos de partículas hexagonais aglomeradas de caulinita com grande proporção de partículas tubulares de haloisita, vide Quadro VIII. (11)



QUADRO VIII

Caulinita
Caiana CN MG:
Haloisita

Outra diferença aparece na distribuição do tamanho de partículas. Nos Estados Unidos o caulim no estado bruto contém muitas vezes 50% ou mais de partículas menores do que 2 microns, sendo que os norte-americanos consideram antieconômico beneficiar um caulim que apresente menos de 50% de partículas abaixo de 2 microns.

Em contraste, os caulins nacionais têm em geral menos do que 25% de partículas menores do que 2 microns. Raramente ocorrem jazidas onde o caulim apresente mais de 40% de partículas menores do que 2 microns e quando encontradas são de possança limitada. (11)

Além disso, a qualidade do beneficiamento executado nos caulins nacionais deixa muito a desejar. O que costumeiramente se faz entre nós é uma simples lavagem sobre peneira de malha 200 (ou menos às vezes) sendo a suspensão deixada sedimentar e a pasta resultante seca ao sol ou em forno aberto utilizando-se lenha como combustível.

Em sua maior parte os "beneficiadores" de caulim não dispõem de capital nem tampouco de recursos tecnológicos para realizarem um beneficiamento apropriado, por esta razão seus produtos não correspondem às exigências das fábricas de papel para uso como enchimento, sobretudo quanto ao resíduo em malha 200, que muitas vezes é maior que 0,5%.

Este resíduo, geralmente constituído de mica, quartzo ou turmalina, é bastante nocivo para as telas das máquinas de papel, pois por abrasão causa um desgaste acelerado das mesmas.

Tem-se portanto no mercado local um produto que poderia atender razoavelmente a demanda para enchimento quando adequadamente beneficiado, mas que é impróprio para fins de couché devido a sua morfologia.

Em virtude destes fatos e dos incentivos concedidos pelo governo, caulins ingleses e americanos foram importados nestes últimos dois anos pelos fabricantes de papel couché, nos quais nos incluímos.

Ensaio

Com relação a estes caulins importados foram feitas em nosso laboratório observações e pesquisas muito interessantes e importantes. Embora não tenhamos esta pesquisa concluída, queremos neste trabalho transmitir os resultados preliminares até agora obtidos, em forma de comunicação prévia.

Em virtude da grande diferença de preços entre os caulins importados e os nacionais, fomos levados a formular nossas tintas com uma mistura de ambos (fato que também é usual nos EUA, onde misturam caulins americanos com ingleses).

Essas misturas enquanto feitas com "China Clay" da Inglaterra apresentavam o produto final (papel couché) com resultados esperados no que se refere aos exames de alvura (Photovolt) e lisura (Williams Smoothness Tester e Gurley), conforme a Tabela IX abaixo.

Compatibilidade dos caulins ingleses e nacionais

Caulim	Tinta n.º	Alv. Clay	Alv. Papel	Lisura
CN (MG)	1.778	78 GE	72 GE	71
S. P. S. (Inglês)	1.780	85 "	81 "	88
50% CN-50% S. P. S.	1.783	— —	76 "	77
CN (MG)	1.476	78 GE	74 GE	38
Supreme (Inglês)	1.441	83 "	81 "	73
75 Sup. -25% CN	—	— —	78 "	62

Laboratório — Klabin Irmãos & Cia.

O caulim "CN" mencionado na Tabela IX, representa um típico caulim nacional, é constituído de caulinita e haloisita, provém do Estado de Minas Gerais e nos é fornecido pela Empresa de Caolim Ltda.

Porém, quando passamos a formular nossas tintas com uma mistura de caulim nacional com norte-americano, recebemos para nossa surpresa numa extensa série de experiências em escala de laboratório, no que se refere a lisura, resultados muito aquém dos esperados em função da proporção da mistura, sendo que em alguns casos, a lisura no papel, obtida com a mistura foi mais baixa que a do próprio caulim nacional. A Tabela X seguinte nos mostra mais claramente.

Efeito na lisura da mistura de caulins nacionais e americanos

Caulim	Tinta n.º	Lisura
CN (MG)	1.476	38
KCS (USA)	1.431	66
75% KCS-25% CN	—	23
Eiken (USA)	1.481	21
75% Eiken-25% CN	1.488	12
Anchieta SP	—	42
75% KCS-25% Anchieta	—	43
CN (MG)	1.490	44
Stellar (USA)	1.489	63
80% Stellar-20% CN	1.492	50
60% " -40% "	—	35
40% " -60% "	—	35
20% " -80% "	—	33

Laboratório — Klabin Irmãos & Cia.

