

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

YANKHA MYLLENA DA SILVA VAN TIENEN

**PRODUÇÃO DE PAPEL KRAFT COM FIBRA RECICLADA E CELULOSE
MICROCRISTALINA**

PONTA GROSSA

2023

YANKHA MYLLENA DA SILVA VAN TIENEN

**PRODUÇÃO DE PAPEL KRAFT COM FIBRA RECICLADA E CELULOSE
MICROCRISTALINA**

**PRODUCTION OF KRAFT PAPER WITH RECYCLED FIBER AND
MICROCRYSTALLINE CELLULOSE**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Biotecnologia, do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Prof^a. Dra, Sabrina Ávila Rodrigues

PONTA GROSSA

2023



Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

28/12/2023, 08:22



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Ponta Grossa



YANKHA MYLLENA DA SILVA VAN TIENEN

PRODUÇÃO DE PAPEL KRAFT COM FIBRA RECICLADA E CELULOSE MICROCRISTALINA

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Biotecnologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).Área de concentração: Biotecnologia.

Data de aprovação: 05 de Dezembro de 2023

Dra. Sabrina Avila Rodrigues, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Benjamim De Melo Carvalho, Doutorado - Universidade Estadual

de Ponta Grossa (Uepg)Dr. Eduardo Bittencourt Sydney, Doutorado -

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 20/12/2023.

Dedico este trabalho à minha família, em especial a
minha avó Sofia que não está mais entre nós. Amo
você eternamente!

AGRADECIMENTOS

À Deus e Nossa Senhora, por me abençoarem durante a realização deste sonho.

Aos meus pais, Adriano e Sônia Van Tienen, minha irmã, Sarah Van Tienen, minha tia e madrinha, Solange da Silva, ao meu noivo, André Malinoski. Obrigada por todo suporte e palavras de incentivo, amor e fé em meio às dificuldades.

As minhas amigas Laís Tussi, Aline Durigan e Mariana Felipe, que estiveram ao meu lado durante o período de elaboração desta dissertação, me apoiando e torcendo por mim.

A minha orientadora Prof^a Sabrina, pela oportunidade de executar este trabalho, pelos ensinamentos, conselhos e pela compreensão em momentos difíceis.

A minha colega Evelin Mirian pela ajuda e o esforço na realização das análises no laboratório da UTFPR. Ao Roberto Zarzycki e Luiz Veiga pela ajuda no laboratório da empresa parceira.

Aos meus colegas de trabalho, Marcos Silva, Mariana Felipe e Amparo Andres, por toda compreensão durante esse período, por todas as ideias, experiências compartilhadas, suporte e auxílio. Vocês são sensacionais.

A empresa parceira a esta pesquisa, e a todas as pessoas que me auxiliaram, principalmente o departamento de qualidade e operação.

RESUMO

As embalagens são largamente produzidas por celulose de origem vegetal sendo caracterizada como fibra curta (FC), quando a celulose é proveniente de *Eucalyptus spp.*, e fibra longa (FL), quando proveniente de *Pinus spp.* O desenvolvimento do *e-commerce* tem aumentado o consumo de embalagens. Em 2021 houve crescimento econômico na indústria brasileira de embalagem de 31,1 % em relação a 2020. Em contrapartida, as áreas plantadas de *Pinus spp.* apresentam tendência de desequilíbrio entre oferta e demanda no Brasil. Para atender a demanda do mercado, suprir a falta de matéria prima vegetal e produzir papel Kraft, de forma menos impactante ao meio ambiente, muitas empresas estão aumentando a utilização de fibra reciclada. Contudo, a sua inclusão na receita pode influenciar diretamente na qualidade do produto, especialmente a resistência. Uma alternativa promissora para formação do papel com uma rede fibrosa forte e resistente é utilizar a celulose em microescala. Para avaliar a influência da utilização de fibras recicladas na qualidade do papel Kraft, a primeira etapa do presente estudo consistiu em produzir em escala de bancada amostras de papel Kraft com diferentes porcentagens de fibra virgem (FC e FL) e fibra reciclada (FR) e caracterizou-o fisicamente a partir das análises de gramatura, umidade, Porosidade Gurley, Tração Z, SCT e Mullen. A segunda etapa deste estudo consistiu em reproduzir a primeira etapa com a inclusão da celulose microcristalina (CMC) e eliminação da utilização de FL. Os testes foram repetidos para três faixas de refinação. O estudo foi realizado em uma indústria no Sul do Brasil que possui o sistema de produção Kraft. Os percentuais de atendimento as especificações de qualidade do papel 120 g.m⁻² da empresa em que foi realizado esse estudo foram, aproximadamente, 100 % para umidade, 11 % para porosidade, 94 % para Tração Z, 83 % para SCT e 100 % para Mullen. Para o índice de tração, compressão e estouro, foi observado no: 1° Teste (CMC = 0 %) que quanto maior a porcentagem de fibra reciclada menor é a resistência do papel, contudo, os resultados foram melhores para faixa de refinação R1 (*Freeness* 300 – 350 mL); 2° Teste para Formulação 3 (CMC = 6 %) resistências mais elevadas do que na Formulação 2 (FL = 0 %). Em média, o aumento do índice de tração foi 10,5 % para todas as faixas de refinação para F3 em comparação a F2. Este estudo demonstra que a adição de até 6 % de CMC fortalece as fibras recicladas e diminui a dependência de *Pinus spp.* proporcionando a produção de embalagens mais sustentáveis e resistentes.

Palavras-chave: desenvolvimento de produto; índice de compressão; índice de estouro; propriedades mecânicas; resistência; tração.

