JORGE CRUCES CERRO

**APLICAÇÃO DE NANOCELULOSES EM FIBRAS NÃO
BRANQUEADAS PARA OBTENÇÃO DE PAPÉIS**

São Paulo

2016

JORGE CRUCES CERRO

**APLICAÇÃO DE NANOCELULOSES EM FIBRAS NÃO
BRANQUEADAS PARA OBTENÇÃO DE PAPÉIS**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título
de Mestre em Ciências

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. Dr. Song Won Park

São Paulo

2016

Catálogo-na-publicação

CRUCES-CERRO, JORGE

APLICAÇÃO DE NANOCELULOSES EM FIBRAS NÃO BRANQUEADAS
PARA OBTENÇÃO DE PAPÉIS / J. CRUCES-CERRO -- São Paulo, 2016.
178 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Fabricação de Papel 2.Propriedades Mecânicas de Papel 3.Nanocelulose
4.Fibras Curtas de Eucalipto 5.Kraftliner I.Universidade de São Paulo. Escola
Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

Me resulta gracioso el pensar como comenzó este proyecto, el cual, inicialmente, sería en “Tissue” y, que, por azar o por tener una “bocaza”, acabo en papeles de embalaje y uso de nanocelulosas. De la misma forma, durante las diferentes cooperaciones necesarias para la realización del trabajo, ocurrieron situaciones, dicho sea, cómicas o inesperadas, pero, que al final de cuentas, llevaron a la finalización de un trabajo de más de dos años y “sabe Dios” cuantas horas, lecturas, sufrimientos o desesperos pasaron para un estudio que, en mi más sincera opinión, intenta dar un foco totalmente diferente a lo “típico”.

Es difícil o imposible, poder listar a todas las personas que colaboraron directa o indirectamente en la realización de este trabajo, citarlos llevaría a escribir, por lo menos, otra monografía. A todos, sin excepción, quiero mostrar mi agradecimiento. Solamente con su contribución ha sido posible concretar y finalizar el trabajo aquí presentado.

Desde luego, mi más sincera gratitud al Profesor Doctor Song Won Park de la “Universidade de São Paulo”, mi orientador y amigo, por la supervisión científica, por las sugerencias dadas en el corredor, por la ayuda en el desarrollo de este estudio y por la gran y cuidada revisión en este trabajo. Aún más importante es agradecer las risas, su disponibilidad incondicional ante todas las dificultades y dudas tenidas, no sólo de la ejecución del trabajo, sino de otros aspectos no académicos.

A la Doctora Maria Luiza Otero D’Almeida, jefa del laboratorio de papel y celulosa del IPT, por la constante y tortuosa labor de enderezar el camino a seguir en la realización del trabajo, así como a las sugerencias, ayuda, disponibilidad de medios y estar presente cuando fue necesario.

A Fernando Henrique Pescatori da Silva, Gerente de “Desenvolvimento Técnico” de la empresa Eldorado Brasil Celulose S.A., por la colaboración a la realización de este estudio, por el incentivo, por la ayuda, por los consejos, por el financiamiento y por el apoyo al presente trabajo, el cual no

podría haber sido realizado sin su colaboración este manuscrito no hubiera sido posible.

A mis compañeras y compañeros del IPT: Arlet, Carol, Dani, Jonathan, Karina, Marcia, Mariza, Paty, Pris, Renato y Tonino por porque no solamente me acogieron durante mi estancia en el laboratorio, también me ayudaron en la realización de los ensayos, por su amistad, así como por el apoyo durante la ejecución del proyecto.

A Ana Carolina Alves do Carvalho, de Eldorado Brasil Celulose S.A., por su ayuda en la ejecución y realización de ensayos.

Especial agradecimiento al Profesor Doctor, de la Universidad de Coimbra, Paulo Jorge Tavares Ferreira, por la obtención de nanofibras. Además de mostrar mi gratitud por la cooperación, caracterización y sugerencias en el uso de estos nanomateriales.

A las Doctoras Graziela Muniz y Livia Cassia de la Universidad de Paraná, por dejarme utilizar sus equipamientos e instalaciones para obtener microfibras para el desarrollo de esta investigación.

Al Doctor Pedro Silva, por la ayuda en la obtención de datos, insumos y materias primas de Kraftliner.

Al Doctor Juan Carlos Villar, por ayudarme a venir a Brasil, por lo cual continué mis estudios en la gran área de los materiales lignocelulósicos.

Agradecer a la Doctora Nuria y a Chema, por conseguir que un pésimo escritor consiguiese poder, al menos en parte, desarrollar capacidad para poder expresar sus ideas, experiencias y conocimientos en un papel de una manera más “adecuada”.

Al laboratorio de papel y celulosa del IPT, así como a todos sus colaboradores, por haberme acogido tan calurosamente además de haberme permitido usar su centro y equipamientos para la ejecución de este trabajo.

A la empresa Eldorado Brasil Celulose S.A., por suministrar el apoyo económico y formación en este proyecto así como en el área de celulosa y papel.

Es obligado por mi parte no olvidarme de todos mis amigos y amigas, tengan aportado algo o no en este proyecto. No obstante, ellos y ellas estuvieron siempre presentes. A mis amigos de Brasil y España, estén aquí o en otra región. Pido perdón a todos ellos por no listarlos, a mi favor sea dicho que supondría colocar innúmeros nombres.

A mi familia, por su apoyo en mi formación así como por la comprensión del estar tan lejos de casa. A pesar de los kilómetros, siempre que necesite de ellos estuvieron presentes.

A todos, Muito Obrigado!

*A mis padres y mi hermano,
sin su ayuda y su apoyo este
trabajo no hubiera sido posible*

RESUMO

CRUCES-CERRO, J. Aplicação de nanoceluloses em fibras não branqueadas para obtenção de papéis. São Paulo, 2016. 178p. Dissertação (Mestrado em Ciências - Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2016.

Atualmente, o Brasil é o maior fabricante de celulose branqueada de eucalipto do mundo. Geralmente as fibras virgens de *Eucalyptus spp.* são utilizadas na fabricação de papéis para imprimir, tissue e especiais. Papéis para embalagens, tipicamente *Kraftliners*, precisam de uma grande resistência mecânica e são produzidos principalmente a partir de pastas Kraft de coníferas não branqueadas. Por outro lado, nanoceluloses fabricadas a partir de biomassa são consideradas um dos materiais sustentáveis mais interessantes para o século, com excelentes propriedades como baixa densidade, elevadas propriedades mecânicas, alta hidrofilicidade, grande área superficial com reatividade química e elevado valor econômico. Desde 2012 o uso de nanoceluloses na fabricação de papel ganhou impulso. As nanoceluloses têm sido adicionadas em pastas mecânicas e Kraft branqueadas para fabricação do papel, incrementando notavelmente as suas propriedades mecânicas, mas há preocupações sobre a diminuição da drenabilidade, da porosidade e da opacidade do papel. Poucos estudos foram desenvolvidos visando a aplicação de nanoceluloses em fibras não branqueadas, ainda que tenham aplicações em pastas branqueadas e/ou mecânicas. Portanto, o presente trabalho visa desenvolver o uso de nanoceluloses para melhorar as propriedades mecânicas em fibras não branqueadas. Em primeiro lugar, tomaram-se os finos primários do branqueamento de celulose de Pasta Kraft de Eucalipto como a matéria-prima para produzir dois tipos de nanocelulose. A celulose microfibrilada (MFC) é produzida diretamente por homogeneização mecânica utilizando equipamento Masuko. A celulose nanofibrilada (CNF) é produzida por oxidação mediada por TEMPO e homogeneizada por GEA. Em segundo lugar, selecionaram-se com as fibras virgens de Pasta Kraft Marrom de Pinho (PKPM) com número Kappa 36,1 e Pasta Kraft de Eucalipto Não Branqueada (PKEP), obtida na saída de estágio de deslignificação com oxigênio, com número Kappa 9,21, e todas as fibras foram refinadas até atingir o mesmo grau *Shopper-Riegler* (33 ± 1 SR). Os experimentos com PKPM são conduzidas como uma referência a papéis *Kraftliners* tradicionais, com ou sem nanoceluloses. Também obteve folhas manuais com pasta branqueada Kraft de eucalipto, adicionando nanoceluloses, para compreender o efeito da lignina presente em PKEP. A receita e os aditivos químicos aplicados aqui são os mesmos que na produção industrial. Os principais resultados são: o uso de CNF (ou MFC) e agentes químicos, separadamente, na pasta PKEP, aumenta as resistências mecânicas dos papéis, no entanto, quando aplicadas CNF (ou MFC) em PKMP sem aditivos químicos, as resistências à tração e a estouro diminuem, e a resistência ao rasgo permanece constante.

Como a terceira parte do estudo, delineamento de experimentos teve a configuração composto central com o ponto central em 1% de CNF (ou MFC) e 1% de agentes químicos (polímero+amido+cola), e seus pontos axiais foram 0,3%-1,7% de CNF (ou MFC), e 0,15%-0,85% de agentes químicos. O ponto ótimo de equilíbrio dos índices de rasgo ($\text{mN.m}^2/\text{g}$) /estouro ($\text{kPa.m}^2/\text{g}$) /tração (N.m/g) de (10,00/2,25/36,56 para CNF e 12,88/4,25/57,62 para MFC), obteve-se com a adição de 1,03% de CNF e 0,65% de amido, ou com a adição de menos de 0,01% de MFC e de 1% de amido.

Finalmente, foram aplicadas CNF ou MFC por impregnação direta no centro da direção-z, considerando que o papel tem forças que interagem em 3D. Os resultados mostram que a PKEP atinge a qualidade do *Kraftliner* de *pinus* obtendo um índice de tração de 52,58 N.m/g utilizando 1% de CNF, ou 47,40 N.m/g utilizando 1% de MFC.

Também, o custo de utilização do CNF ou MFC na fabricação do papel é avaliado, resultando em estimativas de 0,9494 US\$/kg ou 0,3036 US\$/kg, com a adição de 1% de CNF ou 1% de MFC, respectivamente, em pasta PKEP.

Este trabalho mostra que a aplicação de nanocelulose em *Kraftliner* tradicional com fibras de *pinus* com todos os agentes químicos não tem vantagens reais. No entanto, o uso de CNF e MFC tecnicamente e economicamente tem vantagens superiores em pasta Kraft de eucalipto não branqueada (e deslignificada com oxigênio), obtendo-se propriedades superiores às de fibras longas.

PALAVRAS CHAVE: *Kraftliner*; Fibras Curtas de Eucalipto; Nanocelulose; Propriedades Mecânicas do Papel; Fabricação de papel; CNF; MFC.

ABSTRACT

CRUCES-CERRO, J. **Application of nancellulose in unbleached fibres for papermaking.** São Paulo, 2016. 178p. MSc Thesis (Master in Chemical Engineering at Polytechnic School of the University of Sao Paulo), Brazil, 2016.

Nowadays, Brazil is the largest manufacturer of Bleached Eucalyptus Kraft Pulp in the world. Mostly the *Eucalyptus spp.* virgin fibres are used in papermaking to manufacture printing, tissue and specialty papers. Packaging papers, typically Kraftliners, have high demands for mechanical strength and are made mostly from Unbleached Softwood Kraft Pulp. Other side, nanocelluloses from biomass are considered one of the most interesting sustainable materials for the Century, with excel properties such as low density, high mechanical properties, high hydrophilicity, large surface area with chemical reactivity and high economic value. Since 2012 the use of nanocellulose in papermaking experienced a great momentum. Nanocelluloses are added in bleached or mechanical pulp in papermaking to increase significantly the mechanical properties, but there are concerns about the decreasing of the drainability, the porosity and the opacity of the paper. A very few studies were developed on the application of nanocelluloses in an unbleached Kraft pulp, even there are its applications on bleached pulps and mechanical pulps. Therefore, the present work aims to develop the application of nanocelluloses to increase the mechanical properties of the unbleached fibers, specifically for Kraftliners, and show the way to replace the softwood fibers with the low-cost hardwood fibers. Firstly, the primary fines from bleaching area of Eucalyptus Kraft pulp, obtained from an industrial residue, was the raw material for nanocellulose production of two nanocelluloses. The microfibrillated celluloses (MFC) are produced with direct mechanical homogenization using Masuko. The nanofibrillated cellulose (NCF) is produced with oxidation mediated by TEMPO and homogenization using GEA. Secondly, as virgin fibers were selected the Unbleached Pine Kraft Pulp (USKP) with Kappa number 36.1 and the Unbleached Eucalyptus Kraft Pulp (UEKP) just after the oxygen delignification stage with the Kappa number 9.21. All the fibres (USKP and UEKP) was refining at the same Shopper-Riegler (33 ± 1 SR). USKP experiments are conducted as reference to traditional Kraftliners, with or without nanocelluloses. Also the virgin bleached Eucalyptus Kraft pulp with nanocelluloses addition for the handsheet paper helps to understand the role of lignin in UEKP. The recipe and chemicals applied here are the same of the industrial production. The main results are: the use CNF (or MFC) and chemical agents, separately, in UEKP, promote the mechanical resistances, however when applied CNF (or MFC) in UPKP without chemicals, the tensile and burst properties decreased and tear remains constant.

As the third group of the study, the design of the experiments was conducted in the star configuration with centre point as 1% CNF (or MFC) and 1.00% chemical agents (polymers+starch+chemical agents) and, the axial points were 0.3%-1.7% NCF (or MFC) and 0.15%-0.85 of chemical agents. The optimum point from the balanced tear ($\text{mN.m}^2/\text{g}$) /burst ($\text{kPa.m}^2/\text{g}$) /tensile (N.m/g) index point of view with 10.00/2.25/36.56 for (1.03% CNF and 0.65% starch) and 12.88/4.25/57.62 for (<0.001% MFC and 1% starch).

Finally, it is applied here the direct impregnation of the center of z-direction with 1% of CNF and MFC, considering that the paper has 3D interacting forces. The results show that the UEKP reaches the pinus Kraftliner quality with 52.58 N.m/g (Tensile Index) using 1% CNF or 47.40 N.m/g using 1% MFC.

Also, the cost of use CNF or MFC in papermaking is evaluated, resulting in the estimates of 0.9494 US\$/kg or 0.3036 US\$/kg, the addition of 1% CNF or 1% MFC in UEKP.

This work shows that the application of nanocellulose in traditional Kraftliner with pinus fibres with all chemical agents has no real advantages. However, the use of CNF and MFC technically and economically has superior advantages in Eucalyptus unbleached (and oxygen delignified) Kraft pulp, resulting in such properties superior to those of long fibres.

KEYWORDS: Kraftliner; Eucalyptus Short Fibers; Nanocellulose; Mechanical Properties of Paper; Papermaking, NCF, MFC.

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 4.1: Estrutura da madeira e da parede celular das fibras vegetais, P: parede primária, S1: parede secundária externa, S2: parede secundária média, S3: parede secundária interna e LM: lamela média.....	29
Figura 4.2: Estrutura da celulose.....	32
Figura 4.3: Ilustração esquemática da formação da fibra celulósica.....	33
Figura 4.4: Principais açúcares que compõem as hemiceluloses.....	35
Figura 4.5: Alcoóis precursores da lignina	36
Figura 4.6: Máquina de Papel.....	45
Figura 5.1: Ligação de partícula na fibra por ação de polímero	69
Figura 5.2: Esquema ilustrando o modelo <i>patch</i>	69
Figura 6.1: Planejamentos compostos centrais do estudo.....	86
Figura 7.1: Curvas de refinação das pastas celulósicas	93
Figura 7.2: Índice de resistência à tração <i>versus</i> Schopper-Riegler	95
Figura 7.3: Índice de resistência a rasgo <i>versus</i> Schopper-Riegler	95
Figura 7.4: Índice de resistência a estouro <i>versus</i> Schopper-Riegler	96
Figura 7.5: Resistência ao ar Gurley <i>versus</i> Schopper-Riegler.....	97
Figura 7.6: Opacidade	98
Figura 7.7: Índice de resistência à tração – Testes em pasta branqueada (PKEB).....	100
Figura 7.8: Índice de resistência a estouro – Testes em Pasta branqueada (PKEB).....	101
Figura 7.9: Índice de resistência à tração - Pasta branqueada (PKEB).....	103
Figura 7.10: Índice de resistência à tração - Pasta pré-branqueada (PKEP).....	103
Figura 7.11: Índice de resistência à tração - Pasta marrom de <i>pinus</i> (PKPM)	104
Figura 7.12: Índice de resistência a rasgo - Pasta branqueada (PKEB)	106
Figura 7.13: Índice de resistência a rasgo - Pasta pré-branqueada (PKEP).....	106
Figura 7.14: Índice de resistência a rasgo - Pasta marrom de <i>pinus</i> (PKPM)	107
Figura 7.15: Índice de resistência a estouro - Pasta branqueada (PKEB) .	108

Figura 7.16: Índice de resistência a estouro - Pasta pré-branqueada (PKEP)	108
Figura 7.17: Índice de resistência a estouro – Pasta marrom de <i>pinus</i> (PKPM)	109
Figura 7.18: Resistência ao ar Gurley - Pasta branqueada (PKEB)	110
Figura 7.19: Resistência ao ar Gurley - Pasta pré-branqueada (PKEP)	110
Figura 7.20: Resistência ao ar Gurley - Pasta marrom de <i>pinus</i> (PKPM) ..	111
Figura 7.21: Opacidade - Pasta branqueada (PKEB)	112
Figura 7.22: Opacidade - Pasta pré-branqueada (PKEP)	113
Figura 7.23: Opacidade - Pasta marrom de <i>pinus</i> (PKPM)	113
Figura 7.24: Gráficos de contorno e de superfície para os índices de resistência a tração (<i>Tensile</i>), rasgo (<i>Tear</i>) e estouro (<i>Burst</i>) com CNF	123
Figura 7.25: Gráfico de otimização da quantidade de CNF e de (amido + cola) adicionar para os índices de tração (<i>Tensile</i>), rasgo (<i>Tear</i>) e estouro (<i>Burst</i>) com CNF	124
Figura 7.26: Gráficos de contorno e de superfície para os índices de resistência a tração (<i>Tensile</i>), rasgo (<i>Tear</i>) e estouro (<i>Burst</i>) com MFC (MCF)	132
Figura 7.27: Gráfico de otimização da quantidade de CNF e de (amido + cola) adicionar para os índices de tração (<i>Tensile</i>), rasgo (<i>Tear</i>) e estouro (<i>Burst</i>) com MCF (MFC)	133
Figura 7.28: SEM realizados no planejamento de experimentos com CNF	135
Figura 7.29: SEM realizados no planejamento de experimentos com MFC	135
Figura 7.30: SEM de amostra referência (PKEP). A1: aumento de 200x; B1: aumento de 5000x	136
Figura 7.31: SEM PKEP realizada com adição de aditivo. A2: aumento de 200x; B2: aumento de 1000x; C3: aumento de 5000x	137
Figura 7.32: SEM de PKEP realizada com adição de CNF em duas regiões (A, B e C, e D,E e F). A4: aumento de 1000x, B4: aumento de 5000x e C4: aumento de 10000x. D3: aumento de 1000x; E3: aumento de 5000x; F3: aumento de 10000x.....	138
Figura 7.33: SEM de PKEP realizada com adição de aditivo e CNF. A4: aumento de 200x; B4: aumento de 1000x; C4: aumento de 5000x; D4; aumento de 10000x	139
Figura 7.34: SEM de PKEP realizada com adição de MFC. A5: aumento de 200x, B5: aumento de 5000x e C5 e D5: aumento de 10000x	140

Figura 7.35: SEM de PKEP realizada com adição de aditivo e MFC. A6: aumento de 1000x; B6: aumento de 5000x; C6: aumento de 10000x; D6: aumento de 20000x	141
Figura 7.36: SEM de PKPM realizada com adição de 1% CNF. A7: aumento de 200x, B7: aumento de 1000x e C7: aumento de 5000x. D7: aumento de 10000x	142
Figura 7.37: SEM de PKPM realizada com adição de 2% CNF em duas regiões. A8: aumento de 200x, B8: aumento de 1000x e C7: aumento de 5000x. D7: aumento de 1000x; E8: aumento de 1000x; F8: aumento de 10000x	143
Figura 7.38: SEM de PKPM realizada com adição de MFC. A9: aumento de 200x; B9: aumento de 1000x; C9: aumento de 5000x	144
Figura 7.39: SEM de PKEB realizada com adição de 1% de CNF em diferentes regiões. A10: aumento de 1000x, B10: aumento de 5000x e C10: aumento de 10000x. D10: aumento de 1000x; E10: aumento de 10000x; F10: aumento de 20000x.	144

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 4.1: Diferenças dimensionais entre fibras curtas (FC) e fibras longas (FL).....	31
Tabela 4.2: Componentes das madeiras	32
Tabela 5.1: Terminologia das unidades de celulose por diversos autores...	51
Tabela 6.1: Teor de cinzas antes e depois do tratamento de lavagem.....	71
Tabela 6.2: Propriedades das CNF.....	74
Tabela 6.3: Teor Seco das MCF e CNF.....	75
Tabela 6.4: Número Kappa das pastas celulósicas	75
Tabela 6.5: Viscosidade Intrínseca das pastas celulósicas	76
Tabela 6.6: pH do formador e do purificador ao longo do dia	79
Tabela 6.7: Condutividade do formador e do purificador ao longo do dia....	79
Tabela 6.8: Amostras selecionadas para realização de SEM.....	91
Tabela 7.1: Morfologia das fibras das Pastas Celulósicas.....	99
Tabela 7.2: Resultados obtidos para os índices de tração, rasgo e estouro	115
Tabela 7.3: Grau Schopper-Riegler da pasta PKEP com 1% de CNF e 1% de MFC	116
Tabela 7.4: Resultados dos testes realizados para os índices ^[1] de tração, estouro e rasgo, com as diferentes adições de CNF	117
Tabela 7.5: Resultados estatísticos da análise da resposta do índice de tração (<i>Tensile</i>) usando CNF	118
Tabela 7.6: Resultados estatísticos da análise da resposta do índice de rasgo (<i>Tear</i>) usando CNF	119
Tabela 7.7: Resultados estatísticos da análise da resposta do índice de estouro (<i>Burst</i>) usando CNF	120
Tabela 7.8: Resultados dos testes realizados para os índices de tração, estouro e rasgo, com as diferentes adições de MFC (ou MCF)	126
Tabela 7.9: Resultados estatísticos da análise da resposta do índice de tração (<i>Tensile</i>) usando MFC (ou MCF).....	127
Tabela 7.10: Resultados estatísticos da análise da resposta do índice de rasgo (<i>Tear</i>) usando MFC (ou MCF).....	128
Tabela 7.11: Resultados estatísticos da análise da resposta do índice de estouro (<i>Burst</i>) usando MFC (ou MCF).....	129
Tabela 7.12: Custo de obtenção das CNF e MFC	152

Tabela 7.13: Custos de Produção das Pastas	153
Tabela 7.14: Custo de 1 kg de pasta UHKP com 1% de CNF ou 1% de MFC adicionada	153
Tabela 7.15: Resultados obtidos para o índice de tração em folhas produzidas em dupla camada e em outras condições	155
Tabela 7.16: Resultados obtidos para o índice de rasgo em folhas produzidas em dupla camada e em outras condições	157
Tabela 7.17: Resultados obtidos para o índice de estouro em folhas produzidas em dupla camada e em outras condições	158

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Ácidos hexenurônicos	HexA são grupos ácidos 4-deoxihex-4-enurônicos formados através de reação de álcali, (reagentes geralmente presentes na polpação Kraft) com os grupos ácidos 4-O-metil- α -D-glicurônicos (MeGlcA) presentes como componentes da madeira, principalmente eucalipto, através da reação de beta eliminação da radical metoxila. Quando os HexA estão presentes na pasta pré-branqueada aumentam o consumo de agentes químicos do branqueamento, e portanto, número Kappa não pode ser considerada como representante direto de lignina residual sem levar em conta HexA
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AKD	<i>Alkylketene dimer</i>
Alvura	É o fator de reflectância intrínseco do papel, determinado a um comprimento de onda efetivo de 457 nm (azul)
ASA	<i>Alkenylsuccinic anhydride</i>
BEKP	<i>Bleached Eucalyptus Kraft Pulp</i>
BHKP	<i>Bleached Hardwood Kraft pulp</i>
BSKP	<i>Bleached Softwood Kraft Pulp</i>
CAR	Comprimento de auto-ruptura
CEPI	<i>Confederation of European Paper Industry</i>
CNC	<i>Cellulose nanocrystal</i>
CNF ou NFC	<i>Cellulose nanofibers</i>
<i>Cleaner</i>	Equipamento utilizado no processo de fabricação da pasta celulósica que visa a remoção de contaminantes mediante forças centrífugas que separam a fibra dos contaminantes baseadas as diferenças de densidade e forma
<i>Container liner</i>	Cartão (papel) inserido como bucha em <i>container</i> cobrindo todas as paredes, para obter resistência adicional
C-PAM	Poliacrilamida catiônica
DP	Grau de polimerização
EKP	<i>Eucalyptus Kraft Pulp</i>
FEG-SEM	<i>Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy</i>
<i>Fluting</i>	Miolo do corrugado
GEA	Equipamento utilizado para obtenção de nanoceluloses que mediante homogeneização por impacto direto em choque a um anteparo

IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
<i>Kraftliner</i>	Um <i>linerboard</i> que contenha mais de 80% de fibras virgens provenientes de processo Kraft com gramatura de 26-90 lb por 1000 ft ² .
LDS	<i>Laser Diffraction Spectrometry</i> , para distribuição de tamanho de partículas. DLS é <i>Dynamic Light Scattering</i> , um outro princípio para medição das partículas.
<i>Linerboard</i>	Papel produzido em máquina de papel e utilizado como face na produção de papel corrugado ou de papel para embalagem sólida
MCC	<i>Microcrystalline cellulose</i>
MFC ou MCF	<i>Microfibrillated cellulose</i>
NBR	Norma Brasileira
Número Kappa	Valor do teste que relaciona linearmente a quantidade de lignina remanescente na pasta depois de polpação (grau de deslignificação) e da uma estimativa da demanda química de branqueamento, através de oxidação da lignina por permanganato. Ver Ácidos hexenurônicos.
PDADMAC	Cloreto de polidialilmetilamonio
PEI	<i>High molecular polyethylenimine</i>
PKEB	Pasta Kraft de Eucalipto Branqueada
PKEP	Pasta Kraft de Eucalipto Pré-Branqueada com Deslignificação por Oxigênio
PKPM	Pasta Kraft de <i>Pinus</i> Marrom
<i>Pitch</i>	Depósitos de compostos presentes nos extrativos da madeira e/ou em alguns aditivos utilizados no processamento. Os <i>pitch</i> depositam-se na maquinaria industrial ou no papel, aumentando, portanto, o custo de manutenção e operação dos equipamentos e os defeitos no papel
Potencial zeta	O potencial eletrocinético, também conhecido como potencial zeta mede, em mV, a carga superficial líquida das superfícies dos substratos. O balanço de cargas de uma suspensão de fibras, para a fabricação do papel, pode ser avaliado de duas maneiras: através da demanda iônica e da carga superficial.
<i>Pulper</i>	Equipamento utilizado no início do processo de fabricação do papel, com a finalidade de desagregar a matéria prima fibrosa, a celulose, a pasta mecânica ou as aparas
<i>Scott-Bond</i>	Ensaio do papel que prevê a energia requerida para delaminar uma folha de papel na direção z sob ação de um pêndulo de massa e velocidade controlada

SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> , também conhecida como MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.
Short-span	Força de compressão máxima, no plano do papel, que uma tira de 15 mm de papel pode suportar quando é apertada entre duas <i>garras</i> com uma distância entre elas de 0,7 milímetros. O ensaio permite prever a resistência à compressão de coluna do papelão ondulado
TAPPI	Technical association of the pulp and paper industry
TEMPO	2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxyl
<i>Testliner</i>	<i>Linerboard</i> fabricado com papel reciclado ou com fibras secundárias que atenda a requisitos de teste de aplicabilidade aos regulamentos de transporte de materiais.
TOCN	2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO)-oxidized cellulose nanofibril
UHKP	<i>Unbleached Hardwood Kraft Pulp</i>
USKP	<i>Unbleached Softwood Kraft Pulp</i>

LISTA DE SÍMBOLOS E NOMENCLATURA

EP	Erro padrão	
F	Relação de quadrados médios	
G	Gramatura de uma amostra	g/m^2
GL	Graus de liberdade	
IC	Intervalo de confiança	
IP	Intervalo de predição	
It	Índice de Resistência à tração	Nm/g
Lc	Largura de um corpo-de-prova	mm
P _h	Massa úmida	g
P _s	Massa seca	g
QM	Quadrado médio	
R	Resíduo	
R _t	Resistência à tração	kN/m
R ₀	Fator de refletância de somente uma folha de papel	
R ²	Coeficiente de determinação	
R ² (aj)	Coeficiente de determinação ajustado	
R ² (pred)	Coeficiente de determinação predito	
R _∞	Fator de refletância intrínseco	
S	Desvio padrão	
SQ	Soma de quadrados	
TS	Teor seco	%
Valor P	Grau de significância	
Valor T	Diferença entre uma estatística observada e seu parâmetro de população em unidades de erro padrão	
VIF	Fator de inflação de variância	

NORMAS UTILIZADAS

Ensaio	NORMA ABNT	Correlata Norma ISO
Determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525°C	ABNT NBR 13999: 2003	ISO 1762: 2015
Método por secagem em estufa	ABNT NBR NM ISO 287: 2012	ISO 287: 2009
Determinação do número de viscosidade-limite em solução de etilenodiamina cúprica (CED)	ABNT NBR ISO 5351: 2012	ISO 5351: 2010
Refinação em laboratório - Método do refinador PFI	ABNT NBR ISO 5264-2: 2012	ISO 5264-2: 2011
Preparação de folhas em laboratório para ensaios físicos. Parte 1: Método do formador de folhas convencional	ABNT NBR ISO 5269-1: 2006	ISO 5269-1: 2005
Determinação da resistência à drenagem pelo aparelho Schopper-Riegler	ABNT NBR 14031: 2004	ISO 5267-1
Refinação em laboratório - Método Valley	ABNT NBR 14347:1999 Versão Corrigida: 2013	ISO 5264-2: 2011
Atmosfera normalizada para condicionamento e ensaio e procedimento de controle da atmosfera e condicionamento das amostras	ABNT NBR NM ISO 187:2000 Versão Corrigida: 2000	ISO 187:1990
Determinação da gramatura	ABNT NBR NM ISO 536:2000 Versão Corrigida: 2002	ISO 536:2012
Determinação da permeância e resistência ao ar (faixa média) Parte 5: Método Gurley	ABNT NBR NM ISO 5636-5: 2006	ISO 5636-5: 2013
Determinação das propriedades de tração. Parte 2: Método da velocidade constante de alongamento (20 mm/min)	ABNT NBR NM ISO 1924-2: 2012	ISO 1924-2: 2008
Determinação da resistência ao arrebentamento	ABNT NBR NM ISO 2758: 2007	ISO 2758: 2014
Determinação da opacidade (fundo de papel) - Método da refletância difusa	ABNT NBR NM ISO 2471: 2001	ISO 2471: 2008
Ensaio	Método TAPPI	
<i>Kappa number of pulp</i>	TAPPI T236	
<i>Fiber length of pulp and paper by automated optical analyzer using polarized light</i>	TAPPI T 271	

SUMÁRIO

Página

1	INTRODUÇÃO	21
2	JUSTIFICATIVA.....	23
3	OBJETIVOS.....	27
4	DESCRIÇÃO DOS OBJETOS DO ESTUDO	28
4.1	Matérias-primas fibrosas.....	28
4.2	Composição química das fibras	31
4.2.1	Celulose.....	32
4.2.2	Hemiceluloses	34
4.2.3	Lignina	35
4.3	Processo Kraft ou Sulfato	37
4.4	Branqueamento.....	39
4.5	Fabricação de papel	40
4.5.1	Refinação mecânica	41
4.5.2	Matérias-primas não fibrosas	42
4.5.3	Máquina de papel	44
4.5.4	Papéis para embalagem: <i>Kraftliners</i>	46
5	REVISÃO DA LITERATURA.....	49
5.1	Nanotecnologia e nanomateriais celulósicos	49
5.2	Nanoceluloses	50
5.2.1	Obtenção de nanoceluloses	52
5.2.2	Aplicações de nanoceluloses na fabricação do papel	57
5.3	Métodos de caracterização.....	67
5.3.1	Retenção e drenagem	68
6	MATERIAIS E MÉTODOS	70
6.1	Material.....	70
6.2	Métodos.....	71
6.2.1	Obtenção de Nanoceluloses	71

6.2.2	Caracterização das pastas celulósicas.....	75
6.2.3	Refinação	77
6.2.4	Formação de folhas	78
6.2.5	Preparação das amostras - Refinador Valley.....	80
6.2.6	Formação de folhas com nanoceluloses	81
6.2.7	Ensaio para caracterização das pastas/folhas formadas	87
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	93
7.1	Caracterização das matérias primas	93
7.1.1	Propriedades físico-mecânicas	93
7.1.2	Resistência ao ar Gurley.....	96
7.1.3	Opacidade.....	98
7.1.4	Morfologia das fibras	98
7.2	Testes Iniciais.....	100
7.3	Ensaio preliminar.....	102
7.3.1	Propriedades Físico-Mecânicas.....	102
7.3.2	Resistência ao ar Gurley.....	109
7.3.3	Opacidade.....	112
7.4	Resultados do delineamento dos experimentos da pasta pré-branqueada com adição de nanoceluloses, amido, cola e polímero de retenção.....	114
7.4.1	Resultados Iniciais	114
7.4.2	Grau Schopper-Riegler da pasta pré-branqueada com nanoceluloses	116
7.4.3	Resultados em propriedades físico-mecânicas com CNF.....	116
7.4.4	Resultados em propriedades físico-mecânicas com MFC.....	126
7.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	134
7.6	Discussão geral dos resultados obtidos	149
7.7	Avaliação econômica.....	150
7.8	Formação de folhas em dupla camada	154
8	CONCLUSÕES E FUTUROS TRABALHOS.....	159
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	163
	APÊNDICE A – DADOS DAS PROPRIEDADES DAS FOLHAS FORMADAS NO LABORATÓRIO	179

APÊNDICE B – MORFOLOGÍA DAS FIBRAS DAS PASTAS CELULÓSICAS UTILIZADAS	209
APÊNDICE C – LAVAGEM PASTA KRAFT DE EUCALIPTO PRÉ- BRANQUEADA.....	212
APÊNDICE D – CARACTERÍSTICAS DAS CNF.....	213
APÊNDICE E - MICROSCOPIA ELECTRÔNICA DE VARREDURA (SEM)..	214

1 INTRODUÇÃO

A indústria mundial tem passado por inúmeras mudanças em busca de matérias primas, processos e produtos mais sustentáveis. A utilização de materiais biodegradáveis e/ou com potencial de reuso na cadeia produtiva ganha espaço e, lentamente, torna-se realidade para muitas indústrias de transformação e conversão. Biorrefinarias, que visam integrar processos e equipamentos para geração de bioprodutos de maneira sustentável, têm-se desenvolvido nos últimos anos e tem sido foco ativo de estudos.

A busca crescente por matérias-primas renováveis coloca a celulose em destaque, como um material renovável, biodegradável, de baixo custo, mostrando ainda excelentes propriedades físico-mecânicas. Dentre os produtos obtidos a partir da celulose têm-se as chamadas microfibras e nanofibras de celulose, que podem ser produzidas a partir de qualquer fonte de biomassa lignocelulósica.

O uso e a obtenção de micro e nanofibras de celulose e suas aplicações em materiais compósitos despertam a atenção de pesquisadores por se apresentarem como um material com alta resistência e rigidez, aliado ao fato do ter baixo peso (SIRÓ e PLACKETT, 2010). Além das suas excelentes propriedades mecânicas, as micro e nanofibras de celulose mostram outras interessantes propriedades para reforços em compósitos.

As micro e nanofibras de celulose conquistam espaço nos meios industriais, principalmente por suas características ópticas e de resistência mecânica. Quando são aplicadas na produção de materiais estruturados, elas não somente alteram o comportamento físico-mecânico exibido pelos materiais, mas também afetam suas propriedades ópticas. Além disso, as micro e nanofibras de celulose são materiais biodegradáveis.

Na fabricação de papéis, as fibras celulósicas são a matéria-prima principal. Elas podem ser extraídas de biomassa lignocelulósica por processo mecânico ou químico e podem ser longas, por exemplo, quando procedente de árvores de coníferas como o *pinus*, ou curtas, por exemplo, quando

procedentes de árvores de folhosas como o eucalipto. As fibras curtas de eucalipto são, usualmente, utilizadas para a fabricação de papéis para imprimir e escrever, e de papéis *tissue*^[1], e as fibras longas de *pinus* são utilizadas na fabricação de papéis para embalagens. Neste contexto, os papéis cartão e sacos de embalagem possuem diferentes características em relação aos produtos destinados à higiene e ao processo de imprimir e escrever. Apesar dos fundamentos de processos serem os mesmos (EK *et al.*, 2009), a sua finalidade como produto requer atenções diferentes em suas propriedades (NISKANEN, 2012).

O Brasil é um grande produtor de fibras celulósicas procedentes do Eucalipto com 66,30 % da produção total mundial de celulose Kraft de eucalipto^[2]. Deste modo, toda e qualquer pesquisa para desenvolvimento do mercado para fibras curtas de eucalipto é relevante para as empresas brasileiras de EKP (*Eucalyptus Kraft Pulp*). Considerando este fato, o **objeto** do estudo é “*conhecer quais são as limitações ou vantagens da substituição de fibras longas não branqueadas em papel para embalagem por fibras curtas de eucalipto, e quanto o uso de micro e nanofibras de celulose podem influir na melhoria das propriedades do papel quando se usam fibras curtas*”.

¹ Papéis sanitários, também chamados de papéis *tissue*, são folhas ou rolos de papéis de baixa gramatura, usados para higiene pessoal e limpeza doméstica, como papel higiênico, lenços faciais, papel-toalha e guardanapos. Além das fibras virgens, eles podem ter, como característica de sua composição, o uso de aparas recicladas.

² HAWKINS WRIGHT. **The outlook for paper grade pulp demand, supply, cost and prices.** Dezembro, 2015. <<http://www.hawkinswright.com>> Relatórios desta empresa de consultoria independente de informação de negócios e inteligência de mercado são acessíveis para assinantes.

2 JUSTIFICATIVA

Estimativas recentes apontam para uma tendência do aumento da demanda mundial de produtos florestais para energia, celulose e papel, e produtos da madeira sólida e seus derivados. Ainda, os programas governamentais brasileiros, como o Programa de Aceleração do Crescimento (PAC), com a ênfase na infraestrutura e construção civil, aumentaram a demanda nacional por madeira e aqueceram o mercado madeireiro nacional.

Na indústria papeleira brasileira a principal fonte de fibras são os eucaliptos. Isto por eles terem maior adaptabilidade, maior crescimento por hectare e por ano, e o corte poder ser efetuado em tempos menores.

O uso de micro e nano-compostos apresenta um grande campo de aplicações, entre eles a adição de nanoceluloses, CNF (*cellulose nanofibers*) e MFC (*microfibrillated cellulose*) ao papel, as quais podem aumentar as propriedades de resistência mecânica, a *printabilidade* (imprimibilidade em papel) e atuar como barreira para líquidos e gases.

A escassez de recursos florestais, o aumento da demanda de produtos do papel e a vocação e a experiência do Brasil pelo plantio de madeira de fibras curtas (eucalipto) tornam importante a realização de estudos referentes à utilização dessas fibras em substituição às fibras longas, tais como nos papéis *Kraftliner*³ que são fabricados principalmente a partir destas fibras longas de coníferas.

Pelo exposto, justifica-se o escopo do estudo, que leva a um desafio de compreensão das oportunidades e restrições técnicas e tecnológicas de substituição de fibras longas na produção de papéis para embalagens, especialmente na linha de *Kraftliners*, e como a aplicação de nanotecnologia

³ *Kraftliner*, também chamado de capa ou papel Kraft de cobertura, mas também podendo ser utilizada nas folhas externas de papel multicamada, usualmente é fabricado com pasta não branqueada (ou eventualmente branqueada) de fibras longas de *pinus* com gramatura de 100-120 g/m² para obter resistência física. Uma definição mais restritiva é encontrada em M. KOURIS. **Dictionary of Paper**. Atlanta. TAPPI Press, 1996 onde exige que haja mais de 80% de fibras virgens, mas não define que seja com fibras longas de celulose.

pode modificar as propriedades do papel. Folhas foram formadas em laboratório com pastas de eucalipto e *pinus* em diferentes condições de aplicação de MCF e CNF, como ou sem os aditivos químicos comumente utilizados na fabricação de *Kraftliners*. Assim, mediram-se as propriedades físico-mecânicas das folhas fabricadas manualmente em laboratório, além das folhas industriais para referência, para avaliar a substituição das fibras longas por fibras curtas na fabricação de papéis *Kraftliners*.

Estrutura da tese

A presente Dissertação na sua estrutura contém:

Capítulo 1 que explica o contexto técnico e o mercado para a importância de melhorias na produção de papel de embalagens;

Capítulo 2 que descreve a relevância de estudos de aplicação de nanofibras e microfibras de celulose na produção de papel para embalagens;

Capítulo 3 que define os objetivos da Dissertação;

Capítulo 4 que contém uma breve descrição dos objetos do estudo, desde as características de matérias primas fibrosas e sua composição química, o processo de fabricação de fibras de celulose que são utilizadas para produção de papel, o eventual processo de branqueamento de fibras quando necessário, e o processo de fabricação de papel, com destaque para *Kraftliner* e as propriedades mais relevantes em papéis para embalagem;

Capítulo 5 que apresenta a revisão bibliográfica dos aspectos mais relevantes para a Dissertação, subdivididos em nanoceluloses para o uso em papéis e os métodos da sua caracterização;

Capítulo 6 que descreve os materiais e os métodos para desenvolvimento experimental dos estudos, os materiais obtidos para ensaios experimentais, métodos de obtenção de nanoceluloses; normas de caracterização das pastas celulósicas, procedimentos para

refinação de fibras em moinho PFI e refinador Valley, formação de folhas manuais, planejamento e execução da formação de folhas com nanocelulose e aditivos químicos e os ensaios de caracterização das fibras e folhas produzidas;

Capítulo 7 que apresenta e discute os resultados dos experimentos;

Capítulo 8 que conclui com os principais achados da discussão dos resultados da Dissertação e sugere futuros trabalhos;

Referências Bibliográficas com as citações dos trabalhos utilizados na Dissertação, e finalmente, com os Apêndices e Anexos necessários para eventual detalhamento das informações nessa Dissertação. As referências auxiliares, que não são diretamente relevantes para o escopo da Dissertação, são anunciadas em notas de rodapé.

Como resultados diretos da Monografia, foram submetidos dois trabalhos em CIADICYP 2016 (*Iberoamerican Congress on Pulp and Paper Research*), um congresso internacional trilingue, que será preferencialmente em Inglês por ser realizado em 4-9 de Setembro de 2016 em Helsinki, Finlândia.

- CRUCES-CERRO, J.; D'ALMEIDA, M.L.O.; FERREIRA, P.J.T.; PARK, S.W. Effect of nanofibrils (NFC) added with cationic polyelectrolyte in paper formation with unbleached fibers. In: **CIADICYP 2016 (*Iberoamerican Congress on Pulp and Paper Research*)**. September, 4-9, 2016. Helsinki. Finland.
- CRUCES-CERRO, J.; D'ALMEIDA, M.L.O.; SILVA, P.L.F.; PARK, S.W. Use of nanofibers in brown *pinus* fibers for packaging. In: **CIADICYP 2016 (*Iberoamerican Congress on Pulp and Paper Research*)**. September, 4-9, 2016. Helsinki. Finland.

Além desses trabalhos, como resultados do processo de aprendizado, estudo em Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, que necessita do entendimento em diferentes aspectos de caracterização de madeira brasileira e dos aspectos de fabricação do papel, incluindo fibras recicladas, foram publicados em Congressos Internacionais e Nacionais os seguintes trabalhos:

- CRUCES-CERRO, J.; CARBAJO, J.M.; GÓMEZ, N.; REVILLA, E.; VILLAR, J.C. Estudio de la influencia del estuco en la reciclabilidad de papeles revista. In: **VII Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel**, 2012, São Paulo, Brazil.
- CARBAJO, J.M.; CRUCES-CERRO, J.; GÓMEZ, N.; QUINTANA, E.; REVILLA, E.; VILLAR, J.C. Influencia de la Cantidad de Estuco en el Reciclado de Papeles de Impresión. In: **13^{er} Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales**, 2013, Puerto Iguazú, Argentina.
- CRUCES-CERRO, J.; BASTOS, N.R.; FERREIRA, D.C.; CARDOSO, M.B.; D'ALMEIDA, M.L.O.; PARK, S.W.; VILLAR, J.C. Influência da biodeterioração por fungos xilófagos nas características de eucalipto. In: **Iberomeric Congress on Pulp and Paper Research, 2014**, Medellin, Colombia, 2014.
- CRUCES-CERRO, J.; CARDOSO, M. B.; FIORITTI, R.R.; FERREIRA, D. C.; D'ALMEIDA, M. L. O.; PARK, S.W.; VILLAR, J.C. Influência de cozimentos químicos sobre as propriedades calorimétricas de madeira fungada. In: **The 48th Pulp and Paper International Congress / BEM2015. The 1st Iberoamerican Conference on the Bio-economy**, 2015, São Paulo. (Held jointly)
- CRUCES-CERRO, J.; CARDOSO, M.B.; FERREIRA, D.C.; D'ALMEIDA, M.L.O.; PARK, S.W.; VILLAR, J.C. Lignin extraction from wood attacked by fungi. In: **Third International Symposium on Lignocelulosic Materials**, 2015. Concepción, Chile.

O autor da presente Dissertação está trabalhando para que, a médio prazo, a maioria destes trabalhos possa ser acessível na literatura aberta em periódicos do setor de celulose e papel.

3 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho consiste em produzir *Kraftliners* a partir de fibra curta de eucalipto com características semelhantes a fibras longas de *pinus*.

Para avaliar a viabilidade da substituição das fibras longas pelas fibras curtas, foram utilizadas uma pasta de *pinus* não branqueada, uma pasta de eucalipto não branqueada e uma pasta de eucalipto branqueada.

Para aumentar as propriedades mecânicas das fibras, são utilizados os aditivos químicos para produção de papéis *Kraftliner* e as microfibras celulose (MFC ou MCF) e as nanoceluloses (CNF) obtidas a partir de finos de fibra curta de eucalipto branqueada.

Os objetivos específicos são:

- Verificar as limitações ou as vantagens das fibras de eucalipto para substituição de fibra longa não branqueada na produção de papéis da linha de *Kraftliners*;
- Verificar as possibilidades para superar as eventuais limitações das fibras curtas de eucalipto em relação às fibras longas na produção de papéis da linha de *Kraftliners*, mantendo adequados os custos de produção de papéis.

4 DESCRIÇÃO DOS OBJETOS DO ESTUDO

4.1 Matérias-primas fibrosas

As fibras naturais são classificadas em mineral, animal ou vegetal, de acordo com sua origem. As fibras vegetais, as de madeira e as de *não-madeira*^[4], são formadas principalmente por uma matriz lignocelulósica.

A grande maioria das fibras utilizadas na fabricação de pastas celulósicas e papéis pertencem ao reino vegetal, com destaque para as fibras de madeira provenientes de árvores constituintes de dois grandes grupos, as dicotiledôneas (*Angiospermae*) e as coníferas (*Gymnospermae*). Estas madeiras são também conhecidas por folhosas (porosas, duras ou *hardwoods*, e usualmente identificadas como fibras mais curtas) e resinosas (não porosas, branda ou *softwood*, usualmente fibras mais longas), respectivamente.

As fibras de madeira são células vegetais compridas e são os elementos anatômicos majoritários que constituem a madeira. Uma fibra é capaz de estabelecer uniões e conformar-se sob uma superfície de maneira “uniforme” para formar o papel.

As fibras são compostas basicamente por parede primária e parede secundária (Figura 4.1). A parede secundária divide-se em parede secundária média e parede secundária interna. Cada uma das camadas da fibra possui sua própria organização e difere uma das outras em espessura, estrutura, composição química e orientação das microfibras com respeito ao eixo da fibra. Finalmente, rodeando a fibra encontra-se a lamela média que une as fibras entre si.

⁴ Não-madeira é um neologismo amplamente aceito pela comunidade industrial de celulose e papel, porque *nonwood fiber* consegue sintetizar uma denominação genérica para fibras naturais obtidas de plantas fibrosas de importância comercial, sazonais ou não, que incluem bambu, capim-elefante, sisal, palhas de cereais, bagaço de cana-de-açúcar.

Figura 4.1: Estrutura da madeira e da parede celular das fibras vegetais, P: parede primária, S1: parede secundária externa, S2: parede secundária média, S3: parede secundária interna e LM: lamela média.

Fonte: extraído de Kirk e Cullen (1998)^[5]

As principais espécies arbóreas fornecedoras das fibras de resinosas no Brasil são os pinhos e as araucárias. Estas fibras são conhecidas como “fibras longas”, uma vez que seu comprimento médio na árvore é maior que 2 mm, tipicamente entre 3 mm e 5 mm. As fibras são estreitas e alongadas, apresentando uma estrutura tubular, da onde se origina sua denominação “traqueídeos”.

A principal fonte das fibras de folhosas na indústria papeleira brasileira são os eucaliptos. Nestas fibras, aparecem dois elementos celulares principais, as fibras, e os elementos de vasos.

Na madeira, a grosso modo, existem xilema (responsável principalmente pela condução de água e sais minerais) e floema (responsável pela condução de material orgânico em solução). O xilema tem como elementos traqueais (na maior parte os traqueídeos, ou traquíedes, em *Gymnospermae* e os derivados de traqueídeos, chamados de vasos em *Angiospermae*),

⁵ Essa figura esquemática, com suas variantes, tornou-se clássica e perdeu-se a origem da idéia. Há muito tempo, já se tem a sua comprovação com topoquímica e microtomografia 2D e 3D. A presente figura foi extraída de: KIRK, T.K. e CULLEN, D. *Enzymology and Molecular Genetics of Wood Degradation by White-Rot Fungi. Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 1998.

células de sustentação e as células de parênquima que armazenam substâncias. As fibras de folhosas^[6], são, em geral, de dimensões menores que as resinosas. O comprimento destas fibras na árvore está entre 1 mm e 2 mm, e são popularmente conhecidas como “fibras curtas”. Os vasos são caracteristicamente maiores do que as fibras. A proporção em volume dos vasos pode ser superior a 50 %, mas proporção em peso é, em geral, inferior a 10 %.

As fibras de folhosas, por serem menores que as de coníferas, no passado foram consideradas menos adequadas para fabricação do papel, uma vez que o parâmetro em voga era principalmente a resistência. Entretanto, as fibras curtas dão a certos produtos as características melhores do que as fibras longas, como no caso de papéis para imprimir e escrever, e fornecem melhor volume específico (*bulk*) e maciez para papéis sanitários. As fibras curtas conferem a estes papéis uma formação mais uniforme, imprescindível para uma boa impressão.

Na tabela 4.1 estão relacionadas as principais diferenças dimensionais entre as fibras curtas (FC) e as fibras longas (FL). As características dimensionais explicam muito das diferenças entre as propriedades de fibras, e tem-se analisado em várias literaturas, como em Ververis et al. (2004), mas a tabela 4.1 fornece uma ideia geral, suficiente para o presente texto.

A madeira de coníferas é utilizada, geralmente, na produção de papéis para embalagens, devido a maior resistência física proporcionada por essas fibras.

⁶ As fibras em madeira podem ser vistas em ILVESSALO-PFÄFFLI, M-S. **Fiber Atlas**. Springer, 1995. As fibras de celulose produzidas industrialmente podem ser vistas em NANKO, H.; BUTTON, A.; HILLMAN, D. **The World of Market Pulp**. TAPPI Press, 2010, que contém uma boa análise da morfologia, características perante refino PFI e fotografia eletrônica de varredura de mais de 35 empresas de 22 países.

Tabela 4.1: Diferenças dimensionais entre fibras curtas (FC) e fibras longas (FL).