Alguns caulins americanos são constituídos de aglomerados de caulinita, os "stacks" ou "booklets", os quais apresentam algumas desvantagens. Através de recentes patentes (15), os norte-americanos conseguiram delaminar estes caulins, comercializando-os sob a denominação "delaminated clays". Esse tipo de caulim misturado com o nosso "CN" mostrou resultados normais quer no laboratório quer em escala industrial, conforme a Tabela XI abaixo.

Compatibilidade de caulim delaminado americano com caulim nacional

Caulim	CN	Delaminated	75% CN-25% Delaminated
Tinta n.º	1.820	1.821	1.822
Lisura	62	72	66

Laboratório — Klabin Irmãos & Cia.

Passamos o problema aos diversos produtores americanos de caulim que também, como nós, não encontraram qualquer explicação válida. Mandamos também amostras destes caulins ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, mas até agora não nos chegaram notícias.

Um outro fenômeno, tão novo como interessante, também não citado na literatura especializada a nós acessível, que nós observamos e pesquisamos, se refere a alvura dos caulins nacionais.

Conforme já dito por nós em uma publicação anterior (11), o caulim nacional tem como vantagem em relação ao caulim norte-americano, a cor. Caulins nacionais geralmente são mais brancos que os americanos.

Isso ainda é válido se frizarmos que a nossa afirmação se baseia num exame do material seco (pulverizado), mas uma vez aplicado sobre o papel nota-se que a queda na alvura é na maior parte das vezes mais aguda que no caso de caulins importados. Os caulins importados, quando aplicados ao papel, perdem 2-3 pontos GE, enquanto que os caulins nacionais perdem às vezes 7-8 pontos GE.

Nos nossos ensaios usamos caulins nacionais procedentes de Minas Gerais e de São Paulo, que são as duas regiões de grande produção no país e diversos caulins importados.

Sendo que a aplicação do caulim sobre papel no laboratório é um processo relativamente demorado com o objetivo de examinarmos um maior número de caulins, no que se refere a cor, recorremos ao método de Klemm, mencionado no livro de Schwalbe (16, 17), consistindo em uma mistura do pigmento com glicerina sobre placa de vidro. Verificamos com experiências paralelas a segurança de reproducibilidade do mesmo em relação com tiras pintadas no laboratório. A Tabela XII abaixo nos mostra mais claramente.

Comportamento, na alvura de diversos caulins quando aplicados ao papel. Teste efetuado conforme Klemm (16)

Caulins	Alvura seco entre placas	Alvura pasta entre placas	Queda percentual
SPS (Inglaterra)	74 GE	33 GE	55
PV (M. Gerais)	74 "	30 "	59
CN (M. Gerais)	71 "	23 "	68
X (M. Gerais)	69 "	24 "	65
ECL (M. Gerais)	77 "	32 "	68
Anchieta (S. Paulo)	75 "	33 "	56
Embu (S. Paulo)	65 "	18 "	72
Y (USA)	77 "	41 "	46,5
Colombina (S. Paulo)	74 "	25 "	66
Disandro (S. Paulo)	69 "	20 "	71
Delaminated (USA)	66 "	35 "	47

Laboratório — Klabin Irmãos & Cia.

Não podemos por ora explicar o mecanismo deste fenômeno mas estamos trabalhando neste sentido.

CONCLUSAO

Após explicarmos as causas e as vantagens conseguidas com a adição de um pigmento no papel na própria massa ou superficialmente em papel couché, bem como as exigências que se faz especialmente para caulim, passamos a relatar em forma de comunicação prévia os resultados de nossos ensaios que mostram inicialmente a incompatibilidade de se misturar (para fins de couché) caulins nacionais (em sua maioria) e caulins americanos e finalmente a aguda perda de alvura de alguns caulins nacionais depois de adicionados ao papel contrastando com uma perda muito menos sensível nos caulins importados.

Esperando ter dado alguma contribuição aos senhores envolvidos neste ramo de tecnologia, quero agradecer de público ao apoio e orientação que tive para executar este trabalho, do Dr. Alfred Halward. Quero ainda agradecer a Da. Hertha Halward pelo carinho com que me auxiliou na revisão e montagem deste trabalho.