ABSTRACT

Packaging is largely produced from plant origin cellulose and is characterized as short fiber (SF) when the cellulose comes from *Eucalyptus* spp., and long fiber (LF), when it comes from *Pinus* spp. The development of e-commerce has increased the consumption of packaging. In 2021 there was economic growth in the Brazilian packaging industry of 31.1% compared to 2020. Nevertheless, the planted areas of *Pinus* spp. show a trend of imbalance between supply and demand in Brazil. In order to meet market demand, make up for the lack of vegetable raw materials and produce Kraft paper in a way that has less impact on the environment, many companies are increasing their use of recycled fiber. However, its inclusion in the recipe can directly influence the quality of the product, especially its strength. A promising alternative for forming paper with a stronger and more resistant fibrous network is to use cellulose on a micro-scale. In order to assess the influence of using recycled fibers on the quality of Kraft paper, the first stage of this study consisted of producing bench-scale samples of Kraft paper with different percentages of virgin fiber (SF and LF) and recycled fiber (RF), and characterized it physically using grammage, moisture content, Gurley porosity, Z-traction, SCT and Mullen analyses. The second stage of this study consisted of reproducing the first stage by including microcrystalline cellulose (MCC) and eliminating the use of LF. The tests were repeated for three refining ranges. The study was carried out in an industry in southern Brazil that uses the Kraft production system. The percentages of compliance with the quality specifications of 120 g.m⁻² paper from the company where this study was carried out were approximately 100 % for humidity, 11 % for porosity, 94 % for Z-traction, 83 % for SCT and 100 % for Mullen. For the tensile, compression and burst index, it was observed in the: 1st Test (MCC = 0 %) that the higher the percentage of recycled fiber, the lower the paper strength, however, the results were better for refining range R1 (Freeness 300 - 350 mL); 2nd Test for Formulation 3 (MCC = 6 %) higher strengths than in Formulation 2 (LF = 0 %). On average, the increase in traction index was 10.5% for all refining ranges for F3 compared to F2. This study shows that the addition of up to 6 % MCC strengthens recycled fibers and reduces dependence on *Pinus* spp. providing the production of more sustainable and resistant packaging.

Keywords: burst index; compression index; mechanical properties; product development; strength; traction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma simplificado do processo de produção de celulose	18
Figura 2 - Fluxograma simplificado do processo de produção de Fibra Reciclada (FR)	22
Figura 3 - Identificação das principais seções do processo de produção em uma máquina de papel	23
Figura 4 - Processo simplificado do funcionamento da seção de formação (caixa de entrada e mesa plana).....	25
Figura 5 - Avaliação das alteração das propriedades da celulose de <i>Pinus spp.</i> (FL) a partir do aumento da energia de refino	31
Figura 6 - Ilustração de uma rede de nano e microfibrilas de celulose com identificação dos domínios cristalinos	35
Figura 7 - Exemplificação das etapas do processo em escala de bancada: refinação, formulação, formação, prensagem e secagem do papel	39

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Índice de Tração (relação entre Tração Z e gramatura) para cada formulação e faixa de refinação testada	51
Gráfico 2 - Índice de Compressão (relação entre SCT e gramatura) para cada formulação e faixa de refinação testada	53
Gráfico 3 - Índice de Estouro (relação entre Mullen e gramatura) para cada formulação e faixa de refinação testada	56

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Parâmetros, equipamentos e metodologias utilizados para caracterização das amostras de fibra virgem e reciclada	37
Quadro 2 - Equipamentos utilizados em escala de bancada para formulação e formação do papel	40
Quadro 3 - Identificação dos testes físicos e respectivas unidades de medida mensuradas neste estudo	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição média dos constituintes das madeiras de <i>Eucalyptus spp.</i> (FC) e <i>Pinus spp.</i> (FL).....	19
Tabela 2 - Faixas de refinação para <i>Eucalyptus spp.</i> (FC) e <i>Pinus spp.</i> (FL).....	40
Tabela 3 - Identificação de cada formulação do papel com <i>Eucalyptus spp.</i> (FC), <i>Pinus spp.</i> (FL), Fibra Reciclada (FR) e Celulose Microcristalina (CMC)	41
Tabela 4 - Caracterização físico-química celulose microcristalina (CMC)	41
Tabela 5 - Análise de pH de <i>Eucalyptus spp.</i> (FC), <i>Pinus spp.</i> (FL) e Fibra Reciclada (FR)	42
Tabela 6 - Número Kappa e Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) de <i>Eucalyptus spp.</i> (FC), <i>Pinus spp.</i> (FL) e Fibra Reciclada (FR).....	43
Tabela 7 - Dados do processo de refinação das fibras virgens de <i>Eucalyptus spp.</i> (FC) e <i>Pinus spp.</i> (FL)	45
Tabela 8 - Testes físicos e suas respectivas especificações (limite) para o papel 120g.m ⁻²	46
Tabela 9 - Resultados dos testes de gramatura e umidade para cada formulação e faixa de refinação avaliada	47
Tabela 10 - Resultado do teste de porosidade para cada formulação e faixa de refinação avaliada	48
Tabela 11 - Resultado do teste de Tração Z para cada formulação e faixa de refinação avaliada	50
Tabela 12 - Resultado do teste de SCT para cada formulação e faixas de refinação avaliada	53
Tabela 13 - Resultado do teste de Mullen para cada formulação e faixas de refinação avaliada	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CFS	<i>Canadian Standard Freeness</i>
CMC	Celulose Microcristalina
F	Formulação do papel
FC	Fibra Curta
FL	Fibra Longa
FR	Fibra Reciclada
FSC	<i>Forest Stewardship Council</i>
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável das Nações Unidas
R	Faixas de refinação
RCT	<i>Ring Crush Test</i>
SCT	<i>Compressive Strength Test</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVO GERAL	17
2.1	Objetivos específicos	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	Processo de produção de papel Kraft	18
3.1.1	Matéria-prima	18
3.1.2	Preparo de madeira	20
3.1.3	Polpação	21
3.1.4	Reciclagem	22
3.1.5	Produção de papel	23
3.2	Qualidade física das embalagens	26
3.3	Influências na qualidade do papel	28
3.3.1	Refinação	29
3.4	Celulose: Classificação e dimensões	32
3.4.1	Celulose micro ou nanocristalina	33
<u>3.4.1.1</u>	<u>Aplicações em embalagens</u>	<u>34</u>
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	Origem das matérias-primas	37
4.2	Caracterização das amostras	37
4.3	Formulação e formação do papel	38
4.3.1	Refinação	40
4.3.2	Formulação	41
4.3.3	Formação da folha	42
4.4	Medição das propriedades físicas da folha	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1	Caracterização físico-química	41
5.1.1	Celulose microcristalina	41
5.1.2	Fibra virgem e reciclada: pH	42
5.1.3	Fibra virgem e reciclada: condutividade	43
5.1.4	Fibra virgem e reciclada: refinação	45
5.2	Avaliação da qualidade	46
5.2.1	Gramatura e umidade	47
5.2.2	Porosidade	48