Fonte: Stenius (2004)

Tipo de célula	Orientação na árvore	Função principal	Fração no xilema (% vol.)	Comprimento (mm)	Espessura (µm)
<i>softwood</i>					
Traquídeos (fibras)	vertical	suporte e condução	90	1.5 – 6.0	20 - 50
Traquídeo radicular	horizontal	condução	< 5	0.01 – 0,16	2 - 50
Parênquima radicular	horizontal	estocagem	< 10	0.01 – 0,16	2 - 50
Parênquima epitelial	vertical e horizontal	excreção de resinas	< 1	0.01 – 0,16	2 - 50
<i>hardwood</i>					
Fibras	vertical	suporte	55	0.4 – 1.6	10 - 40
Elementos de vasos	vertical	condução	30	0.2 – 0.6	10 - 300
Parênquima longitudinal	vertical	condução	< 5	< 0.1	< 30
Parênquima radicular	horizontal	estocagem	15	< 0.1	< 30

4.2 Composição química das fibras

As condições climáticas, idade e o processo de nutrição digestiva influenciam não só a estrutura da fibra vegetal, mas também sua composição química. Uma revisão mais abrangente sobre fibras naturais e suas aplicações encontra-se em Bledzki e Gassan (1999).

Os materiais lignocelulósicos são compostos basicamente por celulose, hemiceluloses, lignina e constituintes menores. Na Tabela 4.2 são mostradas as porcentagens das estruturas moleculares típicas dos constituintes na madeira em geral.

Tabela 4.2: Componentes das madeiras
Fonte: D'Almeida (1988)

Componente	Presença (%)
Celulose	~ 50
Hemiceluloses	~ 20
Lignina	15 a 35
Constituintes menores	até ~ 10

4.2.1 Celulose

O componente principal dos vegetais é a celulose, a qual constitui 50% da matéria orgânica da biosfera (ROJAS, 2003). A celulose é um polissacarídeo formado por unidades de β -D-glucose, que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, dando origem a um polímero linear (D'ALMEIDA, 1988) com uma estrutura cíclica formada por seis átomos de carbono (Figura 4.2).

Figura 4.2: Estrutura da celulose.
Fonte: D'Almeida (1988)

D'Almeida (1988) descreve que as moléculas de celulose tendem a formar pontes de hidrogênio intramoleculares (entre unidades de glicose da mesma molécula) e intermoleculares (entre unidades de glicose de moléculas adjacentes). O primeiro tipo de interação é responsável por certa rigidez das cadeias unitárias, e o segundo pela formação da fibra vegetal, ou seja, as moléculas de celulose se alinham, formando as microfibras, as quais formam as fibrilas que, por sua vez, ordenam-se para formar as sucessivas paredes celulares da fibra (Figura 4.3).

Cada fibra de celulose tem de 10.000 até 15.000 monômeros. A estrutura estabiliza-se por pontes de hidrogênio intra e intercatenários (SJÖSTRÖM, 2010; ROJAS, 2003). As ligações de hidrogênio intramoleculares e

intermoleculares fazem com que a fibra de celulose seja um polímero estável e apreciado como reforço em compósitos.

Figura 4.3: Ilustração esquemática da formação da fibra celulósica

Fonte: Extraído de Klock, et al. (2005)^[7]

A roseta, uma estrutura de seis lobos onde tem-se a produção de celulose pelo complexo multimérico transmembrana celulose sintase (CESA), foi observada por microscopia eletrônica (KIMURA et al., 1999). Déjardin et al. (2010)^[8] revê a formação da madeira como um processo biológico complexo, envolvendo cinco maiores etapas de desenvolvimento, incluindo a divisão celular a partir de um meristema secundário (tecidos embrionários formadores das diversas partes da planta) chamado de câmbio vascular, a expansão das células (o alongamento das células e o alargamento radial), a deposição da parede celular secundária, a morte celular programada, e a formação do cerne. O xilema divide-se em duas regiões distintas: o alburno que é a parte externa formada por células vivas e o cerne formado por células mortas. A produção de celulose em cristalitos (tipo I), ou nativa, é intercalado de regiões amorfas fazem parte do processo de biossíntese.

⁷ Essa figura esquemática também tornou-se clássica e perdeu-se a origem da idéia. Presente figura foi extraída de apostila de curso da Prof. Graciela Muñiz em Engenharia Florestal de UFPr. Ver KLOCK, MUÑIZ, G.I.B.; HERNANDEZ, J.A.; ANDRADE, A.S. **Química da madeira**. 3.ed. UFPr. Curitiba, 2005. 86p. (Apostila).

⁸ Esses autores descrevem o desenvolvimento de estudos genômicos em espécies lenhosas, bem como a engenharia genética, e o recente progresso na compreensão dos mecanismos moleculares subjacentes à formação da madeira, em dois aspectos diferentes: o processo de lignificação e o controle do ângulo de microfibrilas na parede celular das fibras de madeira e suas principais características. Ambas são propriedades dos materiais de madeira.

Outro tipo de celulose, mais estável, é chamado de tipo II, ou chamado de regenerado por ser celulose precipitada de solução alcalina, tem estrutura também cristalina. A celulose exibe um polimorfismo, devendo ser destacado sete polimorfos (I_{α} , I_{β} , II, III_I , III_{II} , IV_I e IV_{II}) que podem ser interconvertidos. (SIQUEIRA et al., 2010). As fibras de celulose apresentam regiões cristalinas altamente organizadas e também regiões amorfas, onde as cadeias de celulose estão agrupadas de maneira irregular. Essas regiões não possuem delimitações e a razão entre elas pode variar de acordo com a origem da celulose (ALMEIDA et al., 2010). A celulose pode ser convertida em amorfo através de ataques químicos (EL SEOUD et al., 2008).

4.2.2 Hemiceluloses

Segundo D'Almeida (1988), o termo hemiceluloses refere-se a uma mistura de polímeros polissacarídeos de baixa massa molar, os quais estão intimamente associados com a celulose no tecido das plantas. Na composição das hemiceluloses podem aparecer as seguintes unidades de açúcar: β -D-xilose, β -D-manose, β -D-glucose, α -L-arabinose, α -D-galactose, ácido β -D-glucorônico, ácido β -D-galacturônico e ácido α -D-4-O-metilglucourônico (Figura 4.4).

As hemiceluloses podem ter cinco átomos de carbono, sendo denominadas pentoses ou seis átomos de carbono, sendo denominadas hexoses. Pentosanas e hexosanas são, por conseguinte, anidridos poliméricos de pentoses e hexoses com as formulas gerais $(C_5H_8O_4)_n$ e $(C_6H_{10}O_5)_n$, respectivamente, onde n é o grau de polimerização (D'ALMEIDA, 1988). Portanto, as hemiceluloses são polímeros nos quais participam pelo menos dois tipos de unidades de açúcar. As hemiceluloses são muito mais solúveis e instáveis que a celulose (BIERMAN, 1996). Elas são solúveis em hidróxido de sódio (NaOH) e seus baixos pesos moleculares as tornam parcialmente solúveis em álcali a elevadas temperaturas, tal como acontece no processo Kraft.

Figura 4.4: Principais açúcares que compõem as hemiceluloses
Fonte: D'Almeida (1988)

4.2.3 Lignina

A lignina confere rigidez à parede da célula e age como um agente permanente de ligação entre as células vegetais, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra.

As ligninas presentes nas paredes celulares das plantas estão sempre associadas com as hemiceluloses. A maioria das ligninas contém quantidades variáveis de ligações covalentes.

As moléculas de lignina estão compostas por um sistema aromático de fenilpropano (EK et al., 2005)^[9]. A lignina é hidrofóbica e tem uma estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol.

⁹ HENRIKSSON, G.; LENNHOLM, H. Cellulose and Carbohydrate Chemistry. cap. 4, p.71-100. TELEMAN, A. Hemicelluloses and Pectins. Cap.5, p.. 101-120. Henriksson, G. Lignin. cap. 5, p.121-146. In: EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. **Pulp and Paper Chemistry and Technology**. Volume 1: Wood Chemistry and Wood Biotechnology. Berlin. De Gruyter, 2009.

A estrutura principal da lignina provém da polimerização de precursores primários: álcool trans-coniferílico; álcool trans-sinapílico; e álcool trans-para-cumárico (Figura 4.5). A constituição da lignina muda dependendo da planta. Portanto, esse polímero natural amorfo é complexo e não deve ser considerado como uma substância química única. No caso das madeiras, a lignina pode ser dividida em dois tipos: ligninas guaiacil e ligninas guaiacil-siringil. A primeira classe corresponde às ligninas predominantes nas coníferas e a segunda às predominantes nas folhosas (D'AMEIDA, 1988). As coníferas apresentam maior teor de lignina em comparação com as folhosas, além de apresentar diferenças estruturais.

A lignina siringil apresenta estrutura menos condensada do que a lignina guaicil, não possuindo o carbono reativo cinco (C5) disponível para reação na etapa de polimerização da biossíntese da lignina, conseqüentemente são mais favoráveis à deslignificação pelo processo Kraft (GOMES et al., 2008). Segundo os mesmos autores, a lignina guaicil, por possuir o grupo C5 disponível para reação com outros anéis de fenilpropano, torna-se um componente de maior massa molecular.

Figura 4.5: Alcoóis precursores da lignina

Fonte: D'Almeida (1988)

A relação dos tipos de lignina siringil/guaicil varia em folhosas e coníferas. Foelkel (2009)^[10], em seu e-book de divulgação do conhecimento no setor de celulose e papel, descreve que a relação de ligninas siringil/guaiacil para

¹⁰ FOELKEL, C.E.B. Propriedades papeleiras das árvores, madeiras e fibras celulósicas dos eucaliptos. 2009. 111p. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**. Disponível em: <<http://www.eucalyptus.com.br>> Acesso em: 09 jan. 2016.

madeira de clones de eucalipto varia de 3 a 3,5. O mesmo autor cita que a relação para *Eucalyptus urophylla* apresenta valores de 2 e o *Eucalyptus globulus* apresenta uma relação de 4 a 6. Gomes et al. (2008) observam uma relação de 2,7 a 2,9 para clones de eucalipto. Para *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* uma relação de 2,07 tem sido observada por Júnior e Colodette (2011).

4.3 Processo Kraft ou Sulfato

O processo químico de cozimento, ou polpação, da madeira para a obtenção de pasta celulósica denominado Kraft envolve o cozimento de cavacos de madeira com produtos químicos a altas temperaturas e a altas pressões. Hoje, Kraft é o processo mais utilizado no mundo para produção de pasta celulósica e em processos contínuos existem várias modalidades^[11] em que através de melhor perfil de concentração de reagentes NaOH e Na₂S utiliza-se um perfil de temperatura menor com a sua correspondente pressão menor, em conceitos de deslignificação estendida e seus variantes.

Nesse licor reagente contendo hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), estão envolvidos os seguintes equilíbrios que dependem da temperatura, concentração e as suas características termodinâmicas (GULLICHSEN e FOGELHOM, 1999):

¹¹ A tecnologia de polpação Kraft pode ser vista em de forma sumária em EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. **Pulp and Paper Chemistry and Tecnology**. Volume 2: Pulping Chemistry and Technology. Berlin. De Gruyter, 2009. A descrição de diferentes processos e suas operações pode ser visto em GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, C.J. Book 6A: Chemical Pulping. In: **Papermaking Science and Technology Series**. FI & TAPPI Publ. 1999. (volume 6B trata de equipamentos e operação do ciclo de recuperação dos reagentes NaOH e Na₂S).

Hidróxido de sódio (NaOH) é um reagente mais abrangente para ataque aos carboidratos (celulose e hemicelulose) e às diferentes ligninas, mas sulfeto de sódio (Na₂S) torna essas reações mais seletivas, o que antigamente era coloquialmente dito que sulfeto “protege” carboidratos^[12]. Por isso o cozimento ou polpação também é chamado com mais enfaticamente de deslignificação. Lembrando-se da topoquímica da madeira, onde a lignina concentra-se mais em lamela média e depois em parede primária, a deslignificação se dará significativamente nessas partes. Também lembrando que “lignina” é uma designação genérica para diferentes e complexas configurações deste polímero natural, desde o ponto de vista tecnológico considera-se que existe uma fase de ataque inicial, seguida de período principal e a parte mais resistente ao ataque às ligninas, denominada período final. Os modelos mecanísticos de ataque nas estruturas da lignina são revisados em Park e Pinto (1990) e o modelo cinético de deslignificação de eucalipto é detalhado em Giudici e Park (1996). O número Kappa é o grau de oxidação por permanganato das fibras celulósicas e é uma indicação de ligninas ainda existentes nas fibras, ou seja, grau de deslignificação é importante para estimar ligninas residuais depois do período final de polpação. Recentemente verificou-se a existência de ácidos hexenurônicos que concorrem com a lignina na determinação do número Kappa e no consumo de reagentes, o que é relevante para a fase de branqueamento das fibras. Portanto, pode-se ver em Sixta e Rutkowska (2007) um trabalho de cinética de eucalipto considerando esses ácidos hexenurônicos^[13].

¹² Também é interessante ver a descrição de reações de carboidratos tal como se conhecia em 1979, em GOMIDE, J.L. Reação dos carboidratos e dissolução dos constituintes da madeira, durante pasteado alcalina. **O Papel**, São Paulo, v.40, n.11, p.119-128, nov. 1979.

¹³ Descrição abrangente e detalhada de deslignificação encontra-se em SIXTA, H. **Handbook of Pulp**. 2 volumes. Berlin. Wiley-VCH. 2006.

4.4 Branqueamento

Na maioria dos produtos de polpação de eucalipto, interessa como valor comercial as fibras branqueadas BEKP (*Bleached Eucalyptus Kraft Pulp*). Portanto, os agentes cromóforos, na maior parte devido à lignina residual e de condensação (fragmentos de lignina que se recombina e permanecem na fibra) devem ser removidos por agentes mais agressivos. Desse modo, o branqueamento da pasta celulósica tem como o principal objetivo aumentar a alvura, seja por eliminação ou modificação da lignina residual do cozimento.

A utilização do cloro elementar (Cl_2) tem sido cada vez menor por questões ambientais, sendo substituído por dióxido de cloro (Cl_2O) nos processos ECF (*Elemental Chlorine Free*). Outros oxidantes utilizados em branqueamento são hipocloritos, oxigênio, peróxido de oxigênio, ozônio, perácidos e hidróxido de sódio. Dependendo da sua natureza química, esses reagentes fazem ataque nucleofílico ou eletrofílico, e dependendo de reagentes, o meio deve ser alcalino ou ácido. Assim, pode-se ter uma sequência de torres com esses reagentes e suas combinações intercaladas de lavagem (alcalina) com diferentes condições operacionais. Uma boa referência para detalhes de tecnologia encontra-se em Colodette e Gomes (2015).

A inserção de uma etapa de oxidação de lignina residual por oxigênio logo após a polpação pode ser entendida como uma extensão de deslignificação e, ao mesmo tempo, por se localizar antes da sequência das etapas de branqueamento, pode ser entendida como início de branqueamento. Assim, essa etapa é denominada de pré-branqueamento por oxigênio ou simplesmente Pré- O_2 ou PreO, que visa diminuir a emissão de carga poluente, aumentar rendimento e facilitar o branqueamento posterior. As fibras que saem dessa etapa ainda é “marrom claro”, o que indica alto conteúdo de lignina residual em relação às pastas branqueadas.

4.5 Fabricação de papel

O papel consiste em uma trama de fibras, formada sobre uma tela, a partir de uma suspensão aquosa, mantida unida por pontes de hidrogênio. Além das fibras, no papel encontram-se minerais adicionados na massa (na suspensão da pasta antes da fabricação do papel) ou na superfície (na forma de revestimentos). Igualmente, no papel encontram-se aditivos químicos na massa ou na superfície, utilizados para melhorar as propriedades do papel ou para facilitar o processo de formação.

Na atualidade encontram-se mais de 500 tipos de papel no mercado, geralmente classificados em quatro grandes grupos (CRUCES-CERRO, 2013):

- **Papéis para imprimir e escrever:** Destinados ao uso como suporte de impressão e escritura (jornais, “cut-size”, papéis revestidos, etc.);
- **Papéis para fins sanitários:** Fabricados para a higiene e a limpeza em geral (papel higiênico, papel toalha, etc.);
- **Papéis para embalagens:** Destinados a envolver, transportar e proteger diferentes produtos (caixas de cartão corrugado, sacos, etc.);
- **Papéis especiais:** Engloba-se nesta categoria os que, por seu uso ou peculiaridades, não entram em nenhuma das categorias dos outros papéis (papel seda, papel filtro, etc.).

As principais operações na formação dos papéis são a refinação mecânica das fibras celulósicas (com eventual refino enzimático), adição das matérias-primas não fibrosas, e a operação da máquina de papel em si mesma, composta, a grosso modo, da formação ou a consolidação da folha de papel, drenagem de “água”, prensagem para remoção mecânica da água, e a secagem, podendo ter uma seção intermediária de colagem superficial quando for o caso. O acabamento desses papéis podem ter calandragem, supercalandragem, colagem superficial e revestimento, que são tratamentos da superfície do papel.

4.5.1 Refinação mecânica

A refinação é uma operação de preparação da pasta celulósica, na qual, por intermédio da ação de um trabalho mecânico e um meio aquoso, modifica a morfologia das fibras, visando conferir, ao papel ou ao produto a que se destinam, determinadas propriedades desejáveis.

Industrialmente, o processo de refinação consiste em fazer passar uma suspensão de fibras através de dois discos, um fixo (estator) e um em movimento (rotor). Desta forma, ao passar as fibras entre os discos de refinação as fibras sofrem um efeito de corte, esmagamento entre si e entre as ranhuras dos discos. Existem variantes tais como duplo discos rotores, discos cônicos, e outros. Existem diferenças fundamentais entre o processo de refinação industrial, que atualmente migrou para discos, com os princípios de cisalhamento de fibras (CUBEROS-MARTINEZ e PARK, 2012), e a refinação em laboratório, com os princípios de batimento contínuo das fibras, tal como antigamente, (YASUMURA et al., 2008) e ainda hoje é largamente utilizada para analisar as qualidades de fibras (YASUMURA et al., 2012).

Devido ao trabalho mecânico durante a refinação, rompem-se e eliminam-se parcialmente as paredes primárias e secundárias, externas da fibra, permitindo a penetração de água que provocará seu inchamento e possibilitará a fibrilação interna. Devido a estes efeitos mecânicos, a fibra adquirirá um aspecto desfibrilado, aumentando sensivelmente sua superfície e volume específico, tornando-se ainda mais flexível e macia, porém diminuí o *bulk* total da folha de papel devido ao colapso das fibras.

Alguns efeitos não desejáveis podem ocorrer, como uma diminuição das fibras por fratura e a produção de finos (desprendimento das capas externas e de microfibras).

Os efeitos principais da refinação^[14] na pasta de celulose são:

¹⁴ Para ver os efeitos do refino das fibras celulósicas e a geração, e morfologia, dos finos, uma boa referência é FERREIRA, P.J.T. **Estudos de pastas Kraft de Eucalyptus globulus: características**

- Ruptura das pontes de hidrogênio intra-fibra e sua substituição por pontes de hidrogênio fibra-água (fibrilação interna);
- Fibrilação externa;
- Formação de finos;
- Diminuição do tamanho das fibras.

Por outra parte, os parâmetros que tem maior influência na refinação da pasta celulósica são: tipo de pasta, pH, temperatura, consistência, velocidade de rotação dos discos, características dos discos e a intensidade (energia) de refinação.

4.5.2 Matérias-primas não fibrosas

As principais matérias-primas não fibrosas^[15] utilizadas na fabricação de papéis podem-se dividir em:

- **Cargas minerais:** Minerais brancos adicionados para melhorar as propriedades óticas e de impressão;
- **Aditivos funcionais:** Incrementam as propriedades existentes ou conferem uma nova propriedade ao papel e seus exemplos são os agentes de colagem interna, agentes de resistência a seco, agentes de resistência a úmido, alvejantes óticos, e outros;

estruturais e aptidão papelreira. Coimbra, 2000. 361p. Tese (Doutor em Engenharia Química) - Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade de Coimbra, 2000, incluindo o seu capítulo de revisão bibliográfica.

¹⁵ A Química da Parte Úmida no processo de fabricação do papel é por si só uma grande área de conhecimento, e o presente texto deve ser considerado como uma ilustração. A introdução da tecnologia pode ser encontrada em HOLIK, H. **Handbook of Paper and Board**. 2 volumes. 2nd ed. Berlin. Wiley-VCH 2013 e EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. Pulp and paper chemistry and technology. Volume 3: **Paper Chemistry and Technology**. Berlin. De Gruyter, 2009. Um livro com maiores referências é de R. ALÉN. Papermaking Chemistry. Volume 4. (2nd edition) In: **Papermaking Science and Technology Series**. Finnish paper engineer's association and TAPPI Publ. 2007. Em Português pode ser visto em SILVA, D.J. **Química da parte úmida em processo de fabricação de papel** – Interações em interfaces sólido-líquido. São Paulo, 2010. 293p. Tese (Doutor em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2010 e FERNANDES, E.T. **Nanopartículas de sílica coloidal como agente da parte úmida na fabricação de papel**. São Paulo, 151p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2013.

- **Aditivos de processo:** Auxiliam na limpeza e desempenho da fabricação do papel, e seus exemplos são os agentes de retenção, agentes de controle microbiológicos, agentes de drenagem, controladores de *pitch* e agentes anti-espumantes.

Nos papéis para embalagens *Kraftliner* não se utilizam cargas minerais, e as principais matérias-primas não fibrosas empregadas são:

- **Agentes de colagem:** As fibras celulósicas são extremamente absorventes. A colagem deve conferir ao papel resistência à penetração da água. O sistema mais empregado no caso de papéis para embalagem é a colagem a pH ácido (4,5 – 5,0), com colas de breu, e as resinas modificadas para condições alcalinas, tais como ASA (*alkenylsuccinic anhydride*) e AKD (*alkylketene dimer*);
- **Agentes de resistência a seco:** São agentes empregados para aumentar a resistência do papel após a secagem, geralmente aumentam as propriedades como estouro, tração, coesão interna, e para prevenir a geração de pó ou a soltura de fibras superficiais. Os aditivos mais empregados são amidos catiônicos. Estes agem aumentando a resistência das ligações inter-fibras. Por outro lado, o amido necessita ser cationizado, pois amido também é um carboidrato, logo é aniônico como as fibras celulósicas. Incorporando-se ao amido os grupos catiônicos, estes lhes conferirão carga positiva, e assim poderá unir-se fortemente às fibras. As fibras branqueadas possuem carga aniônica. As fibras de pastas mecânicas, por ter lignina, e pastas marrons, por ter lignina residual da polpação, possuem essa carga aniônica em maior grau do que as pastas branqueadas;
- **Agentes de resistência a úmido:** São importantes para aqueles papéis que devem resistir a uma alta umidade. São usados para reforçar as ligações inter-fibras contra a ação da água. Tipicamente, são usados agentes catiônicos tais como ureia formaldeído, melanina formaldeído e poliamina, e outros polímeros. Deve-se lembrar de que

agentes de colagem são também agentes que aumentam a resistência a seco e a úmido;

- **Agentes de retenção:** O uso de agentes de retenção e drenagem tem como principal objetivo fixar as partículas, tais como cargas minerais e finos, de pequenas dimensões, e com a consequente micro-floculação das fibras e o aumento da drenagem. Geralmente são usados agentes floculantes, como polímeros sintéticos (polieletrólitos) e/ou sulfato de alumínio, e outros polímeros.

4.5.3 Máquina de papel

A formação do papel envolve as etapas abaixo descritas:

- **Formação:** Deposição de fibras de uma suspensão aquosa sobre uma tela;
- **Drenagem:** Retirada de água por forças como a gravidade ou diferença de pressão mantida por vácuo;
- **Prensagem:** Remoção da maior quantidade possível de água da folha de papel antes de submetê-la à secagem por calor;
- **Secagem:** Secagem por ar ou secagem da folha de papel sobre uma superfície aquecida (com eventual colagem superficial entre as secagens).

A máquina de papel é um equipamento para formação contínua, retirada de água, prensagem e secagem do papel (Figura 4.6). O tipo mais comum de máquina de papel é a de mesa plana, onde uma suspensão diluída de fibras (tipicamente 0,3 % a 0,6% de consistência) é depositada sobre uma mesa de tela metálica ou sintética. A água é removida por gravidade ou pela diferença de pressão desenvolvida por rolos da mesa, ou por equipamentos de sucção. Mais água é retirada na seção de prensas até a consistência de 35% - 55%. Finalmente, a folha é seca por aquecimento com vapor na seção de secagem.

Figura 4.6: Máquina de Papel
Extraído de Cruces-Cerro, 2013

As fibras celulósicas devem ser depositadas na tela em uma consistência muito baixa, para garantir a boa formação do papel, ou seja, para que haja uma distribuição uniforme das fibras, desenvolvendo uma espessura constante. A função da máquina de papel é retirar a água que foi adicionada para garantir a uniformidade do papel.

As etapas mais importantes após a formação do papel são (YASUMURA, 2012):

- **Calandragem:** Depois da seção de secagem, o papel é pressionado por cilindros de aço aquecidos para se obter qualidade superficial, um processo chamado de calandragem. O papel é então enrolado em grandes bobinas chamadas de rolo jumbo;
- **Supercalandragem:** A supercalandragem é uma operação de acabamento de papel, geralmente como uma operação independente após a fabricação, que consiste em um grau adicional de calandragem realizado em uma máquina especial, que não está ligada à máquina de papel;
- **Colagem superficial:** Os processos de calandragem e supercalandragem são tratamentos que alteram a natureza das fibras da superfície, sem adição de nenhum composto. Já a colagem superficial e o revestimento envolvem a adição de outras substâncias à superfície do papel;
- **Revestimento:** Em papel para imprimir e escrever o revestimento mais comum é de pigmento mineral, ou seja, adição ao papel de uma camada fina de minerais emulsionados em polímero. Em papéis para embalagem podem existir outros tipos de revestimento de acordo com

a finalidade da embalagem. O processo de revestimento pode ocorrer em máquina (linha) ou em uma operação fora de máquina.

4.5.4 Papéis para embalagem: *Kraftliners*

Os papéis para embalagem são aqueles destinados a conter, proteger e viabilizar o transporte dos produtos. Trata-se de um produto do setor de base florestal que é produzido com pastas celulósicas de fibras longas, tanto de fibras virgens como de fibras recicladas.

Existe uma grande variedade de papéis para embalagens. Segundo Kiviranta (2000) eles podem ser classificados em três categorias principais: “*cartonboards*”, “*containerboards*” e “*specially boards*”.

Entre os papéis “*containerboard*” encontram-se os “*lineardboards*” ou papéis ondulados^[16] Basicamente são papéis formados por uma placa composta externamente por duas folhas de papel lisas, denominadas capas ou *liners*. Por dentro, entre as capas, há um meio interno ondulado (o miolo do papelão), que pode ser constituído de uma ou mais camadas de papéis em onda colados aos *liners* externos ou mesmo a *liners* interiores (no caso de papelão multicamadas).

Quando a capa é fabricada com grande proporção de fibras virgens, essa capa denomina-se *Kraftliner*. Se for fabricada principalmente com fibras recicladas, chama-se *Testliner*. Apesar do grande uso de aparas de papel como fonte de fibra para a produção de papéis ondulados, fazem-se necessários aportes de fibras virgens, mais resistentes, para melhorar a qualidade. Tanto no *Kraftliner* como no *Testliner*, a predominância é para fibras longas de *pinus*, mas existem também percentagens significativas de fibras curtas de celulose de eucalipto. Já o papel miolo (*fluting*), com o qual se produz a onda, por questões de custos é invariavelmente produzido com

¹⁶ H. PAULAPURO. Paper and Board Grades. Volume 18. In: **Papermaking Science and Technology Series**. Finnish paper engineer's association and TAPPI Publ. 2000.

papel reciclado, contendo fibras longas e curtas misturadas, podendo também ser produzido com pasta mecânica^[17].

Os papéis *Kraftliner* devem reunir uma série de propriedades que garantam o desempenho para atender os requisitos do produto. De maneira geral, essas propriedades podem ser classificadas em: propriedades de aparência, propriedades químicas, propriedades estruturais, propriedades mecânicas e propriedades superficiais.

Como o papel deve resistir à ação das forças externas, da umidade e do calor, depende de sua composição fibrosa e de sua formação. A resistência do papel é muito importante nos casos onde o papel deve resistir a um esforço aplicado. Dentre as variáveis que mais influenciam a qualidade do papel produzido estão o comprimento das fibras, a espessura da parede celular, os danos físicos durante o processo de refinação, os danos químicos durante o processo de polpação e a deslignificação.

As propriedades dos papéis são determinadas em ambiente padronizado por serem muito dependentes do conteúdo de umidade. Os ensaios podem ser de natureza mecânica tais como a gramatura e as resistências à tração, ao arrebentamento, ao rasgo, à rigidez, e à absorção da energia de tensão (TEA); de natureza ótica (alvura, opacidade, brilho e cor); de natureza química (pH, umidade); de natureza elétrica (rigidez dielétrica, condutividade); e de propriedades como superficiais (lisura) e permeabilidade a fluidos^[18].

As propriedades que dependem da ligação entre fibras (tração, e arrebentamento) são melhoradas quanto maior são o entrelaçamento entre as fibras, o contato fibra-fibra, e a colapsabilidade das fibras e dos lúmens. Esta última, o colapso das fibras, está associada com o refino das fibras e a

¹⁷ VIDAL, A.C.F. **O mercado de papelão ondulado e os desafios da competitividade da indústria brasileira**. BNDES Setorial, n. 35, p. 5-46, 2012.

¹⁸ Ver em SMOOK, G. A.; **Handbook for Pulp and Paper Technologists**, Tappi Press: Atlanta, 1982 e SANJUAN, D. R.; **Obtención de Pulpas y Propiedades de las Fibras para Papel**, Guadalajara: México, 1997.

compactação da folha úmida, que coloca as paredes celulares mais próximas umas das outras. Fatores como o comprimento médio das fibras, a espessura da parede celular das fibras, a formação e estrutura da folha e a resistência individual das fibras tem grande influência na tração de um papel. Por outra parte, uma baixa resistência ao arrebentamento pode ser atribuída, em parte, ao corte das fibras. O uso de aditivos e colas afetam consideravelmente o comportamento do papel e o resultado dos ensaios de propriedades físicas do papel.

A resistência ao rasgo depende principalmente do tipo da fibra utilizada na fabricação do papel. A integridade das fibras também afeta resistência ao rasgo, portanto um aumento exagerado no processo de refinação provoca decréscimo da resistência ao rasgo, devido ao aumento do número de cortes nas fibras, mesmo que se aumente a resistência ao arrebentamento e à tração, como consequência do aumento da área de contato entre as fibras.

As propriedades mais importantes^[19] para os papéis *Kraftliner* são as propriedades de resistência mecânica, em especial a resistência ao estouro e a resistência à compressão *short-span*. A importância destas propriedades é devido ao fato de serem indicadores do desenvolvimento da resistência de uma caixa, da flexibilidade durante a transformação do produto e do uso da placa de papelão. No entanto, além da resistência a estouro e a resistência a compressão *short-span*, a resistência à tração e o alongamento da fibra são indicadores muito usados para o cálculo do desempenho de uma caixa.

¹⁹ CONFEDERAÇÃO EUROPEIA DE INDÚSTRIAS DE PAPEL PARA CARTÃO (CEPI CONTAINERBOARD). **Lista europea de papeles para carton ondulado**. Disponível em: <www.cepi-containerboard.org>. Acesso em: 10 jul. 2015.

5 REVISÃO DA LITERATURA

5.1 Nanotecnologia e nanomateriais celulósicos

No setor papelheiro, a palavra celulose é aplicada, dentro de cada contexto, ou como polímero natural de glicose-glicose onde a ligação C-1 é feita em C-4, ou como o conjunto de fibras que se conformam em torno de um conjunto de materiais desta maior componente da madeira. É difícil imaginar um biomaterial mais abundante na natureza, e ao mesmo tempo mais ambientalmente adequado do que a celulose da base florestal plantada. Dada a diversidade de morfologia e suas características químicas e estruturais, consegue-se obter diferentes matérias-primas a partir das diferentes celulosas, ou seja, tanto no sentido químico do polímero quanto no sentido de matéria-prima, têm-se diferentes “celulosas”. Nanocelulose é um produto há 50 anos já imaginado, mas teve um grande impulso nos últimos vinte anos, e é um produto onde o sentido de polímero e o sentido de matéria-prima industrial mais se convergem. Ainda assim, existem diferentes “nanocelulosas” que dependem da fonte da biomassa e do processo de produção. Nanocelulose já é considerada como um dos grandes materiais do século, tal a diversidade da sua aplicação, cujo panorama pode ser visto em Postek et al. (2013). Dado o tamanho interesse nesse material, a quantidade de publicações cresce de forma espetacular neste último ano, e portanto, o presente texto terá que ser seletivo.

A presente revisão bibliográfica trata diretamente de nanomateriais celulósicos específicos, das nanofibrilas e microfibrilas de celulose, da sua obtenção e da sua aplicação na produção de papel. Não se trata aqui de nanocristais de celulose (SILVA e D’ALMEIDA, 2009). Não se aborda aqui de toda e qualquer aplicação de nanofibrilas, tais como filmes e espumas.

Para conceitos amplamente aceitos na área de pesquisa e aplicação, não se remete a nenhuma referência específica, e sim, explica-se e define-se aqui no texto, utilizando o máximo de trabalhos de revisão sobre os assuntos.

5.2 Nanoceluloses

Sob o nome genérico do material nanocelulose, existem nanocristais que o setor informalmente diz que se parece com “grãos de arroz”, e nanofibrilas e microfibrilas que se parecem com “spaghetti”, entendido que é em escala nanométrica. Ainda os termos nanofibrilas e microfibrilas de celulose se confundem na literatura, e cada uma delas ainda são denominadas com diferentes nomes, tais como nanofibras e microfibras de celulose, ou celulose nanofibrilada e microfibrilada, com seus acrônimos NFC, MFC, CNF, CMF, MCF, NCF. As normas internacionais ainda estão na fase de discussão pela comunidade de interesse.

Para ser considerada nanocelulose, ao menos uma das suas dimensões precisa ter uma escala nanométrica, ou seja, entre 1-100 nm (nanômetro). As celulosas nano e micro fibriladas possuem espessura entre 2-100 nm, e comprimento na escala de 100 nanômetros a alguns micrômetros, o que faz com que tenha alta razão de aspecto (100-150), grande área superficial (100-200 g/m²), alta resistência e rigidez, boa elasticidade (VISHTAL e RETULAINEN, 2014), alta hidrofilicidade com tendência à formação de gel com água, pseudoplasticidade, e superfície facilmente modificável por reações químicas.

A tendência é denominar como nanofibras de celulose as que possuem espessura de 5-30 nm, o que, em termos práticos das técnicas de produção, significa que a massa total tem quase metade do seu material dentro dessas dimensões, e são pouco ramificadas. Considera-se microfibrilas de celulose as de espessura 25-100 nm, o que significa que a massa tem uma faixa muito grande de diferentes tamanhos, desde 5 nanômetros a um pouco mais de décimo de micrômetro, e apresenta várias ramificações de fibrilas.

Existem diferentes terminologias para descrever as nanoceluloses. Na literatura estes termos acabam sendo um pouco confusos, visto que se podem entender como nanocelulose aquelas estruturas de celulose com diâmetro inferior a 100 nanômetros. Segundo Machena et al. (2011) o termo nanocelulose utiliza-se geralmente para descrever estruturas com 2-10 nm

de espessura e várias dezenas de micrômetros de comprimento, as quais são formadas durante a biossíntese de celulose em plantas superiores. Segundo os mesmos autores, os termos “nanofibrilas” e “nanofibras” também são utilizados como sinônimos de “microfibrilas”. Na Tabela 5.1 relatam-se as diferentes terminologias para as unidades de nanoceluloses.

Tabela 5.1: Terminologia das unidades de celulose por diversos autores
Fonte: Sehaqui. et al. (2011)

Terminologia	Diâmetro
Microfibrilas de celulose	3 nm de espessura em plantas e mais do que 20 nm, em certas algas e tunicados
Celulose Microcristalina (MCC)	15-30 nm até cerca de 5 µm devido à agregação
Nanocristais de cellulose (CNC)	a partir de 3 nm até 50 nm, dependendo da literatura
Whiskers de celulose	10-20 nm proveniente do manto tunicado
Celulose Microfibrilada (MFC ou MCF)	25-100 nm a partir de fibras de pastas celulósicas da madeira
Celulose Nanofibrilada (NFC ou CNF)	5-30 nm a partir de fibras de pastas celulósicas da madeira

Sehaqui et al. (2011) descrevem o termo MFC como as fibras com diâmetro compreendido entre 20 e 100 nanômetros. Segundo os mesmos autores o termo NFC (ou CNF) serve para descrever as fibras de celulose com diâmetro compreendido entre 5 e 20 nanômetros e comprimento variável, entre 2 e 10 micrômetros. O termo nanofibras é também utilizado para referir fibras com as suas dimensões inferiores a 100 nanômetros.

As CNF e as MCF, também são conhecidas como celulose nanofibrilada (CNF) e celulose microfibrilada (MCF). Ambas são dois tipos de nanomateriais de celulose que contêm regiões cristalinas e regiões amorfas e tipicamente têm comprimentos de mais do que 1 µm (EICHORN et al., 2010).

As nanofibrilas de celulose são originalmente criadas durante a biossíntese de celulose. A introdução de cada nanocelulose com um pouco do seu histórico pode ser vista na extensa revisão de Nechyporchuk et al.(2016).

5.2.1 Obtenção de nanoceluloses

Para produção de nanocristais de celulose a rota geralmente é química de ataque às fibras por hidrólise ácida (SILVA e D'ALMEIDA, 2009). Nanocelulose bacteriana (GAO et al., 2010; ESA et al., 2014; SANTOS et al., 2015), obviamente, é produzida em um cultivo contendo substrato de açúcar, e nanocelulose por eletrospin é feita a partir de celulose dissolvida para posterior aplicação de alta voltagem elétrica.

A produção de nanoceluloses a partir da madeira inicia geralmente com a remoção de lignina, por cozimento e posterior branqueamento, seguido por diferentes técnicas. Estas podem ser por desintegração mecânica, tal como homogeneização por impacto direto em choque a um anteparo (GEA), ou por microfluidizador em microcanais (Microfluidizer), e moagem (Masuko), que tem um disco de pedra rotativo a uma folga micrométrica. Existem outras técnicas não convencionais, tais como refino excessivo, extrusão, explosão a vapor, ultrasonificação, moinho de bolas, crioesmagem, colisão aquosa, etc., de menor interesse industrial.

Nessas fibras pode-se ter etapas de pré-tratamento por hidrólise enzimática, carboxilação por oxidação mediada por TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxil), substância que é já conhecida na área de floculação em massa de celulose, carboxilação por oxidação com periodato e clorito, já conhecida na área de branqueamento, sulfonação, carbometilação já conhecida nos processos de fabricação de CMC (carboximetilcelulose), quartenização (cationização de celulose) e solventes. Os pós-tratamentos não são muito praticados, tanto na pesquisa quanto em testes industriais, ainda que o fracionamento por escoamento microfluídico seja amplamente conhecido em outras áreas de Engenharia Química. A morfologia e reologia de nanocelulose é revisitada por Colson et al. (2016), que apresentam as melhores técnicas práticas de caracterização, exceto uma falta de detalhes em outra técnica poderosa e prática de cromatografia inversa, que foi explorada por Gamelas et al. (2015 a, b) .

Recomenda-se ver a revisão exaustiva e atualizada de Nechyporchuk et al. (2016), além de Brodin et al. (2014), Ahola et al. (2008), Lavoine et al. (2012), Siqueira et al. (2010), Siró e Placket (2010), Osong et al. (2016) e Chayhan e Chakr-abarti (2016). Onde se tem revisão de técnicas de caracterização de nanocelulose, necessariamente tem-se abordagem das diferentes técnicas de obtenção de nanocelulose, por enquanto, devido ao fato de que este produto depende da matéria-prima e de processo de fabricação. Portanto pode-se acompanhar essas revisões por Kangas et al. (2014), além de Ioelovich e Figovsky (2010) e de Besbes et al. (2011). Têm-se a comparação do consumo de energia na produção de nanocelulose em Spence et al. (2011), a influência da composição química na caracterização de nanocelulose em Spence et al. (2010), e a caracterização de nanoceluloses provenientes de diferentes madeiras em Besbes et al. (2011) e Stelte e Samadi (2009).

5.2.1.1 Processo de desintegração mecânica

Essa subseção segue literalmente a Vianna (2013), pois para o presente trabalho a MCF (ou MFC) em MASUKO (homogeneizador mecânico de disco de pedra) foi produzida junto com esta autora no seu laboratório. O processo de desintegração mecânica para obtenção de celulose microfibrilada (MCF) é um processo mecânico de homogeneização, onde a celulose é degradada, promovendo a exposição e abertura das superfícies anteriormente situadas no interior das fibras, as fibrilas e as microfibras (ANDRESEN et al., 2006; GARDNER et al., 2008; KOLAKOVIC et al., 2011; SYVERUD et al., 2011). No processo de desfibrilação mecânica ocorre uma diminuição significativa no tamanho das fibras e um consequente aumento da área específica das mesmas. Uma maior área específica permite uma maior ligação entre as microfibras de celulose, assim as folhas formadas apenas por MCF (chamadas aqui de filmes) tem menor espaço vazio (ou menor tamanho dos poros entre elas), e resulta em uma maior densidade e maior transparência. Conforme observado por Jonoobi et al. (2012), filmes nanocelulósicos mais densos apresentaram menor opacidade e maior transparência.

O equipamento Masuko consiste em um disco rotatório e um disco fixo com uma abertura ajustável entre eles para que por meio do contato mecânico as fibras de celulose sejam desfibriladas por forças de cisalhamento geradas pelas pedras de desfibrilação.

A celulose a partir da madeira tem sido a principal fonte explorada para a produção de celulose microfibrilada (CARRASCO, 2011). A obtenção e separação de nanofibras de celulose a partir do processo mecânico produz um gel com elevado teor de água, que pode ainda ser transformado em pó, por secagem por aspersão (KOLAKOVIC et al., 2011).

Autores têm medido as transmitâncias regulares de luz de filmes e compósitos de celulose microfibrilada para avaliar o grau de fibrilação (ABE et al., 2009; UETANI e YANO, 2011; WANG et al., 2013). Segundo Carrasco (2011) o aumento nas transparências dos materiais de MCF pode ser um indicativo do grau de fibrilação, uma vez que fibrilas apresentam potencial de espalhamento de luz baixa. Desta forma um aumento na transmissão de luz indica aumento da transparência dos filmes nanoestruturados e um maior grau de fibrilação do material.

As microfibras obtidas por processo mecânico apresentam regiões com elevada intensidade de fibrilações devido às forças de cisalhamento em que as fibras são submetidas no processo de obtenção, enquanto os nanocristais são exclusivamente as regiões cristalinas da molécula de celulose. Esta microfibra apresenta regiões amorfas e cristalinas que compõem sua cadeia mais alongada no sentido longitudinal. Dessa forma, o longo comprimento das cadeias de celulose microfibrilada, associado à sua superfície que contém vasta gama de grupos hidroxílicos expostos, acaba potencializando a formação de inúmeras ligações de hidrogênio (PÄÄKKÖ et al., 2007).

Quanto às dimensões, o comprimento das cadeias de celulose microfibrilada por processos mecânicos tem vários micrômetros, ou seja, muito maiores que o seu diâmetro. A microfibrila apresenta diâmetro entre 5 e 60 nm e seu comprimento varia na escala micrométrica (KLEMM et al., 2011).

Em relação às hemiceluloses, pesquisas realizadas indicam que é possível a obtenção de microfibras de celulose a partir de pasta celulósica com a presença ou ausência destes polissacarídeos. De acordo com alguns trabalhos, a presença de hemiceluloses pode facilitar a obtenção de microfibras de celulose durante o tratamento mecânico da pasta e aumentam as propriedades físicas de nanocompósitos. No processo de secagem, a presença de hemiceluloses impede a formação de ligações de hidrogênio irreversíveis entre as microfibras impedindo seu contato direto (IWAMOTO et al., 2008).

Para a obtenção de microfibras de celulose os autores enfatizam que a pasta celulósica, ou serragem de madeira, que será submetida ao processo de fabricação não deve ser completamente seca (ABE et al., 2009; JONOOBI et al., 2012). A natureza hidrofílica da celulose provoca aglomeração irreversível durante a secagem. O processo de secagem gera fortes ligações de hidrogênio entre as fibras, o que torna difícil a obtenção de microfibras de celulose finas e uniformes (ABE et al., 2007). As dimensões, a morfologia e as características das microfibras de celulose obtidas em um processo dependem de alguns fatores como a fonte de celulose e o tipo de tratamento aplicado, conforme estudado por alguns autores (TONOLI et al., 2012).

O elevado consumo de energia de refinação e a obtenção do material na forma de gel com grande porcentagem em água, podendo tornar mais difícil a sua aplicabilidade e funcionalização, conforme são apontadas por alguns autores como desvantagens do processo mecânico de desfibrilação (VARTIAINEN et al., 2011; SPENCE et al., 2011).

5.2.1.2 Processo de oxidação mediada TEMPO

Atualmente, o pré-tratamento mais frequentemente usado é a oxidação mediada por TEMPO. De fato, microfibras obtidas por oxidação mediada por TEMPO representam uma categoria inteira de nanoceluloses dignas de consideração, denominando-se CNF (BRODIN et al., 2014; LAVOINE et al., 2012; ISOGAI et al., 2011).

O processo de oxidação mediada por TEMPO consiste na a oxidação das fibras de celulose através de um sistema reacional constituído por 2,2,6,6-*tetramethylpiperidine-1-oxyl* radical (TEMPO), brometo de sódio (NaBr) e hipoclorito de sódio (NaClO). O princípio básico deste mecanismo consiste em oxidar de forma altamente seletiva o carbono 6 (C6) dos grupos hidroxilos primários da celulose em meio aquoso introduzindo grupos funcionais carboxílicos e grupos aldeídos com carga iônica. Desta forma são criadas repulsões electroestáticas fortes entre as fibrilas, levando as a se separarem. Caso se verifique uma agitação homogênea do sistema, os grupos aldeídos são completamente oxidados em grupos carboxílicos (SAITO e ISOGAI, 2004).

A oxidação mediada por TEMPO é realizada com pH alcalino de 10 a 11, a temperatura ambiente e pressão atmosférica (ISOGAI et al., 2011; PEREZ et al., 2003). Durante a oxidação catalítica, é adicionado hidróxido de sódio para manter o pH constante em torno de 10. À medida que a reação ocorre, a cor da mistura fica amarelada devido à libertação de cloro livre (BESBES et al., 2011). Quanto ao tempo de reação, Saito e Isogai (2004) testaram de 15 minutos a 24 horas, aplicando 4,84 mmol de NaClO por grama de celulose. A concentração de grupos aldeídos e carboxílicos vai aumentando ao longo do tempo de reação e, a partir de 4 horas, estas concentrações permanecem quase constantes. Neste estudo, para 2 horas de tempo de reação, obtiveram-se concentrações de 0,7 mmol/g de celulose de grupos carboxílicos e 0,3 mmol/g de celulose de aldeídos.

Por outro lado, o processo de oxidação por TEMPO tem aberto um novo campo eficiente de conversão química seletiva de grupos hidroxilo alcoólicos para aldeídos, cetonas e grupos carbóxilo sob condições suaves (BRODIN et al., 2014).

Segundo autores, existem duas características importantes das nanoceluloses obtidas por oxidação TEMPO: podem ser dispersos sem água como fibrilas completamente individuais com larguras homogêneas de 3-4 nm (ISOGAI et al., 2011), e abundantes grupos de carboxilato de sódio estão

presentes na superfície cristalina da fibrila de celulose (~ 1.7 grupos carboxilato nm^{-2}), com repulsão eletrostática e/ou comportamento osmótico trabalho efetivo entre as CNF carregadas anionicamente em água (FUKUZUMI et al., 2010).

As propriedades óticas e mecânicas de filmes de nanocelulose são influenciadas pelo grau de polimerização (DP), a cristalinidade e a composição química das pastas de celulose utilizadas (HENRIKSSON et al., 2008). Segundo os mesmos autores, no caso das CNF o comprimento da fibrila pode influenciar as propriedades óticas, mecânicas e de barreira ao gás. Por outra parte, embora as CNF preparadas a partir de celuloses de madeira tenham larguras quase homogêneas (3-4 nm), os seus comprimentos e distribuições de comprimento podem variar, dependendo das condições de preparação. O comprimento das CNF pode ser controlada pelo pH do sistema de oxidação mediada TEMPO (SAITO et al., 2009) ou a quantidade de NaClO adicionado na oxidação mediada TEMPO em água a pH 10 (SHINODA et al., 2012).

Em comparação com o consumo de energia no processo de obtenção de MCF, de um homogeneizador de alta pressão (700-1400 MJ/Kg), o processo com oxidação por TEMPO diminui dramaticamente o consumo para valores inferiores a 7 MJ/Kg (ISOGAI et al., 2011).

Assim como as MFC, as CNF têm propriedades intrínsecas interessantes que as tornam atraentes para muitas aplicações. Têm uma área específica, uma flexibilidade, uma cristalinidade e uma quantidade elevada de grupos hidroxilo. Todas estas propriedades influenciam as suas interações, quer como uma suspensão no estado líquido, ou como um filme (LAVOINE et al., 2012).

5.2.2 Aplicações de nanoceluloses na fabricação do papel

Deve ser lembrado aqui que, como característica marcante dessa área setorial florestal, as novidades tecnológicas são apresentadas e discutidas em Congressos e Conferências em torno de cinco anos antes de publicação em *journals*. Portanto as referências citadas no presente texto foram

escolhidas para melhor ilustrar e analisar os resultados do presente trabalho, e não são indicativos da primazia do desenvolvimento dos conceitos.

No início, as aplicações de nanoceluloses na área do papel vinham de duas vertentes, a primeira era a utilização geral do nanomaterial em si como classicamente era procurada: emulsificador, material de recobrimento, filmes, reforço ou tratamento superficial em papel de imprimir e de embalagens, modificador de reologia, e outros. A segunda vinha da idéia decorrente da experiência da utilização de superfinos na formação de papel e de algum modo de diminuir o esforço de energia dos refinadores.

A convergência da utilização direta de nanocelulose na fabricação do papel começa a ganhar impulso a partir de aproximadamente 2012, e com isso, a busca do entendimento para além de uma simples substituição de refino mecânico. Ver Joseleau et al. (2012) a respeito de interação entre finos microfibrilados e as fibras, e Magnusson e Ostlund (2011) sobre as forças interfibras. Na revisão de Bardet e Bras (2013) apresenta-se o uso de nanocelulose (CNF) na adição direta à massa de celulose, o uso como agente de tratamento superficial (barreira por recobrimento ou impregnação ou composto híbrido), o recobrimento puro ou composto com polímero para impressão, a funcionalização para tornar superfície hidrófoba (lembrando que a superfície de nanocelulose é suscetível de reações, apesar de originalmente ser hidrofílica), o uso antibacteriano e a aplicação para aumentar a condutividade elétrica da superfície por composto híbrido com metais. O corpo principal de Bardet e Bras (2013) revê os trabalhos publicados sobre a adição na massa da celulose, através da adição direta na pasta, o uso superficial em papel cartão multicamada, a integração de CNF em química da parte úmida como agentes de retenção e o desenvolvimento de novos materiais híbridos.

Uma pasta celulósica não é composta apenas de fibras “usuais” de celulose, pois contém também seus finos chamados de primários quando vem da polpação, ou secundários quando decorrentes do refino dessas fibras celulósicas. O material decorrente das fibras de celulose é classificado de

finos, se passarem através de peneira de 100 mesh (150 μm), sendo aceitos muitas vezes, de modo mais restritivos, como finos o material que passa em peneira de 200 mesh (75 μm). Denominar-se-á de superfinos, no presente texto, ao material que tem dimensão intermediária de espessura entre 10-50 μm , porque já houve vários testes industriais de super-refino que não chegam a produzir nanocelulose, e sim, fibras com dimensões menores do que os finos. Ferreira et al. (1999, 2000) caracterizaram os finos e fibras de *Eucalyptus Globulus* de polpação Kraft, em laboratório, não branqueada com 8,1% de finos (primários) e com 10,1% de finos totais após refino PFI de 2000 revoluções com aumento substancial das propriedades mecânicas, e chama-se atenção, nas fibras não refinadas com papel manual, o seu índice de tração que passa de 48,0 sem finos, para 70,9 (N.m/g), com adição de finos. Seth (2003) revisita a ideia, medindo várias propriedades da folha manual com ganhos em resistência mecânica, e explicitando a dramática queda em drenabilidade e a mudança nas características correlatas de permeabilidade e opacidade.