5.2.3	Tração Z e índice de tração.....	50
5.2.4	SCT e índice de compressão	53
5.2.5	Mullen e índice de estouro	55
5.3	Refinação	57
6	CONCLUSÃO	60
	REFERÊNCIAS.....	62

1 INTRODUÇÃO

Atingimos em novembro de 2022 a marca de oito bilhões de habitantes no planeta Terra. Alimentar, vestir, proporcionar saúde, segurança e conforto para todas estas pessoas requer um complexo sistema de produção, armazenamento e logística para bens e serviços que aumenta proporcionalmente ao tamanho da população. Além disso, alguns acontecimentos históricos e acesso à informação promovem uma mudança de hábito da sociedade. Durante a pandemia de COVID-19, por exemplo, devido a necessidade de comprar sem sair de casa, as quantidades de mercadorias transportadas diariamente aumentaram rapidamente e seguiram crescendo após este período, pois a população ganhou mais confiança nos sistemas de pagamento *on-line* e vivenciaram a comodidade e praticidade do *e-commerce*. Tal fato é evidenciado no estudo macroeconômico realizado pela FGV sobre a indústria brasileira de embalagem, os dados demonstram um crescimento em 2020 de 22,3 % em relação a 2019 e o progresso continuou em 2021, pois ocorreu um aumento de 31,1 % em relação a 2020. Em 2022 o percentual de aumento foi mais baixo (3,9 %) em relação a 2021, mas, continuou positivo (ABRE, 2022).

Outra mudança comportamental dos consumidores refere-se à preocupação com os impactos ambientais das suas atitudes e escolhas, pois cada vez mais a sociedade está entrando em um consenso de que todos são responsáveis pela preservação do meio ambiente, responsabilidade anteriormente atribuída apenas às esferas públicas e privadas, diante disso, destacam-se no mercado as empresas que estão enquadrando suas ações ambientais, sociais e de governança (ESG) com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável das Nações Unidas (ODS) (DIDONE *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2022).

A embalagem pode ser feita de diversos tipos de materiais de acordo com a sua aplicabilidade. Durante muitos anos, o plástico se destacou como matéria-prima para produção de embalagens em razão de algumas propriedades como durabilidade, baixo custo, maior proteção e conservação dos alimentos, no entanto, mundialmente estão surgindo leis restringindo a utilização de itens plásticos por conta do elevado tempo de decomposição e potencial poluição ambiental devido ameaça aos animais aquáticos (HOREJS, 2020; MACLEOD *et al.*, 2021). Neste contexto, as empresas do setor têm buscado soluções alternativas. A celulose, principal componente da parede

celular das plantas, é atrativo para utilização como matéria-prima de embalagens devido ao fato de ser renovável, reciclável e biodegradável (DIDONE *et al.*, 2017; DIDONE; TOSELLO, 2018). Essa mudança já está evidente no estudo macroeconômico realizado pela FGV, em 2020 o segmento de embalagem plástica era responsável por 36,0 % do valor total bruto de produção da indústria brasileira de embalagem e passou para 33,6 % em 2022. Em contrapartida, os segmentos de papel, papelão ondulado, cartolina e papel-cartão, foram os segmentos que apresentaram um crescimento em suas participações passando de 31,6 % em 2020 para 34,0 % em 2022 (ABRE, 2022).

O setor responsável pelo maior consumo de madeira no mundo é de celulose e papel (JOCHEM *et al.*, 2021; FAO, 2021). No Brasil, este setor utiliza 36 % do total de áreas plantadas, sendo o maior consumidor de fibra curta (FC) o *Eucalyptus spp.* e fibra longa (FL) o *Pinus spp.* (IBÁ, 2022). Muitas empresas buscam o processo de certificação, como por exemplo o *Forest Stewardship Council (FSC)*, para demonstrar que seus produtos e serviços são resultados de um manejo florestal ambientalmente adequado, socialmente benéfico e economicamente viável. No entanto, a disponibilidade da madeira está sendo diretamente afetada pela quantidade de área destinada ao plantio, consumo e reciclagem dos produtos derivados deste material, em contrapartida, a dependência das condições climáticas e de manejo florestal estão ficando em segundo plano (LAURI *et al.*, 2021). A redução das áreas destinadas ao reflorestamento já é uma realidade no Brasil, no estado de Santa Catarina, por exemplo, alguns locais que eram utilizados para o plantio de *Eucalyptus spp.* e *Pinus spp.* foram substituídos pelo cultivo de soja, milho e pastagem, diante disso, em cinco anos a área de silvicultura teve uma redução de 72,3 mil hectares e já há cogitação de falta de matéria-prima no setor industrial (CERON, 2021). Com demanda superior à oferta, naturalmente os preços estão aumentando, o valor do metro cúbico de *Eucalyptus spp.* passou de R\$ 40,20 em 2019 para R\$ 115,40 em 2023, o aumento para o *Pinus spp.* foi mais significativo, mais de 60 % em um ano, passando de R\$160,00 em 2022 para R\$ 270,00 em 2023 (MOURA, 2023).

O aumento do consumo de embalagens e a redução da disponibilidade de matéria-prima justificam, por si só, a busca por fontes alternativas para produção de papel. Nesse sentido, está sendo cada vez mais incentivado a utilização de fibra reciclada (FR). Em 2018, estima-se que foram coletados 230 milhões de toneladas

métricas de papel em todo o mundo (FAO, 2021). Em 2021, aproximadamente 50 % do papel reciclado foi utilizado em novas caixas de papelão (WORLD ECONOMIC FORUM, 2022). Apesar da reciclagem ser uma alternativa promissora, o papel não pode ser reciclado infinitamente, pois o processo causa o desgaste das fibras e perdas. Diante disso, a produção de embalagens de papel menos impactante ao meio ambiente depende da proporção adequada de fibras recicladas com fibras virgens provenientes das áreas florestais, mas, o grande desafio é manter os atributos físicos e garantir a qualidade do produto.

Uma alternativa para aumentar a resistência do papel é utilizar a celulose em micro e nanoescala devido as suas propriedades físicas, pois quanto menor for as dimensões dos elementos estruturais maiores serão as áreas de superfícies, proporcionando fortes ligações e formação de uma rede fibrosa forte com tendência de aumento da densidade e resistência do papel (KLEMM *et al.*, 2011; SHARMA *et al.*, 2020). A celulose microcristalina (CMC) possui como origem qualquer material celulósico que teve remoção das suas frações amorfas da cadeia a partir do tratamento com ácido ou enzimas diluídas. O resultado é um material purificado com a presença predominante das zonas cristalinas, composto de partículas porosas de tamanho coloidal, que se agregam formando partículas entre 20 e 300 μm de diâmetro (MERCURI *et al.*, 2015; FOUAD *et al.*, 2020).

Neste cenário, este trabalho avaliou a substituição de fibra virgem de *Pinus spp.* por fibra reciclada (FR) e celulose microcristalina (CMC) para o desenvolvimento de embalagens mais sustentáveis e resistentes, proporcionando a redução da dependência e a extração da matéria-prima vegetal, possibilitando o aumento da utilização de fibra reciclada e atendendo as especificações de qualidade do papel.

2 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência do uso de fibra reciclada e celulose microcristalina na resistência de embalagens de papel Kraft como alternativa para diminuição da utilização de fibra virgem (*Pinus spp.*).

2.1 Objetivos específicos

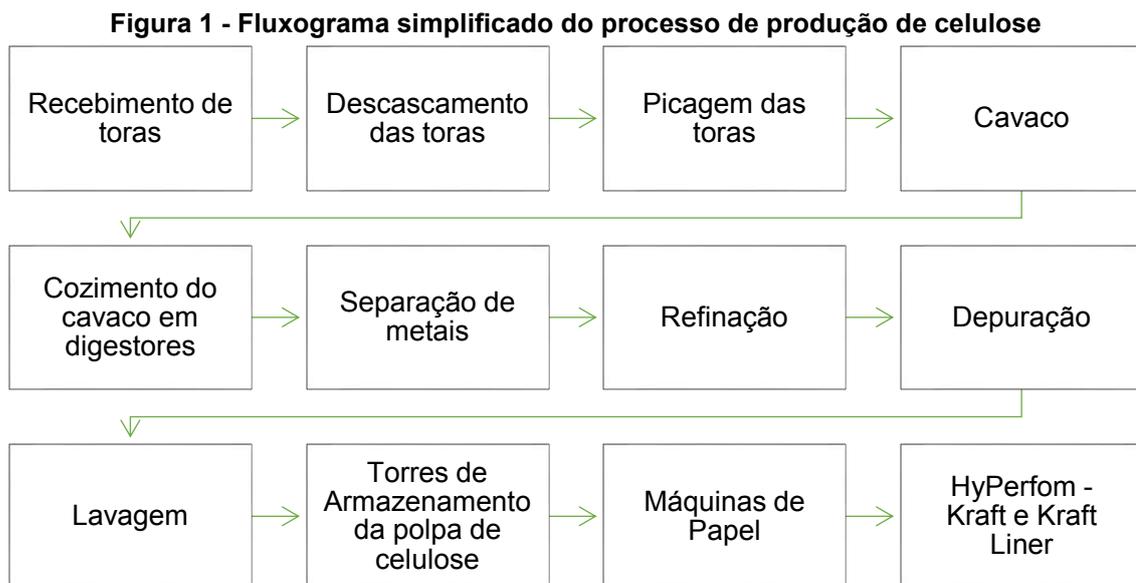
- Avaliar como as características físico-químicas das fibras podem influenciar nas propriedades mecânicas da folha;
- Verificar como os diferentes percentuais de fibra virgem (*Eucalyptus spp.* e *Pinus spp.*), Fibra Reciclada (FR) e Celulose Microcristalina (CMC) na formulação impactam nas propriedades mecânicas da folha;
- Testar diferentes faixas de refinação e analisar o seu efeito sobre propriedades mecânicas da folha;
- Verificar se o papel formado atende as especificações de qualidade.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processo de produção de papel Kraft

O processo Kraft é o principal meio de produção de celulose mundialmente devido à sua versatilidade, cozimento contínuo com mínimas perdas químicas e máxima eficiência energética (CORREIA, 2010; SJÖSTRÖM, 1993). A produção global de celulose química por meio do processo Kraft atingiu 148 milhões de toneladas (42 milhões de toneladas de celulose não branqueada e 106 milhões de toneladas de celulose branqueada) em 2021 (FAOSTAT, 2021).

As etapas envolvidas no processo de obtenção de papel Kraft seguem, em linhas gerais, o que está demonstrado na Figura 1. Vale lembrar que características específicas da região, das matérias-primas e do processo podem promover modificações nas etapas para cada indústria.