Refino é uma das ações consideradas importantes para fabricação de papel (GHAREHKHANI, 2015). Já houve experiência industrial no Brasil da utilização de finos secundários que eram descartados para seu super-refino e adição na massa da fabricação de papel, balanceando sua quantidade em relação à drenabilidade e operabilidade da máquina de papel. Muitos centros de pesquisa estudaram esses microfibrilas e finos, incluindo superfinos como aditivo à massa de celulose, como pode ser visto em Tapaile et al. (2010). Portanto a ideia inicial de uso de microfibrilas de celulose segue analogia com a utilização de finos e superfinos para redução do esforço de refinadores, com entendimento de que as forças de uma rede de fibras se dá pelas ligações de ponte de hidrogênio entre fibras e fibrilas (TAPAILLE et al., 2010; RETULAINEN et al., 1993). A adição de 6% de nanocelulose, a grosso modo, aumenta em torno de 30% a resistência à tração em papel de gramatura 40 g/m^2 , sendo mais significativo em gramatura de 60 g/m^2 , na qual a adição de 10% de nanocelulose aumenta a resistência, aproximadamente, em 70% (esses percentuais em base do valor inicial da

resistência sem nanocelulose). Ver as revisões de Brodin et al. (2014) e Hubbe (2014) .

Destaca-se aqui uma novidade a ser explorada: em Hassan et al. (2011) ao adicionar CNF nas fibras aumenta-se a resistência à tração a úmido e a seco, entretanto, resistência ao rasgo e ao estouro diminui. Contudo, com as fibras longas de madeira branqueadas, as resistências ao rasgo e ao estouro também são maiores do que sem a adição de CNF.

Praticamente não se encontra literatura de aplicação de nanocelulose em *Kraftliner* de fibras de processo Kraft, ou seja, a chamada folha de capa para embalagens, que possuem alto teor de lignina. Em cartões multicamadas, Mörseburg e Chinga-Carrasco (2009) aplicaram uma camada simples no interior da folha de papel-cartão de fibras de pastas mecânicas como reforço às propriedades mecânicas.

As questões abertas ainda são: se o uso de nanocelulose em substituição de aditivos químicos e colagem interna traz reais vantagens ao reuso das fibras, e como em Kangas et al. (2004), se a quantificação industrial das vantagens de redução de energia de refino de pastas mecânicas são efetivas.

Já é conhecida a questão de retenção pobre de nanocelulose na matéria-prima fibrosa, ainda que os autores não cite esse problema diretamente (não é ainda seguramente mensurável), e o presente trabalho analisará essa questão de modo inferencial em resultados das propriedades. Outra questão trata de alto custo de nanocelulose comparado a agentes químicos e aditivos os quais se deseja substituir na formação da folha. Como os seus custos estão se alterando continuamente, em lugar de citar no escopo da revisão bibliográfica, será tratada diretamente na análise de custos junto com citação dos autores que abordam esse assunto. Já foi colocado aqui que a obtenção de nanocelulose e da sua fonte de matéria-prima tem influência direta na sua caracterização. Como serragem de eucalipto é um resíduo de pouco valor econômico, Vallejos et al. (2016) investigam a deslignificação e branqueamento desse material para produção de nanocelulose por oxidação mediada TEMPO e homogeneização mecânica e seu uso como substitutivo de

refinação de fibras para fabricação de papel, obtendo equivalente ao refino de 1600 revoluções com a adição de 9% deste CNF. Deve-se lembrar aqui que os gráficos de propriedades mecânicas em relação ao revolução PFI não são lineares, e que esse resultado é apenas indicativo. Ainda na linha de busca de matérias primas de menor custo, agregando valor ao produzir nanocelulose, tem-se o trabalho de Adel et al. (2016) investigando diferentes resíduos agrícolas e os trabalhos Leão et al. (2012), Jonoobi et al. (2012) e Gottumukkala et al. (2016) utilizando lama primária de fábrica de papel. Portanto a utilização de finos primários descartados na linha de branqueamento da fábrica de celulose, no presente trabalho, não é nova (lembrar o uso de finos primários para super-refino citado anteriormente), porém, tem atrativo de agregar alto valor a esses resíduos.

O conceito de extensibilidade do papel, geralmente observada como resistência à tração, resistência ao rasgo e outras propriedades em pesquisa de papel usual de imprimir, torna-se importante como um conceito composto para papéis para embalagem. Vishtal e Retulainen (2014) fizeram uma extensa revisão sobre o assunto, que envolve um conjunto maior de características de papel incluindo a estrutura da fibra, ligações interfibras e a estrutura da rede de fibras. Portanto o conceito de RBA (*relative bonded area*) é importante para a extensibilidade. A nanocelulose, por características já citadas, é diferente de fibras usuais, e possuem extensibilidade significativamente maior. Na adição de 10% de nanocelulose tem-se demonstrado um aumento geral de extensibilidade (em termos de tensão de ruptura) de 5%. Entretanto deve-se usar essa revisão como um guia, sempre lembrando de que extensibilidade é um conceito ainda difuso devido a múltiplos fatores que o envolvem, e por isso as teorias clássicas de módulo de elasticidade deve ser revisitadas antes de buscar explicações testemunhais de experimentos (ver CUBEROS-MARTINEZ, 2005)

A terceira questão é a dificuldade industrial perante a drenabilidade, com consequência direta em seção de prensas e de secagem. Apesar dos diferentes dados da literatura, ressalva-se aqui que é muito diferente o uso de nanocelulose na faixa de 1-3% com a literatura com exagero de 6-10%

para substituição de aditivos. As considerações sobre a química da parte úmida da fabricação do papel, antes de iniciar a formação de folhas nas telas, devem incluir os aspectos de retenção e drenagem, cuja boa revisão é apresentada por Blanco et al. (2001) e por Hubbe (2007). As diferentes teorias e o papel de polieletrólitos e polímeros são exaustivamente descritas em Silva (2010) e o uso de nanopartículas de sílica coloidal (não é nanocelulose) como agente da química da parte úmida na fabricação de papel é abordada em Fernandes (2013). Um bom trabalho sobre poliacrilamidas catiônicas pode ser visto em Antunes et al. (2008). Os finos e a celulose microfibrilada (MFC ou MCF) possuem algumas matérias em comum, mas as propriedades físicas de MFC diferem muito das fibras tradicionais de celulose, e a alta capacidade de retenção da água em MFC pode ter efeito não desejado na fabricação de papel. O entendimento da interação coloidal e ligação mecânica entre as fibrilas, seja de MFC ou da superfície das fibras tradicionais, junto com este efeito de ligações diretas de pontes de hidrogênio na drenagem em formação de folhas deve ser buscada desde Campbell (1959). Uma excelente revisão é apresentada no trabalho de Taipale et al. (2010), que descrevem diferentes finos e nanoceluloses com aditivos químicos, amidos e polímeros catiônicos (devido a natureza aniônica da alta superfície do nanocelulose), e polieletrólitos na folha manual de fibra branqueada de *pinus*. A drenagem em laboratório medido em SR (*Schopper Riegler*) ou CSF (*Canadian Standard Freeness*) é obviamente diferente de drenagem a vácuo em formação de folhas, mas é um bom indicativo e mostra o aumento do tempo de drenagem em relação à adição de nanoceluloses. Neste trabalho, pouco notado pelos leitores, é que os experimentos vão ao extremo de 10% de MFC, mas os dois pontos entre 0 a 2% mostram-se “constantes” que não é ruído experimental. Outro aspecto que não é muito notado nesse trabalho (que é muito utilizado pelos outros autores), é que o aumento do teor de nanocelulose aumenta as propriedades mecânicas, coerente com todos os trabalhos publicados, mas quando se trata de forças que não dependem de estiramento da fibra individual (que tem resistência sempre maior do que resistência intertravada

de fibras), um aumento excessivo de nanocelulose dificultará contato interfibras, o que se evidencia por queda de propriedades de rasgo, estouro e “scott bond”. Portanto tem-se em torno de 3-4% como máximo e depois a propriedade de “scott bond” começa a decair. Tudo isso será evidenciado na discussão do presente trabalho. Permeabilidade ao ar em papel reflete não apenas a porosidade, mas também a complexidade do modo como as fibras se conformaram. Portanto, diferente de finos, o pequeno percentual de nanocelulose não deve alterar porosidade por preenchimento de vazios, e sim refletir a mudança na rede de fibras. O trabalho de Tapaile et al.(2010), por descrever gráfico da relação de permeabilidade em relação à drenagem, não esclarece completamente o papel da adição de nanocelulose. Deve-se lembrar de que aditivos químicos, agentes de retenção e de drenagem, sem existência de finos, resulta em comportamento totalmente diferente em relação a pasta com finos, até mesmo porque não tem sentido ter aditivos sem os finos. Entretanto, é interessante notar em Taipale et al. (2010), que C-PAM (poliacrilamida catiônica) forma uma camada viscoelástica grossa na presença de nanocelulose, e também PDADMAC (cloreto de polidialilmetilamonio) pode consumir cargas de nanocelulose (ou pode-se interpretar que nanocelulose pode consumir cargas de PDADMAC), e raciocínio similar pode ser feito em relação ao amido catiônico. Assim, descrevem-se os resultados de TAPAILE et al.(2010), para além das conclusões dos autores e das citações comuns na literatura, analisando diretamente as informações deste trabalho, que tem um grande mérito de não ser apenas uma publicação testemunhal de resultados medidos, e se preocupa em interpretar com mecanismos.

A tendência de floculação de nanofibrilas deve ser maior do que as fibras clássicas, mas devido a sua hidrofiliidade que produz gel a 1% puro em água, é um dos aspectos não abordados pelos pesquisadores de fabricação de papel, mesmo porque a observação direta dentro da massa diluída é muito difícil. Sim et al. (2015) apresenta um trabalho inovador a esse respeito, cujos experimentos deverão ser melhor analisados sob a luz de teorias de floculação e aglomeração coloidal correntes na área de celulose e papel,

pois sabe-se que aqui existem várias implicações importantes porém muito acima do presente trabalho.

Agentes de colagem (de resistência a úmido e a seco), comuns na fabricação de papel, apresentam grandes aumentos de resultados na presença de nanocelulose (AHOLA et al., 2008; MISSOUM et al., 2013). Ao verificar os resultados experimentais desses trabalhos, a ação mais provável é que nanocelulose melhora a dispersão e a distribuição desses agentes na formação de folhas. Portanto conclusões simples de que adição de nanocelulose em aditivos de colagem interna melhoram, ou pioram, a resistência devem ser vistas com cuidado. Como se quantifica a influência de nanocelulose junto com vários aditivos na fabricação do papel em termos de resistência a desaguamento (drenagem) e de permeabilidade, encontrasse em um trabalho muito original de Li et al. (2016), ainda que a formação de folha manual puramente de MFC e de adição de químicos sejam de forma usual.

Como a formação de papel com cargas minerais não faz parte do presente escopo, apesar da sua importância para fabricação de papel, podem ser vistos em Bardet e Bras (2013), Nunes et al. (2015), e Nunes et al. (2016) .

Quando usadas em massa, a aplicação das nanoceluloses no papel também podem modificar as propriedades de retenção e drenagem, a densidade e a permeabilidade ao ar. Pesquisadores observaram que o uso de nanoceluloses obtidas com o processo TEMPO aumentavam a retenção e drenagem e o numero de enlaces de hidrogênio entre as fibras, aumentando portanto a resistência à tração (FUKUZUMI et al., 2013; ÄMMÄLÄ et al., 2013; MANNINEN et al., 2011). Sehaqui et al. (2013) adicionaram 10% CNF em celulose de fibra longa, encontrando um incremento da densidade de 30-50%. Taipale et al. (2010) relataram que a permeabilidade ao ar cai rapidamente de 1450 mL/min para 450 mL/min quando se aumenta o teor de CNF de 0% a 30%.

Vários estudos de investigação concluíram que as CNF funcionam bem como um aditivo de resistência em seco. Também tem sido mostrado que as

CNF podem ser utilizadas para ligar mais partículas de carga no papel sem reduzir as propriedades de resistência. Na literatura, quantidades que variam de 2,5% a 10% de CNF por folha têm sido utilizadas. Lin et al. (2007) pré-misturaram cargas minerais com finos e posteriormente adicionaram a mistura no acabamento do papel e descobriram que resistência mecânica e as propriedades ópticas da folha de papel melhoraram.

O uso de microfibras em revestimentos de papel começou apenas há alguns anos, com o objetivo de investigar a influência de uma camada de microfibras nas propriedades de superfície de papel. O método escolhido para a preparação das nanoceluloses, bem como a formulação de revestimento e a espessura de revestimento, são fatores importantes para a compreensão dos efeitos das nanoceluloses em revestimentos de papel diferentes. Em algumas aplicações uma camada fina é suficiente para alterar as propriedades de superfície, enquanto em outros casos a aplicação de barreira uma camada mais espessa pode ser necessária para obter uma camada contínua de microfibras (BRODIN et al., 2014).

As MCF e as CNF, quando aplicadas como revestimento no papel, podem modificar as propriedades óticas, a reologia, a maciez superficial, a resistência mecânica, a printabilidade (imprimibilidade) e atuar como barreira para líquidos e gases. Comparando revestimentos de caulim com revestimentos de CNF, Hamada et al. (2010) concluíram que os revestimentos de CNF tiveram uma baixa absorção da tinta e uma densidade de impressão alta em relação aos de caulim.

Destaca-se que é importante aperfeiçoar o uso de MCF e CNF. Na literatura pesquisada, não existe uma otimização do uso de MCF ou CNF. A maioria dos trabalhos utiliza um percentual de nanoceluloses muito alto em relação ao percentual de fibras (pastas de celulose tem uma relação de custo/preço baixo), tal como folhas de laboratório contendo 4% de CNF (ERIKSEN et al., 2008), ou 10% (SEHAQUI et al., 2013) e entre 7% e 10%, (MANNINEN et al., 2011).

Ahola et al. (2008) relataram que o maior valor de resistência à tração foi obtido quando as CNF foram depositados na parede da fibra como uma dupla camada ligada por uma camada de amido catiônico. Outros (Hii et al., 2012; TAIPALE et al., 2010) se auxiliam de um agente de retenção, para depositar as MCF ou as CNF na fibra, antes da formação da folha.

Embora na literatura (Hii et al., 2012; TAIPALE et al., 2010; ERIKSEN et al., 2008) exista adição de nanoceluloses junto com agentes de retenção, cargas ou amidos, não tem sido claramente avaliados os mecanismos de agregação das nanoceluloses no papel.

Os “patches” ou “mosaicos” são regiões de carga oposta à superfície da partícula, criada através da absorção de polímeros. Segundo Rojas e Hubbe (2004), este tipo de interação ocorre quando são usados polieletrólitos com baixos pesos moleculares. A interação tem que ser ainda melhor avaliada.

De forma geral, as nanoceluloses são utilizadas junto com fibras branqueadas na formação de papéis (MANNINEN et al., 2008; SEHAQUI et al., 2013). No entanto, é importante avaliar interação das nanoceluloses com a lignina, isto é, o uso de nanoceluloses em pastas que não estejam branqueadas.

Outro parâmetro a ser avaliado é o custo das nanoceluloses em relação ao papel. Segundo Brodin et al. (2014) o papel tem custos baixo em relação ao alto volume de produção. O custo das nanoceluloses, ainda não totalmente comercializadas, irá determinar se os resultados promissores a respeito do uso em aplicações de papel podem ser colocados em prática. Os desafios neste caso são os custos totais de produção de microfibras, incluindo a energia, os custos de produtos químicos e investimentos em equipamentos de produção, além de investimentos na máquina de papel. Ao mesmo tempo, a operabilidade é um desafio, além da necessidade de produção de CNF e MCF perto da máquina de papel porque, caso contrário, envolveria a questão logística de transporte de 99% de água. Também, pelo menos em alguns casos, um aumento dos custos de secagem na máquina de papel

também deve ser esperado com a adição de nanocelulose no papel, o que ainda não foi estudado.

Outro parâmetro a avaliar é a qualidade das CNF ou das MCF, a fim de otimizar os custos. Os pré-tratamentos enzimáticos reduzem a demanda de energia na produção CNF, mas isso também requer um processo mais complexo, com maior investimento. Portanto, não é certo que um pré-tratamento irá reduzir os custos totais.

Finalmente, a seleção da qualidade das nanoceluloses para a aplicação a que se destina também é importante, a fim de aperfeiçoar a função e a produção dos custos com base em requisitos de produto. Portanto, ainda que os pré-tratamentos consigam diminuir o custo de produção, o processo de obtenção também é mais complexo que por simples energia mecânica, e ainda tem que avaliar se os custos são suficientes como para que seja rentável o seu uso no papel.

5.3 Métodos de caracterização

Definir as propriedades papeleras e seus métodos de caracterização do papel formado tem a finalidade de caracterizar a qualidade das fibras celulósicas. As propriedades, de uma maneira geral, fazem parte do processo de melhoria de produtos, processos e de rentabilidade para toda indústria, incluindo a de celulose e papel. Por isso, faz-se importante o conhecimento das propriedades físicas da pasta celulósica e do papel, e a sua dependência com as variáveis do processo.

Como comentado anteriormente, o papel é formado por uma rede de fibras individuais, aditivos e outros componentes. Assim as propriedades do papel dependem fortemente das propriedades das fibras individuais e do seu conjunto, caracterizadas geralmente por ensaios físicos, mecânicos, ópticos e de superfície. Técnicas estatísticas, tais como, a metodologia de superfície de resposta são úteis para a otimização de processos. O planejamento composto central é um tipo de experimento para a construção de um modelo de 2ª ordem para a variável resposta, sem a necessidade de usar um

modelo com três níveis completo. Além disso, é uma composição entre o planejamento fatorial 2^k (com um ou mais pontos centrais) e uma parte axial.

Por outra parte, os mecanismos de retenção e drenagem hão de ser avaliados. Técnicas de microscopia, tais como microscopia eletrônica de varredura, ajudam a conhecer os mecanismos de adesão de partículas.

5.3.1 Retenção e drenagem

Segundo Silva (2010) o termo retenção refere-se à fixação das partículas de pequenas dimensões, presentes na suspensão aquosa, em elementos com dimensões maiores como as fibras ou seus fragmentos (finos). Na fabricação de papel, geralmente, a retenção ocorre de duas maneiras: mecanicamente (a manta da folha na máquina de papel funciona como um filtro para retenção de elementos de pequenas dimensões) e quimicamente (fixação de partículas através de agentes químicos de retenção).

Por outra parte, as fibras apresentam uma tendência natural a agregar-se mecanicamente numa suspensão aquosa. Segundo Swanson (2003) e Hubbe (2007) as fibras celulósicas em suspensão aquosa estão sujeitas a dois efeitos de retenção ou floculação: mecânicos, quando as fibras se agregam naturalmente; e química, o agregado de fibras se forma a partir de um polieletrólito.

Os polieletrólitos ou polímeros sintéticos são agentes floclulantes que têm como principal objetivo fixar as partículas de pequenas dimensões nas fibras por absorção. Os mecanismos envolvidos na retenção e agregação de partículas por polímeros são denominados como “patch” ou mosaicos (TRIPATTHARANAN, 2004; HUBBE, 2007; SILVA, 2010).

Segundo Aloí e Trksak (1998), Blanco et al. (2001) e Rojas e Hubbe (2005) “patches” ou mosaicos são regiões da carga oposta à da superfície da partícula, criada através da absorção de polímeros. Khosravani et al. (2010) concluíram que amidos de alta massa molecular incrementa a retenção de partículas. Segundo Hubbe (2007) a adição de polieletrólitos de alta massa molecular

tende a aumentar a ligação entre as fibrilas de uma fibra celulósica com as partículas pequenas (Figura 5.1).

Figura 5.1: Ligação de partícula na fibra por ação de polímero

Fonte: Hubbe (2007)

Nas fibras celulósicas, o polieletrólito é absorvido em regiões planas, na superfície da fibra ou partes de fibras (finos e partículas pequenas de fibras). A existência de regiões com cargas positivas e negativas na superfície da fibra, ou de seus fragmentos promove as forças atrativas entre os substratos, as fibras e as partículas (Figura 5.2).

Figura 5.2: Esquema ilustrando o modelo *patch*

Fonte: Hubbe (2007)

Baseando-se no exposto na literatura, Hubbe (2007) descreve que, em teoria, a presença de “manchas” de carga oposta (positiva e negativa) sobre as superfícies dentro uma suspensão promove a aglomeração dentro da suspensão.

6 MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 Material

Para realização deste trabalho foram utilizados diferentes materiais, listados a seguir:

- a) Pasta Kraft de Eucalipto **Branqueada** (PKEB), com alvura comercial (90% ISO), coletada em fábrica de celulose após a etapa de branqueamento. A pasta foi fornecida por um fabricante de celulose na região de Três Lagoas, Mato Grosso do Sul;
- b) Pasta Kraft **Pré-branqueada** de Eucalipto (PKEP), deslignificada com oxigênio (O₂), coletada em fábrica de celulose na saída da torre de pasta marrom. A pasta foi fornecida pelo mesmo fabricante de pasta Kraft de eucalipto;
- c) Pasta Kraft de *Pinus* **Marrom** (PKPM), coletada em fábrica de celulose e papel após refinador industrial. Essa pasta celulósica não passou por deslignificação por oxigênio. A pasta foi fornecida por um fabricante de celulose e papel na região de Chapecó, Santa Catarina;
- d) Papel *Kraftliner* industrial (100% fibra virgem) de 70 g/m², obtido após máquina de papel. O papel foi subministrado pelo mesmo fornecedor de pasta Kraft de *pinus* marrom;
- e) Rejeito dos “*cleaners*” da terceira linha da depuração. O rejeito é composto na sua maioria por finos primários da pasta branqueada de eucalipto e foi subministrado pelo fornecedor de pasta Kraft de eucalipto;
- f) Amido catiônico – foi utilizado amido catiônico de milho usado na fabricação de papel *Kraftliner* industrial. Este produto foi subministrado pelo fornecedor de pasta Kraft de *pinus* marrom;
- g) Cola sintética – foi utilizada cola sintética de breu usada na fabricação de papel *Kraftliner* industrial. Este produto foi subministrado pelo fornecedor de pasta Kraft de *pinus* marrom;

- h) Polímero catiônico de retenção de alto peso molecular (poliacrilamida catiônica) – foi utilizado como agente de retenção, o mesmo usado na indústria celulósica para retenção, drenagem e recuperação de fibras. Este produto foi subministrado pelo fornecedor de pasta Kraft de *pinus* marrom.

6.2 Métodos

6.2.1 Obtenção de Nanoceluloses

6.2.1.1 Obtenção dos finos

O rejeito dos *cleaners* foi submetido a tratamento de separação por densidade, lavagem e peneirado em equipamento *Somerville* para eliminação dos possíveis contaminantes e minerais e obtenção dos finos de celulose branqueados. Antes e depois do tratamento de separação por densidade, lavagem e peneiramento, foi determinado o teor de cinzas (norma Papel, cartão, pastas celulósicas e madeira - Determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525°C) para conhecer a eficiência da limpeza. Na Tabela 6.1 apresenta o teor de cinzas antes e depois do tratamento.

Tabela 6.1: Teor de cinzas antes e depois do tratamento de lavagem

Teor de Cinzas (%) antes do Tratamento	Teor de Cinzas (%) após do Tratamento
22,38 (0,71)	3,34 (0,05)

Nota: O número entre parênteses refere-se ao desvio padrão do ensaio.

6.2.1.2 Processo Masuko

No laboratório de Pasta e Papel da Universidade Federal de Paraná (UFPr), os finos e a pasta Kraft de eucalipto branqueada (PKEB) foram dispersos em água destilada utilizando um *pulper*, durante o tempo de vinte minutos, para obtenção de uma suspensão de fibras homogeneizadas. Assim obteve-se duas microfibrilas de celulose, uma a partir dos finos primários (resíduos do

branqueamento) e outra da polpa de celulose de eucalipto branqueada, utilizando-se no presente trabalho dos finos.

Os finos, e a pasta PKEB, formando uma suspensão juntamente com água destilada na concentração 1% base massa seca, tal como em Iwamoto et al. (2008), seguiram para o processo mecânico de desfibrilação no moinho Super Masscolloider Masuko Sangyo (MKCA6-3; Masuko Sangyo Co., Ltd.) para obtenção de microfibrilas de celulose mediante 10 passagens pelo moinho.

O moinho desfibrilador Super Masscolloider Masuko Sangyo consiste em duas pedras de desfibrilação com um diâmetro de 150 mm, sendo a pedra inferior rotativa e a superior estacionária. A região periférica da pedra é bastante plana e a parte interior cônica apresenta sulcos.

O ajuste das pedras de desfibrilação por meio da distância entre elas permite o controle do tamanho das partículas produzidas. A aproximação das pedras foi feita com o equipamento desligado e sem a suspensão de fibras. Contudo, é importante ressaltar que quando o moinho desfibrilador for ligado, com as pedras próximas, que este deve estar carregado de material. A presença da suspensão celulósica no moinho desfibrilador permite a “lubrificação” das pedras evitando desta forma o chamado “vazio de moagem” que pode causar o desgaste das mesmas podendo resultar numa futura contaminação do material.

A separação das microfibras da parede das fibras ocorre no moinho desfibrilador por meio de um processo mecânico de compressão e forças de cisalhamento geradas quando a pasta passa através da abertura entre as pedras. A distância entre os discos foi ajustada em cerca de 0,1 mm (NAKAGAITO e YANO, 2005; STELTE e SANADI, 2009).

Além da regulação das distâncias entre as mós, o moinho desfibrilador também permite o controle da frequência que pode ser de até 3000 rpm. Nesta pesquisa adotou-se a frequência de 1500 rpm conforme sugerido por outros autores (IWAMOTO et al., 2008; IFUKU et al., 2009; IFUKU et al., 2010).

Após 10 passagens pelo moinho desfibrilador a suspensão celulósica transforma-se numa suspensão estabilizada, adquirindo aspecto de gel similar ao observado por Besbes et al. (2011), sendo chamada neste trabalho MCF ou MFC.

6.2.1.3 Processo de oxidação mediada TEMPO

Neste estudo foram utilizadas nanoceluloses (CNF), provenientes dos finos, também foram obtidas CNF a partir da pasta PKEB e de uma pasta celulósica comercial proveniente de Portugal. Os finos primários (resíduos do branqueamento) e a pasta celulósica branqueada de eucalipto forma enviadas à Universidade de Coimbra, Portugal, onde foram produzidas as nanoceluloses.

Os finos de celulose e as pastas de celulose, foram pré-tratados com NaClO e mediadas cataliticamente por TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperdina-1-1oxyl) com adição de NaBr, de acordo com o método descrito na literatura (SAITO et al., 2007). No experimento, 15 g dos finos e das pastas de celulose, separadamente, foram dispersos em água destilada contendo TEMPO (0,016 g por g de finos) e NaBr (0,1 g por g de finos) em consistência de 1%. A mistura foi agitada durante 15 minutos a temperatura ambiente, a fim de assegurar uma boa dispersão de todas as substâncias. Posteriormente, uma solução de 15 % de hipoclorito de sódio foi adicionada gota a gota à suspensão. O volume de NaClO foi calculado para ter 4 mmol por grama de celulose. O pH foi mantido a 10 pela adição de gotas de uma solução 0,5 M de NaOH. A oxidação foi considerada concluída quando o pH foi estabilizado a 10.

Os finos e as pastas, separadamente, foram oxidados, e depois, filtrado e lavado com água destilada. Os finos e as pastas foram posteriormente passados através de um homogeneizador (GEA Niro Soavi Panda Plus 2000, Itália) uma vez a 500 bar e posteriormente outra vez a 1000 bar. A homogeneização foi realizada a temperatura ambiente com os finos e as pastas a uma consistência de 1,5 %. Assim foram obtidas três nanoceluloses, uma a partir dos finos primários da área de branqueamento,

outra da pasta celulósica de eucalipto branqueada do Brasil, e terceira das fibras de celulose branqueada de *Eucalyptus globulus* de Portugal. Utilizou-se aqui a nanocelulose produzida com os finos.

As nanoceluloses (CNF) produzidas foram recebidas junto com os dados das suas principais propriedades: concentração do “gel” (dispersão) ou consistência; rendimento (ou porcentagem de nanofibras de celulose após centrifugação); quantidade de grupos carboxílicos (por titulação); carga superficial (potencial zeta); e tamanho equivalente (LDS *Laser Diffraction Spectrometry*). As propriedades das CNF obtidas com os finos mostram-se na Tabela 6.2 (no apêndice D mostram-se todas as propriedades das CNF obtidas).

Tabela 6.2: Propriedades das CNF

Consistência (%)	Rendimento (%)		Concentração de grupos carboxílicos ^(c) (mmol/g)	Distribuição de tamanho de partículas (LDS), nm		
	produção ^(a)	nanofibrilação ^(b)		Potencial zeta, mV	1º Pico	2º Pico
1,11	78,7	86	1,56	-82	1751	42,23

(a) Porcentagem de gel obtido após obtenção CNF

(b) Porcentagem do gel nanofibrilado

(c) ver Gamelas et al. (2015a)

6.2.1.4 Determinação do teor seco das nanoceluloses

O teor seco de uma amostra é a relação entre a massa de uma amostra após ser submetida a secagem até massa constante e sua massa no momento da toma de amostra.

A determinação do teor seco realiza-se segundo a equação:

$$TS = \frac{P_s}{P_h} \times 100$$

Onde:

TS , teor seco da amostra, em porcentagem;

P_s , massa seca da amostra, em gramas;

P_h , massa úmida da amostra, em gramas.

Na Tabela 6.3 apresenta-se o teor seco das MCF e das CNF.

Tabela 6.3: Teor Seco das MCF e CNF

Material	Teor Seco (%)
MCF	1,10 (0,01)
CNF	1,15 (0,00)

Nota: O número entre parênteses refere-se ao desvio padrão do ensaio.

6.2.2 Caracterização das pastas celulósicas

Foi determinado o teor seco de todas as segundo norma ABNT NBR NM-ISO 287: Papel e cartão – Determinação do teor de umidade de um lote – Método por secagem em estufa (ISO 287: 2009, IDT).

6.2.2.1 Número Kappa

A determinação do Número Kappa realiza-se segundo a norma TAPPI T236 om-85: *Kappa number of Pulp*.

O número Kappa é um ensaio utilizado para medir o grau de deslignificação de uma pasta celulósica, é uma medida indireta do teor de lignina da pasta. No entanto o número Kappa não representa a quantidade de lignina residual na pasta devido a existência de ácidos hexerunônicos.

Na Tabela 6.4 apresenta o número Kappa para as pastas utilizadas no estudo:

Tabela 6.4: Número Kappa das pastas celulósicas

Amostra	Nomenclatura	Número Kappa
Pasta Branqueada de eucalipto	PKEB	--- ^(a)
Pasta Pré-branqueada de eucalipto	PKEP	9,21
Pasta marrom de pinus	PKPM	36,1

(a) Trata-se de pasta branqueada final, portanto não se mede número Kappa

6.2.2.2 Viscosidade Intrínseca

A determinação da viscosidade intrínseca das pastas realiza-se segundo norma ABNT NBR ISO 5351: Pastas celulósicas — Determinação do número de viscosidade-limite em solução de etilenodiamina cúprica (CED).

A viscosidade intrínseca relaciona o comprimento das cadeias de celulose existentes na polpa e seu grau de polimerização, é um indicador de degradação dos carboidratos das pastas celulósicas.

Na Tabela 6.5 são apresentados os valores obtidos para as pastas utilizadas no estudo.

Tabela 6.5: Viscosidade Intrínseca das pastas celulósicas

Amostra	Nomenclatura	Viscosidade Intrínseca (dm³/kg)
Pasta Branqueada de eucalipto	PKEB	786
Pasta Pré-branqueada de eucalipto	PKEP	845
Pasta marrom de <i>pinus</i>	PKPM	1085

6.2.2.3 Morfologia da fibra

As caracterizações morfológicas das pastas de celulose foram efetuadas em um analisador de morfologia de laboratório Fiber Tester segundo método Tappi T 271 (*Fiber length of pulp and paper by automated optical analyzer using polarized light*).

A morfologia das fibras foi determinada nas pastas de celulose de eucaliptos e *pinus*. As dimensões de fibras avaliadas foram: comprimento, largura, diâmetro do lúmen e espessura da parede. As relações determinadas entre dimensões de fibras foram: a fração da parede da fibra (definida como peso por unidade de comprimento da fibra) e diâmetro de lúmen. As outras determinações analisadas foram o “*coarseness*” (definida como peso por unidade de comprimento da fibra), a população fibrosa, deformação das

fibras (“*curl*” ou curvatura da fibra e “*kink*” ou torção da fibra) e teor de finos (fibras compreendidas entre 0,1 mm e 0,2 mm).

No Fiber Tester foram determinados uma quantidade maior de dados morfológicos, não listadas no presente texto: comprimento da fibra, largura da fibra, índice de curvatura da fibra (*curl*), índice de torção da fibra (*kink*), comprimento do vaso, largura do vaso (para todas estas análises obteve-se resultados aritmético, ponderado por comprimento e ponderado por peso), teor de finos (aritmético e ponderado por comprimento), população fibrosa (milhões grama), “*coarseness*” das fibras e número de vasos (por metro de fibra ou por peso de fibra).

6.2.3 Refinação

O procedimento para a refinação de pastas celulósicas em laboratório, em moinho PFI é normalizada pela norma ABNT NBR ISO 5264-2: 2012: Pasta celulósica - Refinação em laboratório - Método PFI. O procedimento utiliza $(30,0 \pm 0,5)$ g de pasta celulósica seca em estufa em uma consistência de 10 % para cada ensaio no moinho PFI.

Para poder conhecer o desempenho das pastas celulósicas, é elaborada a curva de refino, ou seja, a refinação a diferentes revoluções no moinho PFI e a determinação do seu teste de drenagem (SR – grau Schopper-Riegler). O PFI consiste basicamente de um rotor, uma panela de refinação com tampa e um dispositivo para exercer uma pressão durante a refinação. O rotor e a panela giram sobre um eixo vertical.

O rotor possui 33 barras, cada uma com 50 mm de comprimento e 5 mm de largura. As barras são dispostas radialmente, paralelas ao eixo do rotor. O diâmetro do rotor é de 200 mm, medido através das barras, e a profundidade das cavidades entre as barras é de 30 mm. O rotor é movido por um motor de aproximadamente 1 kW e a frequência rotacional é de $(24,3 \pm 0,5) \text{ s}^{-1}$, quando nenhuma pressão é aplicada. O número de revoluções do rotor é indicado pelo contador.

A panela de refinação, com um diâmetro interno de 250 mm, é movida por um motor de 400 W. A velocidade da panela deve ser ajustada para que a diferença na velocidade periférica de $(6,0 \pm 0,2)$ m/s entre os elementos de refinação seja obtida, com carga zero e uma frequência rotacional do rotor de $(24,3 \pm 0,5)$ s⁻¹.

A pressão de refinação é obtida por uma carga aplicada por uma alavanca, que pressiona o rotor contra a parede da panela. O refinador possui um parafuso usado para regular a distância entre o rotor e a panela quando se afia e condiciona o moinho.

Neste estudo foram realizados três pontos de refinação, ponto 1: 0 PFI (sem refinar); ponto 2: 2000 PFI e ponto 3: 4000 PFI. Para cada um dos pontos foi medido o grau de refinação (SR) e formadas folhas, das que foram analisadas as propriedades físico-mecânicas e a opacidade.

6.2.4 Formação de folhas

A formação de folhas de laboratório segue o procedimento descrito na norma ABNT NBR ISO 5269-1: 2006: Pastas celulósicas – Preparação de folhas em laboratório para ensaios físicos. Parte 1: Método do formador de folhas convencional.

Para poder medir as propriedades físico-mecânicas e óticas das pastas (PKEB, PKEP e PKPM) folhas de 90 g/m² foram formadas em laboratório, empregando um formador da Mecatécnica.

Previamente à formação de folhas, 20 gramas de pasta seca foram desagregadas, 20 minutos para pastas não refinadas e 5 minutos para pastas refinadas. Posteriormente, as pastas foram diluídas em água até obter uma fração de massa (consistência) entre 0,2 % e 0,5 %. Partindo da diluição da pasta, obtém-se uma folha quadrada de ensaio em uma tela metálica mediante sucção. A folha é submetida duas vezes à pressão de 410 kPa e seca em ambiente condicionado e em contato com uma chapa de secagem, na qual se adere a modo de não encolher.

6.2.4.1 Determinação do pH

Para conhecer se houve mudanças significativas no pH da água durante a formação de folhas, determinou-se o valor do pH da água do formador e da água do purificador (água usada na desagregação das pastas) ao longo do dia em um pHmetro digital Metrohm 827 pH LAB.

Na Tabela 6.6 apresenta-se o pH da água do purificador e do formador durante a manhã e a tarde.

Tabela 6.6: pH do formador e do purificador ao longo do dia

Período do dia	pH – água do formador	pH – água do purificador
Manhã	7,5 (0,4)	8,2 (0,3)
Tarde	7,8 (0,2)	8,6 (0,2)

Nota: O número entre parênteses refere-se ao desvio padrão do ensaio.

6.2.4.2 Determinação da condutividade

Para conhecer se houve mudanças significativas na condutividade da água durante a formação de folhas, determinou-se a condutividade da água do formador e da água do purificador (água usada na desagregação das pastas) ao longo do dia com um condutímetro digital Mettler Toledo modelo 8603. Na Tabela 6.7 apresenta-se a condutividade da água do purificador e do formador durante a manhã e a tarde.

Tabela 6.7: Condutividade do formador e do purificador ao longo do dia

Período do dia	Condutividade (μs/cm) – água do formador	Condutividade (μs/cm)– água do purificador
Manhã	238,5 (8,9)	1,4 (0,4)
Tarde	235,5 (6,2)	1,1 (0,1)

Nota: O número entre parênteses refere-se ao desvio padrão do ensaio.

6.2.4.3 Determinação da resistência à drenagem

A determinação da resistência à drenagem se realiza segundo a norma ABNT NBR 14031:2004: Pasta celulósica - Determinação da resistência a drenagem pelo aparelho *Schopper-Riegler*.

A resistência à drenagem é a propriedade da pasta celulósica, em suspensão aquosa, de resistir à separação da água, quando drenada por gravidade e determinada sob as condições normalizadas. O resultado obtido na determinação da resistência à drenagem pelo aparelho *Schopper-Riegler* fornece uma indicação da velocidade com que uma suspensão aquosa diluída de pasta celulósica pode ser desaguada. É relacionado com as condições da superfície e do inchamento das fibras, sendo um índice prático do grau de tratamento mecânico dado à pasta celulósica. A determinação da drenagem foi realizada em um aparelho *Schopper-Riegler* Regmed.

A determinação é feita através da drenagem de um determinado volume de suspensão aquosa, através de uma camada de fibras formada durante o ensaio e depositada sobre uma tela, para um funil que possui dois orifícios. O volume drenado e o escoado através do orifício lateral é medido em um cilindro graduado em números *Schopper-Riegler* (SR). Nesta escala, um volume de 1000 mL corresponde a 0 SR e 0 mL corresponde a 100 SR.

6.2.5 Preparação das amostras - Refinador Valley

A refinação Valley realiza-se em um refinador de laboratório Valley, marca Voith Allis segundo a norma ABNT NBR 14347:1999 Versão Corrigida: 2013: Pasta celulósica - Refinação em laboratório - Método Valley.

Para poder ter a maior reprodutividade de ensaios em todas as pastas celulósicas, procedeu-se à refinação das pastas de eucalipto (PKEB e PKEP), em refinador Valley até atingir o mesmo grau de refino que a pasta de *pinus*.

O Refinador Valley consiste em uma reprodução do chamado moinho “holandesa”, ambos utilizados em tempos muito antigos, mas de contribuição

muito importante. Tratava-se de um vaso aberto recirculante, com um rotor fixado horizontalmente e separado do estator.

No ensaio, 360 gramas secas de pasta celulósica com consistência de 1,57% são refinadas em uma carga de refinação de (54 ± 1) N (Newton) entre as barras do rotor e a placa de apoio do refinador Valley. Durante a refinação, amostras de pasta celulósica são retiradas em intervalos determinados e determinado seu grau Schopper-Riegler até atingir o grau de refinação procurado.

6.2.6 Formação de folhas com nanoceluloses

Os principais constituintes de um papel *Kraftlinner* industrial são as fibras de celulose. Igualmente importantes são aditivos usados tais como os agentes de retenção e colagem. Assim, neste trabalho, foram utilizadas pasta Kraft de eucalipto e/ou de *pinus*, CNF, MFC, amido catiônico e cola de breu como agentes de colagem e agente flocculante (poliacrilamida catiônica) como agente de retenção. Deste modo, previamente à formação de folhas foi necessário preparar também todos estes constituintes conforme se descreve em detalhe a continuação.

6.2.6.1 Preparação do amido e a cola:

A preparação da mistura de (amido + cola) consiste em adicionar 20 gramas de amido em 800 ml de água em um béquer de vidro com uma barra magnética dentro, previamente tarados. Posteriormente, com ajuda de uma chapa de agitação magnética com aquecimento inicia-se a agitação até dissolver completamente o amido. Em seguida se inicia o aquecimento até 80 °C junto com agitação. Uma vez atingida à temperatura de 80 °C se transferem 2 gramas de cola e se mantém a temperatura constante durante 5 minutos. Após o tempo, se diminui a temperatura até 60 °C mantendo-a constante.

6.2.6.2 Formação de folhas com adição de nanoceluloses na massa

Na metodologia desenvolvida para produção de folhas constituídas por fibras e nanoceluloses (CNF ou MCF), é realizada também a adição de (amido + cola) e agente floculante (polímero de retenção) para reproduzir em laboratório a formação de papel *Krafliner*. A formação das folhas a nível laboratorial cumpriu os requisitos da norma ABNT NBR ISO 5269-1: 2006: Pastas celulósicas – Preparação de folhas em laboratório para ensaios físicos. Parte 1: Método do formador de folhas convencional formando-se folhas quadradas de 90 g/m².

A soma em pesos com todos os constituintes da folha deve ser 90 gramas por metro quadrado. Para conhecer a quantidade a ser adicionada de cada um deles, começou-se por fixar a percentagem de nanoceluloses que se pretendia adicionar (esta percentagem é relativa ao peso total da folha). Da quantidade restante, fixou-se a percentagem amido, cola e polímero a serem adicionados e determinou-se a quantidade da fibra correspondente.

Desta forma, ao variar a quantidade de nanoceluloses ou de (amido + cola), a percentagem de polímero foi mantido constante. O polímero, quando adicionado à massa, sempre é em proporção de 0,02% em relação a 90 g/m², e (amido + cola) cuja quantidade adicionada varia em relação a cada experimento, tem a sua proporção entre si de (amido/cola=1/0,12). Tanto as nanoceluloses como o amido, a cola e o polímero são adicionados em percentagem do peso total da folha.

Para formar folhas proporcionais à gramatura 90 g/m², em laboratório, uma suspensão de fibras determinada é colocada em um béquer de laboratório, junto com uma barra magnética. A solução é agitada mediante agitador magnético e adicionam-se (se for o caso) a proporção desejada de nanoceluloses, mantendo-se em contato a suspensão durante 5 minutos. Após dois minutos, adicionam-se a quantidade requerida da mistura de (amido + cola), mantendo em contato com as fibras durante 3 minutos. Finalmente, nos últimos segundos adiciona-se (se for o caso) o agente floculante ou polímero de retenção.

6.2.6.3 Formação de folhas em dupla camada

Visando desenvolver novos métodos de produção de papéis com CNF e MFC, neste estudo realizou-se a formação de folhas de laboratório denominada aqui simplesmente de técnica laboratorial de “dupla camada”, na pasta Kraft de eucalipto pré-branqueada (PKEP). Entretanto, não é realmente uma dupla camada no sentido de *multiply*.

Na metodologia desenvolvida deposita-se (quando ainda úmidas), entre duas camadas de papel de laboratório de 45 g/m² realizadas conforme o item 6.2.6.2 (Formação de folhas com adição de nanoceluloses na massa) com 0,5% de amido, 0,06% de cola e 0,02% de polímero de retenção, uma fina camada de 1% de CNF ou MFC por aspersão (spray). Fizeram-se sete folhas de laboratório com adição de CNF e MFC. Ressalta-se que todas as formações cumprem os requisitos da norma ABNT NBR ISO 5269-1: 2006: Pastas celulósicas – Preparação de folhas em laboratório para ensaios físicos. Parte 1: Método do formador de folhas convencional formando-se folhas quadradas de 90 g/m².

Para depositar as CNF ou MFC entre camadas, 1% de nanocelulose é disperso em 100 mL de água destilada e depositada mediante aspersão acima de uma das caras do papel. Posteriormente, as folhas são unidas e somente depois são prensadas e secas conforme norma ABNT citada. A soma de ambas as folhas deve ter 90 g/m².

6.2.6.4 Ensaios preliminares (prospecção de experimentos)

Inicialmente foram testadas diferentes condições de formação de folhas com CNF, amido, cola e polímero analisando-se as práticas do fabricante de papel *Kraftliner* e a literatura. Na Tabela 6.8 apresentam-se as porcentagens de CNF, amido, cola e polímero usada em cada tipo de formação assim como a pasta celulósica usada.

Tabela 6.8: Diferentes tipos de pastas de celulose usadas em cada condição

Condição	Pastas Celulósicas	CNF (%)	% amido + % cola	% polímero (5 s tempo contato)	% polímero (30 s de tempo de contato)	% polímero diluído (5 s de tempo de contato)
0	PKEB	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-
1	PKEB	-	-	-	-	-
	PKEP	1 %	-	-	-	-
	PKPM	1 %	-	-	-	-
2	PKEB	2 %	-	-	-	-
	PKEP	2 %	-	-	-	-
	PKPM	2 %	-	-	-	-
3	PKEB	-	-	-	-	-
	PKEP	3 %	-	-	-	-
	PKPM	3 %	-	-	-	-
4	PKEB	-	1 + 0,12	0,02	-	-
	PKEP	-	1 + 0,12	0,02	-	-
	PKPM	-	1 + 0,12	0,02	-	-
5	PKEB	-	-	-	-	-
	PKEP	-	0,5 + 0,06	0,02	-	-
	PKPM	-	0,5 + 0,06	0,02	-	-
6	PKEB	-	1 + 0,12	-	0,02	-
	-	-	1 + 0,12	-	-	-
	-	-	1 + 0,12	-	-	-
7	PKEB	2 %	1 + 0,12	0,02	-	-
	PKEP	2 %	1 + 0,12	0,02	-	-
	PKPM	2 %	1 + 0,12	0,02	-	-
8	PKEB	2 %	1 + 0,12	-	0,02	-
	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-
9	PKEB	2 %	1% + 0,12	-	-	0,02
	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-
10	PKEB	-	-	-	-	-
	PKEP	2 %	0,5 + 0,06	0,02	-	-
	PKPM	2 %	0,5 + 0,06	0,02	-	-
11	PKEB	2 %	1 + 0,12	-	-	-
	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-

Cabe destacar que inicialmente foi formada somente uma folha de laboratório, com pasta branqueada, nas condições 0, 2, 4, 6, 7, 8, 9 e 10 para escolher as melhores condições de formação. Nas condições restantes, assim como com nas pastas PKEP e PKPM, fizeram-se 7 folhas de laboratório em cada condição. Ressalta-se que todas as formações cumprem os requisitos da norma ABNT NBR ISO 5269-1: 2006: Pastas celulósicas – Preparação de folhas em laboratório para ensaios físicos. Parte 1: Método do formador de folhas convencional formando-se folhas quadradas com uma massa total de 90 g/m².

6.2.6.5 Planejamento de experimentos composto central 2²

Basicamente, estes experimentos são compostos de um ponto central, que será executado com réplicas e dará uma estimativa interna do erro puro e de pontos axiais, que irão determinar os termos quadráticos. Esses experimentos são de dois níveis totais ou fatoriais fracionados que foram aumentados com um pequeno número de tratamentos, cuidadosamente escolhidos, para permitir a estimativa do modelo de superfície de resposta de segunda ordem.

Neste estudo optou-se por realizar dois experimentos fatoriais 2² compostos centrais (um com CNF e outro com MFC) apenas na pasta PKEP (objeto de estudo), onde variou-se a quantidade a adicionar, em folhas de laboratório, de nanoceluloses e de (amido + cola), mantendo constante o polímero (agente floculante). As variáveis resposta foram os índices de tração, rasgo e estouro. Na Figura 6.1 apresentam-se os planejamentos de experimentos realizados^[20].

Os pontos da estrela (*star*) estão localizados a uma distância $\alpha = \sqrt{2}$ à partir do centro. O ponto em branco representa a referência (folhas de laboratório

²⁰ O “ponto em branco” não é necessário para superfície de resposta e análise estatística, mas importante como referência entendimento de pesquisa. Igualmente, foi do interesse do presente trabalho obter experimentos adicionais nos quatro vértices do quadrado da Figura 6.1 (não indicados como pontos nessa figura), que foram utilizados pelo Minitab[®] 17, mesmo que a configuração *star* de delineamento não exija esses pontos.

formadas somente com fibras). Análise estatística foi realizada com software Minitab® 17.

Figura 6.1: Planejamentos compostos centrais do estudo

6.2.6.6 Drenabilidade

Tal como foi explicado anteriormente, a drenabilidade é um fator muito importante na indústria do papel, uma vez que está fortemente relacionado com a velocidade de perda de água da folha em formação, especialmente nas fases de drenagem e prensagem. Assim, é importante estudar de que forma a drenabilidade é afetada pela adição das nanoceluloses.

No ensaio, duas gramas secas da pasta PKEP foram colocadas em suspensão aquosa com agitação constante e adicionadas 1% de nanoceluloses em proporção à fibra. A solução foi agitada durante 5 minutos e posteriormente diluída até 1 litro com água destilada. Posteriormente foi determinado o grau Schopper-Riegler.

6.2.7 Ensaios para caracterização das pastas/folhas formadas

O papel *Kraftliner* industrial e as folhas de laboratório realizadas foram acondicionados conforme norma ABNT NBR NM ISO 187:2000 Versão Corrigida: 2000: Papel, cartão e pastas celulósicas - Atmosfera normalizada para condicionamento e ensaio e procedimento de controle da atmosfera e condicionamento das amostras, a $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$ e $(50 \pm 2)^\circ$ de umidade relativa, previamente e durante a realização dos ensaios que se executam sobre elas.

6.2.7.1 Determinação da gramatura

A determinação da gramatura se realiza segundo a norma ABNT NBR NM ISO 536:2000 Versão corrigida: 2002: Papel e cartão - Determinação da gramatura.

A gramatura pode ser descrita como a massa do papel expressa em gramas por metro quadrado. A medição é feita em corpos-de-prova, através da pesagem dos mesmos em balança. Os ensaios foram realizados em uma Balança analítica AB 204-S/FACT Mettler.

6.2.7.2 Resistência ao ar Gurley

A determinação da resistência ao ar Gurley realiza-se em um Densímetro Gurley Regmed PGH segundo a norma ABNT NBR NM ISO 5636-5: 2006: Papel e cartão - Determinação da permeância e resistência ao ar (faixa média). Parte 5: Método Gurley.

O termo porosidade utiliza-se para descrever o volume total de poros e capilares de uma folha de papel. Por não ser a porosidade uma variável fácil de medir, emprega-se a permeância ao ar, a qual esta relacionada com a porosidade.

A permeância ao ar é definida como a propriedade que permite a passagem de ar através do papel sob uma diferença de pressão e tempo, expressando-se em micrômetros por pascal por segundo ($\mu\text{m}/\text{Pa.s}$). É uma propriedade estrutural do papel que depende do número, tamanho, formato e distribuição

dos poros no papel. A permeância ao ar não deve confundida com a porosidade, que é a razão entre o volume de poros e o volume total do papel.

Como estas unidades resultam-se complexas, na indústria do papel é habitual usar como resultado o valor obtido pelo equipamento. Neste estudo utiliza-se para medir a permeância ao ar a resistência ao ar Gurley, definida como o tempo que tardam em passar 100 cm^3 de ar através de uma folha de papel, expressado em segundos.