Fonte: Autoria própria (2023)

3.1.1 Matéria-prima

A principal fonte de matéria-prima de celulose para fabricação de papel é a madeira. O *Eucalyptus spp.*, de origem folhosa, possui fibra curta (FC) com comprimento de 0,5 a 2 mm, utilizados como derivado de papéis em cadernos, blocos de notas, lenços, papéis higiênicos, guardanapos e outros papéis que precisam ter características macias e de boa absorção. Em contrapartida, o *Pinus spp.* de origem

conífera possui fibra longa (FL) com 2 e 5 mm, por isso é utilizado em materiais que necessitam de maior resistência, como o papelão ondulado, sacos de papel e o papel cartão (KLABIN, s/d).

A madeira é formada (Tabela 1) por celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos e outros compostos orgânicos e inorgânicos minoritários de baixa massa molecular (FANTUZZI NETO, 2012).

Tabela 1 - Composição média dos constituintes das madeiras de *Eucalyptus spp.* (FC) e *Pinus spp.* (FL)

Constituinte (%)	FC (%)	FL (%)
Celulose	45 ± 2 %	42 ± 2 %
Hemiceluloses	30 ± 5 %	27 ± 2 %
Lignina	20 ± 4 %	28 ± 2 %
Extrativos	3 ± 2 %	5 ± 3 %

Fonte: Fengel e Wegener (1989)

Celulose é o principal componente da parede celular da fibra, polímero linear de alto peso molecular, formado pela união de moléculas β -D-glucose, com regiões cristalinas (ordenadas e rígidas) e não cristalinas (amorfas e flexível), essas regiões proporcionam diferentes propriedades físicas e químicas (KLOCK *et al.*, 2005; SAMISTRARO, 2008).

Devido à presença de ligações extensas de hidrogênio, a celulose possui estrutura estável, rígida e resistente (BROXTERMAN; SCHOLS, 2018). Esta propriedade mecânica faz com que a celulose se destaque para utilização em materiais, outras propriedades atrativas são alta área de superfície específica, baixa densidade, renovabilidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade e baixa citotoxicidade (CHEN *et al.*, 2021; CHIENG *et al.*, 2017).

Hemicelulose é um polissacarídeo da parede celular da fibra, polímero ramificado de baixo peso molecular, formado por uma cadeia mais curta de vários tipos de hexoses (glucoses, manose e galactose) e pentoses (xilose e arabinose) (KLOCK *et al.*, 2005). Possui diversas propriedades que contribuem para o processo de produção de papel, como por exemplo, a sua facilidade em absorver água contribui para redução do tempo e energia na etapa de refinação, além de promover o aumento da interação química entre as fibras e conseqüentemente maior resistência à tração,

com melhores indicações na porosidade, absorção e maciez (D'ALMEIDA, 1981; FOELKEL, 2007).

Lignina é um polímero amorfo com estrutura molecular irregular, está localizada, principalmente, na lamela média e associada com hemiceluloses a partir de interações físicas e de ligações covalentes (D'ALMEIDA, 1981). As moléculas são constituídas por um sistema aromático composto de unidades de fenil-propanóide além de diferentes grupos funcionais, os principais são metoxila, hidroxila, carbonila, carboxílicos, éteres e ésteres, por isso, é um polímero muito mais complexo (BIERMANN, 1988; SAMISTRARO, 2008).

Exemplos de extrativos são os terpenos, compostos alifáticos e compostos fenólicos entre outras substâncias encontrados na madeira, mas, estes não estão localizados na parede celular. Podem ser solúveis em água, solventes orgânicos neutros ou volatilizados a vapor. É desejável a remoção de maior quantidade possível desses constituintes da madeira na etapa de polpação, pois estes compostos reagem com os agentes químicos do licor de cozimento aumentando o consumo de reagentes, dificultam a penetração dos licores de cozimento, torna a pasta celulósica mais escura e podem causar problemas de incrustações (*pitch*) na tubulação (D'ALMEIDA, 1981).

A celulose difere-se analiticamente das hemiceluloses pela sua insolubilidade em soluções alcalinas aquosas, da lignina pela sua resistência a agentes oxidantes e suscetibilidade à hidrólise por ácidos e dos extrativos pela sua insolubilidade em água e solventes orgânicos (MORAIS *et al.*, 2005).

3.1.2 *Preparo de madeira*

No pátio das indústrias de celulose, serão eliminadas as cascas das toras de madeiras através do descascador. As cascas não são favoráveis no processo de polpação, pois consomem reagentes e pioram a qualidade da pasta celulósica, mas, são atrativas para serem utilizadas como combustível no processo (CASTRO, 2009).

Após descascadas e lavadas, as toras são enviadas aos picadores para serem reduzidas em fragmentos, conhecidos como cavacos, as dimensões ideais dos cavacos são entre 15 a 20 mm de comprimento e 3 a 6 mm de espessura. No processo de polpação, o tamanho do cavaco e sua distribuição são muito importantes, pois proporcionam o aumento da penetração dos reagentes no cozimento e reduz a quantidade de rejeitos (PAULA, 2017).

Peneiras vibratórias fazem a classificação e direcionamento do cavaco encaminhando os que estiverem fora da especificação para o silo de biomassa para geração de energia através da caldeira. Enquanto os aprovados serão encaminhados para os digestores onde acontecerá o cozimento, através de uma rampa transportadora (PAULA, 2017).

3.1.3 Polpação

Para obter a celulose é necessário a separação das fibras da madeira, esse processo de separação é chamado de polpação (SMOOK, 1989). De forma geral, os diferentes processos utilizados na separação das fibras são classificados em: mecânico, químico e semiquímico (CASEY, 1981; LI *et al.*, 2017).

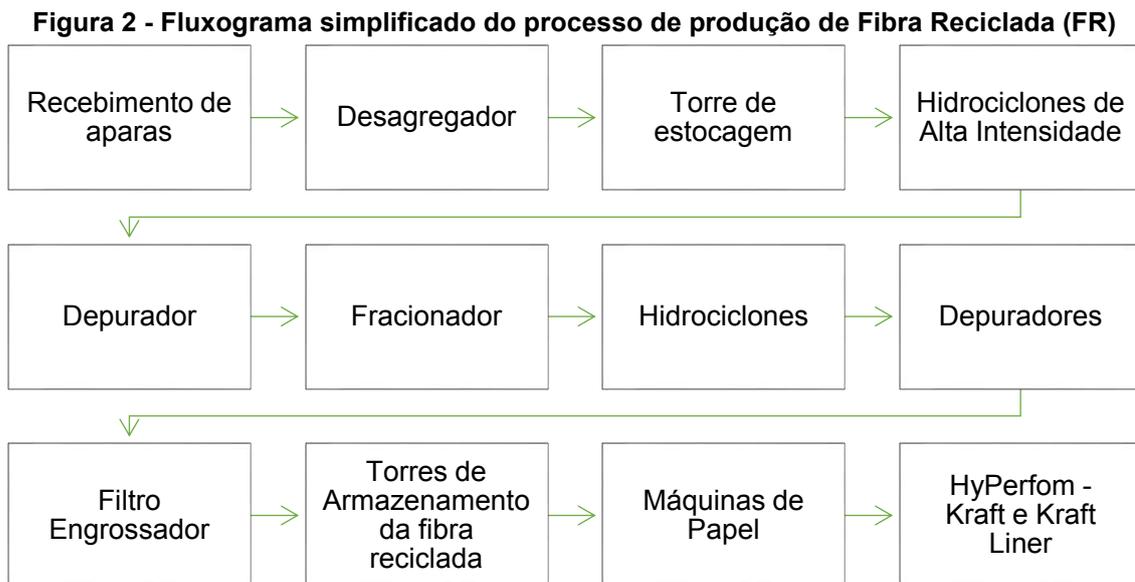
Os processos químicos são os mais utilizados e consistem na individualização das fibras de madeira no digestor com utilização de reagentes químicos em condições específicas de concentração dos reagentes, temperatura, pressão e tempo, etapa popularmente conhecida como cozimento (D'ALMEIDA, 1981; SMOOK, 1989). Os processos químicos podem ser alcalinos ou ácidos, o mais utilizado é o processo alcalino conhecido como "Kraft" em que se utiliza solução de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) como reagentes químicos deslignificantes (SAMISTRARO, 2008). Durante um cozimento Kraft convencional são dissolvidos, aproximadamente, 80 % de lignina, 50 % de hemicelulose e 10 % de celulose, o menor percentual ocorre devido difícil acessibilidade dos íons hidróxido nas regiões cristalinas da celulose (SMOOK, 1989).

Após o cozimento, a polpa segue para sistema de depuração para remoção dos sólidos de maiores dimensões (nós de madeira, palitos, cavacos não cozidos). O aceite da depuração é encaminhado para os filtros de lavagem para remoção do licor aderente na massa, chamado de licor negro, nele estão presentes os extrativos, cerca de 90 % são removidos durante o cozimento. O licor negro residual segue para a evaporação e posteriormente é queimado na caldeira para geração de energia e vapor, além de promover a recuperação dos produtos químicos do cozimento (SMOOK 1989; PAULA, 2017).

3.1.4 Reciclagem

Outra fonte de fibra pode ser obtida através da reciclagem por meio da polpação de aparas de papel. O processo consiste em repolpagem, peneiramento/purificação, lavagem e branqueamento resultando em polpas com baixa resistência devido ao aumento da hornificação (ciclos de molhagem e secagem) da fibra (WISTARA; YOUNG, 1999; HUBBE; VENDITTI; ROJAS, 2007). Além de diminuir a dependência da fibra virgem, o processo tem um impacto ambiental menor e é mais barato, Bajpai (2014) relata que produzir 1 tonelada de celulose de fibra reciclada apresenta um custo 27 % menor do que para celulose de fibra virgem.

Na Figura 2, apresenta-se de forma geral as etapas envolvidas no processo de produção de fibra reciclada. Vale destacar que as etapas podem ser modificadas para cada indústria de acordo com as características específicas da região, das matérias-primas e do processo.



Fonte: Autoria própria (2023)

O desagregador, é a primeira etapa do processo responsável pela fragmentação e hidratação das aparas. Consiste em um grande batedor com um rotor ao centro que promove o movimento das aparas juntamente com a água, durante a movimentação ocorre a fragmentação e individualização das fibras. Quanto ao processo, podem ser contínuos ou por batelada. Etapa popularmente conhecida como *Pulper*, derivado do termo inglês que significa polpador, pois ocorre a transformação

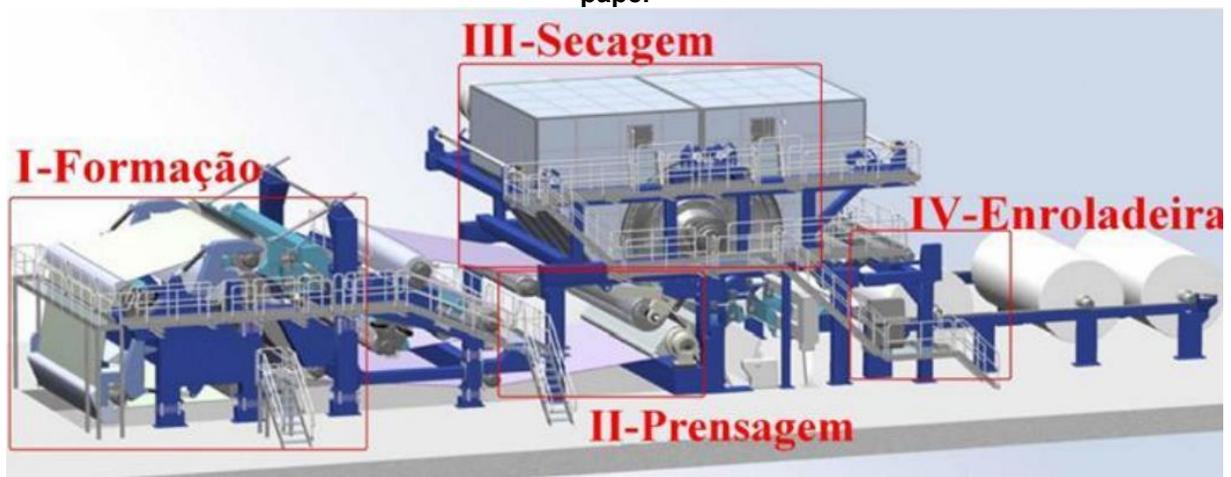
do material sólido em uma polpa que servirá de base para produção do papel (OLIVEIRA, 2016).