O ensaio baseia-se em fixar uma folha de papel entre as mordças de um equipamento Gurley. Uma vez fixada a folha, faz-se descer o ar que contém um cilindro vertical através do papel. O tempo que tarda em descer o cilindro é a resistência ao ar Gurley.

6.2.7.3 Determinação da resistência à tração e índice de tração

A determinação da resistência à tração e índice de tração realiza-se segundo a norma ABNT NBR NM ISO 1924-2: 2012: Papel e cartão - Determinação das propriedades de tração. Parte 2: Método da velocidade constante de alongamento (20 mm/min).

Para a determinação da resistência à tração, o corpo-de-prova de largura e comprimento especificados é fixado através de duas garras. Estas garras são então separadas para exercer um esforço de tração. Um mecanismo indica a força de tração quando da ruptura do corpo-de-prova. O aparelho empregado para a medição da resistência à tração é o dinamômetro DL-500 EMIC, e os valores reportados referem-se à carga de ruptura dividida pela largura do corpo-de-prova.

A resistência à tração pode ser expressa também pelo comprimento de auto-ruptura (CAR), definido como o comprimento de uma tira de papel que, quando suspensa, rompe-se sob seu próprio peso. A resistência à tração também pode ser expressa pelo índice de tração, que é dado pelo quociente entre a resistência e a gramatura.

O índice de tração em Nm/g é dado pela expressão:

$$It = \frac{R_t \times 1000}{G \times L_c} \quad (5.2)$$

Onde:

R_t , resistência à tração em kN/m;

G , gramatura da amostra em g/m²;

L_c , largura do corpo-de-prova em mm.

A resistência à tração é controlada por fatores como:

- Resistência individual das fibras;
- Comprimento médio das fibras;
- Formação e estrutura da folha.

6.2.7.4 Determinação da resistência ao rasgo e índice de rasgo

A determinação da resistência a rasgo e índice de rasgo realiza-se segundo a norma ABNT NBR NM ISO 2471:2001: Papel - Determinação da resistência ao rasgo - Método Elmendorf.

A resistência ao rasgo é um ensaio muito utilizado na avaliação das propriedades mecânicas do papel. O ensaio de rasgo mais comumente encontrado é o ensaio tipo Elmendorf. Este ensaio mede o trabalho mecânico necessário para se prolongar um rasgo, já iniciado por uma faca adaptada ao aparelho Elmendorf, em um corpo-de-prova de dimensões conhecidas. A resistência ao rasgo é dada pelo trabalho despendido nesta operação.

O índice de rasgo é dado pelo quociente entre a resistência ao rasgo e a gramatura e é dado em mN.m²/g (no Sistema Internacional).

Entre os fatores que podem influenciar a resistência ao rasgo tem-se o comprimento das fibras, a ligação entre elas e a integridade das mesmas.

6.2.7.5 Determinação da resistência ao estouro e índice de estouro

A determinação da resistência a estouro e índice de estouro realiza-se segundo a norma ABNT NBR NM ISO 2758:2007: Papel - Determinação da resistência ao arrebentamento.

O ensaio de resistência ao estouro ou arrebentamento é um dos mais antigos ensaios utilizados pela indústria, e é relativamente simples e baixo custo.

A resistência ao estouro é definida como a pressão necessária para produzir o estouro do material, ao se aplicar uma pressão uniformemente crescente, transmitida por um diafragma elástico, de área circular. O corpo de prova, submetido ao ensaio, é preso rigidamente entre dois anéis concêntricos. A pressão limite no momento da ruptura é a chamada de resistência ao estouro ou resistência a arrebentamento. O aparelho empregado para medição de resistência a estouro é o Mullen tester – Regmed MTA-2000P.

O índice de estouro é dado pelo quociente entre a resistência ao arrebentamento e a gramatura e é dado no Sistema Internacional por $\text{kPa.m}^2/\text{g}$.

A resistência ao estouro é controlada por diversos fatores como:

- A resistência ao estouro aumenta com crescente refinação, para decrescer com o excesso desta. A baixa resistência ao arrebentamento pode ser atribuída, em parte, ao corte das fibras;
- As variações na gramatura e na espessura causam comumente variação na resistência ao estouro;
- O uso de aditivos e colas afeta consideravelmente o comportamento do papel e o resultado do ensaio.

6.2.7.6 Opacidade

A determinação da opacidade realiza-se segundo a norma ABNT NBR NM ISO 2471:2001: Papel e cartão - Determinação da opacidade (fundo de papel) - Método da refletância difusa. Realiza-se em um Espectrofotômetro Datacolor Elrepho 450.

A opacidade é a propriedade relacionada com a quantidade de luz transmitida através do papel. Um papel perfeitamente opaco é aquele que impede por completo a passagem de luz visível. Define-se como a relação, expressada em porcentagem, entre o fator de refletância luminosa de uma folha só (R_0) com uma cavidade preta como fundo, e o fator de refletância luminoso intrínseco (R_∞) de um conjunto de folhas de uma espessura tal que seja opaco.

A opacidade do papel é influenciada pela gramatura, uso de alvejantes, refinação, uso de cargas e tipos de fibras.

6.2.7.7 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A microscopia eletrônica (SEM *Scanning Electron Microscopy*) de varredura foi utilizada para caracterizar a superfície dos papéis escolhidos (Tabela 6.8). Para a análise das amostras no equipamento utilizado, é necessário um recobrimento das amostras com uma fina camada de ouro para evitar o acúmulo de cargas elétricas na superfície que poderiam afetar o sinal.

Tabela 6.8: Amostras selecionadas para realização de SEM

Aditivos	PKEB	PKEP	PKPM
Branco ou referência		X	
0,6% amido, 0,06% cola, 0,02% polímero de retenção		X	
1% CNF		X	X
2 % CNF	X		X
1% MCF		X	X
Ponto central do planejamento com CNF	X		
Ponto central do planejamento com MCF	X		

O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FEG-SEM), marca FEI modelo QUANTA 400, com detector INCA PentaFETx3 do Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT.

Das folhas de cada amostra foram extraídos corpos de prova quadrados com cerca de 1 cm de lado. Os corpos de prova foram introduzidos na câmara do equipamento simultaneamente.

Os ensaios de SEM foram realizados nos pontos centrais do planejamento de experimentos com a PKEP, em papéis com 1% de nanoceluloses de CNF e de MCF, com o ponto de referência do delineamento de experimentos e em um papel com 1% de amido, 0,12% de cola e 0,02% de agente floculante (polímero de retenção). Na PKEB e na PKPM foi realizado SEM em uma folha com 2% de CNF e na PKPM foi realizado em folhas com 1% de nanoceluloses CNF e MCF, e 2% de CNF.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 Caracterização das matérias primas

Para atingir os objetivos propostos, inicialmente as pastas de celulose foram submetidas à refinação a 2000 e 4000 revoluções em PFI. Foi determinado o grau de refino das pastas celulósicas, antes e depois da refinação, e com as folhas obtidas foram determinadas as propriedades físico-mecânicas, a resistência ao ar Gurley e a opacidade das pastas celulósicas.

7.1.1 Propriedades físico-mecânicas

Na Figura 7.1 apresentam-se as curvas de refino^[21] da Pasta Kraft de **Eucalipto** Branqueada (PKEB), da Pasta Kraft de **Eucalipto** Pré-branqueada (PKEP) e da Pasta Kraft de **Pinus** Marrom sem nenhum branqueamento (PKPM).

Figura 7.1: Curvas de refinação das pastas celulósicas

²¹ Curvas de refinação $y_{PKPM} = -2.10^{-6}x^2 + 0.0206x + 33.2$; $y_{PKEP} = -1.10^{-6}x^2 + 0.0093x + 25.125$; $y_{PKEB} = -1.10^{-6}x^2 + 0.0092x + 21.3$.

Na Figura 7.1 observa-se que:

- As pastas PKEB e PKEP apresentam curvas de refinação semelhantes entre si. No entanto, a curva da pasta pré-branqueada (PKEP), tem um grau de refinação, relativamente, maior à da pasta branqueada. O maior grau Schopper-Riegler da PKEP respeito PKEB, provavelmente se deve a fato de que é uma pasta não branqueada, ou seja, menos degradada;
- A curva da PKPM tem um grau Schopper inicial maior que as pastas de eucalipto (PKEB e PKEP), devido ao fato de ser coletada na saída de um refinador industrial e por ser fibra longa. Por outra parte, a medida que a pasta é refinada desenvolve mais o grau de refinação que as pastas PKEB e PKEP.

Nas Figuras 7.2, 7.3 e 7.4 apresentam-se as curvas dos índices de resistência à tração, resistência a rasgo e resistência a estouro com respeito ao grau de refino (Shopper-Riegler, SR) para as pastas de eucalipto branqueada (PKEB) e pré-branqueada (PKEP) e para a pasta marrom de *pinus* (PKPM).

Figura 7.2: Índice de resistência à tração *versus* Schopper-Riegler

Figura 7.3: Índice de resistência a rasgo *versus* Schopper-Riegler

Figura 7.4: Índice de resistência a estouro *versus* Schopper-Riegler

Nas Figuras 7.2, 7.3 e 7.4 observa-se que:

- A pasta PKEP tem valores dos índices de tração, rasgo e estouro maiores que a PKEB, para o mesmo grau de refinação. Isto possivelmente se deve ao fato de ser pasta celulósica não branqueada. Durante o branqueamento, geralmente, acontece uma degradação dos carboidratos (ver, por exemplo, Jardim e Colodette (2015));
- A pasta PKPM desenvolve umas propriedades de tração e de estouro maiores que as pastas de eucalipto (PKEB e PKEP), como esperado por ser fibra longa. Porém, o índice de rasgo a 2000 PFI e 4000 PFI é inferior ao ponto 0 PFI. A pasta PKPM (no ponto inicial) *já está refinada tal como recebida da fábrica*, e ao continuar refinando, as fibras começam a ser cortadas, diminuindo a resistência ao rasgo que depende principalmente da integridade das mesmas.

7.1.2 Resistência ao ar Gurley

Foi determinada a resistência ao ar Gurley das pastas PKEB, PKEP e PKPM antes e depois da refinação. Na Figura 7.5 apresentam-se os resultados da

resistência ao ar Gurley para as pastas celulósicas a 0 PFI, 2000 PFI e 4000 PFI.

Figura 7.5: Resistência ao ar Gurley *versus* Schopper-Riegler

Observa-se na Figura 7.5 que a pasta com menor valor resistência ao ar Gurley é a PKEP, sem refinar. Após refinação os valores de resistência ao ar Gurley da pasta branqueada (PKEB) são similares aos da polpa pré-branqueada (PKEP). A pasta de *pinus* (PKPM) é a que maior valor de resistência ao ar Gurley apresenta, em todos os casos. A explicação mais provável é o alto teor de finos, por ser uma pasta refinada, os quais fecham os poros da folha formada diminuindo a porosidade. Por outro lado, Ferreira (2000) descreve que a lignina funciona como agente aglutinador das fibras, impedindo, mesmo na presença de água, que estas incorporem as alterações induzidas pela refinação e se liguem de modo eficaz. A Figura 7.3 relativo ao índice de resistência a rasgo, e a Figura 7.5 relativa à resistência ao ar Gurley em conjunto reforçam a evidência da pasta PKPM, já refinada originalmente, ter geração de finos no presente refino adicional.

7.1.3 Opacidade

Na Figura 7.6 apresentam-se os resultados obtidos para a opacidade nas pastas PKEB, PKEP e PKPM, antes e após refinar.

Figura 7.6: Opacidade

Se comparados os valores de opacidade (Fig. 7.6) nas pastas, antes e após refinação, observa-se que a opacidade é semelhante no ponto sem refinar (0 PFI) e depois de refinar (2000 PFI e 4000 PFI).

Comparando todas as pastas entre si, observa-se que os valores de opacidade decrescem com a diminuição do conteúdo de lignina, concordando com o exposto por Scott (1995). Portanto, a pasta PKPM (maior conteúdo de lignina) tem uns valores de opacidade maiores que a pastas pré-branqueada (PKEP) e esta, por sua vez, maiores que a branqueada (PKEB).

7.1.4 Morfologia das fibras

Na Tabela 7.1, apresentam-se os resultados da morfologia das fibras das pastas de eucalipto branqueada (PKEB) e pré-branqueada (PKEP) e da pasta marrom de *pinus* (PKPM). Nas pastas PKEB e PKEP, também se apresentam os valores após refinação Valley.

Tabela 7.1: Morfologia das fibras das Pastas Celulósicas

Parâmetro	PKPM	Antes de Refinar		Depois de Refinar	
		PKEP	PKEB	PKEP	PKEB
População de fibras, milhões/g	2.10	19.77	19.47	20.88	21.75
Comprimento aritmético, mm	1.19	0.70	0.66	0.66	0.64
Comprimento ponderado, mm	2.65	0.87	0.83	0.87	0.82
Largura da Fibra, μm	34.95	18.05	16.60	17.50	17.00
Fração parede, %	25.08	33.28	45.37	34.70	37.43
Diâmetro do lúmen, μm	26.22	12.04	9.07	11.43	10.64
Coarseness, mg/100.m	17.67	6.20	6.63	6.03	6.03
Kink angle, °	128.28	128.00	128.80	131.70	131.05
Kink, %	86.05	53.90	62.10	49.45	58.70
Curl, %	16.75	10.62	11.54	9.95	11.73

Observa-se na Tabela 7.1 que, como esperado, por ser fibra longa a pasta PKPM tem os maiores valores de comprimento das fibras largura de fibra fração de parede e *coarseness*. Além disso, a pasta PKPM apresenta os maiores valores de *curl* por estar refinada industrialmente.

Se comparados entre si as pastas PKEP e PKEB, observa-se na Tabela 7.1 que a pasta PKEP tem valores maiores de comprimento das fibras, largura de fibra, diâmetro de lúmen e *coarseness*. Possivelmente é devido ao fato de ser uma pasta não branqueada, confirmando o exposto anteriormente. O branqueamento da celulose degrada a fibra, diminuindo os valores da morfologia.

Comparando as pastas PKEP e PKPB antes e depois de refinar, observa-se que, como esperado, o comprimento e a largura da fibra diminuem por ação do refino. O percentual de fibras fibriladas (Kink, %) e o curl (grau de torção da fibra) aumentam. Durante a refinação da pasta aumenta a fibrilação externa, a formação de finos e a diminuição do tamanho das fibras. Yasumura et al. (2008) observaram que as fibras refinadas em PFI, comparadas ao refino em disco, apresentam-se mais colapsadas, mas com um menor grau de torção. Os mesmos autores mostram que à medida que a fibra é refinada, esta é cortada diminuindo o comprimento e a largura da fibra.

Em relação ao *coarseness*, ou seja, a massa de fibras por unidade de comprimento observa-se que após refinação este aumenta devido à fibrilação externa que causa o arrancamento das camadas externas das fibras.

7.2 Testes Iniciais

Inicialmente foram testadas diferentes condições de formação de folhas com nanoceluloses (CNF), amido, cola e polímero de retenção na pasta de eucalipto branqueada (PKEB) para escolher as melhores condições de adição de aditivos (CNF, amido, cola e polímero). Ver Tabela 6.8 relativo a diferentes tipos de pastas de celulose usadas em cada condição. Fez-se uma folha de laboratório na qual se determinaram as propriedades de tração e estouro. Os resultados apresentam-se nas Figuras 7.7 e 7.8.

Figura 7.7: Índice de resistência à tração – Testes em pasta branqueada (PKEB)

Figura 7.8: Índice de resistência a estouro – Testes em Pasta branqueada (PKEB)

Nas Figuras 7.7 e 7.8 observa-se:

- A condição 4 (adição de químicos sem nanocelulose) é a que obtiveram maiores valores de resistência. Porém, a adição da metade de (amido + cola) (condição 6) proporciona propriedades semelhantes, diminuindo custos e material;
- A adição de nanoceluloses (CNF) na pasta aumenta consideravelmente a resistência mecânica (condição 2), se comparados com respeito a condição 0 (uso de fibras). Estes resultados estão de acordo com a literatura. Brodin et al. (2014) citam que com o uso de 4 % de CNF em folhas de laboratório fabricadas com pasta TMP obteve-se um aumento significativo do índice de tração. Kajanto e Kosonen (2012) adicionando ao papel celulose nanofibrilada tiveram um aumento significativo da resistência à tração, o que permitiu uma redução na gramatura do papel de 8 g/m². No entanto, uma vez que se adicionam CNF e os químicos (amido, cola e polímero) as propriedades físico-mecânicas da pasta diminuem. Uma possível causa é que os aditivos atuem como aglutinadores das CNF impedindo sua adesão nas fibras. Além disso, pode-se observar que

não usando polímero (condição 11) os índices de tração e estouro aumentam. O polímero pode aumentar, ainda mais, a aglomeração das CNF, e ao retirá-lo, esta aglomeração diminui, portanto, aumentando a resistência da folha.

Tendo em conta os resultados observados nas Figuras 7.7 e 7.8, nas polpas marrons (PKEP e PKPM) foram realizadas folhas de laboratório nas condições: 1, 2, 3 (adição de 1 %, 2 % e 3 % de CNF), para poder avaliar como influencia o conteúdo de CNF na pasta; nas condições 4 e 5 (adição de amido, cola e polímero), para avaliar o conteúdo de aditivos químicos de *Kraftliner*; e nas condições 7 e 10 (adição de CNF e aditivos químicos), para avaliar a mistura dos aditivos e das CNF na pasta ao mesmo tempo.

7.3 Ensaios preliminares

Conforme comentados nos objetivos do trabalho (item 3), a finalidade do estudo consiste em conhecer quais são as principais limitações ou vantagens das fibras de eucalipto na substituição da fibra longa não branqueada na produção de papéis na linha de *Kraftliners*. Por este motivo, nos ensaios preliminares ou prospecção de experimentos, na pasta branqueada (PKEB), somente foi realizada a condição 2 e na pasta pré-branqueada de eucalipto (PKEP), objeto do trabalho, e na pasta marrom de *pinus* (PKPM) realizaram-se as melhores condições de adição a partir dos resultados obtidos no item 7.2 (*Testes Iniciais*).

7.3.1 Propriedades Físico-Mecânicas

Nas Figuras 7.9, 7.10 e 7.11 apresenta-se os índices de resistência à tração dos resultados obtidos para os ensaios preliminares das pastas PKEB, PKEP e PKPM. Nestas figuras, também apresentam-se os índices de resistência à tração a 0 PFI, 2000 PFI e 4000 PFI e dos índices de resistência a tração longitudinal e transversal do papel *Kraftliner* industrial para comparação.

Figura 7.9: Índice de resistência à tração - Pasta branqueada (PKEB)

Figura 7.10: Índice de resistência à tração - Pasta pré-branqueada (PKEP)

Figura 7.11: Índice de resistência à tração - Pasta marrom de *pinus* (PKPM)

Analisando os resultados apresentados nas Figuras 7.9, 7.10, 7.11 observa-se:

- A adição de nanoceluloses (CNF) aumenta as propriedades de tração na pasta PKEP, concordado com a literatura (BRODIN et al., 2014; KAJANTO e KOSONEN, 2012; FUKUZUMI et al., 2013; ÄMMÄLÄ et al., 2013), incrementando os valores de resistência com a adição de 1 %, 2 % e 3 % (condições 1, 2 e 3). No entanto, como se observa na Figura 7.10 e 7.11, a adição de 2 % e 3 % de CNF não modifica significativamente os valores do índice de tração da pasta com respeito à adição de 1 % de CNF (condição 4). Na pasta PKPM, a adição de CNF diminui o índice de tração, provavelmente devido ao alto teor de lignina da pasta de *pinus* (PKPM) o qual faz com que as CNF não se adiram às fibras;
- De igual forma que na Figura 7.8 (item 7.2), observa-se que a média da condição 4 tem os maiores valores para o índice de resistência a tração (46,21 Nm/g, pasta PKEP; 48,93 Nm/g, pasta PKPM);
- Na Figura 7.10 observa-se que as misturas de químicos com CNF (condições 7 e 10) têm valores inferiores aos obtidos com adição

apenas de CNF e de químicos (condições 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente). Esta tendência não se observa na pasta PKPM (Figura 7.11) na qual a adição de químicos e/ou de misturas de ambos, apresenta valores semelhantes. Por outra parte, não se observam (Figuras 7.10 e 7.11) diferenças significativas ao adicionar a metade de amido mais cola junto com CNF (condições 7 e 10);

- Como esperado, o índice de resistência à tração longitudinal do papel *Kraftliner* industrial, tem o maior valor (95,14 N.m/g). No sentido transversal o valor do índice de tração é semelhante às condições utilizadas. Possivelmente, se deve ao direcionamento das fibras, no ensaio de tração a quebra do papel produz-se perpendicularmente à força aplicada, opondo mais resistência no sentido longitudinal;
- Comparando a pasta de eucalipto pré-branquada (PKEP) com a pasta de *pinus* (PKPM), observa-se que, ao adicionar exclusivamente CNF o índice de tração têm valores superiores na pasta de eucalipto. Isto pode ser devido ao maior conteúdo de lignina na pasta PKPM que na PKEP, números Kappa 9,21 (PKEP) e 36,1 (PKPM), aderindo-se melhor na pasta de eucalipto (menor conteúdo de lignina) e aumentando o índice de tração. Ao contrario que nas condições 1, 2 e 3, nas condições 4, 5, 7 e 10, o índice de tração tem valores superiores na pasta PKPM. Conforme comentado anteriormente, pode ser que ao adicionar aditivos químicos junto com CNF, as nanoceluloses aglomeram-se entre si, diminuindo a adesão destas no papel.

Nas Figuras 7.12, 7.13 e 7.14 apresenta-se o índice de resistência a rasgo dos resultados obtidos para os ensaios preliminares das pastas PKEB, PKEP e PKPM. Nas Figuras, também apresentam-se os índices de resistência à tração a 0 PFI, 2000 PFI e 4000 PFI e dos índices de resistência a rasgo longitudinal e transversal do papel *Kraftliner* industrial para comparação.

Figura 7.12: Índice de resistência a rasgo - Pasta branqueada (PKEB)

Figura 7.13: Índice de resistência a rasgo - Pasta pré-branqueada (PKEP)

Figura 7.14: Índice de resistência a rasgo - Pasta marrom de *pinus* (PKPM)

Os resultados mais importantes das Figuras 7.12, 7.13 e 7.14 são:

- Similar ao observado para o índice de resistência a tração (Figuras 7.9, 7.10), a adição de CNF aumenta o índice de rasgo das pastas de eucalipto (Figuras 7.12 e 7.13). Por outro lado, na pasta PKPM (Figura 7.13) a exceção da condição 10 não existem diferenças significativas entre os valores do índice de rasgo nas condições utilizadas neste estudo;
- Na Figura 7.14 observa-se que o índice de resistência a rasgo tem uns valores inferiores no papel *Kraftliner* industrial que nas folhas de laboratório. Em folhas industriais as fibras são direcionadas no papel, diminuindo o rasgo;
- Comparando a Figura 7.13 com a Figura 7.14 observa-se que em todos os casos, a pasta de *pinus* (PKPM) tem valores maiores que a pasta pré-branqueada de eucalipto, por ser fibra longa.

Nas Figuras 7.15, 7.16 e 7.17 apresenta-se o índice de resistência a estouro dos resultados obtidos para os ensaios preliminares das pastas PKEB, PKEP e PKPM. Nas Figuras, também apresentam-se os índices de resistência a

estouro a 0 PFI, 2000 PFI e 4000 PFI e dos índices de resistência à tração longitudinal e transversal do papel *Kraftliner* industrial para comparação.

Figura 7.15: Índice de resistência a estouro - Pasta branqueada (PKEB)

Figura 7.16: Índice de resistência a estouro - Pasta pré-branqueada (PKEP)

Figura 7.17: Índice de resistência a estouro – Pasta marrom de *pinus* (PKPM)

Observando as figuras 7.15, 7.16 e 7.17 nota-se que de forma análoga às propriedades de tração (Figuras 7.9, 7.10 e 7.11), encontram-se as mesmas diferenças para o índice de resistência a estouro (Figuras 7.15, 7.16 e 7.17) nas condições utilizadas. O papel *Kraftliner* industrial apresenta uns valores do índice de estouro longitudinal e transversal semelhantes, devido à resistência a estouro não depender da orientação das fibras no papel.

7.3.2 Resistência ao ar Gurley

Nas Figuras 7.18, 7.19 e 7.20 apresenta-se a resistência ao ar Gurley dos resultados obtidos para os ensaios preliminares das pastas PKEB, PKEP e PKPM. Nestas figuras, também apresentam-se a resistência ao ar Gurley a 0 PFI, 2000 PFI e 4000 PFI e da resistência ao ar Gurley do papel *Kraftliner* industrial para comparação.

Figura 7.18: Resistência ao ar Gurley - Pasta branqueada (PKEB)

Figura 7.19: Resistência ao ar Gurley - Pasta pré-branqueada (PKEP)

Figura 7.20: Resistência ao ar Gurley - Pasta marrom de *pinus* (PKPM)

Observando as Figuras 7.18, 7.19 e 7.20, a adição de nanoceluloses (CNF) aumenta os valores da resistência ao ar Gurley da pasta PKEP, mantém-se constante na pasta PKEB e diminui na pasta PKMP. Taipale et al. (2010), observou uma diminuição da permeabilidade ao ar incrementando o conteúdo de CNF (0% até 30%) na pasta de celulose. Eriksen et al. (2008) obtiveram uma diminuição da permeabilidade ao ar adicionando 4% de CNF. Subramaniam (2008) descobriu que a permeabilidade ao ar cai rapidamente com o aumento do conteúdo CNF. Ele conclui que a permeabilidade da rede microfibras/pigmentos, a várias gramaturas, é muito baixa. Ao contrário da adição de CNF, ao adicionar os aditivos químicos ou a mistura de CNF com os químicos, a resistência ao ar Gurley da pasta pré-branqueada de eucalipto (PKEP) cai. Brodin et al. (2014) expõe que a adição de CNF no papel reduz a permeabilidade ao ar (porosidade). Na pasta de *pinus* (PKPM) diminui, ao contrário que na pasta PKEP, se comparados com os valores obtidos para as pastas sem CNF e aumenta com respeito as condições de adição de CNF.

Os valores de resistência ao ar são (Figuras 7.18, 7.19 e 7.20), praticamente, semelhantes entre condições 1, 2 e 3, independentemente do tipo de pasta.

Na pasta PKEP a resistência ao ar resultados similares entre as condições 4 e 5, e entre as condições 7 e 10. Por outro lado, na pasta PKPM, os valores de resistência ao ar Gurley são similares entre as condições 4, 5 e 7. No papel *Kraftliner* industrial, o valor da resistência ao ar Gurley é menor que nas condições de adição utilizadas. Lembra-se aqui que a permeância ao ar é inversamente proporcional à resistência ao ar, e que todos dão indicação parcial da “porosidade” do papel. Análise de diferentes métodos pode ser visto em Yasumura e Park (2012).

7.3.3 Opacidade

Nas Figuras 7.21, 7.22 e 7.23 apresenta-se a opacidade dos resultados obtidos para os ensaios preliminares das pastas PKEB, PKEP e PKPM. Nestas figuras, também se apresenta a opacidade a 0 PFI, 2000 PFI e 4000 PFI e da opacidade do Papel *Kraftliner* industrial para comparação.

Figura 7.21: Opacidade - Pasta branqueada (PKEB)

Figura 7.22: Opacidade - Pasta pré-branqueada (PKEP)

Figura 7.23: Opacidade - Pasta marrom de *pinus* (PKPM)

Os resultados mais importantes das Figuras 7.21, 7.22 e 7.23 são:

- A adição de nanoceluloses (CNF) na pasta de eucalipto branqueada (Figura 7.21) aumenta consideravelmente a opacidade do papel.

Possivelmente, a adição de nanoceluloses no papel aumenta o espalhamento da luz, portanto, aumenta a opacidade do papel. No entanto, na pasta PKEP observa-se uma pequena diminuição, concordando com a literatura (BRODIN et al., 2014);

- Na pasta pré-branqueada de eucalipto (PKEP) e na pasta de pinus marrom (PKPM), não se observam mudanças significativas nos valores de opacidade, nas condições utilizadas. Além disso, na Figura 7.14 observa-se que o valor de opacidade do papel *Kraftliner* industrial (Kraft) é semelhante ao das condições realizadas.

7.4 Resultados do delineamento dos experimentos da pasta pré-branqueada com adição de nanoceluloses, amido, cola e polímero de retenção.

7.4.1 Resultados Iniciais

Para poder comparar os resultados dos experimentos, inicialmente realizaram-se folhas de laboratório com a pasta PKEP e PKPM, com adição de CNF ou MFC, com adição de amido, cola e polímero, e com CNF ou MFC^[22] junto com amido, cola e polímero. Na Tabela 7.2 apresentam-se os resultados obtidos para folhas de laboratório formadas (nas pastas PKEP e PKPM) sem aditivos químicos, para 1% de CNF e 1% de MFC, com amido, cola e polímero e nos pontos centrais do planejamento de experimentos composto central.

²² Nesta parte da monografia, para as nanoceluloses obtidas por processo Masuko às vezes se utiliza o termo MFC e/ou MCF. A evidência concreta de que a nanocelulose produzida para o presente trabalho, por tratamento puramente mecânico é *microfibrilas de celulose*, pode ser encontrada em POTULSKI, D.C. **Influência da Nanocelulose nas Propriedades Físicas Mecânicas de Papel Primário e Reciclado de Pinus e Eucalyptus**. Tese DR. UFPr, 2016 e VIANA, L.C. **Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da polpa Kraft de Pinus sp.** Tese DR. UFPr, 2013. Nanocelulose produzida para o presente trabalho, por oxidação TEMPO seguida de homogeneização GEA, é *celulose nanofibrilada* (CNF), conforme pode ser visto em GAMELAS et al. On the morphology of cellulose nanofibrils obtained by TEMPO-mediated oxidation and mechanical treatment. **Micron**, v.72, p.28-33. 2015.

Tabela 7.2: Resultados obtidos para os índices de tração, rasgo e estouro

Pasta	Referência (Branco)	1% CNF	1% MCF	0,5% amido + 0,06%cola + 0,02% polímero	1% CNF +0,5% amido+0,06% +0,02% polímero	1% MFC+0,5% amido+0,06% cola+0,02% polímero
Índice de Resistência à Tração, N.m/g						
PKEP	32,14 (2,50)	42,71 (3,99)	39,42 (2,61)	39,60 (2,20)	33,02 (1,08)	37,26 (2,97)
PKPM	40,01 (3,02)	34,14 (1,98)	32,28 (2,88)	45,28 (2,90)	32,68 (1,20)	33,21 (1,47)
Índice de Resistência a Rasgo, mN.m²/g						
PKEP	7,24 (0,73)	9,92 (1,08)	9,82 (0,99)	8,88 (0,65)	9,53 (0,77)	9,89 (0,64)
PKPM	22,83 (1,64)	21,53 (0,64)	18,99 (1,42)	21,50 (0,97)	19,26 (0,49)	19,16 (0,57)
Índice de Resistência a Estouro, kPa.m²/g						
PKEP	1,83 (0,16)	2,64 (0,19)	2,00 (0,21)	2,39 (0,48)	1,68 (0,17)	2,34 (0,21)
PKPM	2,96 (0,24)	3,03 (0,27)	2,66 (0,30)	3,56 (0,30)	2,73 (0,21)	2,74 (0,33)

Nota: O número entre parênteses refere-se ao desvio padrão do ensaio.

De uma maneira geral, na Tabela 7.2 pode-se perceber que tanto com a adição de CNF quanto com as MFC, os índices de resistência mecânica aumentam na pasta PKEP. Na pasta PKPM a resistência à tração diminui e mantém, praticamente, constante a resistência ao rasgo e ao estouro.

Na pasta PKEP observa-se que nos índices de resistência a tração e estouro têm os maiores valores quando adicionados somente amido, cola e polímero. Isto é devido a que os aditivos de retenção catiônicos ajudam ao aumento das uniões entre fibras (HUBBE, 2005; HUBBE, 2007; KHOSRAVANI et al. 2010), aumentando as propriedades que dependem principalmente do potencial de união entre fibras, como tração e estouro e não aquelas que dependem, principalmente, da integridade das mesmas, como rasgo.

Na Tabela 7.2 observa-se que o uso de 1% de CNF aumenta, proporcionalmente, mais as propriedades de resistência que o uso de 1% de MFC. Adicionando nanoceluloses junto com amido, cola e polímero as propriedades mecânicas também aumentam, a exceção do índice de resistência a estouro quando se adicionam CNF e aditivos químicos. Se comparados as misturas de CNF ou MFC com aditivos, os incrementos são maiores quando usadas MFC. Na pasta PKPM, a diminuição dos índices de resistência é menor quando usadas MFC se comparados com o uso de CNF.

Os maiores incrementos dos índices de resistência mecânica obtêm-se no índice de rasgo (31,6%, CNF + aditivos; 36,6%, MFC + aditivos) quando são usados aditivos de processo e nanoceluloses.

7.4.2 Grau Schopper-Riegler da pasta pré-branqueada com nanoceluloses

Para conhecer como o conteúdo de CNF ou de MFC afeta a drenagem, foi medido o grau Schopper-Riegler de uma suspensão de fibras da pasta pré-branqueada em contato com 1% de CNF ou 1% de MFC. Na Tabela 7.3 apresentam-se os resultados.

Tabela 7.3: Grau Schopper-Riegler da pasta PKEP com 1% de CNF e 1% de MFC

Pasta	Referência (Branco)	1% CNF	1% MFC
PKEP	34 (1)	35 (1)	36 (1)

Nota: O número entre parênteses refere-se ao desvio padrão do ensaio.

Na Tabela 7.3 observa-se que, neste estudo, a adição de nanoceluloses não aumenta o grau Schopper-Riegler da pasta celulósica. Segundo autores, a adição de nanoceluloses na pasta celulósica diminui a drenagem e o desaguamento (KAJANTO e KOSONEN, 2012). Manninen (2011) observou que, com uma adição de 5% de MCF em pasta química, o tempo de drenagem de folhas manuais de laboratório quase se duplicou. Segundo Kajanto e Kosonen (2012) o aumento do tempo de drenagem tende a aumentar com quantidades maiores de nanocelulose.

Note-se que aqui estamos utilizando no máximo 2% de nanocelulose no delineamento de experimentos. Coerente com o exposto na revisão deste trabalho, no presente estudo o uso de um percentual pequeno de nanoceluloses com respeito à fibra não altera, significativamente, a resistência a drenagem.

7.4.3 Resultados em propriedades físico-mecânicas com CNF

O estudo aqui trata dos resultados da superfície de resposta, composto central das propriedades mecânicas (índices de tração, rasgo e estouro) das

formações de folhas realizadas em pasta pré-branqueada com CNF, junto com os agentes de retenção e colagem (amido, cola e polímero de retenção).

Na Tabela 7.4 apresentam-se os resultados obtidos para os índices de resistência mecânica nos ensaios realizados para fazer o planejamento de experimentos.

Tabela 7.4: Resultados dos testes realizados para os índices^[23] de tração, estouro e rasgo, com as diferentes adições de CNF

CNF, %	Amido + Cola %	Índice de Tração (Tensile), N.m/g	Índice de Estouro (Burst), kPa.m ² /g	Índice de Rasgo (Tear), mN.m ² /g
0,3	0,15 + 0,02	27,60	1,47	6,49
1,7	0,15 + 0,02	34,23	2,07	8,63
0,3	0,85 + 0,01	35,68	2,10	9,29
1,7	0,85 + 0,01	36,39	2,04	10,97
0,0	0,50 + 0,06	39,60	2,39	8,88
2,0	0,50 + 0,06	34,79	1,93	10,69
1,0	0,00 + 0,00	42,71	2,64	9,92
1,0	1,00 + 0,12	33,33	2,07	9,92
1,0	0,50 + 0,06	35,46	2,01	10,58
1,0	0,50 + 0,06	36,01	2,36	9,55
1,0	0,50 + 0,06	37,01	2,30	9,21
1,0	0,50 + 0,06	42,46	2,56	9,55
1,0	0,50 + 0,06	35,44	2,48	10,58
1,0	0,85 + 0,10	36,20	2,16	9,77
1,0	0,15 + 0,02	34,01	1,98	8,19
0,3	0,50 + 0,06	33,41	1,95	8,44
1,7	0,50 + 0,06	34,36	1,79	9,93

Foi realizado o teste estatístico para os índices de tração, rasgo e estouro. Os resultados obtidos apresentam-se nas Tabelas 7.5, 7.6 e 7.7.

²³ Devido ao pouco espaço que fornece o software Minitab® para edição, nas Figuras e Tabelas seguintes os índices de resistência mecânica apresentam-se como: **Tensile** (Índice de tração), **Tear** (índice de rasgo) e **Burst** (índice de estouro). Da mesma forma, o percentual de (amido + cola) apresenta-se como **AMIDO**.

Tabela 7.5: Resultados estatísticos da análise da resposta do índice de tração (*Tensile*) usando CNF

Regressão de Superfície de Resposta: Tensile versus CNF; AMIDO

Análise de Variância

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	5	17,887	3,5774	0,22	0,946
Linear	2	0,285	0,1423	0,01	0,991
CNF	1	0,216	0,2164	0,01	0,910
AMIDO	1	0,068	0,0682	0,00	0,950
Quadrado	2	8,835	4,4175	0,27	0,767
CNF*CNF	1	8,412	8,4116	0,52	0,487
AMIDO*AMIDO	1	1,704	1,7042	0,10	0,752
Interação com 2 Fatores	1	8,767	8,7673	0,54	0,478
CNF*AMIDO	1	8,767	8,7673	0,54	0,478
Erro	11	178,790	16,2536		
Falta de ajuste	7	143,609	20,5155	2,33	0,216
Erro puro	4	35,181	8,7953	*	*
Total	16	196,677			

Sumário do Modelo

S	R2	R2(aj)	R2(pred)
4,03158	9,09%	0,00%	0,00%

Coefficientes Codificados

Termo	Efeito	Coef	EP de Coef	Valor T	Valor-P	VIF
Constante		36,70	1,66	22,09	0,000	
CNF	0,29	0,15	1,27	0,12	0,910	1,00
AMIDO	-0,17	-0,08	1,27	-0,06	0,950	1,00
CNF*CNF	-2,09	-1,05	1,45	-0,72	0,487	1,06

Equação de Regressão em Unidades Não codificadas

Tensile = 30,61 + 7,35 CNF + 9,5 AMIDO - 2,09 CNF*CNF - 3,8 AMIDO*AMIDO - 5,92 CNF*AMIDO

Ajustados e Diagnósticos para Observações Atípicas

Obs.	Tensile	Ajuste	Resid	Resid Pad	
1	27,60	33,64	-6,04	-2,27	R
7	42,71	35,87	6,84	2,43	R

R Resíduo grande

Tabela 7.6: Resultados estatísticos da análise da resposta do índice de rasgo (*Tear*) usando CNF

Regressão de Superfície de Resposta: Tear versus CNF; AMIDO

Análise de Variância

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	5	11,5034	2,30068	3,11	0,054
Linear	2	10,7095	5,35476	7,25	0,010
CNF	1	6,1891	6,18909	8,38	0,015
AMIDO	1	4,5204	4,52042	6,12	0,031
Quadrado	2	0,7400	0,36998	0,50	0,619
CNF*CNF	1	0,4794	0,47937	0,65	0,438
AMIDO*AMIDO	1	0,4318	0,43181	0,58	0,461
Interação com 2 Fatores	1	0,0539	0,05393	0,07	0,792
CNF*AMIDO	1	0,0539	0,05393	0,07	0,792
Erro	11	8,1268	0,73880		
Falta de ajuste	7	6,4969	0,92813	2,28	0,222
Erro puro	4	1,6298	0,40746	*	*
Total	16	19,6302			

Sumário do Modelo

S	R2	R2 (aj)	R2 (pred)
0,859534	58,60%	39,78%	0,00%

Coefficientes Codificados

Termo	Efeito	Coef	EP de Coef	Valor T	Valor-P	VIF
Constante		9,732	0,354	27,48	0,000	
CNF	1,573	0,787	0,272	2,89	0,015	1,00
AMIDO	1,345	0,672	0,272	2,47	0,031	1,00
CNF*CNF	-0,500	-0,250	0,310	-0,81	0,438	1,06
AMIDO*AMIDO	-0,474	-0,237	0,310	-0,76	0,461	1,06
CNF*AMIDO	-0,232	-0,116	0,430	-0,27	0,792	1,00

Equação de Regressão em Unidades Não codificadas

$$\text{Tear} = 6,46 + 2,34 \text{ CNF} + 4,26 \text{ AMIDO} - 0,500 \text{ CNF*CNF} - 1,90 \text{ AMIDO*AMIDO} - 0,46 \text{ CNF*AMIDO}$$

Ajustados e Diagnósticos para Observações Atípicas

Obs.	Tear	Ajuste	Resid	Resid Pad	R
1	6,487	7,670	-1,183	-2,08	R
7	9,917	8,307	1,610	2,68	R

R Resíduo grande

Tabela 7.7: Resultados estatísticos da análise da resposta do índice de estouro (*Burst*) usando CNF

Regressão de Superfície de Resposta: Burst versus CNF; AMIDO

Análise de Variância

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	5	0,34362	0,068723	0,73	0,617
Linear	2	0,00733	0,003667	0,04	0,962
CNF	1	0,00724	0,007244	0,08	0,787
AMIDO	1	0,00009	0,000091	0,00	0,976
Quadrado	2	0,22947	0,114737	1,21	0,334
CNF*CNF	1	0,22774	0,227736	2,41	0,149
AMIDO*AMIDO	1	0,02287	0,022868	0,24	0,632
Interação com 2 Fatores	1	0,10681	0,106807	1,13	0,311
CNF*AMIDO	1	0,10681	0,106807	1,13	0,311
Erro	11	1,03968	0,094516		
Falta de ajuste	7	0,86273	0,123248	2,79	0,169
Erro puro	4	0,17695	0,044236	*	*
Total	16	1,38329			

Sumário do Modelo

S	R2	R2 (aj)	R2 (pred)
0,307435	24,84%	0,00%	0,00%

Coeficientes Codificados

Termo	Efeito	Coef	EP de Coef	Valor T	Valor-P	VIF
Constante		2,269	0,127	17,91	0,000	
CNF	-0,0538	-0,0269	0,0972	-0,28	0,787	1,00
AMIDO	-0,0060	-0,0030	0,0972	-0,03	0,976	1,00
CNF*CNF	-0,344	-0,172	0,111	-1,55	0,149	1,06
AMIDO*AMIDO	-0,109	-0,055	0,111	-0,49	0,632	1,06
CNF*AMIDO	-0,327	-0,163	0,154	-1,06	0,311	1,00

Equação de Regressão em Unidades Não codificadas

Burst = 1,531 + 0,978 CNF + 1,08 AMIDO - 0,344 CNF*CNF - 0,437 AMIDO*AMIDO - 0,654 CNF*AMIDO

Ajustados e Diagnósticos para Observações Atípicas

Obs.	Burst	Ajuste	Resid	Resid Pad	
1	1,475	1,909	-0,434	-2,14	R
7	2,638	2,164	0,474	2,21	R

R Resíduo grande

Para os dados dos índices de resistência a tração e estouro, as Tabelas 7.5 e 7.7 mostram o seguinte:

- O valor de p para o conteúdo de CNF e o conteúdo de (amido + cola) (AMIDO) não é inferior a 0,05. Portanto, não há nenhum efeito significativo. Consequentemente, as CNF ou AMIDO não tem efeito significativo individualmente;
- O modelo contém uma única interação de dois fatores (CNF*AMIDO). O valor da interação tem um valor de $p > 0,05$, portanto também não é significativo;
- O modelo contém dois efeitos quadráticos (CNF*CNF e AMIDO*AMIDO). Os termos quadráticos são usados para avaliar se há curvatura (quadrática) na superfície de resposta ou não. Os termos quadráticos podem-se identificar como não significativos na tabela de análise de variância ($p > 0,05$), implica que não se podem analisar os efeitos da CNF ou de (amido + cola) separadamente. Por outra parte, como os efeitos quadráticos têm um valor de $p > 0,05$ a relação entre o conteúdo de CNF e o conteúdo de AMIDO, segue um modelo linear;
- Os VIFs estão todos próximos a 1, o que indicando que os preditores não são correlacionados.

Para os dados do índice de resistência a rasgo, a Tabela de 7.6 mostra o seguinte:

- O valor de p para o conteúdo de CNF e o conteúdo de (amido + cola) (AMIDO) é inferior a 0,05. Portanto, há efeito significativo, implica que o valor do índice de resistência ao rasgo difere de acordo ao conteúdo de CNF e/ou de AMIDO;
- O valor da interação CNF*AMIDO tem um valor de $p > 0,05$ não sendo significativo;
- Os termos quadráticos podem-se identificar como não significativos ($p > 0,05$), ao igual que nos índices de tração e estouro, implica que não se podem analisar os efeitos da CNF ou de AMIDO separadamente. Além disso, também segue um modelo linear;
- Ao igual que nos outros índices, os VIFs estão todos próximos a 1, indicando que os preditores não são correlacionados.

Na Figura 7.24 apresentam-se os gráficos de contorno e os gráficos de superfície gerados para os índices de resistência à tração, rasgo e estouro, baseados nas seguintes equações de regressão (Equações 1, 2 e 3):

$$\begin{aligned} \text{Índice de Tração} = & 30,61 + 7,35 * (\%CNF) + 9,5 * (\%amido e cola) - 2,09 * \\ & (\%CNF * \%CNF) - 3,8 * (\%amido e cola) * (\%amido e cola) - 5,92 * \\ & (\%CNF) * (\%amido e cola) \end{aligned} \quad \text{Equação 1}$$

$$\begin{aligned} \text{Índice de Rasgo} = & 6,46 + 2,34 * (\%CNF) + 4,26 * (\%amido e cola) - 0,5 * \\ & (\%CNF * \%CNF) - 1,9 * (\%amido e cola) * (\%amido e cola) - 0,46 * \\ & (\%CNF) * (\%amido e cola) \end{aligned} \quad \text{Equação 2}$$

$$\begin{aligned} \text{Índice de Estouro} = & 1,531 + 0,978 * (\%CNF) + 1,08 * (\%amido e cola) - \\ & 0,344 * (\%CNF * \%CNF) - 0,437 * (\%amido e cola) * (\%amido e cola) - \\ & 0,654 * (\%CNF) * (\%amido e cola) \end{aligned} \quad \text{Equação 3}$$

Na Figura 7.24 observa-se que a combinação dos parâmetros (CNF e AMIDO) nos níveis máximos ou mínimos influencia fortemente o resultado da função resposta (índice de tração - *Tensile*). Assim, os valores máximos para o índice de tração encontram-se quando o conteúdo de CNF ou o de (amido + cola) é máximo. O aumento do valor do índice de resistência à tração com o aumento do conteúdo de CNF esta de acordo com a literatura pesquisada. Taipale et al. (2010) observaram incrementos de 39,9% na resistência à tração ao adicionar CNF em folhas de laboratório na suspensão em massa. Toven et al. (2008), citado por Brodin et al. (2014), concluíram que o aumento do conteúdo de CNF em papéis supercalandrados aumenta a resistência mecânica dos papéis. No entanto, comparando com a referência (Tabela 7.2), o incremento do índice de resistência a tração é pouco significativa (32,15 N.m/g, referência). Por outra parte, observa-se na Figura 7.24 que usando uma quantidade inferior de CNF junto com (amido + cola) têm-se resultados semelhantes, usando menos materiais.

Figura 7.24: Gráficos de contorno e de superfície para os índices de resistência a tração (*Tensile*), rasgo (*Tear*) e estouro (*Burst*) com CNF

O gráfico de contorno e o gráfico de superfície do índice de resistência a rasgo mostram um valor máximo quando o valor de CNF e/ou amido é máximo. Porém, misturas intermédias de CNF e (amido + cola) obtém valores semelhantes. Conforme observado na Tabela 7.6, o conteúdo de CNF e de (amido + cola) têm significância estatística ($p < 0,05$), assim, ao contrario dos índices de resistência a tração e estouro, o aumento do índice de rasgo, sim, é significativo com respeito ao valor da referência ($7,24 \text{ mNm}^2/\text{g}$).

Através do gráfico de contorno e de superfície, no índice de resistência a estouro, observa-se que os maiores valores têm-se para concentrações médias de CNF e baixas ou altas de (amido + cola). No entanto, similar ao índice de resistência à tração, o incremento do índice de resistência a estouro é relativamente pequeno.

Na Figura 7.25 apresentam-se o gráfico de otimização da resposta gerado para os índices de resistência à tração, rasgo e estouro.

Figura 7.25: Gráfico de otimização da quantidade de CNF e de (amido + cola) adicionar para os índices de tração (*Tensile*), rasgo (*Tear*) e estouro (*Burst*) com CNF

Na Figura 7.25 observa-se que:

- As melhores condições de dosagem de CNF e (amido + cola) são 1,03% e 0,6465%, respectivamente, otimizando os valores os índices de resistência à tração, rasgo e estouro ao mesmo tempo. Aumentar ou diminuir o percentual de CNF e/ou de (amido + cola) pode aperfeiçoar o valor de cada índice individualmente, porém maximizar somente um índice faz que os outros diminuam;
- O índice de rasgo apresenta a maior resposta, isto é, o aumento do conteúdo de CNF e/ou (amido + cola) aproximam seu valor ao máximo.

Embora o aumento da quantidade de CNF e de (amido + cola) incremente os índices de resistência mecânica, observando os resultados obtidos para os índices de tração, rasgo e estouro, a adição de CNF e de (amido + cola) tem-se uma maior significância no índice de rasgo. Tanto a CNF quanto o (amido + cola) não apresentam uma interação significativa nos índices de tração e estouro. A explicação mais provável é que as CNF estejam-se aderindo nas fibras celulósicas e não aumentando o número de uniões fibra-fibra. Como explicado, o índice de resistência ao rasgo depende principalmente da integridade das fibras celulósicas individuais. A adesão CNF-fibra ajuda a manter a integridade estrutural das mesmas, porém não aumenta, significativamente, o número de pontes de hidrogênio inter-fibras. No entanto, isto não está de acordo com a floculação tipo patch ou mosaico (HUBBE, 2007). Segundo o modelo, de patch ou mosaico, os flocculantes usados no sistema de retenção de partículas tais como amidos catiônicos, colas e polímeros de retenção fazem que a associação dos agentes de retenção (amido, cola de breu, etc.) com as fibras celulósicas aumentar a adesão das micro e nanopartículas (cargas, finos, microfibras, etc.), aumentando, o número de enlaces de hidrogênio e, conseqüentemente, incrementam os índices de resistência à tração e estouro.

Como descrito na revisão, “patches” ou mosaicos são regiões de carga oposta à superfície da partícula, criadas através da adsorção de polímeros (ALOI e TRKSAK, 1998; BLANCO et al., 2001; ROJAS e HUBBE, 2004). As fibras celulósicas absorvem os reagentes na superfície, isto é, o polímero é absorvido na superfície das fibras, promovendo as forças atrativas entre as fibras e as micro e nanopartículas. Conforme comentado anteriormente, possivelmente, o uso de CNF junto com amido, cola e polímeros fazem com que as CNF, devido a sua grande área específica, formem seus próprios aglomerados, os quais se aderem às fibras devido à atração que exercem os polímeros sobre elas, não aumentando assim o número de pontes de hidrogênio CNF-fibra como se esperaria.

7.4.4 Resultados em propriedades físico-mecânicas com MFC

O estudo aqui trata dos resultados da superfície de resposta, com ponto central, relativa à simulação das propriedades mecânicas (índices de tração, rasgo e estouro) das formações de folhas realizadas em pasta pré-branqueada com nanoceluloses (MFC), junto com os agentes de retenção e colagem (amido, cola e polímero de retenção). Na Tabela 7.8 apresentam-se os resultados obtidos para os índices de resistência mecânica nos ensaios realizados para fazer o planejamento de experimentos.

Tabela 7.8: Resultados dos testes realizados para os índices de tração, estouro e rasgo, com as diferentes adições de MFC (ou MCF)

MFC, %	Amido + Cola, %	Índice de Tração (<i>Tensile</i>), Nm/g	Índice de Estouro (<i>Burst</i>), kPam ² /g	Índice de Rasgo (<i>Tear</i>), mNm ² /g
0,3	0,15 + 0,02	34,00	1,87	7,53
1,7	0,15 + 0,02	46,02	2,65	11,98
0,3	0,85 + 0,01	43,76	2,97	10,96
1,7	0,85 + 0,01	50,03	3,09	12,18
0,0	0,50 + 0,06	39,60	2,39	8,88
2,0	0,50 + 0,06	45,19	2,88	11,20
1,0	0,00 + 0,00	39,42	2,00	9,82
1,0	1,00 + 0,12	50,82	3,28	11,99
1,0	0,50 + 0,06	31,20	1,63	9,46
1,0	0,50 + 0,06	33,48	1,68	8,78
1,0	0,50 + 0,06	33,43	1,97	8,78
1,0	0,50 + 0,06	34,00	1,61	10,47
1,0	0,50 + 0,06	33,00	1,50	10,14
1,0	0,85 + 0,10	45,70	3,06	10,94
1,0	0,15 + 0,02	41,84	2,59	9,82
0,3	0,50 + 0,06	35,84	1,95	8,85
1,7	0,50 + 0,06	40,95	1,79	10,01

Foi realizado o teste estatístico para os índices de tração, rasgo e estouro. Os resultados obtidos apresentam-se nas Tabelas 7.9, 7.10 e 7.11.

Tabela 7.11: Resultados estatísticos da análise da resposta do índice de estouro (*Burst*) usando MFC (ou MCF)

Regressão de Superfície de Resposta: Burst versus MCF (%); AMIDO (%)						
Análise de Variância						
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P	
Modelo	5	4,5096	0,90191	10,00	0,001	
Linear	2	1,7930	0,89652	9,94	0,003	
MCF (%)	1	0,3384	0,33842	3,75	0,079	
AMIDO (%)	1	1,4546	1,45463	16,13	0,002	
Quadrado	2	2,6062	1,30310	14,45	0,001	
MCF (%) * MCF (%)	1	1,3217	1,32173	14,66	0,003	
AMIDO (%) * AMIDO (%)	1	1,8743	1,87428	20,79	0,001	
Interação com 2 Fatores	1	0,1103	0,11031	1,22	0,292	
MCF (%) * AMIDO (%)	1	0,1103	0,11031	1,22	0,292	
Erro	11	0,9918	0,09016			
Falta de ajuste	7	0,8707	0,12438	4,11	0,095	
Erro puro	4	0,1211	0,03027	*	*	
Total	16	5,5013				
Sumário do Modelo						
	S	R2	R2 (aj)	R2 (pred)		
	0,300265	81,97%	73,78%	65,55%		
Coeficientes Codificados						
Termo	Efeito	Coef	EP de Coef	Valor T	Valor-P	VIF
Constante		1,822	0,124	14,73	0,000	
MCF (%)	0,3679	0,1840	0,0950	1,94	0,079	1,00
AMIDO (%)	0,7628	0,3814	0,0950	4,02	0,002	1,00
MCF (%) * MCF (%)	0,830	0,415	0,108	3,83	0,003	1,06
AMIDO (%) * AMIDO (%)	0,988	0,494	0,108	4,56	0,001	1,06
MCF (%) * AMIDO (%)	-0,332	-0,166	0,150	-1,11	0,292	1,00
Equação de Regressão em Unidades Não codificadas						
$\text{Burst} = 2,508 - 1,067 \text{ MCF (\%)} - 2,21 \text{ AMIDO (\%)} + 0,830 \text{ MCF (\%)*MCF (\%)} + 3,952 \text{ AMIDO (\%)} \\ \text{*AMIDO (\%)} - 0,664 \text{ MCF (\%)*AMIDO (\%)}$						
Ajustados e Diagnósticos para Observações Atípicas						
			Resid			
Obs.	Burst	Ajuste	Resid	Pad		
15	2,590	1,935	0,655	2,46	R	
R Residuo grande						

Para os dados dos índices de resistência a tração e rasgo, as Tabelas 7.9 e 7.11 mostram o seguinte:

- O valor de p para o conteúdo de CNF e o conteúdo de (amido + cola) (AMIDO) é inferior a 0,05. Portanto, têm efeito significativo;
- O modelo contém uma única interação de dois fatores (CNF*AMIDO). O valor da interação tem um valor de $p > 0,05$, portanto não é significativo;
- O modelo contém dois efeitos quadráticos (CNF*CNF e AMIDO*AMIDO). Os termos quadráticos podem-se identificar como significativos na tabela de análise de variância ($p < 0,05$) implicam que pode-se analisar os efeitos da CNF ou de (amido + cola) separadamente. Por outra parte, como os efeitos quadráticos têm um valor de $p < 0,05$ a relação entre o conteúdo de CNF e o conteúdo de (amido + cola), seguem uma linha curva;
- Os VIFs estão todos próximos a 1, o que indicando que os preditores não são correlacionados.

Para os dados do índice de resistência ao estouro, a Tabela de 7.10 mostra o seguinte:

- Ao igual que nos índices de tração e rasgo $p < 0,05$, portanto tem um efeito significativo. No entanto, $p > 0,05$ para (amido + cola), não há efeito significativo;
- O valor da interação CNF*AMIDO tem um valor de $p > 0,05$ não sendo significativo;
- Observa-se que, ao igual que nos índices de tração e rasgo, os termos quadráticos podem-se identificar como significativos ($p < 0,05$).
- Ao igual que nos outros índices, os VIFs estão todos próximos a 1, indicando que os preditores não são correlacionados.

Na Figura 7.26 apresentam-se os gráficos de contorno e os gráficos de superfície gerados para os índices de resistência à tração, rasgo e estouro, estes estão baseados nas seguintes equações de regressão (Equações 4, 5 e 6).

$$\begin{aligned} \text{Índice de Tração} = & 40,32 + 8,91 * (\%CNF) + 34,42 * (\%amido e cola) - \\ & 8,11 * (\%CNF * \%CNF) - 49,73 * (\%amido e cola) * (\%amido e cola) - \\ & 5,76 * (\%CNF) * (\%amido e cola) \end{aligned} \quad \text{Equação 4}$$

$$\begin{aligned} \text{Índice de Rasgo} = & 42,32 + 8,91 * (\%CNF) + 8,11 * (\%amido e cola) - \\ & 49,73 * (\%CNF * \%CNF) - 49,73 * (\%amido e cola) * (\%amido e cola) - \\ & 5,76 * (\%CNF) * (\%amido e cola) \end{aligned} \quad \text{Equação 5}$$

$$\begin{aligned} \text{Índice de Estouro} = & 2,505 + 1,067 * (\%CNF) + 0,830 * (\%amido e cola) - 3,952 * (\%CNF * \\ & \%CNF) - 3,952 * (\%amido e cola) * (\%amido e cola) - 0,664 * (\%CNF) * \\ & (\%amido e cola) \end{aligned} \quad \text{Equação 6}$$

Na Figura 7.26 observa-se que a combinação dos parâmetros (MFC e (amido + cola)) obtém uma resposta mínima para os índices de tração e estouro. Potulski et al. (2014) concluiu que o estouro e o rasgo têm a mesma tendência de crescimento com a adição de MFC. Para os mesmos índices, o uso da quantidade máxima de MFC ou de (amido + cola) têm-se os maiores valores. Adrndt et al. (2011) observou aumentos significativos do índice de tração em folhas de laboratório quando usadas 5% de MFC e 0,25 de PEI (*high molecular polyethylenimine*). No entanto, os mesmos autores, ao usar concentrações de 1% de MFC, com ou sem PEI, obtiveram incrementos da tração pouco significativos. O uso moderado de MFC junto com (amido + cola) na formação do papel, sugere que é necessário saturar de químicos e de MFC a pasta celulósica, ao mesmo tempo, para que a mistura deles aumente significativamente as propriedades que dependem do potencial de união das fibras. Estudos com MFC usaram grandes quantidades de MFC, em proporção à pasta celulósica para ter aumentos importantes nas propriedades mecânicas. Missoum et al. (2013) fizeram folhas de laboratório com adição de 5%, 10%, 20%, 30% e 50% de MFC em massa respeito à pasta celulósica.

O gráfico de contorno e o gráfico de superfície do índice de resistência a rasgo (Figura 7.26) mostram que o valor máximo quando o valor de MFC e/ou amido é máximo. Conforme observado na Tabela 7.5, o conteúdo de MFC

e/ou de (amido + cola) têm significância estatística ($p < 0,05$), portanto o percentual usado dos mesmos influenciara significativamente o rasgo.

Figura 7.26: Gráficos de contorno e de superfície para os índices de resistência a tração (Tensile), rasgo (Tear) e estouro (Burst) com MFC (MCF)

Na Figura 7.27 apresentam-se o gráfico otimização gerado para os índices de resistência à tração, rasgo e estouro.

- As melhores condições de dosagem de MCF e (amido + cola) são 1% e 0%, respectivamente. Com estas dosagens aperfeiçoam-se os valores dos índices de resistência a tração, rasgo e estouro ao mesmo tempo. Aumentar o diminuir o percentual de CNF e/ou de (amido +

cola) pode otimizar o valor de cada índice individualmente, porém maximizar somente um índice faz que os outros diminuam;

- O índice de rasgo apresenta a maior resposta, isto é, o aumento do conteúdo de MFC e/ou (amido + cola)r aproximam seu valor ao máximo. No entanto, isto faz que diminuam os índices de tração e estouro.

Figura 7.27: Gráfico de otimização da quantidade de CNF e de (amido + cola) adicionar para os índices de tração (*Tensile*), rasgo (*Tear*) e estouro (*Burst*) com MFC (MFC)

Da mesma forma que com a adição de CNF, a adição de MFC não cumpre os modelos tipo patch ou mosaico. Ioelovich (2008) conclui que para explicar as relações estrutura-propriedade de celulose nanoestruturada, leis da termodinâmica e físico-químicas para transformações de pequenas fases têm que ser consideradas. Essas leis permitem a interpretação de fenômenos como distorções e acessibilidade de nanocristalitos, e também os efeitos da agregação, a dissolução, a reatividade e transições térmicas de celuloses nanoestruturados e nanoceluloses.

O processo de fabricação de papel consiste em várias etapas: parte úmida, prensagem, secagem, e algumas outras. A fim de conseguir a formação de ligações de hidrogênio interfibra, devem ser fornecidos contatos diretos entre

as fibras. Contudo, segundo autores (IOELOVICH e FIGOVSKY, 2010) a rugosidade das fibras de celulose e fibrilas impede a formação de tais contatos em um papel insuficientemente fibrilado. Segundo os mesmos para preencher as lacunas entre as fibras e fibrilas, nanopartículas hidrofílicas, de preferência da mesma natureza, isto é, finos, microfibras e nanofibras, devem ser adicionados à composição de papel. Os resultados obtidos com MFC concordam com dita explicação, quando adicionados somente MFC ou amido, cola e polímero ou quando a adição de valores de nanopartículas (MFC) e de compostos catiônicos são máximos, sendo, portanto não viável desde o ponto de vista da máquina de papel.

Pode-se concluir que partículas hidrofílicas (MFC) podem formar contatos adicionais com as fibrilas de celulose melhorando as propriedades físicas e mecânicas do papel final. No entanto, também se observa que ao misturar as MFC junto com eletrólitos catiônicos, a formação de fortes pontes de hidrogênio com a celulose diminui, e, portanto, as propriedades físicas e mecânicas do papel obtido diminuem.

Finalmente, fica aqui a seguinte observação: nas Tabelas 7.4 e 7.8 não se listou o desvio-padrão das medidas, porque o objetivo era mostrar os dados utilizados para geração das superfícies de resposta. Todas as réplicas de amostras e os erros calculados encontra-se nos Apêndices.

7.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 7.28 e 7.29 ilustram os pontos dos planejamentos de experimentos nas quais foram obtidas as imagens por Microscopia eletrônica de Transmissão (SEM).

Figura 7.28: SEM realizados no planejamento de experimentos com CNF

Figura 7.29: SEM realizados no planejamento de experimentos com MFC

A Figura 7.30 apresenta as imagens obtidas por SEM de folhas de laboratório referência (branco) realizadas com a pasta de eucalipto pré-branqueada (PEKP), após refinação Valley (34 SR).

Figura 7.30: SEM de amostra referência (PKEP). A1: aumento de 200x; B1: aumento de 5000x

Na Figura 7.30 (A1), pode-se observar os efeitos da refinação com as alterações estruturais das fibras. Este refino faz as fibras se conformarem melhor entre si, aumentando a área superficial, e portanto, diminuindo a densidade, o volume específico e a porosidade do papel (BIERMAN, 1996). Por outro lado, na Figura 7.30 (B1) pode-se observar os cortes nas superfícies, que ocorrem devido à ação mecânica sobre as fibras, e que permite a entrada da água, determinante na fibrilação interna, além de visualizar a fibrilação externa.

Percebe-se na imagem da Fig. 7.30 (B1), a remoção parcial da camada S1 da parede secundária, surgindo as fibrilas da camada S1 na superfície destas fibras (fibrilação externa). As fibrilas aumentam o número de contato entre as fibras (enlaces fibra-fibra), aumentando as propriedades de resistência mecânica e diminuindo a drenagem.

A remoção da parede primária têm como consequência a formação de finos, os quais aumentam a densidade da folha e preenchem os espaços inter-fibras, diminuindo a porosidade.

Na Figura 7.31 apresenta as imagens obtidas por SEM de folhas de laboratório realizadas com a pasta de eucalipto pré-branqueada (PEKP), após refinação Valley (34 SR) com adição de 0,5% de amido, 0,06% de cola e 0,02% de polímero de retenção sem nanocelulose.

Tal como na Figura 7.30, nesta Figura 7.31 pode-se observar os efeitos da refinação mecânica das fibras, com as análises similares das imagens. Na imagem da Figura 7.31(C2), ressaltam-se as partículas pequenas (indicado pela seta), provavelmente, são restos de (amido + cola) não dissolvidos totalmente na suspensão antes da formação de folhas.

Figura 7.31: SEM PKEP realizada com adição de aditivo. A2: aumento de 200x; B2: aumento de 1000x; C2: aumento de 5000x

A Figura 7.32 apresenta as imagens obtidas por SEM das folhas de laboratório realizadas com a pasta de eucalipto pré-branqueada (PEKP), após refinação Valley (34 SR) com adição de 1% de CNF em diferentes regiões.

Observa-se na Figura 7.32 (A3, B3 e C3) a formação de partículas “esféricas” de um tamanho, aproximado, de 5 μm até 10 μm . Provavelmente, são aglomerados de nanocelulose que não se tem aderido às fibras e/ou não tem sido dispersos. Por outro lado, a formação de aglomerados de nanocelulose pode ser devido a que as CNF, ao ter uma grande área superficial em relação a seu tamanho, estejam se aderindo entre elas e não nas fibras. A grande área superficial faz com que as forças de atração entre as CNF sejam maiores que entre fibra-CNF, formando estes aglomerados esféricos de nanoceluloses. As CNF são aniônicas, portanto os agregados também, a falta de atração eletrostática faz que não sejam absorvidos pelas fibras.

Figura 7.32: SEM de PKEP realizada com adição de CNF em duas regiões (A, B e C, e D,E e F). A4: aumento de 1000x, B4: aumento de 5000x e C4: aumento de 10000x. D3: aumento de 1000x; E3: aumento de 5000x; F3: aumento de 10000x

Na Figura 7.32 (D3, E3 e F3), aparentemente, o número de fibrilas observado é maior quando comparado com uma amostra sem adição de CNF (Figuras 7.30 e 7.31). Na mesma figura, observam-se também os pedaços de parede da fibra desprendidos, provavelmente, durante devidos à refinação da pasta celulósica.

Tanto nas imagens A3, B3 e C3 (Fig. 7.32) quanto nas imagens D3, E3 e F3, embora o número de nanofibras, microfibras e fibrilas tenha aumentado com adição de CNF, não se observa um aumento do número de enlaces fibra-fibra, nem o enchimento dos espaços entre fibras, diferente da literatura (GONZÁLEZ et al., 2012; TAIPALE et al., 2010; AHOLA et al., 2010). O observado concorda com o exposto na revisão desta monografia: o pequeno percentual de nanocelulose utilizado na formação de folhas não afeta o preenchimento de vazios.

A Figura 7.33 apresenta as imagens obtidas por SEM de folhas de laboratório realizadas com a pasta de eucalipto pré-branqueada (PEKP), após refinação Valley (34 SR) no ponto central do planejamento de experimentos.

Figura 7.33: SEM de PKEP realizada com adição de aditivo e CNF. A4: aumento de 200x; B4: aumento de 1000x; C4: aumento de 5000x; D4: aumento de 10000x

Observando a Figura 7.33, tem-se:

- Como nas Figuras 7.30 e 7.31, nesta Figura 7.33 apreciam-se os efeitos do refino nas fibras celulósicas: corte das fibras, desprendimento da camada S1, aumento do número de ligações entre-fibras e fibrilação;
- Ao comparar com as imagens anteriores, na Figura 7.33 (C4 e D4), observa-se um aumento significativo de micro e nanofibras aderidas nas fibras celulósicas. Provavelmente as fibras celulósicas absorvem os reagentes na superfície, isto é, o polímero a cola e o amido é absorvido na superfície das fibras, promovendo as forças atrativas entre as fibras e as micro e nanofibras.

A Figura 7.34 apresenta as imagens obtidas por SEM de folhas com a pasta de eucalipto pré-branqueada (PEKP), após refinação Valley (34 SR) com adição de 1% de MFC.

Figura 7.34: SEM de PKEP realizada com adição de MFC. A5: aumento de 200x, B5: aumento de 5000x e C5 e D5: aumento de 10000x

Observando a Figura 7.34 tem-se:

- Na Figura 7.34 (B5) aprecia-se o efeito de corte do refinador sob as fibras celulósicas, consequentemente existe um grande desprendimento da parede da fibra;
- Embora exista um aumento do número de microfibras pelo efeito da refinação, comparando-se a Figura 7.34 (C5 e D5) com a Figura 7.30, observa-se um aumento importante de material micro ou nanocrofibrilado, isto é, do número de micro e nanofibras;
- Observa-se na imagem D5 a formação de partículas esféricas de tamanho manométrico na superfície da fibra (indicadas pela seta). Uma explicação pode ser a formação de aglomerados de nanoceluloses devido à grande área superficial destas, as quais, posteriormente, se aderem na superfície da fibra, ao igual que na Figura 7.32. Turner et al. (2011), indica que as fibrilas de celulose têm

uma estrutura fractal, por isso as estruturas observadas podem ser fibrilas adicionadas.

A Figura 7.35 apresenta as imagens obtidas por SEM de folhas de laboratório realizadas com a pasta de eucalipto pré-branqueada (PEKP), após refinação Valley (34 SR) no ponto central do planejamento de experimentos realizado com MFC. Observando a Figura 7.35, tem-se:

- Como anteriormente, apreciam-se os efeitos do refino nas fibras celulósicas;
- O número de material micro ou nanofibrilado têm aumentado, se comparados com a Figura 7.30. Provavelmente, isto deve-se às MFC adicionadas antes da formação das folhas, as quais aumentam o número de micro e nanofibras. No entanto, resulta difícil concluir, apenas por imagens, se as micro e nanofibras (inferiores a 5 μm) são devidas à adição de MFC ou se são os efeitos da refinação (fibrilação externa e interna).

Figura 7.35: SEM de PKEP realizada com adição de aditivo e MFC. A6: aumento de 1000x; B6: aumento de 5000x; C6: aumento de 10000x; D6: aumento de 20000x

A Figura 7.36 apresenta as imagens obtidas por SEM de folhas de laboratório realizadas com a pasta de *pinus* marrom (PKPM), com adição de CNF.

Observa-se a presença de traqueoides de *pinus*, os quais têm sofrido uma diminuição das dimensões, pelo efeito do refino, se comparados com a média dos traqueoides para diferentes espécies. Tomazello Filho (1987) observou um comprimento médio de 3,9 mm e diâmetro médio de 48 μm para *Pinus oocarpa*. Nisgoski (2005) observou traqueóides com largura de 39,3 μm e 40,4 μm para *Pinus taeda* de diferentes idades.

Figura 7.36: SEM de PKPM realizada com adição de 1% CNF. A7: aumento de 200x, B7: aumento de 1000x e C7: aumento de 5000x. D7: aumento de 10000x

Na Figura 7.36 (C7 e D7), observa-se uma nanofibra de celulose aderida na fibra com largura aproximada de 17 μm . Sehaqui et al. (2011) descreve que o tamanho das CNF variam entre 5 μm até 30 μm . Chinga-Carrasco (2011) explica que os pré-tratamentos (entre eles oxidação TEMPO), produzem nanofibras com tamanhos inferiores a 100 nm.

Na Figura 7.37 apresenta as imagens obtidas por SEM de folhas de laboratório realizadas com a pasta de *pinus* marrom (PKPM), com adição de 2% de CNF.

Figura 7.37: SEM de PKPM realizada com adição de 2% CNF em duas regiões. A8: aumento de 200x, B8: aumento de 1000x e C7: aumento de 5000x. D7: aumento de 1000x; E8: aumento de 1000x; F8: aumento de 10000x

Ao igual que na Figura 7.36, na Figura 7.37 observa-se material nanofibrilado inferior a 20 μm , possivelmente, devido à adição de 2% de CNF na pasta celulósica.

Nas Figuras 7.37 (D8, E8 e F8), observa-se uma partícula de forma irregular ampliada até 10000x. Podemos notar que está formada pela aglomeração de micro e nanofibras de tamanho inferior a 10 μm . A aglomeração de micro e nanofibras concorda com o observado anteriormente. As nanoceluloses estão se aglomerando entre elas e posteriormente grudam na superfície da parede da fibra celulósica. No entanto, as fibras de *pinus* utilizadas neste estudo não estão branqueadas, tendo um alto teor de lignina, a qual é aniônica. Como se comentou no apartado 7.3, ao adicionar CNF na pasta PKPM observou-se uma diminuição do índice de tração. Provavelmente, ao usar CNF, em pastas com elevado teor de lignina, as nanoceluloses se adiram entre si e não nas

fibras. Devido à lignina estas aglomerações de CNF, não conseguem fazer ligações CNF-fibra, fazendo que a formação do papel seja afetada.

A Figura 7.38 apresenta as imagens obtidas por SEM de folhas de laboratório realizadas com a pasta de *pinus* marrom (PEPM), com adição de 1% de MFC.

Figura 7.38: SEM de PKPM realizada com adição de MFC. A9: aumento de 200x; B9: aumento de 1000x; C9: aumento de 5000x

A Figura 7.39 apresenta as imagens obtidas por SEM de folhas de laboratório realizadas com a pasta branqueada de eucalipto (PKEB), com adição de 1% de CNF.

Figura 7.39: SEM de PKEB realizada com adição de 1% de CNF em diferentes regiões. A10: aumento de 1000x, B10: aumento de 5000x e C10: aumento de 10000x. D10: aumento de 1000x; E10: aumento de 10000x; F10: aumento de 20000x.

Na Figura 7.39 observa-se que pedaços de parede da fibra têm-se desprendido também, provavelmente por ação das forças mecânicas sobre as fibras durante a refinação das pastas celulósicas.

Conforme descrito na literatura, com adição de CNF podemos observar na Figura 7.39 um aumento do número de micro e nanofibras (GONZÁLEZ et al., 2012). No entanto, nas imagens continua não sendo observável a deposição das CNF entre as fibras. Nas imagens D10, E10 e F10 observam-se as ligações entre fibras devidas às micro e nanofibras. Nota-se que estas são das próprias fibras, isto é, por efeito da refinação mecânica. Aparentemente, as CNF estão se depositando acima das fibras e não entre elas.

Após as primeiras imagens, optou-se por repetir imagens de microscopia eletrônica de varredura nas folhas formadas com pasta pré-branqueada com 1% de CNF, 1% de MFC e nos pontos centrais do planejamento.

A Figura 7.40 apresenta imagens obtidas por SEM de folhas de laboratório realizadas com a pasta de eucalipto pré-branqueada (PEKP) e 1% de CNF.

Figura 7.40: Repetição de SEM de PKEP realizada com adição de CNF.
A3': aumento de 1000x, B3': aumento de 5000x e C3': aumento de 10000x.
D3': aumento de 5000x; E3': aumento de 5000x; F3': aumento de 20000x

Observa-se na Figura 7.40 a formação de aglomerados de CNF, tal como foram observados na Figura 7.32. Como indicado na literatura (GONZÁLEZ et al., 2012; TAIPALE et al., 2010; AHOLA et al., 2010) nota-se que as CNF formam uniões com as fibras, isto explica o aumento dos índices de resistência à tração e estouro quando usadas somente CNF como aditivo. As CNF têm uma grande área específica e uma quantidade elevada de grupos hidroxilo, os quais fazem ligação junto com as fibras celulósicas por meio de pontes de hidrogênio, aumentando, portanto, as propriedades de resistência mecânica.

Na Figura 7.40 (D3'), similar à Figura 7.32, observa-se que o número de fibrilas observado é maior quando comparado com uma amostra sem adição de CNF (Figuras 7.30 e 7.31).

A Figura 7.41 apresenta as imagens obtidas por SEM de folhas de laboratório realizadas com a pasta de eucalipto pré-branqueada (PEKP), após refinação Valley (34 SR) no ponto central do planejamento de experimentos realizado com 1% de CNF.

Figura 7.41: Repetição de SEM de PKEP realizada com adição de aditivo e CNF. A4': aumento de 1000x; B4': aumento de 5000x; C4': aumento de 5000x

Na Figura 7.41 é possível visualizar aglomerados de CNF, similar às Figuras 7.40 e 7.32. Concordando com o exposto anteriormente, as CNF tendem a formar aglomerados entre elas, possivelmente devido à grande área específica. No entanto, ao contrário da Figura 7.40, os aglomerados de CNF não se aderem aos espaços entre fibras (Figuras B4' e C4'), e aderem-se às paredes das fibras. Isto concorda com os resultados do planejamento de experimentos: a adesão CNF-fibra ajuda a manter a integridade estrutural das fibras (aumentando significativamente o rasgo), porém não aumenta, significativamente, o número de pontes de hidrogênio inter-fibras, dos quais é dependente a tração, em maior medida, e o estouro. A grande área específica das CNF faz com que os polímeros catiônicos se adiram em maior medida nas CNF, aglomerando-as e, portanto, impedindo a formação de enlaces com as fibras.

A Figura 7.42 apresenta as imagens obtidas por SEM de folhas de laboratório realizadas com a pasta de eucalipto pré-branqueada (PEKP) e 1% de CNF.

Figura 7.42: Repetição de SEM de PKEP realizada com adição de MFC. A5': aumento de 1000x, B5': aumento de 4000x e C5': aumento de 1000x. D5': aumento de 5000x

Da mesma forma que com a adição de CNF, na Figura 7.42 observa-se que o número de micro e nanofibrilas é maior que em uma amostra sem adição de nanoceluloses (Figuras 7.30 e 7.31), de um modo óbvio, mas importante para ilustrar que a técnica de SEM está conduzida corretamente. Além disso, também se observa formação de aglomerados de MFC (C5' e D5'), estando de acordo com o exposto anteriormente.

A Figura 7.43 apresenta as imagens obtidas por SEM de folhas de laboratório realizadas com a pasta de eucalipto pré-branqueada (PEKP), após refinação Valley (34 SR) no ponto central do planejamento de experimentos realizado com 1% de MFC.

Figura 7.43: Repetição de SEM de PKEP realizada com adição de aditivo e MFC. A6': aumento de 1000x; B6': aumento de 5000x; C6': aumento de 20000x; D6'; aumento de 1000x; E6': aumento de 5000x; F6': aumento de 5000x

Tal como nas imagens com adição de CNF, na Figura 7.43 observa-se a formação de aglomerados de MFC, corroborando o anteriormente exposto. Por outro lado, tal como observado anteriormente (Fig. 7.37 e 7.42), os aglomerados de MFC aderem-se na superfície das fibras, não aumentando o número de enlaces entre fibras, porém aumentando as propriedades dependentes da integridade das fibras, tais como o rasgo.

7.6 Discussão geral dos resultados obtidos

Ao comparar as propriedades físico-mecânicas dos papéis realizados com pastas usadas neste estudo, em diferentes condições de formação, têm-se observado comportamentos diferentes dependendo do conteúdo de lignina. Na pasta Kraft de *pinus* marrom (PKPM), o uso de nanoceluloses diminui os índices de resistência mecânica. Após análise por SEM observou-se que as nanoceluloses não se aderem nas fibras, formam aglomerados. Quando os aditivos químicos usualmente aplicados na produção de papéis *Kraftliner* são adicionados com nanoceluloses, a ação dos primeiros ajuda o aumento das propriedades físico-mecânicas, especificamente em PKPM. Provavelmente, o elevado teor de lignina nesta pasta de fibras de pinho interfere a união das fibras com as nanoceluloses. Além disso, devido à grande área superficial das CNF e das MFC, os químicos usados fazem com que aumente a aglomeração das nanoceluloses entre elas.

Quando usadas em pastas com um teor de lignina menor (pasta Kraft de eucalipto pré-branqueada – PKEP), o uso de nanoceluloses aumenta consideravelmente os índices de resistência mecânica. O uso de nanoceluloses junto com aditivo químico aumenta estes índices, mas em menor proporção. A quantidade a ser utilizada foi otimizada e percebeu-se que o índice de rasgo é aquele que obteve proporcionalmente o maior aumento. Ressalta-se novamente que a lignina de pastas mecânicas são diferentes da lignina Kraft de pasta marrom de *pinus* não branqueada, que por sua vez, é muito diferente da lignina residual da pasta de eucalipto após a deslignificação por oxigênio.

Nos resultados do delineamento de experimentos observou-se que, ainda que exista um aumento da quantidade de CNF e de (amido + cola), e estes incrementem os índices de resistência mecânica, a adição de CNF e de (amido + cola) tem uma maior significância no índice de rasgo. Tanto a CNF quanto o (amido + cola) não apresentam uma interação significativa nos índices de tração e estouro.

Nestas pastas PKEP, a adesão CNF-fibra ajuda a manter a integridade estrutural das mesmas, porém não aumenta, significativamente, o número de pontes de hidrogênio inter-fibras, não concordando com a literatura nem com a flocação tipo patch ou mosaico (HUBBE, 2007). Após observação por SEM observa-se que as CNF e MFC não se depositam nos espaços entre fibras, depositam-se diretamente nas paredes das mesmas. Isto último pode ser o motivo do grande aumento (proporcionalmente) do rasgo e menos da tração e estouro. Tudo isto corrobora a hipótese descrita no item 7.4: o uso somente de CNF e/ou de MCF ou junto com (amido + cola) faz que as nanoceluloses se aglomerem entre si ou se adiram às fibras devido à atração que exercem os polímeros sobre elas.

Em pasta de eucalipto Kraft branqueada, o uso de CNF aumenta os índices de resistência mecânica. No entanto, o índice que mais aumento teve foi o rasgo, concordando com o anteriormente descrito. Com SEM observa-se também que as CNF depositam-se nas paredes das fibras, confirmando o exposto anteriormente.

7.7 Avaliação econômica

Para considerar as CNF e as MFC como uma alternativa real em escala industrial, é necessário estimar o custo destas em relação à matéria prima, a pasta de celulose, e o aumento do custo de sua adição na pasta celulósica.

Na literatura existem várias tentativas de estimar o custo de produção de CNF e de MFC. Jonoobi et al. (2012) avaliaram o custo da energia de produção de nanoceluloses obtidas mediante processo Masuko, produzidas a partir de pasta solúvel e de resíduo celulósico. Sem incluir a pasta solúvel na cotação, estimaram que custo energético de isolar nanofibras de celulose é de US\$ 148 por tonelada utilizando resíduo de finos primários como matéria-prima, e de US\$ 113 por tonelada, com a pasta branqueada sem incluir o custo desta matéria-prima. Delgado-Aguilar et al. (2015) estimaram o custo de produção de nanoceluloses obtidas mediante diferentes métodos em pasta Kraft de folhosa branqueada (BHKP). Concluem que o custo de produção de CNF

obtidas por pré-tratamento com oxidação mediada por TEMPO, a pH 7 e pH 10, é de 175,3911 €/kg e 205,7328 €/kg, respectivamente, o que são valores muito diferentes de Jonoobi et al. (2012), com métodos de obtenção diferentes, e o custo de obtenção de CNF mediante pré-tratamento ácido, tratamento enzimático e tratamento mecânico é de 7,3294 €/kg, 13,6561 €/kg e 2,2472 €/kg, respectivamente. Alcalá et al. (2015) estimaram que o custo de produção de TOCN (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO)-oxidized cellulose nanofibril), em diferentes níveis de oxidação, em aproximadamente de 25 €/kg. Verifica-se assim que não existe consenso sob o custo de obtenção de nanoceluloses.

Nelson et al. (2015) cita que a *TAPPI Nanocellulose Division* indica um preço de venda comercial de celulose nanocristalina (CNC) de 10 US\$/lb.-50 US\$/lb., de nanocelulose obtida por processo mecânico de 4 US\$/lb. e de TOCN de 100 US\$/lb. No mercado, nanofibras podem ser compradas comercialmente, em preços que variam de 50 US\$/lb. até 800 US\$/lb., dependendo do tipo de nanoceluloses e do percentual de massa seca.

Embora, a produção de nanocelulose em laboratório tenha rendimentos de produção elevados, cerca de 95% (JONOBÍ et al., 2012; ALCALÁ et al., 2015), tem que ser avaliado a relação de custo/rendimento. No presente estudo, obteve-se um rendimento de 78,7% na produção das CNF (Tabela 6.2). Nelson et al. (2015) apresentam rendimentos de obtenção de CNF de 45% por tonelada de biomassa original.

Para obter os custos de produção de nanoceluloses, consideram-se neste estudo os referidos rendimentos de 78,8% para CNF e de 95% para MFC. Não se consideram os custos de equipamentos, mão de obra, investimentos ou tratamentos de resíduos na obtenção de CNF ou MFC, ou seja, trata-se de uma estimativa geral, e não é uma avaliação rigorosa de CAPEX e OPEX (*Capital Expenditure and Operational Expenditure*). Na Tabela 7.12 apresentam-se os custos estimados de fabricação de 1 kg de CNF ou MFC.

Tabela 7.12: Custo de obtenção das CNF e MFC

Nanocelulose	Reagentes Químicos (US\$/T)	Energia (kWh/T)	Energia (kWh/US\$)	Obtenção micro e nanocelulose (US\$/T)	Obtenção micro e nanocelulose (US\$/kg)
CNF	74	570	60,250	94.949,0438	949,490
MFC	0	2750	260,699	3.059,9989	30,599

O custo de produção foi estimado assumindo um custo de energia de US\$/MWh 105,7091 (R\$/MWh 369,98*), média do preço de compra industrial do ano 2015 no Brasil

Considera-se a cotação de 3,5 R\$/US\$, para efeitos de cálculo

Não se considera o custo da pasta celulósica. Neste estudo foi usado um rejeito industrial, portanto considera-se que o custo de matéria-prima é US\$ 0

* Nota: Fonte ANEEL, 2016. ^{24]}

Observa-se na Tabela 7.12 que os custos, no presente trabalho, para a obtenção de CNF e de MFC, são de 94,9490 US\$/kg e 3,0599 US\$/kg, respectivamente, semelhantes aos descritos por Nelson et al. (2015).

Para melhor estimativa do custo de produção de CNF e MFC, é necessário conhecer o custo de produção de 1 kg de pasta celulósica. Não existe no mercado pasta Kraft de eucalipto não branqueada. Por este motivo, considera-se o custo de produção de 1 kg de pasta Kraft de eucalipto não branqueada (UHKP – *Unbleached Hardwood Kraft Pulp*) igual ao de pasta Kraft de eucalipto branqueada (BHKP - *Bleached Hardwood Kraft Pulp*). Do mesmo modo, considera-se o custo de produção de 1 kg de pasta Kraft de *pinus* não branqueada (USKP- *Unbleached Softwood Kraft Pulp*) igual ao de pasta Kraft de *pinus* branqueada (BSKP- *Bleached Softwood Kraft Pulp*) apresentada na Tabela 7.13. Não são considerados custos de frete, marketing nem vendas (p.ex.: descontos).

Na Tabela 7.13 observa-se que o custo de produção de 1 kg de UHKP é de 0,174 US\$/kg e de 1 kg de USKP é de 0,3375 US\$/kg. Nota-se que a obtenção de 1 kg de USKP tem, praticamente, o mesmo custo que o de produção 2 kg de UHKP.

²⁴ AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA – ANEEL. Tarifa Média por Classe de Consumo e por Região. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/>> Acesso em 23 Maio de 2016.

Tabela 7.13: Custos de Produção das Pastas
Modificado de Hawkins Wright (2015) ^[25]

Pasta	Madeira (US\$/T)	Químicos (US\$/T)	Energia (US\$/T)	Trabalho** (US\$/T)	Manutenção (US\$/T)	Outros*** (US\$/T)	US\$/T	US\$/kg
UHKP	72	31	12	11	23	25	174	0,174
USKP*	180,5	57	5,5	35,5	29,5	29,5	337,5	0,3375

*Nota 1: No Brasil não existe venda de USKP e/ou BSKP. Para efeitos de cálculo de considera a média dos custos de produção USKP de Argentina e de Chile

**Nota 2: Custo dos salários pagos aos trabalhadores

***Nota 3: Outros incluem despesas gerais corporativas e/ou diferentes itens que não são descritos

A Tabela 7.14 mostra o custo de adicionar 1% de CNF ou 1% de MFC na UHKP.

Tabela 7.14: Custo de 1 kg de pasta UHKP com 1% de CNF ou 1% de MFC adicionada

Nanocelulose	Custo UHKP (US\$/kg)	Custo de micro e nanocelulose adicionada (1%, w/w) (US\$/kg)	Total (US\$/kg)	Razão percentual do custo de 1% de nanocelulose (%)
CNF	0,174	0,9494	1,1236	85
MFC	0,174	0,0306	0,2046	15

Observa-se na Tabela 7.14 que o custo para produzir pasta com 1% de CNF é de 1,1236 US\$/kg e para produzir pasta com 1% de CMF é de 0,2046 US\$/Kg. Comparando com o custo de produção de 1 kg de USKP (0,3375 US\$/kg), a produção de 1 kg de pasta UHKP com 1% adicional de CMF tem um custo de inferior (0,2046 US\$/kg), o que é um resultado interessante. Por outro lado, o custo de produção de UHKP com 1% de CNF é muito maior que o da USKP. Embora o pré-tratamento de oxidação mediada com TEMPO diminua consideravelmente a energia de produção das CNF em relação a MFC (570 kWh/T para CNF e 2750 kWh/T), o custo dos químicos necessários é bastante alto (Tabela 7.12) pelo que, atualmente, a utilização de CNF em pastas celulósicas não é competitiva quando comparada com a utilização de MFC. Pelo exposto, mostra-se a relevância de ter-se escolhido finos primários para a fabricação de nanocelulose no presente trabalho.

²⁵ HAWKINS WRIGHT. **The outlook for paper grade pulp demand, supply, cost and prices.** Dezembro, 2015. <<http://www.hawkinswright.com>> Relatórios desta empresa de consultoria independente de informação de negócios e inteligência de mercado são acessíveis para assinantes.

7.8 Formação de folhas em dupla camada

Conforme descrito na metodologia, neste trabalho foi desenvolvida uma nova forma de adição de CNF ou MFC no papel, denominando-se formação em “dupla camada”. Como explicado anteriormente, a formação em dupla camada consiste na adição de CNF ou MFC entre duas folhas de laboratório de 45 g/m^2 , por aspersão, formando uma folha de gramatura de 90 g/m^2 . Não se trata de inserção de uma camada de nanocelulose ou de um filme de nanocelulose entre folhas *multiply*, nem é realmente dupla camada, e sim de um **spray de nanocelulose na mesma proporção definida no trabalho, 1% de CNF ou de MFC em massa em relação às fibras, que, ao consolidar a folha total, irá se distribuir uniformemente na direção CD e MD, mas apresentando perfil ao longo da direção z com máximo no centro desse eixo**. Está se reproduzindo na medida de possível essa condição em folha manual de laboratório, e nunca foi testado ou experimentado na literatura até o momento.

Na Tabela 7.15, apresentam-se os resultados obtidos para os índices de resistência a tração das folhas formadas realizadas em dupla camada (1% CNF ou MFC, 0,5% amido, 0,06% cola e 0,02% de polímero). Nesta Tabela, também se apresentam os resultados obtidos em outras condições de formação, assim como em pasta Kraft de *pinus* marrom para comparação de resultados.

Tabela 7.15: Resultados obtidos para o índice de tração em folhas produzidas em dupla camada e em outras condições

Condição de adição	Índice de resistência à tração (N.m/g)			
	PKEP	PKPM	Papel Kraftliner Industrial	
			Longitudinal (CD)	Transversal (MD)
Referência	32,14 (2,50)	40,01 (3,02)		
Aditivos Químicos*	39,60 (2,20)	45,28 (2,90)		
1% CNF	42,71 (3,99)	34,14 (1,98)		
1% MCF	39,42 (2,61)	32,28 (2,88)	95,15 (6,85)	43,97 (2,59)
Aditivos Químicos* + 1% CNF	33,02 (1,08)	32,68 (1,20)		
Aditivos Químicos* + 1% MFC	37,28 (2,97)	33,21 (1,47)		
Dupla Camada – CNF	52,58 (2,39)	-		
Dupla Camada – MFC	47,40 (0,77)	-		

*Nota: Aditivos Químicos equivale a: 0,5% amido + 0,06% cola + 0,02% polímero.
O número entre parêntesis equivale ao desvio padrão do ensaio.

Analisando os resultados da Tabela 7.15 têm-se:

- Ao comparar os resultados obtidos das folhas produzidas em dupla camada com as outras condições de formação, para a PKEP, observa-se que os valores para os índices de resistência a tração são notavelmente superiores ao resto. Ao depositar um fino spray entre duas folhas de laboratório, esta se assenta no interior da folha total, ligado às duas folhas mediante pontes de hidrogênio dos grupos hidroxilo (OH^-). Filmes nanocelulósicos na literatura têm demonstrado umas excelentes propriedades mecânicas (EICHHORN et. al., 2010; BESBES et al. 2011; SPENCE et al., 2011). Por outra parte, as propriedades de tração e arrebentamento, dependem diretamente das ligações inter-fibras. Quanto menor é o tamanho das fibras, maior é o potencial de ligações interfibrilares e, portanto, maior a área de ligação entre elas;
- Comparando os valores de tração obtidos para as folhas produzidas em dupla camada com os resultados das folhas obtidas para PKPM (Figura 7.15), nota-se que os valores de tração são superiores aos

obtidos na pasta de *pinus*, utilizada para fabricação de papéis *Kraftliner*.

- Se compararmos os valores obtidos para as folhas produzidas em dupla camada com CNF com as produzidas em dupla camada com MFC, observa-se que as produzidas com CNF têm uns valores do índice de tração superiores aos de CNF. Provavelmente, as CNF têm um grau de nanofibrilação maior que as MFC, portanto, menor o tamanho das fibras, o que implica maior área de ligação e maior tração.

Na Tabela 7.16, apresentam-se os resultados obtidos para os índices de resistência a rasgo das folhas formadas realizadas em dupla camada (1% CNF ou MFC, 0,5% amido, 0,06% cola e 0,02% de polímero). Nesta Tabela, também se apresentam os resultados obtidos em outras condições de formação, assim como em pasta Kraft de *pinus* marrom para comparação de resultados.

Analisando os resultados apresentado na Tabela 7.16 têm-se:

- Comparando a formação em dupla camada com outras condições de adição em PKEP, observa-se que similar aos valores apresentados para o índice de tração, a média do índice de rasgo é maior que em outras condições;
- Comparando os valores de tração obtidos para as folhas produzidas em dupla camada com os resultados das folhas obtidas para PKPM, observa-se que o valor do índice de rasgo é notavelmente superior na PKPM. O índice de rasgo depende, principalmente, da integralidade das fibras, do comprimento, do tamanho das paredes, da largura da fibra e do *coarseness*, entre outros, valores maiores nas fibras longas.
- Ao igual que na tração o valor do índice do rasgo é maior nas folhas em dupla camada produzidas com CNF que nas produzidas com MFC.

Tabela 7.16: Resultados obtidos para o índice de rasgo em folhas produzidas em dupla camada e em outras condições

Condição de adição	Índice de resistência a rasgo (mN.m ² /g)			
	PKEP	PKPM	Papel Kraftliner Industrial	
			Longitudinal (CD)	Transversal (MD)
Referência	7,24 (0,73)	22,83 (1,64)		
Aditivos Químicos*	8,88 (0,65)	21,50 (0,97)		
1% CNF	9,92 (1,08)	21,53 (0,64)		
1% MCF	9,82 (0,99)	18,99 (1,42)	11,46 (0,70)	11,46 (0,54)
Aditivos Químicos* + 1% CNF	9,53 (0,77)	19,26 (0,49)		
Aditivos Químicos* + 1% MFC	9,89 (0,64)	19,16 (0,57)		
Dupla Camada – CNF	11,27 (0,68)	-		
Dupla Camada – MFC	10,34 (0,62)	-		

*Nota: Aditivos Químicos equivale a: 0,5% amido + 0,06% cola + 0,02% polímero.
O número entre parêntesis equivale ao desvio padrão do ensaio.

Na Tabela 7.17, apresentam-se os resultados obtidos para os índices de resistência a estouro das folhas formadas realizadas em dupla camada (1% CNF ou MFC, 0,5% amido, 0,06% cola e 0,02% de polímero). Nesta Tabela, também se apresentam os resultados obtidos em outras condições de formação, assim como em pasta Kraft de *pinus* marrom para comparação de resultados.

Pode-se observar na Tabela 7.17 os mesmos resultados obtidos para o índice de resistência a tração: valores superiores do índice de resistência a estouro na pasta PKEP que em todas as condições, independentemente da pasta usada. Pelo exposto, comparando formações em dupla camada (CNF com MFC), observa-se um valor superior quando usadas CNF.

Na revisão da literatura, expõe-se a pobre retenção de nanocelulose na matéria-prima fibrosa, isto é, no papel. A aglomeração e floculação das CNF e MFC observada neste trabalho põe-se de manifesto a perda destes nanomateriais durante a fabricação do papel. Realizando a formação em “dupla camada”, pressupõe-se uma retenção total das nanocelulose, pelo qual se obtêm uns incrementos notavelmente superiores das propriedades

mecânicas em comparação com a formação de folhas utilizando as nanoceluloses como aditivo em massa.

Tabela 7.17: Resultados obtidos para o índice de estouro em folhas produzidas em dupla camada e em outras condições

Condição de adição	Índice de resistência a estouro (kPa.m ² /g)		
	PKEP	PKPM	Papel Kraftliner Industrial
Referência	7,24 (0,73)	22,83 (1,64)	
Aditivos Químicos*	8,88 (0,65)	21,50 (0,97)	
1% CNF	9,92 (1,08)	21,53 (0,64)	
1% MCF	9,82 (0,99)	18,99 (1,42)	4,03 (0,31)
Aditivos Químicos* + 1% CNF	9,53 (0,77)	19,26 (0,49)	
Aditivos Químicos* + 1% MFC	9,89 (0,64)	19,16 (0,57)	
Dupla Camada – CNF	11,27 (0,68)	-	
Dupla Camada – MFC	10,34 (0,62)	-	

*Nota: Aditivos Químicos equivale a: 0,5% amido + 0,06% cola + 0,02% polímero.
O número entre parêntesis equivale ao desvio padrão do ensaio.

Expostos os resultados, pode-se concluir que a formação em dupla camada mostra-se como uma alternativa viável e econômica (quando usadas MFC), para substituição das fibras longas por fibras curtas. Exceto no rasgo, os valores das propriedades mecânicas são superiores aos obtidos em fibras longas. Além disso, provavelmente, ao colocar um filme de nanoceluloses entre camada, obteríamos propriedades de barreira de líquidos e gases, fazendo a formação em dupla camada ótima para seu uso em embalagens para alimentos.

Portanto, fica claro aqui que nessa retenção total de nanocelulose no interior da folha do papel, conseguiu-se as propriedades físicas com fibras curtas PKEP maiores do que as características medidas no papel PKPM, o que indica fortemente que ao se utilizar industrialmente esse desenvolvimento inovador, conseguir-se-á um papel superior ao Kraftliner industrial de *pinus*.

8 CONCLUSÕES E FUTUROS TRABALHOS

Brasil é o maior produtor de fibras de eucalipto do mundo, conseqüentemente, dada a sua disponibilidade e preço menor em relação às fibras longas de coníferas, o presente trabalho teve interesse em desenvolver a substituição destas fibras na fabricação de papéis para embalagem, especificamente as folhas externas, ou capas, denominadas de *Kraftliner*.

Sabendo-se, pelas experiências industriais passadas, de que adição de fibras curtas em torno de 20% em relação às fibras longas alcançava as propriedades requeridas em processo tradicional, o presente trabalho se propôs a um desenvolvimento inovador com o uso de nanocelulose para fabricação com 100% de fibras curtas de pasta não branqueada.

Mostra-se no trabalho que as fibras tradicionalmente utilizadas em *Kraftliner*, fibras longas marrons (não branqueadas), não se obtém aumento das propriedades mecânicas, chegando a degradar algumas resistências mecânicas. Esse fato não provém de erro de condução experimental, pois estudo similar realizado independentemente em outro local com outra fábrica, também mostrou essa degradação de propriedades^[26]. Mesmo com essa evidência experimental independente, mostra-se por outro lado, que não é suficiente fazer experimentos de fabricação, e que falta ainda muito desenvolvimento de teorias que expliquem os mecanismos de fabricação de papel que contenham alto teor de lignina.

Considerando que as fibras marrons de eucalipto utilizadas no presente trabalho eram após a deslignificação com oxigênio, que é considerada uma extensão da polpação, e ao mesmo tempo uma pré-etapa de branqueamento, portanto com teor e tipo de lignina muito diferente de lignina mecânica (que

²⁶ Comunicação pessoal em Paraná de testes em outras fábricas na fabricação de *Sackliners*. Para adição de nanocelulose em fibras marrons de pinus e eucalipto **sem aditivos químicos** para analisar a aplicação em papéis marrons, ver POTULSKI, D.C. **Influência da Nanocelulose nas Propriedades Físicas Mecânicas de Papel Primário e Reciclado de *Pinus* e *Eucalyptus***. Curitiba, 97p. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, 2016, onde a autora apenas sugere em futuro, “*Testar a aplicação de nanocelulose combinada com aditivos químicos sobre as propriedades físico-mecânicas do papel*”.

tem alto grau de hidrofobicidade) e de Kraft logo após polpação com lignina residual (que tem alto teor de lignina condensada), previa-se que o uso de nanocelulose nessas pastas obteria resultados diferentes. De fato a aplicação de nanocelulose aumentou as propriedades mecânicas da pasta com eucalipto.

A fabricação de papel para embalagem requer o uso de agentes químicos, e a interação entre nanoceluloses e esses agentes, além dos finos, é muito mais complexa do que a literatura apresenta em relação às fibras branqueadas, onde se supõe simplesmente que aumento de teor de nanocelulose aumenta a resistência apesar de detrimento com a drenabilidade. Mostra-se no trabalho, portanto, que no caso de pastas marrom, em certas condições, chega-se a diminuir a resistência do papel devido a complexidade do meio com nanocelulose, finos e agentes químicos, o que significa que além dos estudos mais detalhados sobre ação entre nanocelulose e esses agentes, é igualmente necessário um estudo de desenvolvimento de teorias em relação aos finos com alto teor de lignina.

A literatura supõe que deveria se utilizar máximo permitido pela drenabilidade, porém os ensaios preliminares mostram que existe alguma forma de saturação evidenciada pelos mínimos e máximos de algumas propriedades. Assim o presente trabalho mostra que a faixa de sensibilidade está entre 0-3 % de nanocelulose. Portanto o delineamento de experimentos relata em seus resultados as condições requeridas para o uso de nanocelulose na presença de agentes químicos e com refino das fibras virgens. Mostra-se também que com o teor de nanocelulose até 3 % no presente caso não se compromete a drenabilidade, portanto não compromete a operabilidade da máquina de papel.