Os hidrociclones ou depuradores centrífugos, causa a separação de acordo com a densidade da partícula, também são conhecidos como *cleaners*, derivado do termo inglês que significa limpadores, pois essa etapa é responsável pela limpeza da polpa a partir da remoção de sólidos. *Cleaners* de alta intensidade possuem gravidade específica superior a 1,0, e promovem a remoção de areia, metal e pedra. *Cleaners* de baixa intensidade removem contaminantes com gravidade específica inferior a 1,0, como ceras e plásticos. Já os depuradores, tem como objetivo principal a remoção de contaminantes da massa com tamanhos mais elevados. Os depuradores e *cleaners* podem ser instalados em vários estágios, com o objetivo de reduzir o rejeito produzido e com a menor perda de fibras (OLIVEIRA, 2016).

3.1.5 Produção de papel

Na máquina de papel a polpa de celulose passa por um processo de preparação a partir das etapas de refinação, formulação e depuração. Na sequência essa mistura é distribuída sobre uma tela formadora para desaguamento e segue para seção de prensagem e secagem. Desta forma, percebe-se que após a preparação da polpa, as demais etapas têm como objetivo remover a água e formar a folha de papel na faixa de umidade solicitada pelo cliente. O processo é exemplificado na Figura 3.

Figura 3 - Identificação das principais seções do processo de produção em uma máquina de papel



Fonte: Campos, 2012

A refinação é o tratamento mecânico feito na polpa de celulose com o objetivo de melhorar a ligação entre as fibras e obter as propriedades físicas importantes para produção de papel, tais como índice de retenção de água e drenabilidade na mesa de formação da folha, bem como, resistência mecânica, porosidade e boas características de impressão no papel produzido (BAKER, 2000; MANFREDI, 2010).

Após refinada, será preparado a mistura (formulação) com diferentes percentuais de FC, FL, FR, refugo do processo e outros materiais requisitados pela indústria e/ou cliente. Durante esse processo, também são adicionados uma variedade de produtos químicos para obter as características desejadas ao papel e, também, eliminar ou controlar certos problemas na operação. Essa fase pode ser contínua ou em batelada (DRUMMOND, 2004).

Os produtos químicos, também conhecidos como aditivos, são dosados de forma controlada, são exemplos: antiespumante, amido, polímeros, coagulantes, biocida, enzimas, cola, entre outros. A equipe de controle operacional realiza o acompanhamento de turbidez, pH, condutividade, demanda iônica etc., que interferem direta ou indiretamente na qualidade do produto (NEIMO; YHDISTYS, 1999; WANG, 2006).

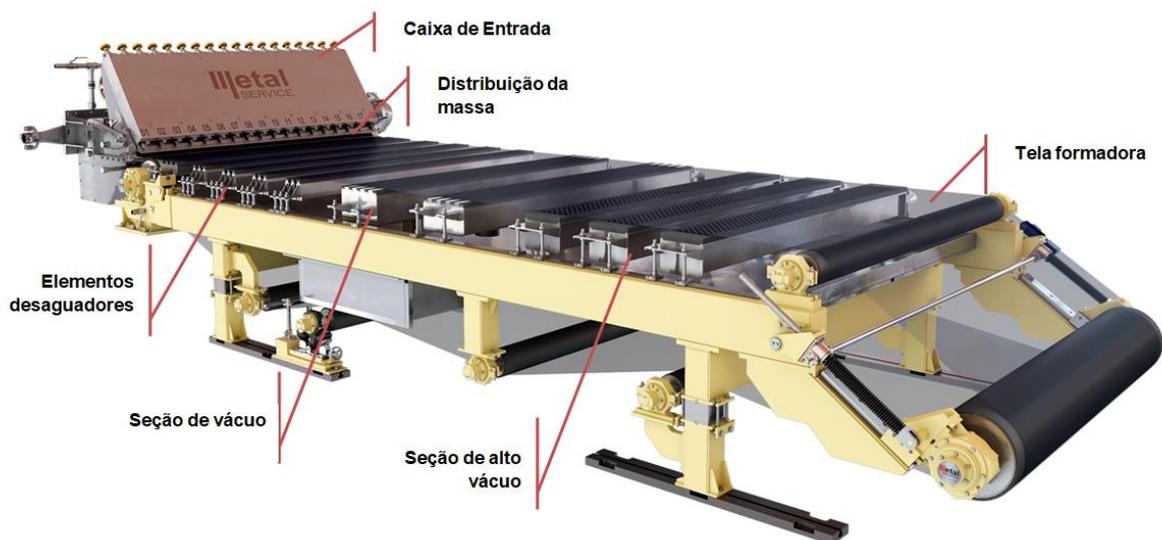
A etapa de depuração consiste no tratamento mecânico para remover impurezas da massa fibrosa, como por exemplo, cavaco, palitos, plásticos, areia, ou partículas metálicas. A boa performance da depuração garante a qualidade do papel e performance na máquina (ANDRIONI, 2006; SUNDHOLM, 1999).

Após o preparo de massa, inicia-se a primeira etapa da máquina de papel, seção de formação, composta pela caixa de entrada e mesa plana.