Entretanto o sucesso do propósito inicial de fabricação de *Kraftliner* baseado totalmente em fibras virgens curtas deslignificadas com oxigênio ocorre no desenvolvimento do presente trabalho devido à percepção de que adição direta na parte úmida da fabricação fazia perder uma quantidade significativa de nanocelulose, lembrando-se de que estes são extremamente compatíveis

com água e tem ação de pontes de hidrogênio em escala superior às fibras usuais devido às características das suas superfícies. Portanto, testou-se inclusão de nanocelulose por spray diretamente na parte intermediária do *Kraftliner*, chegando a propriedades mecânicas quase duas vezes superiores à adição na parte úmida, e ultrapassando as propriedades de *Kraftliner* de coníferas.

Como existem diferentes nanoceluloses, experimentou-se uma nanocelulose feita por homogeneização mecânica simples por esmerilhamento, considerada aqui como MCF ou MFC, e outra produzida com pré-tratamento químico via oxidação por TEMPO e posterior homogeneização por impacto, considerada aqui como CNF. Após testes preliminares de prospecção e delineamento de experimentos, escolheram-se CNF como o mais representativo para analisar ação de nanocelulose em fibras marrons de eucalipto. Para diminuir a discussão sobre os custos de produção de nanocelulose e criar mais valor agregado, apesar de ter-se produzido nanocelulose a partir de fibra virgem branqueada de eucalipto e de seus finos primários (portanto igualmente branqueados), escolheu-se CNF e MFC produzidas a partir de resíduos industriais para os estudos com delineamento de experimentos e discute-se o custo econômico para concluir que a produção e o uso destes nanoceluloses é extremamente viável.

A continuidade desse trabalho será desenvolver aplicação real em unidade piloto, do lado tecnológico. Necessita-se também rever totalmente as teorias coloidais aceitas na fabricação de papel com fibras branqueadas, porque se nanocelulose é extremamente diferente de fibras usuais e de matéria usual em estado coloidal (finos, lixos iônicos etc), devem ir pelos caminhos de mecanismos diferentes, e ainda a literatura sobre esse assunto é muito incipiente.

As propriedades analisadas a partir de delineamento dos experimentos requereu um balanceamento entre os índices de resistência a tração, rasgo e estouro. Uma continuidade de análise será utilizar análise estatística multivariada para entender a correlação entre todas as propriedades medidas

e a utilização de métodos de otimização multiobjetivo em lugar de simples balanço de compromisso entre essas diferentes propriedades de papel para embalagem, o que será mais coerente com a ideia global de extensibilidade requerida para papéis *Kraftliner* e *Sackliner*.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABE, K.; IWAMOTO, S.; YANO, H. Obtaining Cellulose Nanofibers with a Uniform Width of 15 nm from Wood, **Biomacromolecules**, v.8, p.3276-3278, 2007.
- ABE, K.; NAKATSUBO, F.; YAN, H. High-strength nanocomposite based on fibrillated chemi-thermomechanical pulp. **Composites Science and Technology**, v.69, p.2434–2437, 2009.
- ADEL, A. M.; EL-GENDY, A.A.; DIAB, M.A.; ABOU-ZEID, R.E.; EL-ZAWAWY, W.K.; DUFRESNE, A. Microfibrillated cellulose from agricultural residues. Part I: Papermaking application. Part II. Strategic evaluation and market analysis for MFCE30. **Industrial Crops and Products**. 2016 (to be published)
- ARNDT, T.; MEINL, G.; ERHARD, K; Behaviour of cellulose fine structures in papermaking test. In: **COST, Fine Structure of Papermaking Fibres**, p.247-252, 2011.
- AHOLA, S.; ÖSTERBERG, M.; LAINE, J. Cellulose nanofibrils – adsorption with poly(amideamine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as a paper strength additive, **Cellulose**, v.15, n.2, p.303-314, 2008.
- ALCALA, M.; DELGADO-AGUILAR, M.; TARRÉS, Q.; PÈLACH, M.A.; VILASECA, F.; MUTJÉ, P. Approach to the costs production of cellulose nanofibers obtained by TEMPO-mediated oxidation. In: **COST, European Cooperation in Science and Technology. Congress**. 24 Maio 2015, Madri.
- ALMEIDA, E.V.R.; FROLLINI, E.; CASTELLAN, A.; COMA, V. Chitosan, sisal cellulose, and biocomposite chitosan/sisal cellulose films prepared from thiourea/NaOH aqueous solution. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 3, p. 655-664, 2010.
- ÄMMÄLÄ, A.; LIIMATAINEN, H.; BURMEISTER, C.; NIINIMAKI, J. Effect of tempo and periodate-chlorite oxidized nanofibrils on ground calcium carbonate flocculation and retention in sheet forming and on the physical properties of sheets. **Cellulose**, v.20, p.2451-2460. 2013.

- ALOI, F.G.; TRKSAK, R.M. Retention in Neutral and Alkaline Papermaking. In: **Retention of Fines and Fillers during Papermaking**. Tappi Press. Cap 5. 1998.
- ANDRESEN, M.; JOHANSSON, L.S.; TANEM, B.S.; STENIUS, P. Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. **Cellulose**, v.13, p.665-677, 2006.
- ANTUNES, E.; GARCIA, F. A.; FERREIRA, P.; BLANCO, A.; NEGRO, C.; RASTEIRO, M. G. Use of new branched cationic polyacrylamides to improve retention and drainage in papermaking. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.47, n.23, p.9370-9375, 2008.
- BARDET, R.; BRAS, J. Chapter 13. Cellulose nanofibers and their use in paper industry. in K. Oksman; A. P. Mathew; A. Bismarck (eds.) **Handbook of Green Materials**. Vol. 1. World Scientific. 2014.
- BESBES, I.; VILAR, M.R.; BOUFI, S. Nanofibrillated cellulose from Alfa, Eucalyptus and Pine fibres: Preparation, characteristics and reinforcing potential. **Carbohydrate Polymers**, v.86, p.1198-1206, 2011.
- BIERMANN, C.J. **Handbook of pulping and papermaking**. 2nd ed. Academic Press, California, 1996.
- BLANCO, A.; NEGRO, C.; TIJERO, J. **Developments in flocculation: a literature review**. UK: Pira International, 2001. 152p.
- BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose-based fibres. **Progress in polymer science**, v.24, n.2, p.221-274, 1999.
- BRODIN, F.W.; GREGERSEN, O.W.; SYVERUD, K. Cellulose nanofibrils: challenges and possibilities as a paper additive or coating material: a review. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v.29, n.1, p.156-166, 2014.
- CAMPBELL, W. B. **The mechanism of bonding**. Tappi, v.42, n.12, p.999-1001, 1959. (obs: em lugar do trabalho original, foi acessado em diversos livros textos citados ao longo desse trabalho).

- CARRASCO, G.C. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: the morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. **Nanoscale Research Letter**, v.6, n.1, p.417, 2011.
- CHAUHAN, V.S.; CHAKRABARTI, S.K. Use of nanotechnology for high performance cellulosic and papermaking products. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 46, p. 389-400, 2012.
- CHINGA-CARRASCO, G. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The orphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. **Nanoscale Research Letters**, v.6, p.417. 2011.
- COLODETTE, J.L.; GOMES, F.J.B.G. (eds.) **Branqueamento de Polpa Celulósica**. Editora UFV. 2015.
- COLSON, J.; BAUER, W.; MAYR, M.; FISCHER, W.; GINDL-ALTMUTTER, W. Morphology and rheology of cellulose nanofibrils derived from mixtures of pulp fibres and papermaking fines. **Cellulose**, v. 23, p. 2439–2448, 2016.
- CRUCES-CERRO, J. **Influencia del contenido de estuco en la reciclabilidad de los papeles de escribir**. Tese de Licenciatura. E.U.I.T. Forestales de Madrid. Madri (Espanha), 2013.
- CUBEROS-MARTINEZ, P.; PARK, S.W. Review of physical principles in low consistency refining. **O Papel** v.73, n. 8, p. 65-72, 2012
- CUBEROS-MARTINEZ, P. **Modelagem Matemática da Refinação de Polpa Celulósica em Baixa Consistência**. São Paulo, 2005. 113p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- D´ALMEIDA, M.L.O. Capítulo 3. Composição química dos materiais lignocelulósicos. In: D´ALMEIDA, M.L.O. (org.). **Celulose e Papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. Volume 1, 2.ed. São Paulo: IPT/SENAI, 1988.
- DÉJARDIN, A.; LAURANS, F.; ARNAUD, D.; BRETON, C.; PILATE, G.; LEPLE, G.J. Wood formation in Angiosperms. **Comptes Rendus Biologies**, v.333, n.4, p. 325-334, 2010.

- DELGADO-AGUILAR, M.; GONZÁLEZ, I.; MANUEL ALCALÁ, Q.T.; PÈLACH, M.A.; MUTJÉ, P. Approaching a Low-Cost Production of Cellulose Nanofibers for Papermaking Applications. **Bioresources**, v.10, n.3, p.5345-5355, 2015.
- EICHHORN, S.J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; MARCOVICH, N.E.; CAPADONA, J.R.; ROWAN, S.J.; WEDER, C.; THIELEMANS, W.; ROMAN, M.; RENNECKAR, S.; GINDL, W.; VEIGEL, S.; KECKES J.; YANO, H.; ABE, K.; NOGI, M.; NAKAGAITO, A.N.; MANGALAM, A.; SIMONSEN, J.. BENIGHT, A.S.; BISMARCK, A.; BERGLUNG, L.A.; PEIJS, T. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v.45, p.1-10, 2010.
- EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. **Pulp and paper chemistry and technology**. 4 volumes. Berlin. De Gruyter, 2009.
- EI SEOUD, O.A.; FIDALE, L.C.; RUIZ, N.; D'ALMEIDA, M.L.O.; FROLLINI, E. Cellulose swelling by protic solvents: which properties of the biopolymer and the solvent matter? **Cellulose**, v.15, n.3, p.371-392, 2008.
- ERIKSEN, Ø.; SYVERUD, K.; GREGERSEN, Ø. The use of microfibrillated cellulose produced from Kraft pulp as strength enhancer in TMP. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v.23, n.3, p.299-3-4, 2008.
- ESA, F.; TASIRIN, S.M.; RAHMAN, N.A. Overview of bacterial cellulose production and application. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v.2, p.113-119, 2014.
- FERNANDES, E.T. **Nanopartículas de sílica coloidal como agente da química da parte úmida na fabricação de papel**. São Paulo, 2013. 154p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São, 2013.
- FERREIRA, P.J.T. **Estudos de pastas Kraft de *Eucalyptus globulus*: características estruturais e aptidão papelreira**. Coimbra, 2000. 361p. Tese (Doutor em Engenharia Química) - Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade de Coimbra, 2000.

- FERREIRA, P.J.; MATOS, S.; FIGUEIREDO, M.M. Size characterization of fibres and fines in hardwood kraft pulps. **Particle & Particle Systems Characterization**, v.16, n.1, p.20-24, 1999.
- FERREIRA, P.J.; MARTINS, A.A.; FIGUEIREDO, M.M. Primary and secondary fines from *Eucalyptus globulus* Kraft pulps. Characterization and influence. **Paperi Ja Puu - Paper and Timber**, v.82, n.6, p.403-408, 2000
- FRONE, A.N.; PANAITESCU, D.M.; DONESCU, D. Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano: fibers. **UPB Scientific Bulletin**, v.73, p.133- 152, 2011.
- FUKUZUMI, H.; SAITO, T.; ISOGAI, A. Influence of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril length on film properties. **Carbohydrate Polymers**, v.93, p.172-177, 2013.
- GAMELAS, J.A.; PEDROSA, J.; LOURENÇO, A.F.; FERREIRA, P.J. Surface properties of distinct nanofibrillated celluloses assessed by inverse gas chromatography. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.469, p.36-41. 2015a.
- GAMELAS, J.A.; PEDROSA, J.; LOURENÇO, A.F.; MUTJÉ, P.; GONZÁLEZ, I.; CHINGA-CARRASCO, G.; SINGH, G.; FERREIRA, P.J. On the morphology of cellulose nanofibrils obtained by TEMPO-mediated oxidation and mechanical treatment. **Micron**, v.72, p.28-33. 2015b.
- GAO, W.H.; CHEN, K.F.; YANG, R.D.; YANG, F.; HAN, W.J. Properties of bacterial cellulose and its influence on the physical properties of paper. **BioResources**, v.6, n.1, p.144-153, 2010.
- GARDNER, D.J.; OPORTO, G.S.; MILLS, R.; SAMIR, M.A.S.A. Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v.22, p.545-567, 2008.
- GHAREHKHANI, S.; SADEGHINEZHAD, E.; KAZI, S. N.; YARMAND, H.; BADARUDIN, A.; SAFAEI, M. R.; ZUBIR, M. N. M. Basic effects of pulp refining on fiber properties—A review. **Carbohydrate polymers**, v.115, p.785-803, 2015

- GIUDICI, R.; PARK, S.W. Kinetic Model For Kraft Pulping of Hardwood. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.35, n.3, p.856-863, 1996.
- GLOBUS, A.; BAILEY, D.; HAN, J.; JAFFE, R.; LEVIT, C.; MERKLE, R.; SRIVASTAVA, D. NASA applications of molecular nanotechnology. **The Journal of the British Interplanetary Society**, v.51, p.145-152, 1998.
- GOMES, F.J.B.; GOMES, A.F.; COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L.; CARVALHO, A.M.M.L.; TRUGILHO, P.F.; GOMES, C.M.; ROSADO, A.M. . Influência do teor e da relação S/G da lignina da madeira no desempenho da polpação Kraft. **O Papel**, São Paulo, v. 69, p. 95-105, 2008.
- GONZÁLEZ, I.; BOUFI, S.; PÈLACH, M.A.; ALCALÀ, M.; VILASECA, F.; MUTJÉ, P. Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps. **BioResources**, v.7, n.4, p.5167-5180, 2012.
- GOTTUMUKKALA, L. D.; HAIGH, K.; COLLARD, F. X.; VAN RENSBURG, E.; GÖRGENS, J. Opportunities and prospects of biorefinery-based valorisation of pulp and paper sludge. **Bioresource technology**, v.215, p.37-49, 2016.
- GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, C.J. **Chemical Pulping. Papermaking Science and Technology Series**. Book 6A. Finnish paper engineer's association and TAPPI Publ. 1999.
- HAMADA, H.; BECKVERMIT, J.; BOUSFIELD, W.D. Nanofibrillated Cellulose with Fine Clay as a Coating Agent to Improve Print Quality. **PaperCon 2010**, Conference.
- HASSAN, E.; HASSAN, M.; OKSMAN, K. Improving bagasse pulp paper sheet properties with microfibrillated cellulose isolated from xylanase-treated bagasse, **Wood Fibre Sci.**, v. 43, n.1, p. 76-82, 2011.
- HENRIKSSON, M.; BERGLUND, L.A.; ISAKSSON, P.; LINDSTRÖM, T. Cellulose nanopaper structures of high toughness. **Biomacromolecules**, v.9, p.1579–1585, 2008.
- HII, C.; GREGERSEN, Ø.; CHINGA-CARRASCO, G; ERIKSEN, Ø. The effect of MFC on the pressability and paper properties of TMP and GCC based sheets, **Nord. Pulp Paper Res. J.**, v.27, n.2, p.388-396, 2012.

- HUBBE, M.A. Prospects for maintaining strength of paper and paperboard products while using less forest resources: A review. **BioResources**, v.9, n.1, p.1634-1763, 2014.
- HUBBE, M.A. Flocculation and redispersion of cellulosic fiber suspensions: A review of effects of hydrodynamic shear and polyelectrolytes. **BioResources**, v.2, n.2, p.296-331, 2007.
- HUBBE, M.A. Nanotechnology in the Wet-End. In: **Emerging Technologies in Wet-End Chemistry**, TAPPI Press, Atlanta, 2005, cap 5.
- IFUKU, S.; NOGI, M.; ABE, K.; YOSHIOKA, M.; MORIMOTO, M.; SAIMOTO, H.; YANO, H. Preparation of chitin nanofibers with a uniform width as α -chitin from crab shells. **Biomacromolecules**, v.10, p.1584-1588, 2009.
- IFUKU, S.; NOGI, M.; YOSHIOKA, M.; MORIMOTO, M.; YANO, H. Fibrillation of dried chitin into 10-20 nm nanofibers by a simple grinding method under acidic condition. **Carbohydrate Polymers**, v.81, p.134-139, 2010.
- IOELOVICH, M. Cellulose as a nanostructured polymer: a short review. Nanostructured cellulose: review. **BioResources**, v.3, n.4, p.1403-1418, 2008.
- IOELOVICH, M.; FIGOVSKY, O. Structure and properties of nanoparticles used in paper compositions. **Mechanics of Composite Materials**, v.46, n.4, p.435-442, 2010
- ISOGAI, A.; SAITO, T.; FUKUZUM H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. **Nanoscale**, v.3, p.71, 2011.
- IWAMOTO, S.; KENTARO, A.; YANO, H. The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics. **Biomacromolecules**, v.9, p.1022-1026, 2008.
- JARDIM, C.M.; COLODETTE, J.L.; Química do branqueamento. In: **BRANQUEAMENTO de polpa celulósica**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2015. Seção 4, cap.1.

- JONOOBI, M.; MATHEW, A.P.; OKSMAN, K. Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials. **Industrial Crops and Products**, v.40, p.232–238, 2012
- JOSELEAU, J. P.; CHEVALIER-BILLOSTA, V.; RUEL, K. Interaction between microfibrillar cellulose fines and fibers: influence on pulp qualities and paper sheet properties. **Cellulose**, v.19, n.3, p.769-777, 2012.
- JÚNIOR, D.L.; COLODETTE, J.L. Remoção de hemiceluloses da madeira por tratamento de auto-hidrólise. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v.21, n.3, p.541-550, 2011.
- KAJANTO, I.; KOSONEN, M. The potencial use of micro- and nano-fibrillated cellulose as a reinforcing element in paper. **Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes**, v.2, n.6, p.42-28, 2012.
- KANGAS, H.; POHLER, T.; HEIKKURINEN, A.; KLEEN, M. Development of the mechanical pulp fibre surface as a function of refining energy. **Journal of pulp and paper science**, v.30, n.11, p.298-306, 2004.
- KANGAS, H.; LAHTINEN, P.; SNECK, A.; SAARIAHO, A.M.; LAITINEN, O.; HELLÉN, E. Characterization of fibrillated celluloses. A short review and evaluation of characteristics with a combination of methods. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v.29, n.1, p.130-143, 2014
- KIMURA, S.; LAOSINCHAI, W.; ITOH, T.; CUI, X.; LINDER, C.R.; BROWN JR., R.M. Immunogold labeling of rosette terminal cellulose-synthesizing complexes in the vascular plant *Vigna angularis*. **The Plant Cell**, v.11, p.2075-2086, 1999.
- KIVIRANTA, A. Paperboard grades. In: **PAPER and board grades**. Helsinki (Finland), 2000. Cap.2.
- KORHONEN, M.; LAINE, J. Effect of nanocelluloses on flocculation and retention of fillers. In: **TAPPI International Conference on Nanotechnology 2013**, Stockholm; Sweden; 24 June 2013 through 27 June 2013
- KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. **Angewandte Chemi International Edition**, v.50, p.5438-5466, 2011.

- KOLAKOVIC, R.; PELTONEN, L.; LAAKSONEN, T.; PUTKISTO, K.; LAUKKANEN, A.; HIRVONEN, J. Spray-dried cellulose nanofibers as novel tablet excipient. **American Association of Pharmaceutical Scientists**, v.12, n.4, p.1366-1373, 2011.
- KHOSRAVANI, A.; LATIBARI, A.J.; MIRSHOKRAEI S.A.; RAHMANINIA, M.; NAZHAD, M.M. Studying the effect of cationic starch-anionic nanosilica system on retention and drainage. **BioResources**, v.5, n.2, p.939-950, 2010.
- KIMURA, S.; LAOSINCHAI, W.; ITOH, T.; CUI, X.; LINDER, C.R.; BROWN JR., R.M. Immunogold labeling of rosette terminal cellulose-synthesizing complexes in the vascular plant *Vigna angularis*. **The Plant Cell**, v.11, n. 11, p.2075-2086, 1999.
- LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review. **Carbohydrate Polymers**, v.90, p.735-764, 2012.
- LEÃO, A.; CHERIAN, B.F.; DE SOUZA, S.F.; TOLEDO, M.A.S. Use of primary sludge from pulp and paper mills for nanocomposites **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, v.556, n.1, p. 254–263, 2012.
- LI, Q.; RAJ, P.; HUSAIN, F.A.; VARANASI, S.; RAINEY, T.; GARNIER, G.; BATCHELOR, W. Engineering cellulose nanofibre suspensions to control filtration resistance and sheet permeability. **Cellulose**, v.23, n.1, p.391-402, 2016.
- LIN, T.; YIN, X.; RETULAINEN, E.; NAZHAD, M.M. Effect of chemical pulp fines on filler retention and paper properties. **Appita** v.60, n.6, p.469, 2007.
- MAGNUSSON, M.S.; OSTLUND, S. Inter-fibre bond strength and combined normal and shear loading. In: **Progress in Paper Physics Seminar**, Graz, Austria, September 5-8, 2011.
- MAHECHA, M.M.A.; BLÁCIDO, D.R.T.; MENEGALLI, F.C. Películas biodegradables: la incorporación de microfibras y nanofibras de celulosa obtenido a partir de fuentes vegetales. **Publicaciones e Investigación**, v.5, n.1, p.11-28, 2011.
- MANNINEN, M.; KAJANTO, I.; HAPPONEN, J.; PALTAKARI, J. The Effect of Microfibrillated Cellulose Addition on Drying Shrinkage and Dimensional Stability

- of Wood-Free Paper, **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v.26, n.3, p.297-305, 2011.
- MISSOUM, K.; MARTOÏA, F.; BELGACEM, M.N.; BRAS, J. Effect of chemically modified nanofibrillated cellulose addition on the properties of fiber-based materials. **Industrial Crops and Products**, v.48, p.98-105, 2013.
- MÖRSEBURG, K.; CHINGA-CARRASCO, G. Assessing the combined benefits of clay and nanofibrillated cellulose in layered TMP-based sheets. **Cellulose**, v. 16, n. 5, p. 795-806, 2009.
- MORSEBURG, K.; CHINGA-CARRASCO, G. Assessing the combined benefits of clay and nanofibrillated cellulose in layered TMP-based sheets. **Cellulose**, v.16, p. 795–806, 2009
- NAKAGAITO, A.N.; YANO, H. Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. **Applied Physics**, v.80, p.155-159, 2005.
- NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M.N.; BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Industrial Crops and Products**. 2016. (to be published)
- NELSON, K.; RETSINA, T.; IAKOVLEV, M.; HEININGEN, A.; DENG, Y.; SHATKIN, J.A.; MULYADI, A. American Process: Production of Low Cost Nanocellulose for Renewable, Advanced Materials Applications. In: **Materials Research for Manufacturing**. MADSEN, L.D.; SVEDBERRG, E.B. (Eds). Atlanta, Springer Series in Materials Science, 2015, cap. 9.
- NISGOSKI, S. **Espectroscopia no infravermelho próximo no estudo de características da madeira e papel de *Pinus taeda* L.** Curitiba, 2005. 160 p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, 2005.
- NISKANEN, K. (ed.). **Mechanics of paper products**. Berlin. De Gruyter, 2012.
- NOGI, M.; YANO, H. Optically transparent nanofiber sheets by deposition of transparent materials: a concept for a roll-to-roll processing. **Applied Physics Letters**, v.94, p.1-4, 2009.

- NUNES, T.; LOURENÇO, A.F.; GAMELAS, J.A.; FERREIRA, P.J. Cellulose nanofibrils in papermaking – Filler retention, wet web resistance and printability. In: **ICNF2015 The Second Int. Conf, on natural Fibers**. Açores, Portugal 27-29 April. 2015.
- NUNES, T.; LOURENÇO, A.F.; AMARAL, J.L. GAMELAS, J.A.; FERREIRA, P.J. Influence of CNF and PCC on the wet-web resistance on papermaking. **TECHNICELPA 2016** (to be published).
- OSONG, S.H.; NORGRÉN, S.; ENGSTRAND, P. Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review. **Cellulose**, v.23, n.1, p.93-123, 2016.
- PÄÄKKÖ, M.; ANKERFORS, M.; KOSONEN, H.; NYKÄNEN, A.; AHOLA, S.; ÖSTERBERG, M.; RUOKOLAINEN, J.; LAINE, J.; LARSSON, P.T.; IKKALA, O.; LINDSTRÖM, T. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. **Biomacromolecules**, v.8, n.6, p.1934-1941, 2007.
- PARK, S.W.; PINTO, J.M.. Cinética de Polpação Kraft: Parte 1. A Evolução de Modelos Empíricos para Modelos Mecanísticos. In: **23 Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP**, 1990.
- PEREZ, D.S.; MONTANARI, S.; VIGNON, M.R. TEMPO-Mediated Oxidation of Cellulose III. **Biomacromolecules**, v.4, p.1417-1425, 2003
- POSTEK, M.T.; MOON, R.J.; RUDIE, A.W.; BILODEAU, M.A. **Production and applications of cellulose nanomaterials**. TAPPI Press, Atlanta. 2013.
- POTULSKI, D.C.; MUNIZ, G.I.B.; KLOCK, U.; ANDRADE, A.S. The influence of incorporation of microfibrillated cellulose on mechanical strength properties of paper. **Sci. For.**, Piracicaba, v.42, n.103, p.345-351, 2014.
- RETULAINEN, E.; MOSS, P.; NIEMINEN, K. Effect of fines on the properties of fibre networks. In: Baker, C.F (ed): **Products in papermaking**, vol. 2. Transactions of the 10th Fundamental Research Symposium, Oxford, UK, September, 1993. PIRA International, Leatherhead, UK, p.727-769. 1993.

- ROJAS, O.J. Capítulo 3. Fibras y finos. In: **QUÍMICA del papel**. Cenpapel (Centro de Capacitación y Desarrollo Tecnológico para la Industria Papelera), 2003. Colombia. (*obs: não possui ISBN*)
- ROJAS, O.J.; HUBBE, M.A. The Dispersion Science of Papermaking. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v.25, n.6, p.713-732, 2004.
- SAITO, T.; HIROTA, M.; TAMURA, N.; KIMURA, S.; FUKUZUMI, H.; HEUX, L.; ISOGA, A. Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions. **Biomacromolecules**, v.10, p.1992-1996, 2009.
- SAITO, T.; ISOGAI, A. TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions. **Biomacromolecules**, v.5, n.5, p. 1983–1989, 2004.
- SAITO, T.; KIMURA, S.; NISHIYAMA, Y.; ISOGAI, A. Cellulose nanofibres prepared by TEMPO mediated oxidation of native cellulose. **Biomacromolecules**, v.8, p.2485-2491, 2007.
- SANTOS, S.M.; CARBAJO, J.M.; QUINTANA, E.; IBARRA, D.; GOMEZ, N.; LADERO, M.; EUGENIO, M.E.; VILLAR, J.C. Characterization of purified bacterial cellulose focused on its use on paper restoration. **Carbohydrate polymers**, v.116, p.173-181, 2015.
- SCOTT, W.E. **Properties of paper: an introduction**. Atlanta: Tappi Press, 1995. 192p.
- SEHAQUI, H.; ALLAIS, M.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L.A. Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale. **Composites Science and Technology**, v.71, p.382-387, 2011.
- SEHAQUI, H.; ZHOU, Q.; LARS, BERGLUND, L.A. Nanofibrillated cellulose for enhancement of strength in high-density paper structures. **Nord Pulp Pap Res J**, v.28, n.2, p.182-189, 2013.
- SETH, R.S. The measurement and significance of fines. **Pulp & Paper Canada**, v. 104, n. 2, p. 41-44, 2003.

- SHINODA, R.; SAITO, T.; OKITA, Y.; ISOGAI, A. Relationship between length and degree of polymerization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils. **Biomacromolecules**, v.13, p.842–849, 2012.
- SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. **Polymers**, v.2, n.4, p.728-765, 2010.
- SILVA, D.J. **Química da parte úmida em processo de fabricação de papel – Interações em interfaces sólido-líquido**. São Paulo, 2010. 293p. Tese (Doutor em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2010.
- SILVA, D.J.; D'ALMEIDA, M.L.O. Cellulose whiskers. **O Papel**, v.70, n.7, p.34-52, 2009.
- SILVA, M.G. **Produtividade, idade e qualidade da madeira de *Eucalyptus* destinada à produção de pasta celulósica branqueada**. Piracicaba, 2011. 94p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, 2011.
- SIM, K.; LEE, J.; LEE, H.; YOUN, H.J. Flocculation behavior of cellulose nanofibrils under different salt conditions and its impact on network strength and dewatering ability. **Cellulose**, v.22, n.6, p.3689-3700, 2015
- SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v.17, n.3, p.459-494, 2010.
- SIXTA, H.; RUTKOWSKA, E.W. Comprehensive kinetic study on Kraft pulping of *Eucalyptus globulus*. Part.1,2. **O Papel** v.68, n.2, p.54-67, p.68-81, 2007.
- SIXTA, H. **Handbook of Pulp**. 2 volumes. Berlin. Wiley-VCH. 2006.
- SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry**. 2nd Ed. Academic Press, NY. 1993.SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. **Analytical Methos in Wood Chemistry**. 2nd Ed. Springer, Berlin. 2010.
- SPENCE, K.L.; VENDITTI, R.A.; ROJAS, O.; HABIBI, Y.; PAWLAK, J.J. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. **Cellulose**, v.18, p.1097-1111, 2011.

- SPENCE, K.L.; VENDITTI, R.A.; ROJAS, O.; HABIBI, Y.; PAWLAK, J.J. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications. **Cellulose**, v.17, n.4, p.835-848, 2010.
- STELTE, W.; SANADI, A.R. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from two commercial hardwood and softwood pulps. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.48, p.11211-11219, 2009.
- STENIUS, P. (ed.) Forest Products Chemistry. **Papermaking Science and Technology Series**. Book 3. Finnish paper engineer's association and TAPPI Publ. 2000.
- SUBRAMANIAM, R. **Engineering fine paper by utilizing the structural elements of the raw materials**. Helsinki, 2008. 66p. Tese (Doutor em Ciencias) – Helsinki University of Technology, 2008.
- SWANSON, J.W. **Colloid Chemistry of Papermaking Materials**. Atlanta: TAPPI Press, 2003. 278p.
- SYVERUD, K.; CARRASCO, G.C.; TOLEDO, J.; TOLEDO, P.G. A comparative study of *Eucalyptus* and *Branqueada radiata* pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, v.84, p.1033-1038, 2011.
- TAIPALE, T.; ÖSTERBERG, M.; NYKÄNEN, A.; RUOKOLAINEN, J.; LAINE, J. Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength, **Cellulose**, v.17, n.5, p.1005-1020, 2010.
- TECHNICAL ASSOCIATION FOR PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **TAPPI UM 21: Kappa number of pulp**. Atlanta, 2013. 9p.
- TECHNICAL ASSOCIATION FOR PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **TAPPI/ANSI T 271 om-12: Fiber length of pulp and paper by automated optical analyzer using polarized light**. Atlanta, 2012. 6p.
- TOMAZELLO FILHO, M. **Análise da madeira de compressão em *Pinus oocarpa* estrutura anatômica e quantificação**, IPEF, Piracicaba, n.37, p.61-68, 1987.

- TONOLI, G.H.D.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A.C.; MARCONCINI, J.M.; CAIXETA, L.A.; PEREIRA-DA-SILVA, M.A.; MATTOSO, L.H.C. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, v.89, n.1, p.80-88, 2012.
- TOVEN, K.; GORSKI, D.; GREGERSEN, Ø.W. Fracture resistance of reinforced SC paper, **Progress in paper physics seminar 2008**, Espoo Finland, June 2 - June 5 ,2008, p.109-112. (obs: em lugar do trabalho original, foi acessado em diversos textos).
- TRIPATTHARANAN, T.; HUBBE, M.A.; HEITMANN, J.A.; VENDITTI, R.A. Effect of idealised flow conditions on retention aid performance. Part 2: polymer bridging, charged patches, and charge neutralization. **Appita Journal**, v.57, n.6, p.448-454, 2004.
- TURNER, P.; KOWALEZYK, M.; REYNOLDS, A. New insights into the micro-fibril architecture of the wood cell wall. In: **Cost, Fine Structure of Papermaking Fiber**, p.11-26, 2011.
- UETANI, K.; YANO, H. Nanofibrillation of wood pulp using a high-speed blender. **Biomacromolecules**, v.12, p.348-353, 2011.
- VALLEJOS, M.E.; FELISSIA, F.E.; AREA, M.C.; EHMAN, N.V.; TARRÉS, Q.; MUTJÉ, P. . Nanofibrillated cellulose (CNF) from eucalyptus sawdust as a dry strength agent of unrefined eucalyptus handsheets. **Carbohydrate polymers**, v.139, p.99-105, 2016.
- VARTIAINEN, J.; PÖHLER, T.; SIROLA, K.; PYLKKÄNEN, L.; ALENIUS, H.; HOKKINEN, J.; TAPPER, U.; LAHTINEN, P.; KAPANEN, A.; PUTKISTO, K.; HIEKKATAIPALE, P.; ERONEN, P.; RUOKOLAINEN, J.; LAUKKANEN, A. Health and environmental safety aspects of friction grinding and spray drying of microfibrillated cellulose. **Cellulose**, v.18, p.775-786, 2011.
- VERVERIS, C.; GEORGHIOU, K.; CHRISTODOULAKIS, N.; SANTAS, P.; SANTAS, R. Fiber dimensions, lignin and cellulose content of various plant materials and their suitability for paper production. **Industrial Crops and Products**, v.19, n.3, p.245-254, 2004.

- VIANA, L.C. **Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da polpa Kraft de *Pinus* sp.** Curitiba, 2013. 128p. Tese (Doutor em Engenharia Florestal) - Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, 2013.
- VISHTAL, A.; RETULAINEN, E. Boosting the extensibility potential of fibre networks: A review. **BioResources**, v.9, n.4, p.7951-8001, 2014.
- WANG, H.; LI, D.; ZHANG, R. Preparation of ultralong cellulose nanofibers and optically transparent nanopapers derived from waste corrugated paper pulp. **BioResources**, v.8, n.1, p.1374-1384, 2013.
- WANG, Z.L. Splendid one-dimensional nanostructures of zinc oxide: a new nanomaterial family for nanotechnology. **ACS Nano**, v.2, n.10, p.1987-1992, 2008.
- YASUMURA, P.K. **Caracterização de propriedades de papel para impressão por jato de tinta.** São Paulo, 2012. 249p. Tese (Doutor em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2012.
- YASUMURA, P.K.; D'ALMEIDA, M.L.O; PARK, S.W. Refining actions in PFI and in industrial disc refiner. **O Papel**, v. 69, n. 8, p.63-52, 2008.
- YASUMURA, P.K.; D'ALMEIDA, M.L.O; PARK, S.W. Multivariate statistical evaluation of physical properties of pulp refined in a PFI mill. **O Papel**, v. 73, n. 3, p.59-65, 2012.
- YASUMURA, P.K.; PARK, S.W. Comparison of methods for paper roughness and porosity assessment. In: **VII Ciadicyp - Iberoamerican Congress on Pulp and Paper**, São Paulo, 2012.

APÊNDICE A – DADOS DAS PROPRIEDADES DAS FOLHAS FORMADAS NO LABORATÓRIO

A1. Dados das propriedades das folhas formadas no laboratório na Pasta Kraft de Eucalipto Branqueada

Amostra: Pasta de Eucalipto Branqueada, 0 PFI					Porosidade			Opacidade				
Resistência à tração					equação de correção do Tempo	a	1	Volume corrigido	1	88.12		
equação de correção da Força	a	0.995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nm/g	equação de correção do volume	b	0	98.7096	2	87.89		
	sem correção em kgf	com correção em N				a	0.9946	Porosidade em µm³/Pa.s	3	88.02		
Força	sem correção em kgf	com correção em N			Tempo	sem correção em s	com correção em s		4	87.83		
1	2.53	24.6759	1645.0629	16.8563	1	1.4	1.3600	98.20153588	5	87.76		
2	2.92	28.4626	1897.5067	19.4430	2	1.3	1.3400	99.66723045	6			
3	2.70	26.3061	1753.7372	17.9699	3	1.7	1.6600	80.45427036	7			
4	2.83	27.6645	1844.3014	18.8979	4	1.3	1.3100	101.9496861	8			
5	2.59	25.2533	1683.5536	17.2507	5	1.6	1.5500	86.16392826	9			
Largura em mm		média	1764.83	18.08			média	1.44	93.29	10		
15		D.P	106.06	1.09			D.P	0.15	9.42	média	87.9	
									D.P	0.15		
Resistência ao Rasgo					Resistência ao Arrebatamento			Espessura				
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência à Rasgo, Nm²/g	equação de correção pressão	a	0.998	Índice de Resistência Arrebatamento, kPa/m²/g	equação de correção espessura	a	1.0001	
Força	sem correção em gf	com correção em gf			b	3.4335	sem correção em kPa			com correção em kPa	sem correção em mm	com correção em mm
1	10.0	10.0000	313.92	3.21662152	1	64.7	68.0141	0.696914989	1	0.1950	0.1950	
2	11.0	11.0000	345.312	3.538283672	2	70.7	73.9921	0.758169537	2	0.1990	0.1990	
3	10.0	10.0000	313.92	3.21662152	3	55.1	58.4433	0.598846355	3	0.1900	0.1900	
4	10.0	10.0000	313.92	3.21662152	4	52.7	56.0580	0.574405893	4	0.1950	0.1950	
5	10.0	10.0000	313.92	3.21662152	5	56.3	59.6409	0.611117717	5	0.1880	0.1880	
número de folhas	Fator	média	320.20	3.28			média	63.23	0.65	6	0.1950	0.1950
5	16	D.P	14.04	0.14			D.P	7.52	0.08	7	0.1850	0.1850
										8	0.1860	0.1860
Gramatura										9	0.1860	0.1860
Área da folha		massa 5 folhas	14.1022							10	0.1880	0.1880
lado (cm)		0.17								0.197		0.1916
diâmetro (cm)										D.P		0.005
0.0000												
massa 5 folhas		14.1022										
1 folha		2.8204	g									
lado		0.1700	m									
m²		0.0289										
g/m²		97.5931										

Amostra: Pasta de Eucalipto Branqueada, 4000 PFI				Porosidade				Opacidade		
				equação de correção do Tempo	a	1	Volume corrigido	1	86.14	
Resistência à tração					b	0	98.7096	2	86.00	
equação de correção da Força	a	0.995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nm/g	equação de correção do volume	a	0.9946	Porosidade em µm².P.a.s	3	85.84
	b	0.003				b	-0.7504		4	86.79
Força	sem correção em kgf	com correção em N			Tempo	sem correção em s	com correção em s		5	85.32
1	4.51	43.9829	2932.1966	30.8893	1	5.8	5.7500	23.22679605	6	
2	5.08	49.6036	3306.9040	34.8367	2	7.1	7.1300	18.73128875	7	
3	5.19	50.6904	3379.3580	35.5999	3	7.2	7.2000	18.549179	8	
4	4.38	42.7804	2850.6941	30.0307	4	7.5	7.4800	17.85482471	9	
5	5.22	50.9790	3398.6001	35.8026	5	7.9	7.9200	16.86289	10	
Largura em mm	média	3173.55	33.43			média	7.10	19.04	média	86.0
15	D.P	261.38	2.75			D.P	0.81	2.45	D.P	0.53

Resistência ao Rasgo				Resistência ao Amebentamento				
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm²/g	equação de correção pressão	a	0.998	Índice de Resistência Amebentamento, kPa²/g
	b	0				b	3.4335	
Força	sem correção em gf	com correção em gf			sem correção em kPa	com correção em kPa		
1	32.0	32.0000	1004.544	10.5824	1	175.0	178.0336	1.8755
2	27.0	27.0000	847.584	8.9289	2	224.1	227.0653	2.3920
3	33.0	33.0000	1035.936	10.9131	3	206.1	209.1313	2.2031
4	31.0	31.0000	973.152	10.2517	4	160.6	163.6824	1.7243
5	29.0	29.0000	910.368	9.5903	5	180.9	184.0116	1.9385
número de folhas	Fator	média	954.32	10.05		média	192.38	2.03
5	16	D.P	75.60	0.80		D.P	25.41	0.27

Espessura			
equação de correção espessura	a	1.0001	Índice de Resistência Amebentamento, kPa²/g
	b	0	
sem correção em mm	com correção em mm		
1	0.1480	0.1480	
2	0.1550	0.1550	
3	0.1610	0.1610	
4	0.1650	0.1650	
5	0.1630	0.1630	
6	0.1640	0.1640	
7	0.1600	0.1600	
8	0.1590	0.1590	
9	0.1620	0.1620	
10	0.1610	0.1610	
	média	0.1598	
	D.P	0.005	

Gramatura		
Área da folha	massa 5 folhas	13.7168
lado (cm)	0.17	Teor seco
diâmetro (cm)		Gram. Seca
0.0000		Gram. Cond.
massa 5 folhas	13.7168	
1 folha	2.7434	g
lado	0.1700	m
m²	0.0289	
g/m²	84.8260	

Amostra: Pasta de Eucalipto Branqueada + 2% CNF				Porosidade				Ospacidade				
				equação de correção do Tempo	a	1	Volume corrigido	1	85.57			
Resistência à tração					b	0	98.7096	2	85.75			
equação de correção da Força	a	0.995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nm/g	equação de correção do volume	a	0.9946	Porosidade em µm.P.s	3	84.81		
	b	0.003				b	-0.7504			4	85.26	
Força	sem correção em kgf	com correção em N			Tempo	sem correção em s	com correção em s		5	85.60		
1	6.06	59.1184	3941.2239	42.4707	1	8.6	8.5900	15.54762384	6			
2	6.37	62.1927	4146.1805	44.6793	2	10.0	9.9900	13.36877766	7			
3	6.02	58.7480	3916.5305	42.2046	3	10.1	10.1400	13.17101467	8			
4	5.93	57.8590	3857.2690	41.5660	4	9.5	9.4800	14.08798405	9			
5	5.47	53.3958	3659.7187	38.3596	5	9.6	9.5600	13.97009297	10			
Comprimento em mm		média	3884.18	41.86		média	9.55	14.03	média	85.4		
15		D.P	211.51	2.28		D.P	0.61	0.93	D.P	0.37		
				Resistência ao Rasgo								
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm/g	equação de correção pressão	a	0.998	Índice de Resistência a Amebtamento, kPa.m2/g	Espessura			
	b	0				b	3.4335					
Força	sem correção em gf	com correção em gf				sem correção em kPa	com correção em kPa		equação de correção espessura	a	1.0001	
1	29.0	29.0000	910.368	9.8101	1	206.1	209.1313	2.2536	1	0.1520	0.1520	
2	27.0	27.0000	847.584	9.1336	2	269.6	272.5143	2.9366	2	0.1450	0.1450	
3	29.0	29.0000	910.368	9.8101	3	239.7	242.6142	2.6144	3	0.1540	0.1540	
4	30.0	30.0000	941.76	10.1484	4	239.7	242.6142	2.6144	4	0.1580	0.1580	
5	31.0	31.0000	973.152	10.4867	5	182.1	185.2092	1.9958	5	0.1570	0.1570	
número de folhas	Fator	média	916.65	9.88		média	230.42	2.48	6	0.1550	0.1550	
5		D.P	46.56	0.50		D.P	33.79	0.36	7	0.1550	0.1550	
				Gramatura								
Área da folha		massa 5 folhas		13.4094					8	0.1530	0.1530	
lado (cm)	0.168	Teor seco							9	0.1500	0.1500	
diâmetro (cm)		Gram. Seca							10	0.1520	0.1520	
0.0000		Gram. Cond.								média	0.1531	
								D.P				0.004
massa 5 folhas		13.4094										
1 folha	2.6819	g										
lado	0.1700	m										
m2	0.0289											
g/m2	92.7986											

A2. Dados das propriedades das folhas formadas no laboratório na Pasta Kraft Marrom de *Pinus*

Amostra: Pasta Pirus Marton, 0 PFI				
Resistência à tração				
equação de correção da Força	a	0,995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, N/m ² g
	b	0,903		
Força	sem correção em kgf	com correção em N		
1	6.44	62.8655	4191.0332	41.5338
2	6.63	63.7854	4251.0298	42.1284
3	5.39	52.5752	3505.0107	34.7352
4	6.42	62.6278	4175.1867	41.3768
5	6.25	60.9976	4066.5059	40.2997
Largura em mm		média	4037.75	40.01
15		D.P	305.17	3.02
Resistência ao Rasgo				
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm ² g
	b	0		
Força	sem correção em gf	com correção em gf		
1	71.0	71.0000	2228.832	22.0881
2	82.0	82.0000	2574.144	25.5102
3	72.0	72.0000	2260.224	22.3992
4	74.0	74.0000	2323.008	23.0214
5	68.0	68.0000	2134.656	21.1548
número de folhas	Fator	média	2304.17	22.83
5	16	D.P	165.52	1.64
Gramatura				
Área da folha		massa 5 folhas	14.5810	
lado (cm)	0.189	Teor seco		
diâmetro (cm)	0.0000	Gram. Seca		
		Gram. Cond.		
massa 5 folhas		14.5810		
1 folha	2.9162	g		
lado	0.1700	m		
m2	0.0289			
g/m2	100.9068			
Porosidade				
equação de correção do Tempo	a	1	Volume corrigido	Porosidade em µm ³ /Pa.s
	b	0		
equação de correção do volume	a	0.9946		
	b	-0.7594		
Tempo	sem correção em s	com correção em s		
1	12.9	12.9000	10.35303014	
2	13.9	13.8800	9.622052507	
3	12.5	12.4500	10.72723605	
4	16.8	16.8300	7.935477647	
5	5.7	5.6500	23.63789182	
		média	12.34	12.46
		D.P	4.11	6.34
Resistência ao Arebentamento				
equação de correção pressão	a	0.998	Índice de Resistência Arebentamento, kPa ² m ² g	Espessura
	b	3.4335		
	sem correção em kPa	com correção em kPa		
1	292.4	295.2387	2.9259	
2	323.5	326.3264	3.2339	
3	294.8	297.6239	2.9495	
4	309.2	311.9752	3.0917	
5	258.8	261.7458	2.5939	
		média	298.58	2.96
		D.P	24.07	0.24
Opacidade				
		1	99.49	
		2	99.80	
		3	99.72	
		4	100.21	
		5	99.34	
		6		
		7		
		8		
		9		
		10		
		média	99.7	
		D.P	0.33	
Espessura				
equação de correção espessura	a	1.0001	sem correção em mm	com correção em mm
	b	0		
1	0.2030	0.2030		
2	0.2140	0.2140		
3	0.1870	0.1870		
4	0.2020	0.2020		
5	0.2040	0.2040		
6	0.2090	0.2090		
7	0.1800	0.1800		
8	0.1880	0.1880		
9	0.2030	0.2030		
10	0.2090	0.2080		
		média	0.1998	
		D.P	0.011	

Amostra: Pasta Pinus Marrom, 2000 PFI																					
Resistência à tração										Porosidade					Opacidade						
equação de correção da Força	a	0.995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nm/g						equação de correção do Tempo	a	1	Volume corrigido								
	b	0.003								equação de correção do volume	a	0.9946	Porosidade em µm³.Pa.s								
Força	sem correção em kgf	com correção em N								Tempo	b	0.7504									
1	9.87	96.3174			6421.1609	64.9133						1		sem correção em s	com correção em s						
2	10.29	100.3758			6691.7215	67.6485						2		171.3	171.3100	0.779604745					
3	8.18	79.7783	5318.5511	53.7667						3	151.1	151.0600	0.884112861								
4	10.11	98.6438	6576.2557	66.4812						4	127.7	127.7200	1.045678741								
5	9.00	87.8610	5857.4019	59.2141						5	126.6	126.6400	1.054596406								
Largura em mm		média	6173.02	62.40						média		157.66	0.88								
15		D.P	575.10	5.81						D.P		35.33	0.18								
Resistência ao Rasgo										Resistência ao Arebentamento											
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm²/g						equação de correção pressão	a	0.998	Índice de Resistência Arebentamento, kPa.m²/g								
	b	0								1	b	3.4335									
Força	sem correção em gf	com correção em gf								2	sem correção em kPa	com correção em kPa									
1	65.0	65.0000			2040.48	20.6278						3		500.9	503.3217	5.0882					
2	62.0	62.0000			1946.304	19.6757						4		464.9	467.4436	4.7255					
3	59.0	59.0000	1852.128	18.7237						5	512.9	515.2778	5.2091								
4	61.0	61.0000	1914.912	19.3584						média		506.93	5.12								
5	60.0	60.0000	1883.52	19.0410						D.P		29.90	0.30								
número de folhas		Fator	média	1927.47	19.49																
5		16	D.P	72.27	0.73																
Gramatura																					
Área da folha		massa 5 folhas	14.2936																		
lado (cm)	0.168	Teor seco																			
diâmetro (cm)	0.168	Gram. Seca																			
0.0000		Gram. Cond.																			

Amostra: Pasta Pinus Marrom, 4000 PFI				
Resistência à tração				
equação de correção da Força	a	0.995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nm/g
	b	0.003		
Força	sem correção em kgf	com correção em N		
1	10.19	99.4080	6627.1973	64.3357
2	10.45	101.9890	6799.2640	66.0061
3	10.32	100.7324	6715.4911	65.1928
4	10.10	98.5206	6568.0398	63.7614
5	10.60	103.4493	6896.6194	66.9512
Largura em mm		média	6721.32	65.25
15		D.P	131.52	1.28

Porosidade				
equação de correção do Tempo	a	1	Volume corrigido	
	b	0		
equação de correção do volume	a	0.9946	Porosidade em µm³/P.a.s	
	b	-0.7504		
Tempo	sem correção em s	com correção em s		
1	710.5	710.5200	0.187966685	
2	798.1	798.0700	0.167346334	
3	757.9	757.8500	0.176227603	
4	874.1	874.1400	0.152783409	
5	694.1	684.1100	0.19522312	
		média	764.94	0.18
		D.P	75.11	0.02

Opacidade				
	1	99.70		
	2	100.30		
	3	99.26		
	4	99.67		
	5	99.56		
	6			
	7			
	8			
	9			
	10			
		média	99.7	
		D.P	0.38	

Resistência ao Rasgo				
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm²/g
	b	0		
Força	sem correção em gf	com correção em gf		
1	59.0	59.0000	1852.128	17.9801
2	59.0	59.0000	1852.128	17.9801
3	58.0	58.0000	1820.736	17.6754
4	59.0	59.0000	1852.128	17.9801
5	61.0	61.0000	1914.912	18.5896
número de folhas	Fator	média	1858.41	18.04
5	16	D.P	34.39	0.33

Resistência ao Arrebentamento				
equação de correção pressão	a	0.996	Índice de Resistência Arrebentamento, kPa/m²/g	
	b	3.4335		
sem correção em kPa	a	com correção em kPa		
	b	sem correção em kPa		
1	486.5	488.9705	4.7468	
2	473.3	475.8168	4.6191	
3	482.9	485.3777	4.7120	
4	443.4	445.9168	4.3289	
5	496.1	498.5413	4.8398	
		média	478.92	4.65
		D.P	20.17	0.20

Espessura				
equação de correção espessura	a	1.0001	sem correção em mm	com correção em mm
	b	0		
	1	0.1730	0.1730	
	2	0.1640	0.1640	
	3	0.1560	0.1560	
	4	0.1690	0.1690	
	5	0.1620	0.1620	
	6	0.1580	0.1580	
	7	0.1500	0.1500	
	8	0.1600	0.1600	
	9	0.1540	0.1540	
	10	0.1680	0.1680	
		média	0.1614	
		D.P	0.007	

Gramatura				
Área da folha		massa 5 folhas	14.8849	
lado (cm)	0.168	Teor seco		
dímetro (cm)		Gram. Seca		
0.0000		Gram. Cond.		
massa 5 folhas		14.8849		
1 folha		2.9770	g	
lado		0.1700	m	
m2		0.0289		
g/m2		103.0097		

Amostra: Pasta Pinus Marrom 2% CNF																			
Resistência à tração					Porosidade					Opacidade									
equação de correção da Força	a	1	0.995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nn/g	equação de correção do Tempo	a	1	Volume corrigido	Porosidade em µm/Pa.s	equação de correção do volume	a	1	0.9946	Opacidade	1	98.96		
Força	b	0.003	sem correção em kgf			com correção em N	b	0	98.7096		b	-0.7504	sem correção em s	com correção em s		2	99.34		
1	5.04	48.1917	3279.4460	35.1854		1	4.5	4.5300	29.48213881		1	4.5	4.5300	29.48213881		3	99.62		
2	5.47	53.3958	3559.7187	38.1924		2	6.1	6.0500	22.075056		2	6.1	6.0500	22.075056		4	99.35		
3	4.71	45.9137	3060.9133	32.8407		3	4.7	4.6600	28.65967571		3	4.7	4.6600	28.65967571		5	99.66		
4	5.42	52.8772	3525.1440	37.8215		4	7.6	7.6000	17.57290642		4	7.6	7.6000	17.57290642		6			
5	5.32	51.8956	3459.7091	37.1194		5	7.2	7.2000	18.549179		5	7.2	7.2000	18.549179		7			
Largura em mm		média	3376.99	36.23			média	6.01	23.27			média	6.01	23.27		8			
15		D.P	207.12	2.22			D.P	1.41	5.56			D.P	1.41	5.56		9			
																10			
																média	99.4		
																D.P	0.28		
Resistência ao Rasgo					Resistência ao Arrebentamento					Espessura									
equação de correção força	a	1	0	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm2/g	equação de correção pressão	a	0.998	Índice de Resistência Arrebentamento, kPa/m2/g	equação de correção espessura	a	1.0001							
Força	b	0	sem correção em gf			com correção em gf	b	3.4335		sem correção em kPa	com correção em kPa	b	0						
1	64.0	64.0000	2009.088	21.5556		1	287.6	290.4483	3.1162	1	0.2040	0.2040							
2	64.0	64.0000	2009.088	21.5556		2	279.2	282.0751	3.0264	2	0.2000	0.2000							
3	56.0	56.0000	1757.952	18.8612		3	215.7	218.6921	2.3464	3	0.2300	0.2300							
4	61.0	61.0000	1914.912	20.5452		4	276.8	279.6899	3.0008	4	0.2230	0.2230							
5	59.0	59.0000	1852.128	19.8716		5	305.6	308.3924	3.3088	5	0.2120	0.2120							
número de folhas	Fator	média	1908.63	20.48			média	275.86	2.96		6	0.2060	0.2060						
5	16	D.P	107.38	1.15			D.P	33.88	0.36		7	0.2090	0.2090						
											8	0.2280	0.2280						
											9	0.2400	0.2400						
											10	0.2300	0.2300						
											média	0.2182							
											D.P	0.014							
Gramatura																			
Área da folha		massa 5 folhas		13.4681															
lado (cm)	0.167	Teor seco																	
diâmetro (cm)		Gram. Seca																	
0.0000		Gram. Cond.																	
massa 5 folhas	13.4681																		
1 folha	2.6936	g																	
lado	0.1700	m																	
m2	0.0289																		
g/m2	93.2048																		

Amostra: Pasta Pinus Marrom 3% CNF				
Resistência à tração				
equação de correção da Força	a	0.995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nn/g
Força	b	0.003	com correção em kgf	
1	5.51	53.7846	3585.6415	38.3953
2	5.13	50.0807	3338.7140	35.7512
3	5.00	48.8398	3255.9885	34.8653
4	5.48	53.4884	3565.8920	38.1838
5	4.73	46.1174	3074.4959	32.9219
Largura em mm		média	3364.15	36.02
15		D.P	215.64	2.31

Porosidade						
equação de correção do Tempo	a	1	Volume corrigido	Porosidade em $\mu\text{m}^2/\text{Pa.s}$		
equação de correção do volume	b	0	98.7096			
Tempo	b	0.9946				
1	7.8	-0.7504	sem correção em s			
2	7.4	sem correção em s	1	7.8	7.8400	17.03496031
3	4.4	7.4300	2	7.4	7.4300	17.9749783
4	7.8	4.3600	3	4.4	4.3600	30.63167174
5	4.7	7.7500	4	7.8	7.7500	17.23278565
	média	4.7300	5	4.7	4.7300	28.23553674
	D.P	6.42		média	6.42	22.22
		1.73		D.P	1.73	6.65

Opacidade				
1	99.73			
2	99.46			
3	100.09			
4	99.68			
5	99.10			
6				
7				
8				
9				
10				
média	99.6			
D.P	0.36			

Resistência ao Rasgo				
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm2/g
Força	b	0	com correção em gf	
1	65.0	65.0000	2040.48	21.8496
2	61.0	61.0000	1914.912	20.5050
3	56.0	56.0000	1757.952	18.8243
4	64.0	64.0000	2009.088	21.5134
5	61.0	61.0000	1914.912	20.5050
número de folhas	Fator	média	1927.47	20.64
5	16	D.P	110.10	1.18

Resistência ao Arrebentamento				
equação de correção pressão	a	0.998	Índice de Resistência Arrebentamento, kPa/m2/g	Índice de Resistência Arrebentamento, kPa/m2/g
sem correção em kPa	b	3.4335	com correção em kPa	
1	278.0	280.8875	3.0078	
2	282.6	285.6679	3.0590	
3	258.6	261.7458	2.8028	
4	266.0	268.9215	2.8796	
5	275.6	278.4923	2.9821	
	média	275.14	2.95	
	D.P	9.66	0.10	

Espessura				
equação de correção espessura	a	1.0001	com correção em mm	Índice de Resistência Arrebentamento, kPa/m2/g
sem correção em mm	b	0	com correção em mm	
1	0.2240	0.2240		
2	0.2280	0.2280		
3	0.2010	0.2010		
4	0.2140	0.2140		
5	0.2230	0.2230		
6	0.2110	0.2110		
7	0.2270	0.2270		
8	0.2000	0.2000		
9	0.2400	0.2400		
10	0.2180	0.2180		
	média	0.2186		
	D.P	0.012		

Gramatura				
Área da folha	massa 5 folhas	13.4945		
lado (cm)	0.169	Teor seco		
diâmetro (cm)	0.0000	Gram. Seca		
		Gram. Cond.		
massa 5 folhas	13.4945			
1 folha	2.6989	g		
lado	0.1700	m		
m2	0.0289			
g/m2	93.3875			

Amostra: Pasta Pinus Marrom, 0.5% amido

Resistência à tração

equação de correção da Força

a

0.995

b

0.003

sem correção em kgf

com correção em N

Resistência à tração em N/m

Índice de Resistência à Tração, Nm/g

1

6.78

66.1374

4409.1626

47.4821

2

6.72

65.5448

4369.6505

47.0566

3

6.63

64.6928

4312.8544

46.4449

4

5.76

56.2293

3748.6206

40.3687

5

6.43

62.7668

4184.4500

45.0622

Largura em mm

média

4204.95

45.28

15

D.P

268.85

2.90

Porosidade

equação de correção do Tempo

a

1

b

0

equação de correção do volume

b

-0.7504

sem correção em s

com correção em s

1

11.0

10.9800

12.16339607

2

14.9

14.8600

8.987489152

3

8.1

8.0800

16.52897139

4

9.1

9.1100

14.66016342

5

11.7

11.7000

11.41487938

média

10.95

12.75

D.P

2.62

2.92

Resistência ao Arrebatamento

equação de correção pressão

a

0.998

b

3.4336

sem correção em kPa

com correção em kPa

1

306.8

309.5800

3.3339

2

346.3

349.0509

3.7589

3

300.3

303.1429

3.2645

4

320.0

322.7436

3.4756

5

366.7

369.3801

3.9778

média

330.78

3.56

D.P

27.85

0.30

Resistência ao Rasgo

equação de correção força

a

1

b

0

sem correção em gf

com correção em gf

Resistência ao rasgo mN

Resistência a Rasgo, Nm²/g

1

68.0

68.0000

2134.656

22.9880

2

60.0

60.0000

1883.52

20.2835

3

63.0

63.0000

1977.696

21.2977

4

63.0

63.0000

1977.696

21.2977

5

64.0

64.0000

2009.088

21.6358

número de folhas

Fator

média

1996.53

21.50

5

16

D.P

90.44

0.97

Gramatura

Área da folha

0.162

Teor seco

0.0000

Gram. Seca

Gram. Cond

massa 5 folhas

13.4182

1 folha

2.6836

g

lado

0.1700

m

m2

0.0289

g/m2

92.8996

Opacidade

1

99.56

2

99.44

3

99.49

4

99.63

5

99.95

média

99.2

D.P

0.51

Porosidade

equação de correção do Tempo

a

1

b

0

equação de correção do volume

b

-0.7504

sem correção em s

com correção em s

1

11.0

10.9800

12.16339607

2

14.9

14.8600

8.987489152

3

8.1

8.0800

16.52897139

4

9.1

9.1100

14.66016342

5

11.7

11.7000

11.41487938

média

10.95

12.75

D.P

2.62

2.92

Resistência ao Arrebatamento

equação de correção pressão

a

0.998

b

3.4336

sem correção em kPa

com correção em kPa

1

306.8

309.5800

3.3339

2

346.3

349.0509

3.7589

3

300.3

303.1429

3.2645

4

320.0

322.7436

3.4756

5

366.7

369.3801

3.9778

média

330.78

3.56

D.P

27.85

0.30

Resistência ao Rasgo

equação de correção força

a

1

b

0

sem correção em gf

com correção em gf

Resistência ao rasgo mN

Resistência a Rasgo, Nm²/g

1

68.0

68.0000

2134.656

22.9880

2

60.0

60.0000

1883.52

20.2835

3

63.0

63.0000

1977.696

21.2977

4

63.0

63.0000

1977.696

21.2977

5

64.0

64.0000

2009.088

21.6358

número de folhas

Fator

média

1996.53

21.50

5

16

D.P

90.44

0.97

Gramatura

Área da folha

0.162

Teor seco

0.0000

Gram. Seca

Gram. Cond

massa 5 folhas

13.4182

1 folha

2.6836

g

lado

0.1700

m

m2

0.0289

g/m2

92.8996

Opacidade

1

99.56

2

99.44

3

99.49

4

99.63

5

99.95

média

99.2

D.P

0.51

Porosidade

equação de correção do Tempo

a

1

b

0

equação de correção do volume

b

-0.7504

sem correção em s

com correção em s

1

11.0

10.9800

12.16339607

2

14.9

14.8600

8.987489152

3

8.1

8.0800

16.52897139

4

9.1

9.1100

14.66016342

5

11.7

11.7000

11.41487938

média

10.95

12.75

D.P

2.62

2.92

Resistência ao Arrebatamento

equação de correção pressão

a

0.998

b

3.4336

sem correção em kPa

com correção em kPa

1

306.8

309.5800

3.3339

2

346.3

349.0509

3.7589

3

300.3

303.1429

3.2645

4

320.0

322.7436

3.4756

5

366.7

369.3801

3.9778

média

330.78

3.56

D.P

27.85

0.30

Resistência ao Rasgo

equação de correção força

a

1

b

0

sem correção em gf

com correção em gf

Resistência ao rasgo mN

Resistência a Rasgo, Nm²/g

1

68.0

68.0000

2134.656

22.9880

2

60.0

60.0000

1883.52

20.2835

3

63.0

63.0000

1977.696

21.2977

4

63.0

63.0000

1977.696

21.2977

5

64.0

64.0000

2009.088

21.6358

número de folhas

Fator

média

1996.53

21.50

5

16

D.P

90.44

0.97

Gramatura

Área da folha

0.162

Teor seco

0.0000

Gram. Seca

Gram. Cond

massa 5 folhas

13.4182

1 folha

2.6836

g

lado

0.1700

m

m2

0.0289

g/m2

92.8996

Opacidade

1

99.56

2

99.44

3

99.49

4

99.63

5

99.95

média

99.2

D.P

0.51

Porosidade

equação de correção do Tempo

a

1

b

0

equação de correção do volume

b

-0.7504

sem correção em s

com correção em s

1

11.0

10.9800

12.16339607

2

14.9

14.8600

8.987489152

3

8.1

8.0800

16.52897139

4

9.1

9.1100

14.66016342

5

11.7

11.7000

11.41487938

média

10.95

12.75

D.P

2.62

2.92

Resistência ao Arrebatamento

equação de correção pressão

a

0.998

b

3.4336

sem correção em kPa

com correção em kPa

1

306.8

309.5800

3.3339

2

346.3

349.0509

3.7589

3

300.3

303.1429

3.2645

4

320.0

322.7436

3.4756

5

366.7

369.3801

3.9778

média

330.78

3.56

D.P

27.85

0.30

Resistência ao Rasgo

equação de correção força

a

1

b

0

sem correção em gf

com correção em gf

Resistência ao rasgo mN

Resistência a Rasgo, Nm²/g

1

68.0

68.0000

2134.656

22.9880

2

60.0

60.0000

1883.52

20.2835

3

63.0

63.0000

1977.696

21.2977

4

63.0

63.0000

1977.696

21.2977

5

64.0

64.0000

2009.088

21.6358

número de folhas

Fator

média

1996.53

21.50

5

16

D.P

90.44

0.97

Gramatura

Área da folha

0.162

Teor seco

0.0000

Gram. Seca

Gram. Cond

massa 5 folhas

13.4182

1 folha

2.6836

g

lado

0.1700

m

m2

0.0289

g/m2

92.8996

Opacidade

1

99.56

2

99.44

3

99.49

4

99.63

5

99.95

média

99.2

D.P

0.51

Porosidade

equação de correção do Tempo

a

1

b

0

equação de correção do volume

b

-0.7504

sem correção em s

com correção em s

1

11.0

10.9800

12.16339607

2

14.9

14.8600

8.987489152

3

8.1

8.0800

16.52897139

4

9.1

9.1100

14.66016342

5

11.7

11.7000

11.41487938

média

10.95

12.75

D.P

2.62

2.92

Resistência ao Arrebatamento

equação de correção pressão

a

0.998

b

3.4336

sem correção em kPa

com correção em kPa

1

306.8

309.5800

3.3339

2

346.3

349.0509

3.7589

3

300.3

303.1429

3.2645

4

320.0

322.7436

3.4756

5

366.7

369.3801

3.9778

média

330.78

3.56

D.P

27.85

0.30

Resistência ao Rasgo

equação de correção força

a

1

b

0

sem correção em gf

com correção em gf

Resistência ao rasgo mN

Resistência a Rasgo, Nm²/g

1

68.0

68.0000

2134.656

22.9880

2

60.0

60.0000

1883.52

20.2835

3

63.0

63.0000

1977.696

21.2977

4

63.0

63.0000

1977.696

21.2977

5

64.0

64.0000

2009.088

21.6358

número de folhas

Fator

média

1996.53

21.50

5

16

D.P

90.44

0.97

Gramatura

Área da folha

0.162

Teor seco

0.0000

Gram. Seca

Gram. Cond

massa 5 folhas

13.4182

1 folha

2.6836

g

lado

0.1700

m

m2

0.0289

g/m2

92.8996

Opacidade

1

99.56

2

99.44

3

99.49

4

99.63

5

99.95

média

99.2

D.P

0.51

Porosidade

equação de correção do Tempo

a

1

b

0

equação de correção do volume

b

-0.7504

sem correção em s

com correção em s

1

11.0

10.9800

12.16339607

2

14.9

14.8600

8.987489152

3

8.1

8.0800

16.52897139

4

9.1

9.1100

14.66016342

5

11.7

11.7000

11.41487938

média

10.95

12.75

D.P

2.62

2.92

Resistência ao Arrebatamento

equação de correção pressão

a

0.998

b

3.4336

sem correção em kPa

com correção em kPa

1

306.8

309.5800

3.3339

2

346.3

349.0509

3.7589

3

300.3

303.1429

3.2645

4

320.0

322.7436

3.4756

5

366.7

369.3801

3.9778

média

330.78

3.56

D.P

27.85

0.30

Resistência ao Rasgo

equação de correção força

a

1

b

0

sem correção em gf

com correção em gf

Resistência ao rasgo mN

Resistência a Rasgo, Nm²/g

1

68.0

68.0000

2134.656

22.9880

2

60.0

60.0000

1883.52

20.2835

3

63.0

63.0000

1977.696

21.2977

4

63.0

63.0000

1977.696

21.2977

5

64.0

64.0000

2009.088

21.6358

número de folhas

Fator

média

1996.53

21.50

5

16

D.P

90.44

0.97

Gramatura

Área da folha

0.162

Teor seco

0.0000

Gram. Seca

Gram. Cond

massa 5 folhas

13.4182

1 folha

2.6836

g

lado

0.1700

m

m2

0.0289

g/m2

92.8996

Opacidade

1

99.56

2

99.44

3

99.49

4

99.63

5

99.95

média

99.2

D.P

0.51

Porosidade

equação de correção do Tempo

a

1

b

0

equação de correção do volume

b

-0.7504

sem correção em s

com correção em s

1

11.0

10.9800

12.16339607

2

14.9

14.8600

8.987489152

3

8.1

8.0800

16.52897139

4

9.1

9.1100

14.66016342

5

11.7

11.7000

11.41487938

média

10.95

12.75

D.P

2.62

2.92

Resistência ao Arrebatamento

equação de correção pressão

a

0.998

b

3.4336

sem correção em kPa

com correção em kPa

1

306.8

309.5800

3.3339

2

346.3

349.0509

3.7589

3

300.3

303.1429

3.2645

4

320.0

322.7436

3.4756

5

366.7

369.3801

3.9778

média

330.78

3.56

D.P

27.85

0.30

Resistência ao Rasgo

equação de correção força

a

1

b

0

sem correção em gf

com correção em gf

Resistência ao rasgo mN

Resistência a Rasgo, Nm²/g

1

68.0

68.0000

2134.656

22.9880

2

60.0

60.0000

1883.52

20.2835

3

63.0

63.0000

1977.696

21.2977

4

63.0

63.0000

1977.696

21.2977

5

64.0

64.0000

2009.088

21.6358

número de folhas

Fator

média

1996.53

21.50

5

16

D.P

90.44

0.97

Gramatura

Área da folha

0.162

Teor seco

0.0000

Gram. Seca

Gram. Cond

massa 5 folhas

13.4182

1 folha

2.6836

g

lado

0.1700

m

m2

0.0289

g/m2

92.8996

Opacidade

1

99.56

2

99.44

3

99.49

4

99.63

5

99.95

média

99.2

D.P

0.51

Porosidade

equação de correção do Tempo

a

1

b

0

equação de correção do volume

b

-0.7504

sem correção em s

com correção em s

1

11.0

10.9800

12.16339607

2

14.9

14.8600

8.987489152

3

8.1

8.0800

16.52897139

4

9.1

9.

Amostra: Pasta Pinus Marrom 2% CNF + 1% amido					Porosidade				Opacidade		
Resistência à tração					equação de correção do Tempo	a	1	Volume corrigido	1	100.03	
equação de correção da Força	a	0.995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nm/g	equação de correção do volume	b	0	98.7096	2	99.48	
	b	0.003				a	0.9946	3	99.43		
Força	sem correção em kgf	com correção em N			Tempo	b	-0.7504	Porosidade em µm³/Pa.s	4	99.76	
1	7.42	72.3601	4824.0065	52.5967	1	sem correção em s	com correção em s		5	99.31	
2	6.62	64.6002	4306.6811	46.9562	2	11.4	11.4100	11.7050034	6		
3	7.65	74.6566	4977.1043	54.2659	3	11.8	11.7600	11.3566402	7		
4	6.43	62.7112	4180.7486	45.5832	4	9.9	9.8800	13.51762032	8		
5	6.02	58.7110	3914.0651	42.6755	5	10.4	10.4300	12.80480238	9		
Largura em mm		média	4440.52	48.42	5	8.7	8.6600	15.42195021	10		
15		D.P	446.52	4.87		média	10.43	12.96	média	99.6	
						D.P	1.24	1.62	D.P	0.29	
Resistência ao Rasgo					Resistência ao Arrebentamento				Espessura		
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm2/g	equação de correção pressão	a	0.998	Índice de Resistência Arrebentamento, kPa/m2/g	equação de correção espessura	a	1.0001
	b	0				b	3.4335			b	0
Força	sem correção em gf	com correção em gf			sem correção em kPa	sem correção em kPa			sem correção em mm	com correção em mm	
1	61.0	61.0000	1914.912	20.8785	1	320.0	322.7436	3.5189	1	0.1970	0.1970
2	59.0	59.0000	1852.128	20.1940	2	348.7	351.4461	3.8319	2	0.1940	0.1940
3	58.0	58.0000	1820.736	19.8517	3	330.7	333.5020	3.6362	3	0.1950	0.1950
4	58.0	58.0000	1820.736	19.8517	4	322.3	325.1288	3.5449	4	0.1950	0.1950
5	56.0	56.0000	1757.952	19.1671	5	281.6	284.4703	3.1016	5	0.2040	0.2040
número de folhas	Fator	média	1833.29	19.99		média	323.46	3.53	6	0.1790	0.1790
5	16	D.P	57.03	0.62		D.P	24.53	0.27	7	0.1790	0.1790
									8	0.1910	0.1910
									9	0.1860	0.1860
									10	0.1810	0.1810
										média	0.1901
										D.P	0.009
Gramatura											
Área da folha		massa 5 folhas	13.2531								
lado (cm)	0.163	Teor seco									
diâmetro (cm)		Gram. Seca									
	0.0000	Gram. Cond.									
massa 5 folhas	13.2531										
1 folha	2.6506	g									
lado	0.1700	m									
m2	0.0289										
g/m2	91.7170										

Amostra: Pasta Pinus Marrom 2% CNF + 0.5% amido				
Resistência à tração				
equação de correção da Força	a	0.995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nn/g
	b	0.003		
Força	sem correção em kgf	com correção em N		
1	6.28	61.2852	4085.6829	44.8053
2	7.28	71.0637	4737.5796	51.9542
3	6.66	64.9892	4332.6104	47.5132
4	6.18	60.2666	4017.7761	44.0606
5	6.66	64.9706	4331.3745	47.4996
Largura em mm		média	4301.00	47.17
15		D.P	282.45	3.10

Porosidade			
equação de correção do Tempo	a	1	Volume corrigido
equação de correção do volume	b	0	
Tempo	sem correção em s	com correção em s	Porosidade em µm³/Pa.s
1	19.6	19.5500	6.831411192
2	14.1	14.0800	9.485375625
3	16.6	16.6200	8.035745415
4	16.0	15.9500	8.373297103
5	17.5	17.5300	7.618601757
média		16.75	8.07
D.P		2.01	0.98

Opacidade		
1	99.53	
2	99.61	
3	99.55	
4	99.44	
5	99.60	
média		99.5
D.P		0.07

Resistência ao Rasgo				
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm²/g
	b	0		
Força	sem correção em gf	com correção em gf		
1	79.0	79.0000	2479.968	27.1963
2	71.0	71.0000	2228.832	24.4423
3	72.0	72.0000	2260.224	24.7865
4	72.0	72.0000	2260.224	24.7865
5	75.0	75.0000	2354.4	25.8193
número de folhas	Fator	média	2316.73	25.41
5	16	D.P	102.69	1.13

Resistência ao Arrebentamento			
equação de correção pressão	a	0.998	Índice de Resistência Arrebentamento, kPa/m²/g
	b	3.4335	
	sem correção em kPa	com correção em kPa	
1	333.1	335.8972	3.6836
2	324.7	327.5240	3.5918
3	346.3	349.0509	3.8278
4	367.9	370.5777	4.0639
5	293.6	296.4263	3.2507
média		335.90	3.68
D.P		27.40	0.30

Espessura			
equação de correção espessura	a	1.0001	Índice de Resistência Arrebentamento, kPa/m²/g
	b	0	
	sem correção em mm	com correção em mm	
1	0.1950	0.1950	
2	0.1930	0.1930	
3	0.1920	0.1920	
4	0.1860	0.1860	
5	0.2040	0.2040	
6	0.1920	0.1920	
7	0.1940	0.1940	
8	0.1980	0.1980	
9	0.1750	0.1750	
10	0.1930	0.1930	
média		0.1922	
D.P		0.008	

Gramatura		
Área da folha	massa 5 folhas	13.1766
lado (cm)	0.163	Teor seco
diâmetro (cm)		Gram. Seca
0.0000		Gram. Cond.
massa 5 folhas	13.1766	
1 folha	2.6353	g
lado	0.1700	m
m²	0.0289	
g/m²	91.1875	

Amostra: Papel Kraftliner Industrial, Longitudinal				Porosidade				Opacidade				
Resistência à tração				Índice de Resistência à tração, Nm/g	equação de correção do tempo				equação de correção da espessura			
equação de correção da Força	a	0.995	b		1	Volume corrigido	1	97.04				
Força	b	0.003	b		0	98.7096	2	97.24				
	sem correção em kgf	com correção em N	sem correção em s		com correção em s	Porosidade em µm/Pa.s	3	97.65				
	1	9.93	96.8716		6458.1099	93.8679	4 <td>97.70</td>	97.70				
	2	9.64	94.1119		6274.1259	91.1937	5 <td>96.47</td>	96.47				
	3	10.47	102.1325		6808.8330	98.9656	6 <td>96.55</td>	96.55				
	4	9.22	90.0066		6000.4428	87.2157	7 <td>97.13</td>	97.13				
	5	9.66	94.2153		6281.0213	91.2939	8 <td>98.01</td>	98.01				
	6	9.23	90.0584		6003.8905	87.2659	9 <td>96.94</td>	96.94				
7	9.55	93.2321	6215.4758	90.3412	10 <td>97.55</td>	97.55						
8	11.13	108.6180	7241.2017	105.2500	média			97.2				
9	10.97	107.0829	7138.8568	103.7625	D.P			0.50				
10	10.82	105.5649	7037.6633	102.2916								
Longura em mm	média		6545.96	95.14								
15	D.P		471.19	6.85								
Resistência ao Rasgo				Índice de Resistência a Rasgo, Nm2/g	equação de correção da pressão				Resistência ao Amebentamento			
equação de correção da Força	a	1	b		0.998	Índice de Resistência Amebentamento, kPa/m2/g	equação de correção da espessura	a	1.0001			
Força	b	0	b		3.4335	sem correção em mm	com correção em mm					
	sem correção em gf	com correção em gf	sem correção em kPa		com correção em kPa	1	0.1150	0.1150				
	1	20.0	20.0000		784.8	11.40697674	2	0.1130	0.1130			
	2	21.0	21.0000		824.04	11.97732558	3	0.1200	0.1200			
	3	19.0	19.0000		745.56	10.83662791	4	0.1190	0.1190			
	4	19.0	19.0000		745.56	10.83662791	5	0.1150	0.1150			
	5	21.0	21.0000		824.04	11.97732558	6	0.1190	0.1190			
	6	21.0	21.0000		824.04	11.97732558	7	0.1220	0.1220			
7	21.0	21.0000	824.04	11.97732558	8	0.1160	0.1160					
8	19.0	19.0000	745.56	10.83662791	9	0.1150	0.1150					
9	21.0	21.0000	824.04	11.97732558	10	0.1180	0.1180					
10	19.0	19.0000	745.56	10.83662791	média			0.1172				
número de folhas	Fator	média		788.72	11.46	D.P			0.003			
4	16	D.P		39.02	0.54							
Gramatura												
Área da folha					9.9416							
lado (cm)					massa 5 folhas							
diâmetro (cm)					Teor seco							
					Gram. Saca							
					Gram. Cond							
massa 5 folhas					9.9416							
1 folha					1.9883							
lado					0.1700							
m2					0.0289							
g/m2					88.8009							
					1							

Amostra: Papel Kraftliner Industrial, Transversal				Porosidade				Opacidade									
Resistência à tração				equação de correção do Tempo				1									
equação de correção da Força	a	0.995	Resistência à tração em Nm	Índice de Resistência à Tração, Nm/g	a	1	Volume corrigido	1	97.04								
Força	b	0.003			b	0		2	97.24								
	sem correção em kgf	com correção em N			a	0.9946	Porosidade em µm/Pa.s	3	97.65								
					b	-0.7504		4	97.70								
1	4.86	47.4541	3163.6095	45.9827	Tempo	sem correção em s	5	96.47	5	96.47							
2	4.75	46.3847	3092.3134	44.9464		com correção em s	6	96.55	6 <td>96.55</td> <td></td>	96.55							
3	4.45	43.3834	2892.2292	42.0382	1	60.6	60.6400	2.202409116	7 <td>97.13</td> <td></td>	97.13							
4	4.48	43.7112	2914.0799	42.3558	2	60.4	60.4200	2.210428481	8 <td>98.01</td> <td></td>	98.01							
5	4.27	41.6931	2779.5412	40.4003	3	49.8	49.7500	2.684504297	9 <td>96.94</td> <td></td>	96.94							
2	5.09	49.6275	3308.4978	48.0886	4	45.2	45.2000	2.954736478	10 <td>97.55</td> <td></td>	97.55							
3	4.41	43.0212	2868.0823	41.6872	5	65.2	65.2000	2.048375595	média		97.2						
4	4.82	47.0230	3134.8634	45.5649	6	61.4	61.3500	2.176920763	D.P		0.50						
5	4.94	48.2131	3214.2062	46.7181	7	45.9	45.8700	2.911578129									
6	4.44	43.2972	2886.4787	41.9546	8	51.6	51.6000	2.588257535									
Longura em mm	média		3025.39	43.97	9	52.8	52.7500	2.531831067									
15	D.P		178.26	2.59	10	49.8	49.7500	2.684504297									
Resistência ao Rasgo				Resistência ao Amebentamento				Espessura									
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mNf	Índice de Resistência a Rasgo, Nm2/g	equação de correção pressão	a	0.998	Índice de Resistência Amebentamento, kPa/m2/g	equação de correção espessura	a	1.0001						
Força	b	0			b	3.4335			b	0							
	sem correção em kgf	com correção em gf				sem correção em kPa	com correção em kPa			sem correção em mm	com correção em mm						
1	22.0	22.0000	863.28	12.54767442	1	255.2	258.1630	3.752369477	1	0.1150	0.1150						
2	20.0	20.0000	784.8	11.40697674	2	263.6	266.5362	3.874073256	2	0.1130	0.1130						
3	18.0	18.0000	706.32	10.26627907	3	279.2	282.0751	4.099928779	3	0.1200	0.1200						
4	19.0	19.0000	745.56	10.83662791	4	248.4	251.3367	3.653148709	4	0.1190	0.1190						
5	21.0	21.0000	824.04	11.97732558	5	303.2	305.9972	4.447633314	5	0.1150	0.1150						
6	21.0	21.0000	824.04	11.97732558	6	260.0	262.9434	3.821852326	6	0.1190	0.1190						
7	21.0	21.0000	824.04	11.97732558	7	255.2	258.1630	3.752369477	7	0.1220	0.1220						
8	19.0	19.0000	745.56	10.83662791	8	310.8	313.5720	4.557732267	8	0.1160	0.1160						
9	21.0	21.0000	824.04	11.97732558	9	264.8	267.7239	3.891335174	9	0.1150	0.1150						
10	19.0	19.0000	745.56	10.83662791	10	280.4	283.2727	4.117335756	10	0.1180	0.1180						
número de folhas	Fator	média		788.72	11.46	média		274.98	4.03	média		0.1172					
4	16	D.P		50.49	0.70	D.P		22.45	0.31	D.P		0.003					
Gramatura																	
Área da folha																	
lado (cm)																	
diâmetro (cm)																	
massa 5 folhas																	
1 folha																	
lado																	
m2																	
g/m2																	

Amostra: Pasta Pinus Marrom 1% MFC				Porosidade				Opacidade			
				equação de correção do Tempo	a	1	Volume corrigido	1			
					b	0	98.7096	2			
Resistência à tração				equação de correção do volume	a	0.9946	Porosidade em $\mu\text{m}^2/\text{Pa}\cdot\text{s}$	3			
equação de correção da Força	a	0.995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nm/g	b	-0.7504		4			
Força	sem correção em kgf	com correção em N			Tempo	sem correção em s	com correção em s	5			
1	4.95	48.2565	3217.1010	34.0275			6				
2	4.69	45.7284	3048.5601	32.2449			7				
3	3.99	38.9669	2597.7949	27.4771			8				
4	5.07	49.4852	3299.0133	34.8939			9				
5	4.76	46.4209	3094.7268	32.7332			10				
Largura em mm	média	3051.44	32.28		média	#DIV/0!	média	#DIV/0!			
15	D.P	272.22	2.88		D.P	#DIV/0!	D.P	#DIV/0!			
Resistência ao Rasgo				Resistência ao Amebentamento				Espessura			
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm2/g	equação de correção pressão	a	0.998	Índice de Resistência Amebentamento, kPa.m2/g	equação de correção espessura	a	1.0001
	b	0				b	3.4335				b
Força	sem correção em gf	com correção em gf			sem correção em kPa	com correção em kPa		sem correção em mm	com correção em mm		
1	57.0	57.0000	1789.344	18.9260	1	276.8	279.6899	2.9583	1	0.2080	0.2080
2	62.0	62.0000	1946.304	20.5862	2	202.5	205.5385	2.1740	2	0.1960	0.1960
3	61.0	61.0000	1914.912	20.2542	3	262.4	265.3386	2.8065	3	0.2280	0.2280
4	53.0	53.0000	1663.776	17.5979	4	245.7	248.5922	2.6294	4	0.2120	0.2120
5	53.0	53.0000	1663.776	17.5979	5	255.2	258.1630	2.7306	5	0.2220	0.2220
número de folhas	Fator	média	1795.62	18.99		média	251.46	2.66	6	0.2130	0.2130
5	16	D.P	133.92	1.42		D.P	28.07	0.30	7	0.2140	0.2140
Gramatura								8	0.2260	0.2260	
Área da folha		massa 5 folhas	12.5597					9	0.1990	0.1990	
lado (cm)	0.163	Teor seco					10	0.1890	0.1890		
diâmetro (cm)		Gram. Seca						média	0.2107		
	0.0000	Gram. Cond.						D.P	0.013		
massa 5 folhas		12.5597									
1 folha	2.5119	g									
lado	0.1630	m									
m2	0.0266										
g/m2	84.5440										

[illegible]

A3. Dados das propriedades das folhas formadas no laboratório na Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada

Amostra: Pasta Pré-branqueada de eucalipto, 0 PFI					
Resistência à tração					
equação de correção da Força	a	0.995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nm/g	
	b	0.003			
Força	sem correção em kgf	com correção em N			
1	2.69	26.2721	1751.4735	17.7523	
2	2.60	25.3552	1690.3449	17.1328	
3	2.49	24.2684	1617.8910	16.3984	
4	2.83	27.6136	1840.9057	18.6588	
5	2.62	25.5759	1705.0595	17.2819	
Largura em mm		média	1721.13	17.44	
15		D.P	82.36	0.83	
Resistência ao Rasgo					
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm2/g	
	b	0			
Força	sem correção em gf	com correção em gf			
1	12.0	12.0000	376.704	3.818142334	
2	14.0	14.0000	439.488	4.45449939	
3	14.0	14.0000	439.488	4.45449939	
4	14.0	14.0000	439.488	4.45449939	
5	13.0	13.0000	408.096	4.136320862	
número de folhas		Fator	média	420.65	4.26
5		16	D.P	28.08	0.28
Gramatura					
Área da folha		massa 5 folhas	14.2566		
lado (cm)	0.17	Teor seco			
diâmetro (cm)		Gram. Seca			
	0.0000	Gram. Cond.			
massa 5 folhas		14.2566			
1 folha	2.8513	g			
lado	0.1700	m			
m2	0.0289				
g/m2	98.6616				

Porosidade			
equação de correção do Tempo	a	1	Volume corrigido
	b	0	
equação de correção do volume	a	0.9946	Porosidade em µm³/Pa.s
	b	-0.7504	
Tempo	sem correção em s	com correção em s	
1	S. N.	#VALOR!	#VALOR!
2			
3			
4			
5			
		média	#VALOR!
		D.P	#VALOR!

Opacidade			
1		97.54	
2		97.30	
3		97.34	
4		97.31	
5		97.32	
6			
7			
8			
9			
10			
		média	97.4
		D.P	0.10

Resistência ao Arrebitamento				
equação de correção pressão	a	0.998	Índice de Resistência Arrebitamento, kPa/m2/g	
	b	3.4335		
	sem correção em kPa	com correção em kPa		
1	70.7	73.9921	0.749958507	
2	69.5	72.7945	0.737820045	
3	76.7	79.9701	0.810549664	
4	81.5	84.7505	0.859002359	
5	50.3	53.6628	0.543908111	
		média	73.03	0.74
		D.P	11.85	0.12

Espessura			
equação de correção espessura	a	1.0001	
	b	0	
	sem correção em mm	com correção em mm	
1	0.2110	0.2110	
2	0.2190	0.2190	
3	0.2150	0.2150	
4	0.2140	0.2140	
5	0.2010	0.2010	
6	0.2100	0.2100	
7	0.2220	0.2220	
8	0.2130	0.2130	
9	0.2230	0.2230	
10	0.2200	0.2200	
		média	0.2148
		D.P	0.007

Amostra: Amostra: Pasta Pré-branqueada de eucalipto, 2000 PFI																		
Resistência à tração													Opacidade					
equação de correção da Força	a	0.995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nm/g									1	96.83				
	b	0.993											2	96.80				
Força	sem correção em kgf	com correção em N											3	96.92				
1	5.78	56.3959	3759.7248	37.8624									4	96.98				
2	5.65	55.1563	3677.0839	37.0302									5	96.77				
3	5.78	56.4468	3763.1205	37.8966									6					
4	5.63	54.9865	3665.7650	36.9162									7					
5	5.88	57.3468	3823.1171	38.5008									8					
Largura em mm		média	3737.76	37.64									9					
15		D.P	65.72	0.66									10					
													média	96.9				
													D.P	0.09				
Resistência ao Rasgo													Espessura					
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm2/g									equação de correção espessura	a	1.0001			
	b	0												b	0			
Força	sem correção em gf	com correção em gf											sem correção em mm	com correção em mm				
1	30.0	30.0000	941.76	9.4840									1	0.1880	0.1880			
2	24.0	24.0000	753.408	7.5872									2	0.1910	0.1910			
3	23.0	23.0000	722.016	7.2711									3	0.1890	0.1890			
4	28.0	28.0000	878.976	8.8518									4	0.1850	0.1850			
5	25.0	25.0000	784.8	7.9034									5	0.1830	0.1830			
número de folhas		Fator	média	816.19	8.22									6	0.1840	0.1840		
5		16	D.P	91.52	0.92									7	0.1840	0.1840		
													8	0.1850	0.1850			
													9	0.1930	0.1930			
													10	0.1770	0.1770			
													média	0.1859				
													D.P	0.005				
Gramatura																		
Área da folha		massa 5 folhas	14.3488															
lado (cm)	0.17	Teor seco																
diâmetro (cm)		Gram. Seca																
	0.0000	Gram. Cond.																
massa 5 folhas		14.3488																
1 folha	2.8698	g																
lado	0.1700	m																
m2	0.0289																	
g/m2	99.2997																	

Amostra: Amostra: Pasta Pré-branqueada de eucalipto. 1% CNF					
Resistência à tração					
equação de correção da Força	a	0.995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nm/g	
	b	0.003			
Força	sem correção em kgf	com correção em N			
1	6.75	65.8596	4390.6425	47.1793	
2	5.96	57.2104	3814.0295	40.9833	
3	6.55	63.8780	4258.5302	45.7597	
4	6.08	59.3776	3958.5080	42.5358	
5	5.31	51.8030	3453.5358	37.1097	
Largura em mm	média	3975.05	42.71		
15	D.P	371.23	3.99		
Resistência ao Rasgo					
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm2/g	
	b	0			
Força	sem correção em gf	com correção em gf			
1	31.0	31.0000	973.152	10.4569	
2	34.0	34.0000	1067.328	11.4689	
3	26.0	26.0000	816.192	8.7703	
4	27.0	27.0000	847.584	9.1076	
5	29.0	29.0000	910.368	9.7823	
número de folhas	Fator	média	922.92	9.92	
5	16	D.P	100.75	1.08	
Gramatura					
Área da folha		massa 5 folhas	13.4476		
lado (cm)	0.17	Teor seco			
dímetro (cm)		Gram. Seca			
0.0000		Gram. Cond.			
massa 5 folhas		13.4476			
1 folha	2.6895	g			
lado	0.1700	m			
m2	0.0289				
gm2	53.0630				

Porosidade			
equação de correção do Tempo	a	1	Volume corrigido
	b	0	
			98.7096
equação de correção do volume	a	0.9946	Porosidade em µm³Pa.s
	b	-0.7504	
Tempo	sem correção em s	com correção em s	
1	6.8	6.7600	19.76652201
2	7.3	7.3200	18.2450941
3	8.1	8.0800	16.52897139
4	7.3	7.3400	18.19537995
5	7.3	7.2500	18.42125363
	média	7.35	18.23
	D.P	0.47	1.15

Opacidade	
1	95.05
2	95.82
3	96.02
4	96.03
5	94.76
6	
7	
8	
9	
10	
	média 95.7
	D.P 0.55

Resistência ao Ameitamento			
equação de correção pressão	a	0.998	Índice de Resistência Ameitamento, kPa.m2/g
	b	3.4335	
	sem correção em kPa	com correção em kPa	
1	257.6	260.5482	2.7997
2	250.4	253.3726	2.7226
3	213.3	216.3069	2.3243
4	239.7	242.6142	2.6070
5	251.6	254.5702	2.7355
	média	245.48	2.64
	D.P	17.54	0.19

Espessura			
equação de correção espessura	a	1.0001	Índice de Espessura
	b	0	
	sem correção em mm	com correção em mm	
1	0.1580	0.1580	
2	0.1580	0.1580	
3	0.1590	0.1590	
4	0.1670	0.1670	
5	0.1640	0.1640	
6	0.1550	0.1550	
7	0.1560	0.1560	
8	0.1600	0.1600	
9	0.1650	0.1650	
10	0.1590	0.1590	
	média	0.1601	
	D.P	0.004	

Amostra: Pré-branqueada de eucalpto, 3% CNF																			
Resistência à tração										Porosidade					Opacidade				
equação de correção da Força		a	0.995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nm/g	equação de correção do Tempo		a	1	Volume corrigido		1	95.00						
		b	0.003			equação de correção do volume		a	0.9946	Porosidade em µm/Pa.s		2	95.07						
Força		sem correção em kgf				com correção em N		b	-0.7504	com correção em s		3	95.24						
								Tempo	sem correção em s		com correção em s		4	95.28					
1	6.81	66.4522	4430.1481	47.1991		1	9.2	9.2000	14.51674878	5	95.12	6							
2	6.23	60.7666	4051.1083	43.1608		2	8.8	8.8200	15.14218694	7		7							
3	5.67	55.3402	3689.3499	39.3066		3	8.3	8.3000	16.09085407	8		8							
4	6.34	61.8778	4125.1885	43.9500		4	8.5	8.5200	15.67536254	9		9							
5	6.69	65.3040	4353.6024	46.3836		5	8.4	8.4200	15.86153074	10		10							
Largura em mm		média		4129.88	44.00			média		8.65	15.46	média		96.1					
15		D.P		291.76	3.11			D.P		0.36	0.63	D.P		0.12					
Resistência ao Rasgo					Resistência ao Arebentamento					Espessura									
equação de correção força		a	1	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm/g	equação de correção pressão		a	0.998	Índice de Resistência Arebentamento, kPa.m2/g		equação de correção espessura		a	1.0001				
		b	0					b	3.4335			b	0						
Força		sem correção em gf				com correção em gf		sem correção em kPa		com correção em kPa		sem correção em mm		com correção em mm					
1	33.0	33.0000	1035.936	11.03692809		1	263.6	266.5362	2.8397	1	0.1670	0.1670							
2	27.0	27.0000	847.584	9.030213892		2	267.2	270.1191	2.8779	2	0.1680	0.1680							
3	32.0	32.0000	1004.544	10.70247572		3	254.0	256.9654	2.7377	3	0.1640	0.1640							
4	33.0	33.0000	1035.936	11.03692809		4	242.1	245.0094	2.6103	4	0.1640	0.1640							
5	33.0	33.0000	1035.936	11.03692809		5	263.6	266.5362	2.8397	5	0.1660	0.1660							
número de folhas		Fator		991.99	10.57			média		261.03	2.78	6	0.1680	0.1680					
5	16	D.P		81.86	0.87			D.P		10.20	0.11	7	0.1640	0.1640					
															8	0.1630	0.1630		
															9	0.1650	0.1650		
															10	0.1610	0.1610		
															média		0.1650		
															D.P		0.002		
Gramatura																			
Área da folha		massa 5 folhas		13.5629															
lado (cm)		0.169		Teor seco															
diâmetro (cm)				Gram. Seca															
0.0000				Gram. Cond.															
massa 5 folhas		13.5629																	
1 folha		2.7126		g															
lado		0.1700		m															
m2		0.0289																	
g/m2		93.8609																	

Amostra: Pré-branqueada de eucalipto, 0.5% amido				
Resistência à tração				
equação de correção da Força	a	0.995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, N/m²g
	b	0.9997		
Força	sem correção em kgf	com correção em N		
1	6.10	59.5444	3969.6252	43.18491619
2	5.27	51.3956	3426.3704	37.27493404
3	5.46	53.3216	3554.7748	38.67182476
4	5.53	53.9514	3596.7588	39.12856181
5	5.62	54.8032	3653.5484	39.74636697
Largura em mm		média	3640.22	39.60
15		D.P	202.24	2.20
Resistência ao Rasgo				
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm²/3g
	b	0		
Força	sem correção em gf	com correção em gf		
1	15.0	15.0000	784.8	8.537713311
2	17.0	17.0000	889.44	9.676075085
3	16.0	16.0000	837.12	9.106894198
4	16.0	16.0000	837.12	9.106894198
5	14.0	14.0000	732.48	7.968532423
número de folhas	Fator	média	816.19	8.88
3	16	D.P	59.65	0.65
Gramatura				
Área da folha		massa 5 folhas 7.9696		
lado (cm)	0.163	Teor seco		
diâmetro (cm)		Gram. Seca		
0.0000		Gram. Cond.		
apenas 3 folhas 7.9696				
1 folha	2.6565	g		
lado	0.1700	m		
m²	0.0289			
g/m²	91.9216			
Porosidade				
equação de correção do Tempo	a	1	Volume corrigido	
	b	0		
equação de correção do volume	a	0.9946	Porosidade em µm³Pa.s	
	b	-0.7594		
Tempo	sem correção em s	com correção em s		
1	1.7	1.6600	80.45427036	
2	2.2	2.1600	61.83059667	
3	2.0	2.0200	66.11588554	
4				
5				
média		1.95	69.47	
D.P		0.26	9.75	
Resistência ao Amolecimento				
equação de correção pressão	a	0.998	Índice de Resistência Amolecimento, kPam²/g	
	b	3.4335		
	sem correção em kPa	com correção em kPa		
1	267.2	270.1191	2.935818924	
2	194.1	197.1653	2.144929236	
3	188.1	191.1872	2.079895316	
4				
5				
média		219.49	2.39	
D.P		43.95	0.48	
Opacidade				
1				95.94
2				95.83
3				95.65
4				95.94
5				95.78
6				
7				
8				
9				
10				
média				96.8
D.P				0.12
Espessura				
equação de correção espessura	a	1.0001	sem correção em mm	com correção em mm
	b	0		
1	0.1850	0.1850		
2	0.1860	0.1860		
3	0.1950	0.1950		
4	0.1910	0.1910		
5	0.1890	0.1890		
6	0.1870	0.1870		
7				
8				
9				
10				
média			0.1889	
D.P			0.004	

Amostra: Pré-branqueada de eucalipto, 2% CNF - 1% amido																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									</
---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----

Amostra: Pré-branqueada de eucalipto, 2% CNF - 0.5% amido														
Resistência à tração					Porosidade					Opacidade				
equação de correção da Força	a	0.995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nm/g	equação de correção do Tempo	a	1	Volume corrigido	Porosidade em $\mu\text{m}^2/\text{Pa.s}$		1	96.47		
	b	0.003				b	0				2	96.35		
Força	sem correção em kgf	com correção em N			equação de correção do volume	a	0.9946				3	95.87		
					b	-0.7504	b				sem correção em s	com correção em s	4	96.21
1	5.28	51.5252	3435.0157	38.7194228	Tempo	1	4.2	4.2400	31.49860585		5	96.24		
2	4.37	42.5986	2839.9086	32.01138876	2	5.3	5.3300	25.05705231			6			
3	4.33	42.3024	2820.1591	31.78877263	3	5.2	5.2000	25.68347862			7			
4	4.72	46.0989	3073.2600	34.64172005	4	4.9	4.9200	27.14514			8			
5	5.01	48.9324	3262.1619	36.77101839	5	4.5	4.5100	27.61288			9			
Largura em mm		média	3086.10	34.79			média	4.84	29.80		10			
							D.P	0.46	2.71		média	96.2		
15		D.P	266.57	3.00							D.P	0.22		
Resistência ao Rasgo					Resistência ao Arrebentamento					Espessura				
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm2/g	equação de correção pressão	a	0.998	Índice de Resistência Arrebentamento, kPam2/g			equação de correção espessura	a	1.0001	
	b	0				b	3.4335					b	0	
Força	sem correção em gf	com correção em gf				sem correção em kPa	com correção em kPa					sem correção em mm	com correção em mm	
1	32.0	32.0000	1004.544	11.32319828	1	133.0	136.1775	1.534899614			1	0.1940	0.1940	
2	28.0	28.0000	878.976	9.907798493	2	178.6	181.6264	2.047288859			2	0.1760	0.1760	
3	26.0	26.0000	816.192	9.200098601	3	194.1	197.1653	2.222442553			3	0.1730	0.1730	
4	32.0	32.0000	1004.544	11.32319828	4	213.3	216.3069	2.438206706			4	0.1710	0.1710	
5	33.0	33.0000	1035.936	11.67704822	5	191.7	194.7800	2.195556405			5	0.1610	0.1610	
número de folhas	Fator	média	948.04	10.69			média	185.21	2.09		6	0.1700	0.1700	
5	16	D.P	95.22	1.07			D.P	30.08	0.34		7	0.1790	0.1790	
Gramatura														
Área da folha		massa 5 folhas	12.8194											
lado (cm)	0.163	Teor seco												
diâmetro (cm)		Gram. Seca												
	0.0000	Gram. Cond.												
massa 5 folhas		12.8194												
1 folha	2.5639	g												
lado	0.1700	m												
m2	0.0289													
g/m2	88.7156													

Amostra: Pasta Pré-branqueada de eucalipto - 1% CNF, 0,15% amido																			
Resistência à tração					Porosidade					Opacidade									
equação de correção da Força	a	0.995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nm/g	equação de correção do Tempo	a	1	Volume corrigido	1										
	b	0.003			b	0	2												
Força	sem correção em kgf	com correção em N			equação de correção do volume	a	0.9946	Porosidade em µm³/Pa.s	3										
1	4.88	47.5751	3171.6758	35.6562	b	-0.7504	b		sem correção em s	com correção em s	4								
2	4.60	44.8721	2991.4712	33.6304	Tempo	1		5											
3	4.78	46.6368	3109.1226	34.9530	2					6									
4	4.58	44.7119	2980.7963	33.5103	3					7									
5	4.41	43.0663	2871.0876	32.2770	4					8									
Largura em mm		média	3024.83	34.01	5					9									
15		D.P	117.64	1.32				média	#DIV/0!	10									
								D.P	#DIV/0!	média	#DIV/0!								
								D.P	#DIV/0!	D.P	#DIV/0!								
Resistência ao Rasgo					Resistência ao Amamentamento					Espessura									
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm²/g	equação de correção pressão	a	0.998	Índice de Resistência Amamentamento, kPa/m²/g	equação de correção espessura	a	1.0001								
	b	0				b	3.4335			b	0								
Força	sem correção em gf	com correção em gf			sem correção em kPa	com correção em kPa			sem correção em mm	com correção em mm									
1	24.0	24.0000	753.408	8.4699	1	158.2	161.2971	1.8133	1	0.1610	0.1610								
2	23.0	23.0000	722.016	8.1170	2	164.2	167.2752	1.8805	2	0.1590	0.1590								
3	22.0	22.0000	690.624	7.7640	3	172.6	175.6484	1.9747	3	0.1700	0.1700								
4	24.0	24.0000	753.408	8.4699	4	196.5	199.5605	2.2435	4	0.1620	0.1620								
5	23.0	23.0000	722.016	8.1170	5	173.8	176.8360	1.9880	5	0.1610	0.1610								
número de folhas	Fator	média	728.29	8.19		média	176.12	1.98	6	0.1620	0.1620								
5	16	D.P	26.26	0.30		D.P	14.56	0.16	7	0.1680	0.1680								
Gramatura																			
Área da folha		massa 5 folhas			11.9622														
lado (cm)		Teor seco																	
diâmetro (cm)		Gram. Seca																	
		Gram. Cond.																	
massa 5 folhas					11.9622														
1 folha		2.3924			g														
lado		0.1640			m														
m2		0.0269																	
g/m2		88.9515																	

mostra: Pasta Pré-branqueada de eucalipto - 1,7% CNF, 0,85% amido																			
Resistência à tração					Porosidade					Opacidade									
equação de correção da Força	a	0.995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nm/g	equação de correção do Tempo	a	1	Volume corrigido	1										
	b	0.003			b	0	2												
Força	sem correção em kgf	com correção em N			equação de correção do volume	a	0.9946	Porosidade em µm³/Pa.s	3										
1	4.45	43.4498	2896.6527	31.4245	b	-0.7504			4										
2	5.39	52.5867	3505.7783	38.0327	sem correção em s	com correção em s			5										
3	5.48	53.4988	3566.5881	38.6924	Tempo				6										
4	5.32	51.8755	3458.3690	37.5184	1				7										
5	5.14	50.1740	3344.9329	36.2878	2				8										
Largura em mm		média	3354.46	36.39	3				9										
15		D.P	268.50	2.91	4				10										
					5														
							média	#DIV/0!	média	#DIV/0!									
							D.P	#DIV/0!	D.P	#DIV/0!									
Resistência ao Rasgo					Resistência ao Arebentamento					Espessura									
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm²/g	equação de correção pressão	a	0.998	Índice de Resistência Arebentamento, kPa/m²/g	equação de correção espessura	a	1.0001								
	b	0				b	3.4335			b	0								
Força	sem correção em gf	com correção em gf			sem correção em kPa	com correção em kPa			sem correção em mm	com correção em mm									
1	34.0	34.0000	1067.328	11.5790	1	158.2	161.2971	1.7498	1	0.1750	0.1750								
2	34.0	34.0000	1067.328	11.5790	2	154.6	157.7043	1.7109	2	0.1600	0.1600								
3	29.0	29.0000	910.368	9.8762	3	165.4	168.4728	1.8277	3	0.1640	0.1640								
4	34.0	34.0000	1067.328	11.5790	4	222.9	225.8677	2.4503	4	0.1580	0.1580								
5	30.0	30.0000	941.76	10.2168	5	221.7	224.6801	2.4375	5	0.1630	0.1630								
número de folhas	Fator	média	1010.82	10.97		média	187.60	2.04	6	0.1700	0.1700								
5	16	D.P	78.17	0.85		D.P	34.61	0.38	7	0.1610	0.1610								
									8	0.1590	0.1590								
									9	0.1610	0.1610								
									10	0.1590	0.1590								
										média	0.1630								
										D.P	0.005								
Gramatura																			
Área da folha		massa 5 folhas	12.3961																
lado (cm)	0.164	Teor seco																	
diâmetro (cm)		Gram. Seca																	
	0.0000	Gram. Cond.																	
massa 5 folhas	12.3961																		
1 folha	2.4792	g																	
lado	0.1640	m																	
m2	0.0269																		
g/m2	92.1780																		

Amostra: Pasta Pré-branqueada de eucalipto - 1% CNF, 1% amido																			
Resistência à tração					Porosidade					Opacidade									
equação de correção da Força	a	0.995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nn/g	equação de correção do Tempo	a	1	Volume corrigido	98.7096	equação de correção do volume	a	0.9946	Porosidade em µm³/Pa.s	1					
	b	0.003				b	0				b	-0.7504							
Força	sem correção em kgf	com correção em N			Tempo	sem correção em s	com correção em s												
1	4.59	44.7864	2985.7597	33.7068	1														
2	4.20	40.9514	2730.0959	30.8205	2														
3	4.42	43.1221	2874.8086	32.4542	3														
4	4.58	44.6933	2979.5538	33.6367	4														
5	4.91	47.8916	3192.7719	36.0437	5														
Largura em mm		média	2952.60	33.33															
15		D.P	169.61	1.91															

Amostra: Pasta Pré-branqueada de eucalipto - 1% CNF, 0.3% amido																			
Resistência à tração					Porosidade					Opacidade									
equação de correção da Força	a	0.995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nn/g	equação de correção do Tempo	a	1	Volume corrigido	98.7096	equação de correção do volume	a	0.9946	Porosidade em µm³/Pa.s	1					
	b	0.003				b	0				b	-0.7504							
Força	sem correção em kgf	com correção em N			Tempo	sem correção em s	com correção em s							2					
1	5.09	49.6341	3308.9401	36.1111	1									3					
2	5.10	49.7645	3317.6310	36.2059	2									4					
3	5.76	56.1796	3745.3095	40.8733	3									5					
4	5.02	48.9714	3264.7574	35.6289	4									6					
5	5.59	54.5935	3639.5689	39.7193	5									7					
Largura em mm		média	3455.24	37.71										8					
15		D.P	220.65	2.41										9					
														10					
											média	#DIV/0!		média	#DIV/0!				
											D.P	#DIV/0!		D.P	#DIV/0!				
Resistência ao Rasgo					Resistência ao Arebentamento					Espessura									
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm2/g	equação de correção pressão	a	0.998	Índice de Resistência Arebentamento, kPan2/g	2.7912	equação de correção espessura	a	1.0001	1						
	b	0				b	3.4335				b	0							
Força	sem correção em gf	com correção em gf				sem correção em kPa	com correção em kPa				sem correção em mm	com correção em mm	2						
1	36.0	36.0000	1130.112	12.3331	1	252.6	255.7678				0.1730	0.1730	3						
2	31.0	31.0000	973.152	10.6202	2	230.1	233.0434	2.5432			0.1850	0.1850	4						
3	32.0	32.0000	1004.544	10.9628	3	188.1	191.1872	2.0865			0.1710	0.1710	5						
4	30.0	30.0000	941.76	10.2776	4	177.4	180.4288	1.9691			0.1680	0.1680	6						
5	31.0	31.0000	973.152	10.6202	5	219.3	222.2849	2.4258			0.1730	0.1730	7						
número de folhas	Fator	média	1004.54	10.96							0.1750	0.1750	8						
5	16	D.P	73.62	0.80							0.1700	0.1700	9						
											0.1760	0.1760	10						
											0.1800	0.1800							
											0.1770	0.1770							
											média	0.1748							
											D.P	0.005							
Gramatura																			
Área da folha			massa 5 folhas	12.3227															
lado (cm)			Teor seco																
diâmetro (cm)			Gram. Seca																
			Gram. Cond.																
massa 5 folhas			12.3227																
1 folha			2.4645	g															
lado			0.1640	m															
m2			0.0269																
g/m2			91.6322																

Amostra: Pasta Pré-banqueada de eucalipto - 1% CNF, 0.5% amido				
Resistência à tração				
equação de correção da Força	a	0.995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nm/g
	b	0.003		
Força	sem correção em kgf	com correção em kgf		
1	4.46	43.4870	2899.1312	31.2025
2	4.78	46.6555	3110.3651	33.4759
3	4.77	46.5922	3106.1498	33.4306
4	4.86	47.3890	3159.2640	34.0022
5	4.71	45.9927	3066.1824	33.0004
Largura em mm		média	3068.22	33.02
15		D.P	100.12	1.08
Resistência ao Rasgo				
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm2/g
	b	0		
Força	sem correção em gf	com correção em gf		
1	28.0	28.0000	878.976	9.4602
2	26.0	26.0000	816.192	8.7844
3	26.0	26.0000	816.192	8.7844
4	31.0	31.0000	973.152	10.4737
5	30.0	30.0000	941.76	10.1359
número de folhas	Fator	média	885.25	9.53
5	16	D.P	71.58	0.77
Gramatura				
Área da folha		massa 5 folhas	12.4950	
lado (cm)		Teor seco		
diâmetro (cm)		Gram. Seca		
		Gram. Cond.		
massa 5 folhas		12.4950		
1 folha		2.4990	g	
lado		0.1640	m	
m2		0.0269		
g/m2		92.9134		
Porosidade				
equação de correção do Tempo	a	1	Volume corrigido	
	b	0		
equação de correção do volume	a	0.9946	Porosidade em µm³/PA.s	
	b	-0.7594		
Tempo	sem correção em s	com correção em s		
1				
2				
3				
4				
5				
		média	#DIV/0!	
		D.P	#DIV/0!	
Opacidade				
		1		
		2		
		3		
		4		
		5		
		6		
		7		
		8		
		9		
		10		
		média	#DIV/0!	
		D.P	#DIV/0!	
Resistência ao Arrebentamento				
equação de correção pressão	a	0.998	Índice de Resistência Arrebentamento, kPam2/g	
	b	3.4335		
	sem correção em kPa	com correção em kPa		
1	148.6	151.7263	1.6330	
2	153.4	156.5067	1.6844	
3	179.7	182.8140	1.9676	
4	146.2	149.3311	1.6072	
5	136.6	139.7703	1.5043	
		média	156.03	1.68
		D.P	16.17	0.17
Espessura				
equação de correção espessura	a	1.0001	com correção em mm	
	b	0		
	sem correção em mm	com correção em mm		
1	0.1890	0.1890		
2	0.1810	0.1810		
3	0.1970	0.1970		
4	0.1830	0.1830		
5	0.1730	0.1730		
6	0.1980	0.1980		
7	0.1820	0.1820		
8	0.1830	0.1830		
9	0.1790	0.1790		
10	0.1860	0.1860		
		média	0.1842	
		D.P	0.008	

mostra: Pasta Pré-branqueada de eucalipto - 1,7% CNF, 0,5% amido												
Resistência à tração					Porosidade							
equação de correção da Força	a	0.995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nm/g	equação de correção do Tempo	a	1	Volume corrigido	1			
	b	0.003				b	0		2			
Força	sem correção em kgf	com correção em N			equação de correção do volume	a	0.9946	Porosidade em µm/Pa.s	3			
1	4.79	46.7002	3113.3445	33.5075	b	-0.7604			4			
2	4.95	48.2676	3217.8426	34.6321	Tempo	sem correção em s	com correção em s		5			
3	4.90	47.8395	3189.2981	34.3249	1				6			
4	4.91	47.9401	3196.0049	34.3971	2				7			
5	4.99	48.6660	3244.4029	34.9180	3				8			
Largura em mm	média	3192.18	34.36		4				9			
15	D.P	49.05	0.53		5				10			
							média	#DIV/0!	média	#DIV/0!		
							D.P	#DIV/0!	D.P	#DIV/0!		
Resistência ao Rasgo					Resistência ao Arrebitamento					Espessura		
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm²/g	equação de correção pressão	a	0.998	Índice de Resistência Arrebitamento, kPa/m²/g	equação de correção espessura	a	1.0001	
	b	0				b	3.4335			b	0	
Força	sem correção em gf	com correção em gf			sem correção em kPa	com correção em kPa			sem correção em mm	com correção em mm		
1	35.0	35.0000	1098.72	11.8250	1	152.2	155.3091	1.6715	1	0.1670	0.1670	
2	30.0	30.0000	941.76	10.1357	2	185.7	188.8020	2.0320	2	0.1650	0.1650	
3	26.0	26.0000	816.192	8.7843	3	182.1	185.2092	1.9933	3	0.1770	0.1770	
4	29.0	29.0000	910.368	9.7979	4	115.0	118.2434	1.2726	4	0.1780	0.1780	
5	27.0	27.0000	847.584	9.1222	5	180.9	184.0116	1.9804	5	0.1730	0.1730	
número de folhas	Fator	média	922.92	9.93			média	166.32	0.79	6	0.1690	0.1690
5	16	D.P	110.10	1.18			D.P	30.03	0.32	7	0.1700	0.1700
									8	0.1730	0.1730	
Gramatura										9	0.1770	0.1770
Área da folha		massa 5 folhas	12.4952							10	0.1760	0.1760
lado (cm)		Teor seco									média	0.1725
diâmetro (cm)		Gram. Seca									D.P	0.005
		Gram. Cond.										
massa 5 folhas		12.4952										
1 folha		2.4990	g									
lado		0.1640	m									
m2		0.0269										
g/m2		92.9149										

Amostra: Pasta Pré-branqueada de eucalipto - 0,3% CNF, 0,85% amido					Porosidade				Opacidade		
					equação de correção do Tempo	a	1	Volume corrigido	1		
						b	0	98.7096	2		
Resistência à tração					equação de correção do volume	a	0.9946	Porosidade em µm³/Pa.s	3		
equação de correção da Força	b	0.003	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nm/g	b	-0.7504	4				
Força	sem correção em kgf	com correção em N			sem correção em s	com correção em s	5				
1	5.12	49.9952	3333.0156	35.4683	1			6			
2	4.91	47.9028	3193.5200	33.9839	2			7			
3	5.18	50.5687	3371.2461	35.8752	3			8			
4	5.29	51.5889	3439.2570	36.5989	4			9			
5	5.27	51.4361	3429.0765	36.4906	5			10			
Largura em mm		média	3353.22	35.68			média	#DIV/0!	média	#DIV/0!	
15		D.P	99.24	1.06			D.P	#DIV/0!	D.P	#DIV/0!	
Resistência ao Rasgo					Resistência ao Amamentamento				Espessura		
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm²/g	equação de correção pressão	a	0.998	Índice de Resistência Amamentamento, kPa/m²/g	equação de correção espessura	a	1.0001
	b	0				b	3.4335		b	0	
Força	sem correção em gf	com correção em gf			sem correção em kPa	com correção em kPa			sem correção em mm	com correção em mm	
1	28.0	28.0000	878.976	9.3536	1	177.4	180.4288	1.9200	1	0.1610	0.1610
2	30.0	30.0000	941.76	10.0218	2	190.5	193.5824	2.0600	2	0.1660	0.1660
3	29.0	29.0000	910.368	9.6877	3	182.1	185.2092	1.9709	3	0.1720	0.1720
4	26.0	26.0000	816.192	8.6855	4	225.3	228.2629	2.4291	4	0.1690	0.1690
5	26.0	26.0000	816.192	8.6855	5	194.1	197.1653	2.0981	5	0.1740	0.1740
número de folhas	Fator	média	872.70	9.29		média	196.93	2.10	6	0.1600	0.1600
5	16	D.P	56.16	0.60		D.P	18.73	0.20	7	0.1710	0.1710
									8	0.1700	0.1700
									9	0.1760	0.1760
									10	0.1660	0.1660
										média	0.1685
										D.P	0.005
Gramatura											
Área da folha		massa 5 folhas	12.6373								
lado (cm)		Teor seco									
diâmetro (cm)		Gram. Seca									
		Gram. Cond.									
massa 5 folhas		12.6373									
1 folha	2.5275	g									
lado	0.1640	m									
m2	0.0269										
g/m2	93.9716										

Amostra: Referência				Porosidade				Opacidade				
				equação de correção do Tempo	a	1	Volume corrigido	1				
					b	0	98.7096	2				
equação de correção da Força	a	0.995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nm/g	equação de correção do volume	a	0.9946	Porosidade em µm³/Pa.s	3			
	b	0.003			b	-0.7504	4					
Força	sem correção em kgf	com correção em N			Tempo	sem correção em s	com correção em s		5			
1	4.56	44.5407	2969.3799	32.6004	1				6			
2	4.71	45.9927	3066.1824	33.6632	2				7			
3	4.44	43.3046	2886.9731	31.6957	3				8			
4	3.94	38.4048	2560.3190	28.1094	4				9			
5	4.85	47.2885	3152.5638	34.6115	5				10			
Largura em mm		média	2927.08	32.14			média	#DIV/0!	média	#DIV/0!		
15		D.P	228.09	2.50			D.P	#DIV/0!	D.P	#DIV/0!		
Resistência ao Rasgo				Resistência ao Amamentamento				Espessura				
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm²/g	equação de correção pressão	a	0.998	Índice de Resistência Amamentamento, kPan2/g	equação de correção espessura	a	1.0001	
	b	0				b	3.4335			b	0	
Força	sem correção em gf	com correção em gf				sem correção em kPa	com correção em kPa			sem correção em mm	com correção em mm	
1	24.0	24.0000	753.408	8.2716	1	153.4	156.5067	1.7183	1	0.1660	0.1660	
2	21.0	21.0000	659.232	7.2376	2	177.4	180.4288	1.9809	2	0.1720	0.1720	
3	19.0	19.0000	596.448	6.5483	3	177.4	180.4288	1.9809	3	0.1660	0.1660	
4	19.0	19.0000	596.448	6.5483	4	143.8	146.9459	1.6133	4	0.1710	0.1710	
5	22.0	22.0000	690.624	7.5823	5	166.6	169.6604	1.8627	5	0.1740	0.1740	
húmero de folhas		Fator	média	659.23			média	166.79	1.83		0.1680	
5			D.P	66.59			D.P	14.83	0.16		0.1720	
Gramatura												
Área da folha		massa 5 folhas	12.2490									
lado (cm)		Teor seco										
diâmetro (cm)		Gram. Seca										
		Gram. Cond.										
massa 5 folhas		12.2490										
1 folha		2.4498	g									
lado		0.1640	m									
m2		0.0269										
g/m2		91.0842										

mostra: Pasta Pré-banqueada de eucalipto - 0,3% CNF, 0,15% amid																								
Resistência à tração								Porosidade				Opacidade												
equação de correção da Força		a	0.995	Resistência à tração em N/m		Índice de Resistência à Tração, Nm/g		equação de correção do Tempo		a	1	Volume corrigido		1										
		b	0.003							b	0	98.7096		2										
Força		sem correção em kgf	com correção em N					equação de correção do volume		a	0.9946	Porosidade em µm³Pa.s		3										
								Tempo		b	-0.7504			4										
1		4.48	43.7625	2917.5016		27.4038		1		sem correção em s	com correção em s			5										
2		4.41	43.0700	2871.3348		26.9702		2						6										
3		4.69	45.7657	3051.0450		28.6582		3						7										
4		4.42	43.1445	2876.2982		27.0168		4						8										
5		4.57	44.6375	2975.8329		27.9517		5						9										
Largura em mm		média		2938.40		27.60								10										
15		D.P		75.63		0.71						média		#DIV/0!										
												D.P		#DIV/0!										
Resistência ao Rasgo								Resistência ao Amolecimento				Espessura												
equação de correção força		a	1	Resistência ao rasgo mN		Índice de Resistência a Rasgo, Nm²/g		equação de correção pressão		a	0.998	Índice de Resistência Amolecimento, kPaNm²/g		equação de correção espessura		a	1.0001							
		b	0							b	3.4335					b	0							
Força		sem correção em gf	com correção em gf					sem correção em kPa		sem correção em kPa	com correção em kPa			sem correção em mm		com correção em mm								
1		24.0	24.0000	753.408		7.0767		1		151.0	154.1215	1.4476		1		0.1750	0.1750							
2		22.0	22.0000	690.624		6.4870		2		121.0	124.2214	1.1668		2		0.1730	0.1730							
3		22.0	22.0000	690.624		6.4870		3		145.0	148.1335	1.3914		3		0.1680	0.1680							
4		21.0	21.0000	659.232		6.1921		4		172.6	175.6484	1.6498		4		0.1720	0.1720							
5		21.0	21.0000	659.232		6.1921		5		179.8	182.9138	1.7181		5		0.1650	0.1650							
número de folhas		Fator	média		690.62		6.49		média		157.01		1.47		6		0.1730	0.1730						
5		16	D.P		38.45		0.36		D.P		23.35		0.22		7		0.1880	0.1880						
																8				0.1600		0.1600		
																				9		0.1690		0.1690
																				10		0.1720		0.1720
																				média		0.1715		
																				D.P		0.007		
Gramatura																								
Área da folha		massa 5 folhas		14.3172																				
lado (cm)				Teor seco																				
diâmetro (cm)				Gram. Seca																				
				Gram. Cond.																				
massa 5 folhas		14.3172																						
1 folha		2.8634		g																				
lado		0.1640		m																				
m2		0.0269																						
g/m2		106.4634																						

Amostra: Dupla Camada - CNF			
Resistência à tração		Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nm/g
equação de correção da Força	a	0.995	
	b	0.003	
Força	sem correção em kgf	com correção em N	
1	7.04	68.6973	4579.8177
2	7.67	74.8369	4989.1257
3	6.78	66.1245	4408.2974
4	7.18	70.1009	4673.3937
5	7.13	69.5275	4635.1696
Largura em mm	média	4657.16	52.58
15	D.P	211.46	2.39
Resistência ao Rasgo		Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm2/g
equação de correção força	a	1	
	b	0	
Força	sem correção em gf	com correção em gf	
1	35.0	35.0000	1098.72
2	32.0	32.0000	1004.544
3	31.0	31.0000	973.152
4	30.0	30.0000	941.76
5	31.0	31.0000	973.152
número de folhas	Fator	média	998.27
5	16	D.P	60.38
Gramatura		12.2033	
Área da folha		massa 5 folhas	
lado (cm)		Teor seco	
dímetro (cm)		Gram. Seca	
		Gram. Cond.	
massa 5 folhas	12.2033		
1 folha	2.4407	g	
lado	0.1660	m	
m2	0.0276		
g/m2	88.5709		
Porosidade		Volume corrigido	Porosidade em µm³Pa.s
equação de correção do Tempo	a	1	
	b	0	
equação de correção do volume	a	0.9946	
	b	-0.7504	
Tempo	sem correção em s	com correção em s	
1			
2			
3			
4			
5			
	média	#DIV/0!	
	D.P	#DIV/0!	
Resistência ao Arrebitamento		Índice de Resistência Arrebitamento, kPam2/g	
equação de correção pressão	a	0.998	
	b	3.4335	
	sem correção em kPa	com correção em kPa	
1	263.6	266.5362	3.0093
2	269.6	272.5143	3.0768
3	273.2	276.0971	3.1172
4	311.6	314.3704	3.5494
5	286.4	289.2507	3.2658
	média	283.75	3.20
	D.P	19.03	0.21
Espessura		Índice de Resistência a Tração, Nm/g	Opacidade
equação de correção espessura	a	1.0001	
	b	0	
	sem correção em mm	com correção em mm	
1	0.1500	0.1500	
2	0.1630	0.1630	
3	0.1470	0.1470	
4	0.1520	0.1520	
5	0.1640	0.1640	
6	0.1560	0.1560	
7	0.1580	0.1560	
8	0.1490	0.1490	
9	0.1570	0.1570	
10	0.1590	0.1590	
	média	0.1553	
	D.P	0.006	

Amostra: Pasta Pré-banqueada de eucalipto - 0,3% MFC - 0,15% amido

Resistência à tração				Índice de Resistência à Tração, Nm/g
equação de correção da Força	a	0.995	Resistência à tração em N/m	
	b	0.003		
Força	sem correção em kgf	com correção em N		
1	4.90	47.7724	3184.8291	33.4993
2	5.03	49.1017	3273.4483	34.4315
3	4.80	46.8082	3120.5456	32.8232
4	5.21	50.8181	3387.8732	35.6350
5	4.91	47.9139	3194.2615	33.5986
Largura em mm		média	3232.19	34.00
15		D.P	102.57	1.08

Resistência ao Rasgo				Índice de Resistência a Rasgo, Nm2/g
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mN	
	b	0		
Força	sem correção em gf	com correção em gf		
1	21.0	21.0000	659.232	6.9341
2	23.0	23.0000	722.016	7.5945
3	24.0	24.0000	753.408	7.9247
4	23.0	23.0000	722.016	7.5945
5	23.0	23.0000	722.016	7.5945
número de folhas	Fator	média	715.74	7.53
5	16	D.P	34.39	0.36

Gramatura		
Área da folha		massa 5 folhas
lado (cm)		Teor seco
dilâmetro (cm)		Gram. Seca
		Gram. Cond.
massa 5 folhas		12.7852
1 folha	2.5570	g
lado	0.1640	m
m2	0.0269	
g/m2	95.0714	

Porosidade			
equação da correção do Tempo	a	1	Volume corrigido
	b	0	
equação de correção do volume	a	0.9946	Porosidade em µm³/Pa.s
	b	-0.7504	
Tempo	sem correção em s	com correção em s	
1			
2			
3			
4			
5			
	média	#DIV/0!	
	D.P	#DIV/0!	

Opacidade		
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
média	#DIV/0!	
D.P	#DIV/0!	

Resistência ao Arrebitamento			Índice de Resistência Arrebitamento, kPam2/g
equação de correção pressão	a	0.998	
	b	3.4335	
	sem correção em kPa	com correção em kPa	
1	161.8	164.8800	1.7343
2	158.2	161.2971	1.6966
3	171.4	174.4508	1.8349
4	186.9	189.9896	1.9984
5	196.5	199.5605	2.0991
	média	178.04	1.87
	D.P	16.37	0.17

Espessura			
equação de correção espessura	a	1.0001	
	b	0	
	sem correção em mm	com correção em mm	
1	0.1690	0.1690	
2	0.1770	0.1770	
3	0.1690	0.1690	
4	0.1750	0.1750	
5	0.1910	0.1910	
6	0.1690	0.1690	
7	0.1780	0.1780	
8	0.1790	0.1790	
9	0.1750	0.1750	
10	0.1770	0.1770	
	média	0.1759	
	D.P	0.007	

<

Amostra: Pasta Pré-banqueada de eucalipto - 1% MFC - 0.5% amidi

Resistência à tração				
equação de correção da Força	a	0.995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nm/g
	b	0.003		
Força sem correção em kgf		com correção em N		
1	5.02	48.9416	3262.7734	35.4631
2	5.09	49.6937	3312.9148	36.0081
3	5.23	51.0750	3405.0011	37.0090
4	6.00	58.5960	3906.4021	42.4587
5	5.01	48.9155	3261.0365	35.4442
Largura em mm		média	3429.63	37.28
15		D.P.	272.86	2.97
Resistência ao Rasgo				
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm²/g
	b	0		
Força sem correção em gf		com correção em gf		
1	31.0	31.0000	973.152	10.5772
2	28.0	28.0000	878.976	9.5536
3	27.0	27.0000	847.584	9.2124
4	28.0	28.0000	878.976	9.5536
5	31.0	31.0000	973.152	10.5772
número de folhas	Fator	média	910.37	9.89
5	16	D.P.	58.73	0.64
Gramatura				
Área da folha		massa 5 folhas	12.3728	
lado (cm)		Teor seco		
dímetro (cm)		Gram. Seca		
		Gram. Cond.		
massa 5 folhas				
1 folha	12.3728			
lado	g			
m2	0.1640			
g/m2	0.0269			
	92.0048			

Porosidade			
equação de correção do Tempo	a	1	Volume corrigido
	b	0	
equação de correção do volume	a	0.9946	Porosidade em µm³/P.a.s
	b	-0.7504	
Tempo sem correção em s		com correção em s	
1			
2			
3			
4			
5			
		média	#DIV/0!
		D.P.	#DIV/0!

Resistência ao Arrebitamento			
equação de correção pressão	a	0.998	Índice de Resistência Arrebitamento, kPa.m²/g
	b	3.4335	
sem correção em kPa		com correção em kPa	
1	182.1	185.2092	2.0130
2	214.5	217.5045	2.3641
3	206.5	211.5165	2.2990
4	232.5	235.4386	2.5590
5	225.3	228.2629	2.4810
	média	215.59	2.34
	D.P.	19.35	0.21

Opacidade		
	1	
	2	
	3	
	4	
	5	
	6	
	7	
	8	
	9	
	10	
	média	#DIV/0!
	D.P.	#DIV/0!

Espessura		
equação de correção espessura	a	1.0001
	b	0
sem correção em mm		com correção em mm
1	0.1620	0.1620
2	0.1690	0.1690
3	0.1770	0.1770
4	0.1680	0.1680
5	0.1670	0.1670
6	0.1860	0.1860
7	0.1670	0.1670
8	0.1590	0.1590
9	0.1640	0.1640
10	0.1700	0.1700
	média	0.1689
	D.P.	0.008

Amostra: Pasta Pré-branqueada de eucalipto - 0,3% MFC - 0,5% amido					Porosidade			Opacidade			
Resistência à tração					equação de correção do Tempo	a	1	Volume corrigido	1		
equação de correção da Força	a	0.995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nm/g	b	0	98.7096		2		
	b	0.003			equação de correção do volume	a	0.9946	Porosidade em µm/Pa.s	3		
Força	sem correção em kgf	com correção em N			b	-0.7504			4		
1	5.15	50.2559	3350.3907	36.8819	Tempo	sem correção em s	com correção em s		5		
2	5.03	49.1315	3275.4323	36.0568	1				6		
3	4.85	47.3257	3155.0487	34.7315	2				7		
4	4.82	47.0018	3133.4518	34.4938	3				8		
5	5.17	50.4570	3363.7977	37.0295	4				9		
Largura em mm		média	3255.62	35.84	5				10		
15		D.P	107.37	1.18			média	#DIV/0!	média	#DIV/0!	
							D.P	#DIV/0!	D.P	#DIV/0!	
Resistência ao Rasgo					Resistência ao Arrebentamento			Espessura			
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm²/g	equação de correção pressão	a	0.998	Índice de Resistência Arrebentamento, kPam²/g	equação de correção espessura	a	1.0001
	b	0			b	3.4335			b	0	
Força	sem correção em gf	com correção em gf			sem correção em kPa	com correção em kPa			sem correção em mm	com correção em mm	
1	28.0	28.0000	878.976	9.6760	1	182.1	185.2092	2.0388	1	0.1710	0.1710
2	24.0	24.0000	753.408	8.2937	2	221.7	224.6801	2.4733	2	0.1730	0.1730
3	25.0	25.0000	784.8	8.6393	3	210.9	213.9117	2.3548	3	0.1650	0.1650
4	25.0	25.0000	784.8	8.6393	4	222.9	225.8677	2.4864	4	0.1640	0.1640
5	26.0	26.0000	816.192	8.9848	5	201.3	204.3409	2.2494	5	0.1750	0.1750
número de folhas	Fator	média	803.64	8.85		média	210.80	2.32	6	0.1710	0.1710
5	16	D.P	47.61	0.52		D.P	16.78	0.18	7	0.1650	0.1650
									8	0.1750	0.1750
									9	0.1780	0.1780
									10	0.1750	0.1750
									média	0.1712	
									D.P	0.005	
Gramatura											
Área da folha		massa 5 folhas			12.2163						
lado (cm)		Teor seco									
diâmetro (cm)		Gram. Seca									
		Gram. Cond.									
massa 5 folhas					12.2163						
1 folha	2.4433			g							
lado	0.1640			m							
m2	0.0269										
g/m2	90.8410										

Amostra: Pasta Pré-branqueada de eucalipto - 1% MFC				
Resistência à tração				
equação de correção da Força	a	0.995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nn/g
	b	0		
Força	sem correção em kgf	com correção em N		
1	5.35	52.1622	3477.4811	37.5157
2	5.72	55.7962	3719.7444	40.1293
3	6.23	60.7481	4049.8723	43.6907
4	5.42	52.9292	3528.6112	38.0673
5	5.37	52.3894	3492.6250	37.6791
Largura em mm		média	3653.67	39.42
15		D.P	241.85	2.61
Resistência ao Rasgo				
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm2/g
	b	0		
Força	sem correção em gf	com correção em gf		
1	32.0	32.0000	1004.544	10.83719683
2	30.0	30.0000	941.76	10.15987203
3	27.0	27.0000	847.584	9.143884828
4	25.0	25.0000	784.8	8.466560026
5	31.0	31.0000	973.152	10.49853443
número de folhas	Fator	média	910.37	9.82
5	16	D.P	91.52	0.99
Gramatura				
Área da folha	massa 5 folhas 12.4655			
lado (cm)	Teor seco			
diâmetro (cm)	Gram. Seca			
	Gram. Cond.			
Porosidade				
equação de correção do Tempo	a	1	Volume corrigido	Porosidade em µm³/Pa.s
	b	0		
equação de correção do volume	a	0.9946		
	b	-0.7504		
Tempo	sem correção em s	com correção em s		
1				
2				
3				
4				
5				
		média	#DIV/0!	#DIV/0!
		D.P	#DIV/0!	#DIV/0!
Espessura				
equação de correção espessura	a	1.0001	Resistência ao Arrebentamento	Índice de Resistência Arrebentamento, kPam2/g
	b	0		
	sem correção em mm	com correção em mm		
1	0.1650	0.1650		
2	0.1680	0.1680		
3	0.1650	0.1650		
4	0.1690	0.1690		
5	0.1660	0.1660		
6	0.1570	0.1570		
7	0.1670	0.1670		
8	0.1690	0.1690		
9	0.1680	0.1680		
10	0.1670	0.1670		
		média	0.1661	
		D.P	0.004	
massa 5 folhas 12.4655				
1 folha	2.4931 g			
lado	0.1640 m			
m2	0.0269			
g/m2	92.6941			

Amostra: Pasta Pré-branqueada de eucalipto - 2% MFC																			
Resistência à tração					Porosidade					Opacidade									
equação de correção da Força	a	0.995	Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nm/g	equação de correção do Tempo	a	1	Volume corrigido	98.7096	equação de correção do volume	a	0.9946	Porosidade em µm³/Pa.s	1					
	b	0.003				b	0				b	-0.7504					sem correção em kgf	sem correção em N	sem correção em s
Força					Tempo														
1	5.89	57.5051	3833.6749	41.27590818	1														
2	5.66	55.2526	3683.5044	39.65907228	2														
3	5.84	56.9876	3799.1718	40.90442464	3														
4	5.78	56.4440	3762.9318	40.51424085	4														
5	6.04	58.9162	3927.7453	42.28873313	5														
Largura em mm		média	3801.41	40.93															
15		D.P	89.98	0.97															
Resistência ao Rasgo					Resistência ao Amamentamento					Espessura									
equação de correção força	a	1	Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm²/g	equação de correção pressão	a	0.998	Índice de Resistência Amamentamento, kPa/m²/g	2.174389704	equação de correção espessura	a	1.0001							
	b	0				b	3.4335				b	0							
Força	sem correção em gf		com correção em gf		sem correção em kPa		com correção em kPa		sem correção em mm		com correção em mm								
1	27.0	27.0000	847.584	9.12565621	1	198.9	201.9557	2.174389704	1	0.1580	0.1580								
2	25.0	25.0000	784.8	8.449681676	2	212.1	215.1093	2.316010589	2	0.1550	0.1550								
3	24.0	24.0000	753.408	8.111694409	3	224.1	227.0653	2.444737312	3	0.1620	0.1620								
4	30.0	30.0000	941.76	10.13961801	4	212.1	215.1093	2.316010589	4	0.1570	0.1570								
5	31.0	31.0000	973.152	10.47760528	5	236.1	239.0314	2.573571486	5	0.1560	0.1560								
número de folhas	Fator	média	860.14	9.26															
5	16	D.P	95.73	1.03															
Gramatura																			
Área da folha		massa 5 folhas		12.4904															
lado (cm)			Teor seco																
diâmetro (cm)			Gram. Seca																
			Gram. Cond.																
massa 5 folhas		12.4904																	
1 folha	2.4981		g																
lado	0.1640		m																
m2	0.0269																		
g/m2	92.8792																		

Amostra: Pasta Pré-branqueada de eucalipto - 1% MFC - 0,85% amido																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

[illegible]

Amostra: Dupla Camada - MFC					Porosidade			Opacidade			
Resistência à tração					equação de correção do Tempo			1			
a		0.995		Resistência à tração em N/m	Índice de Resistência à Tração, Nm/g	a		0	98.7096		
b		0.003				b		0			
sem correção em kgf		com correção em N				a		0.9946	Porosidade em µm/Pa.s		
Força		Força				b		0.7594			
1	6.63	64.7319	4315.4630			Tempo	sem correção em s	com correção em s			
2	6.06	64.9852	4332.3437	47.6942		1					
3	6.59	64.3261	4288.4082	47.8808		2					
4	6.41	62.5464	4169.7615	47.3952		3					
5	6.67	65.0931	4339.5384	46.0839		4					
Largura em mm		média		4289.10	47.40	5					
15		D.P		69.55	0.77			média	#DIV/0!		
								D.P	#DIV/0!		
Resistência ao Rasgo					Resistência ao Arrebitamento			Espessura			
a		1		Resistência ao rasgo mN	Índice de Resistência a Rasgo, Nm2/g	a		0.998	1.0001		
b		0				b		3.4335	0		
sem correção em gf		com correção em gf				sem correção em kPa		com correção em kPa			
Força		Força				sem correção em kPa		com correção em kPa			
1	30.0	30.0000	941.76	10.4083		1	285.2	288.0631	3.1837		
2	31.0	31.0000	973.152	10.7552		2	254.0	256.9654	2.8400		
3	28.0	28.0000	878.976	9.7144		3	239.7	242.6142	2.6814		
4	28.0	28.0000	878.976	9.7144		4	262.4	265.3386	2.9325		
5	32.0	32.0000	1004.544	11.1022		5	225.3	228.2629	2.5227		
número de folhas		Fator		média	935.48	10.34	média		256.25	2.83	
5		16		D.P	56.16	0.62	D.P		22.72	0.25	
Gramatura					Resistência ao Arrebitamento			Índice de Resistência a Arrebitamento, kPaNm2/g			
Área da folha		massa 5 folhas			12.4666		equação de correção pressão		equação de correção espessura		
lado (cm)		Teor seco					a		b		
diâmetro (cm)		Gram. Seca					b		0		
		Gram. Cond.					sem correção em mm		com correção em mm		
							1		0.1650		0.1650
							2		0.1650		0.1650
							3		0.1580		0.1580
							4		0.1610		0.1610
							5		0.1630		0.1630
							6		0.1600		0.1600
							7		0.1620		0.1620
							8		0.1650		0.1650
							9		0.1600		0.1600
							10		0.1660		0.1660
							média		0.1625		
							D.P		0.003		
massa 5 folhas					12.4666			massa 1 folha			
1 folha					2.4933			g			
lado					0.1660			m			
m2					0.0276						
g/m2					90.4819						

APÊNDICE B – MORFOLOGIA DAS FIBRAS DAS PASTAS CELULÓSICAS UTILIZADAS

B1. Morfologia das fibras da Pasta Kraft de Eucalipto Branqueada – Refinação Valley

	Fiber tester					Media massa	massas
	M1	M2	Média	Dados Convertidos	Conversão	0.10315	0.1012
Vessel per gram	42726	47737	45231.5	45231.50	-		0.1051
Mean Vessel area	0.0453	0.0455	0.0454	2053.51	área de 1 vaso x quantidade de vasos/g		
N° Fiber in sample	2154894	2331833	2243363.5	21.75	Dividir pela massa e por 1000000		
Length arithm, mm	0.637	0.634	0.6355	0.64	-		
Length weighted in length, mm	0.816	0.817	0.8165	0.82	-		
Width, µm	17.000	17.000	17	17.00	-		
Fração parede, %	38.476	36.380	37.42801007	37.43	-		
Diâmetro do lumen, µm	10.459	10.815	10.63723829	10.64	-		
Coarseness, mg/m	61.600	59.000	60.3	6.03	dividir por 10		
Mean Kink angle, °	48.500	49.400	48.95	131.05	180 - kink angle		
N° of Kinks per fibers, %	0.586	0.588	0.587	58.70	multiplicar por 100		
Curl, % Dado de entrada Shape	89.600	89.400	89.5	11.73	((100/shape)-1)*100		
Fine Elements, % arithmetic	22.600	23.300	22.95	22.95	-		
Percentage of fine elts, % in area	3.900	4.100	4	4.00	-		

B2. Morfologia das fibras da Pasta Kraft Marrom de *Pinus*

	Fiber tester					Media massa	massas
	M1	M2	Média	Dados Convertidos	Conversão	0.1575	0.157
Vessel per gram	23961	25170	24565.5	24565.50	-	0.1575	0.158
Mean Vessel area	0.2038	0.1988	0.2013	4945.04	área de 1 vaso x quantidade de vasos/g		
N° Fiber in sample	300868	308100	304484	1.93	Dividir pela massa e por 1000000		
Length arithm, mm	1.146	1.167	1.1565	1.16	-		
Length weighted in length, mm	2.641	2.680	2.6605	2.66	-		
Width, µm	34.600	34.900	34.75	34.75	-		
Fração parede, %	36.055	36.652	36.3531978	36.35	-		
Diâmetro do lumen, µm	22.125	22.109	22.11681623	22.12	-		
Coarseness, mg/m	242.700	250.100	246.4	24.64	dividir por 10		
Mean Kink angle, °	51.100	51.300	51.2	128.80	180 - kink angle		
N° of Kinks per fibers, %	0.766	0.770	0.768	76.80	multiplicar por 100		
Curl, % <small>Dado de entrada Shape</small>	85.800	85.700	85.75	16.62	$((100/\text{shape})-1)*100$		
Fine Elements, % arithmetic	75.100	73.600	74.35	74.35	-		
Percentage of fine elts, % in area	4.600	4.400	4.5	4.50	-		

	Fiber tester					Media massa	massas
	M1	M2	Média	Dados Convertidos	Conversão	0.12835	0.1303
Vessel per gram	20903	18.268	10460.634	10460.63	-	0.12835	0.1264
Mean Vessel area	0.2814	0.412	0.3467	3626.70	área de 1 vaso x quantidade de vasos/g		
N° Fiber in sample	312342	269430	290886	2.27	Dividir pela massa e por 1000000		
Length arithm, mm	1.233	1.197	1.215	1.22	-		
Length weighted in length, mm	2.657	2.634	2.6455	2.65	-		
Width, µm	35.500	34.800	35.15	35.15	-		
Fração parede, %	8.329	19.292	13.81037736	13.81	-		
Diâmetro do lumen, µm	32.543	28.086	30.31483804	30.31	-		
Coarseness, mg/m	69.000	144.800	106.9	10.69	dividir por 10		
Mean Kink angle, °	52.900	51.600	52.25	127.75	180 - kink angle		
N° of Kinks per fibers, %	0.993	0.913	0.953	95.30	multiplicar por 100		
Curl, % <small>Dado de entrada Shape</small>	85.300	85.800	85.55	16.89	$((100/\text{shape})-1)*100$		
Fine Elements, % arithmetic	78.100	80.600	79.35	79.35	-		
Percentage of fine elts, % in area	4.500	4.800	4.65	4.65	-		

B3. Morfologia das fibras da Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada

	Fiber tester				Media massa	massas
	A1	A2	Média	Dados Convertidos-Resultados	0.09825	0.0973
Vessel per gram	55755	57651	56703	56703.00		0.0992
Mean Vessel area	0.058	0.0745	0.06625	3756.57		
Nº Fiber in sample	1912021	1971935	1941978	19.77		
Length arithm, mm	0.700	0.697	0.6985	0.70		
Length weighted in length, mm	0.868	0.875	0.8715	0.87		
Width, µm	18.100	18.000	18.05	18.05		
Fração parede, %	33.252	33.310	33.2808871	33.28		
Diâmetro do lumen, µm	12.081	12.004	12.0428145	12.04		
Coarseness, mg/m	62.300	61.700	62	6.20		
Mean Kink angle, °	51.900	52.100	52	128.00		
Nº of Kinks per fibers, %	0.540	0.538	0.539	53.90		
Curl, % <small>Dado de entrada</small>	90.400	90.400	90.4	10.62		
Fine Elements, % arithmetic	19.000	19.400	19.2	19.20		
Percentage of fine elts, % in area	2.900	3.000	2.95	2.95		

B1. Morfologia das fibras da Pasta Pré-branqueada de Eucalipto – Refinação Valley

	Fiber tester					Media massa	massas
	M1	M2	Média	Dados Convertidos	Conversão	0.10355	0.1057
Vessel per gram	73516	66913	70214.5	70214.50	-		0.1014
Mean Vessel area	0.0539	0.0548	0.05435	3816.16	área de 1 vaso x quantidade de vasos/g		
Nº Fiber in sample	2191608	2132994	2162301	20.88	Dividir pela massa e por 1000000		
Length arithm, mm	0.662	0.664	0.663	0.66	-		
Length weighted in length, mm	0.884	0.851	0.8675	0.87	-		
Width, µm	17.500	17.500	17.5	17.50	-		
Fração parede, %	34.958	34.448	34.70284594	34.70	-		
Diâmetro do lumen, µm	11.382	11.472	11.42700196	11.43	-		
Coarseness, mg/m	60.600	59.900	60.25	6.03	dividir por 10		
Mean Kink angle, °	48.000	48.600	48.3	131.70	180 - kink angle		
Nº of Kinks per fibers, %	0.491	0.498	0.4945	49.45	multiplicar por 100		
Curl, % <small>Dado de entrada Shape</small>	91.000	90.900	90.95	9.95	$((100/\text{shape})-1)*100$		
Fine Elements, % arithmetic	22.600	22.400	22.5	22.50	-		
Percentage of fine elts, % in area	3.700	3.800	3.75	3.75	-		

APÊNDICE C – LAVAGEM PASTA KRAFT DE EUCALIPTO PRÉ-BRANQUEADA

1) CONSISTÊNCIA						
antes da lavagem						
Determinação	Peso Filtro (g)	Alíquota da amostra (g)	Peso seco (filtro+amostra)	Amostra (g)	Consistência (gfibra/100g)	
1	1.076	102	1.602	0.526	0.516	
2	1.07	98.8	1.598	0.528	0.534	
3	1.062	101.14	1.597	0.535	0.529	
				Média	0.526	
depois da lavagem						
Determinação	Peso Filtro (g)	Alíquota da amostra (g)	Peso seco (filtro+amostra)	Amostra (g)	Consistência (gfibra/100g)	
1	1.05	98.37	1.592	0.542	0.551	
2	1.048	101.08	1.613	0.565	0.559	
3	1.049	98.01	1.579	0.53	0.541	
				Média	0.550	
2) FINOS						
antes da lavagem						
Determinação	Peso Filtro (g)	Alíquota da amostra (g)	Amostra total (g)	Peso seco (filtro+amostra)	Retido DDJ (g)	Teor de finos (%)
1	1.07	99.29	0.523	1.558	0.488	6.62
2	1.07	98.6	0.519	1.547	0.477	
3	1.056	97.24	0.512	1.539	0.483	5.63
4	1.087	101	0.532	1.591	0.504	5.20
5	1.064	102.04	0.537	1.583	0.519	
					Média	5.82
					Desvio	0.73
depois da lavagem						
Determinação	Peso Filtro (g)	Alíquota da amostra (g)	Amostra total (g)	Peso seco (filtro+amostra)	Retido DDJ (g)	Teor de finos (%)
1	1.049	102.39	0.563	1.596	0.547	2.91
2	1.046	103.47	0.569	1.594	0.548	3.75
3	1.041	102.65	0.565	1.523	0.482	
4	1.056	100.24	0.552	1.581	0.525	4.81
5	1.042	98.1	0.540	1.603	0.561	
					Média	3.82
					Desvio	0.96

APÊNDICE D – CARACTERÍSTICAS DAS CNF

Código	Origem da fibra	Amostra			Consistência, %	Rendimento, %		Concentração de grupos carboxílicos, mmol/g	Potencial zeta, mV	Distribuição de tamanho de partícula (LDS), nm		
		Tratamento químico, mmol/g	Tratamento mecânico Passagens	Pressão, bar		De produção	De nanofibrilação			Z-Average (d), nm	1º Pico	2º Pico
2P5R fibraPT		5	2	1:500 + 1:1000	1.00	71.5%	88 ± 2	1.10	39	1723	243.9	23.51
2P5R fibraBr		5	2	1:500 + 1:1000	1.15	78.7%	89 ± 1	1.18	-59	1692	335.0	44.57
2P5R fino:8r		5	2	1:500 + 1:1000	1.11	78.7%	86 ± 1	1.56	-82	1751	307.0	42.23

APÊNDICE E - MICROSCOPIA ELECTRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

E1. SEM das CNF

E2. SEM das folhas de laboratório

1) Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada - Referência

Continuação... Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada -
Referência

- 1) Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada – 0,05% amido, 0,06% cola e 0,02% polímero de retenção

Continuação... Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada – 0,05% amido, 0,06% cola e 0,02% polímero de retenção

2) Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada – 1% CNF

Continuação... Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada – 1% CNF

Continuação... Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada – 1% CNF

3) Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada – Ponto Central do planejamento com CNF

Continuação... Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada – Ponto Central do planejamento com CNF

4) Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada – 1% MFC

Continuação... Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada – 1%
MFC

5) Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada – Ponto Central do
planejamento com MFC

Continuação... Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada – Ponto Central do planejamento com MFC

Continuação... Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada – Ponto Central do planejamento com MFC

6) Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Branqueada – 2% CNF – Lado Filtro

Continuação... Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Branqueada – 2% CNF –
Lado Fieltro

Continuação... Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Branqueada – 2% CNF –
Lado Filtro

7) Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Branqueada – 2% CNF – Lado Tela

8) Amostra – Pasta Kraft Marrom de *Pinus* – 1% CNF

Continuação... Amostra – Pasta Kraft Marrom de *Pinus* – 1% CNF

9) Amostra – Pasta Kraft Marrom de *Pinus* – 2% CNF

Continuação... Amostra – Pasta Kraft Marrom de *Pinus* – 2% CNF

Continuação... Amostra – Pasta Kraft Marrom de *Pinus* – 2% CNF

10) Amostra – Pasta Kraft Marrom de *Pinus* – 1% MFC

Continuação... Amostra – Pasta Kraft Marrom de *Pinus* – 1% MFC

11) Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada – 1% CNF – Repetição

Continuação... Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada – 1% CNF
– Repetição

Continuação... Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada – 1% CNF
– Repetição

12) Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada – Ponto Central do planejamento com CNF - Repetição

Continuação... Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada – Ponto Central do planejamento com CNF - Repetição

Continuação... Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada – Ponto Central do planejamento com CNF - Repetição

13) Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada – 1% MFC – Repetição

Continuação... Amostra - Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada – 1%
MFC – Repetição

Continuação... Amostra - Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada – 1%
MFC – Repetição

14) Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada – Ponto Central do
planejamento com MFC - Repetição

Continuação... Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada –
Ponto Central do planejamento com MFC - Repetição

Continuação... Amostra – Pasta Kraft de Eucalipto Pré-branqueada –
Ponto Central do planejamento com MFC - Repetição

BIOGRAFIA

Formado em Engenharia Florestal na especialidade “Indústrias dos Produtos Florestais”, pela “*Escuela Politécnica de Madrid*” (UPM), em 2013, Jorge Cruces Cerro desempenha atividades técnicas no Setor de Papel e Celulose desde agosto de 2011.

O autor começou os trabalhos no “*Centro de Investigación Forestal - Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria*” (CIFOR-INIA) de Madri (Espanha), onde foi estagiário no Laboratório de Papel e Celulose, tendo atuado, na área de pesquisa, em estudos da melhoria em reciclado de papéis.

Em meados de 2013, como resultado de uma colaboração entre a USP (Escola Politécnica da Universidade de São Paulo), o IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo) e o CIFOR-INIA, veio a São Paulo com o auxílio de bolsas do programa da Fundação de Apoio ao IPT (FIPT) e do programa SMILE Magalhães, da UPM, para desenvolver estudos de aproveitamento de resíduos florestais na área da Biorrefinaria até Julho de 2014.

Com o início de seu trabalho em São Paulo, e com a formação da rede científica: “*Productos de Valor Agregado a partir de Residuos Agro y Forestoindustriales*” (PROVALOR-Cyted) de cooperação internacional, atuou como secretário financeiro e de logística para a mobilidade das reuniões internacionais em *Iberoamérica* desta rede.

Em meados de 2014, começou os trabalhos como bolsista na empresa Eldorado Brasil Celulose S.A., na área de Desenvolvimento Técnico, desempenhando serviços de laboratório, no desenvolvimento técnico-comercial em pastas de celuloses e papéis, voltado às necessidades específicas dos clientes nos mercados nacionais e internacionais, com especial ênfase em Brasil, Ásia, Europa e Norte América. Também, desenvolveu tarefas de “*Customer Service*” na área de pré e pós-venda de celulose, área de reclamações e atendimento aos requisitos dos clientes em apoio técnico e legal de produto, considerando áreas tais como a origem da madeira, sistema de gestão da qualidade e informações sobre desempenho ambiental.

Ao longo de sua carreira, o autor acumulou experiência na área Florestal e Industrial, desenvolvendo estudos em reciclado, biorrefinaria lignocelulósica, pastas celulósicas e papéis, além de testes de homologação em operação industrial do uso da celulose em máquina de papel com recomendações para obtenção de melhores resultados na redução de custos e consumo de energia, e ações para melhoria da qualidade do produto final.