A caixa de entrada tem como função distribuir de forma homogênea a suspensão fibrosa ao longo da tela de formação da folha com um fluxo volumétrico constante e concentração uniforme. A partir da caixa de entrada inicia-se o processo de transformação de uma solução de fibras celulósicas, cargas minerais e aditivos, diluído em água, com consistência média entre 0,2 a 1,0 %, em uma forma estruturada que resultará na folha de papel, pois a caixa de entrada promove a distribuição sobre a tela formadora com ângulo de incidência e localização correta ao longo de toda a largura da máquina, evitando variação de fluxo e consistência com a velocidade do jato constante, fator extremamente relevante para qualidade do produto formado (DRUMMOND, 2004; SILVA FILHO, 2015).

A mesa plana, que suporta a tela de formação da folha, tem como objetivo remover o máximo possível a água das fibras através da drenagem. Forma-se uma área plana horizontal a partir do apoio da tela sobre os rolos. Esta tela desliza com velocidade constante e é estendida sobre os rolos. Desta forma, na parte inicial do setor plano é distribuído pela caixa de entrada a suspensão das fibras com consistência média entre 0,2 a 0,8 %, onde, a tela formadora será o elemento de suporte e filtração da massa, pois após percorrer a extensão da mesa plana a folha formada passará por uma série de elementos desaguadores que facilitará o processo de drenagem por gravidade e, também, por ação das seções de vácuo, seguindo para prensagem com consistência em torno de 20 % (SÉKULA, 2011; SILVA FILHO, 2015). O processo é simplificado na Figura 4.

Figura 4 - Processo simplificado do funcionamento da seção de formação (caixa de entrada e mesa plana)



Fonte adaptada: Metal Service, s/d

A seção de prensagem continuará removendo água da folha e irá promover melhoria da lisura. A prensagem está baseada na compressão mecânica da folha de papel, em contato com feltro entre dois rolos, combinada com a sucção de água pelo rolo inferior, diante disso, ocorre o aumento do teor de sólidos sem danificar o entrelaçamento das fibras (DRUMMOND, 2004; SÉKULA, 2011; SILVA FILHO, 2015).

Os feltros são produtos têxteis contidos na seção de prensagem sendo o principal responsável pelo suporte físico, transporte e extração da água contida na

folha, pois possui a propriedade de absorver água. Além disso, também contribuem para o acabamento e propriedades físicas da folha (DRUMMOND, 2008).

Na próxima etapa, secagem, será retirado a água por evaporação a partir da aplicação de calor. Esse processo ocorre através dos mecanismos de transferência de calor e transferência de massa, os quais estão inter-relacionados e se complementam. Nesta operação pode haver interferência na estruturação e no acabamento superficial do papel devido a consolidação da ligação entre as fibras do papel e modificação da característica superficial da folha, as quais influenciam diretamente as propriedades de resistência do papel. Por fim, o papel seco, na faixa de umidade solicitada pelo cliente, será enrolado e estará pronto para consumo. (DRUMMOND, 2004; SILVA FILHO, 2015).

As telas de formação, tela dos grupos secadores e feltros são denominados como vestimentas.

3.2 Qualidade física das embalagens

A qualidade do papel é avaliada através da caracterização física com diversos testes. A resistência do papel é importante para os casos em que o papel deve resistir à aplicação de um esforço, como quando utilizados para embalar e proteger produtos. No caso das embalagens de produtos alimentícios para garantir a qualidade, além de proteger o conteúdo, a embalagem deve prolongar a vida útil dos alimentos, por isso, as propriedades de barreira (permeabilidade ao vapor de água e oxigênio) são fundamentais para diminuir as taxas de alterações químicas, físicas e microbiológicas (AZERED; ROSA; MATTOSO, 2017; DUAN *et al.*, 2019; D'ALMEIDA, 1988; NECHITA; ROMAN, 2020).

Algumas dessas propriedades são descritas conforme (D'ALMEIDA, 1981):

- Resistência à tração: força de tensão necessária para arrebentar o papel, quantifica a resistência das ligações internas dentro dos limites das folhas. Para determinação submete-se o corpo de prova em ambas as direções transversal e longitudinal a um esforço de tração uniformemente crescente até sua ruptura através de um dinamômetro. Quando o teste é realizado a partir da aplicação de uma tensão perpendicularmente ao plano da folha chama-se de Tração Z. O resultado dependerá da resistência individual das fibras, comprimento médio, formação e estrutura do

papel. Necessário avaliar para definir qual é o peso máximo suportado pela embalagem.

- Resistência a compressão: avaliação da perda de resistência que a embalagem sofre em função do tempo quando recebe sobre ela uma determinada carga, a medição é feita até o colapso. Este caso é comum em embalagens sobrepostas, como por exemplo, em um *pallet*. Pode ser avaliado a partir do RCT (*Ring Crush Test*) ou SCT (*Compressive Strength Test*). O RCT refere-se a força de compressão aplicada perpendicularmente ao corpo de prova enquanto o SCT é força de compressão aplicada lateralmente ao corpo de prova, conforme definição do STFI – Packforsk.

- Resistência ao arrebentamento (estouro): pressão necessária para produzir a ruptura do material transmitida por um diafragma elástico de área circular através do aparelho tipo “Mullen”. O resultado dependerá do grau de refinação, gramatura e espessura. Este parâmetro é importante para avaliar se a embalagem irá resistir às pressões internas exercidas pelo conteúdo, como por exemplo, em caso de uma queda.

- Resistência ao rasgo: Medida em um aparelho tipo pêndulo “Elmendorf” a força necessária para o rasgamento completo do papel, a uma distância fixada depois do rasgo ter sido iniciado. Entre os fatores que afetam essa propriedade estão o comprimento das fibras e ligação entre elas, espessura e elasticidade do papel. Este parâmetro é exigido na fabricação de sacolas e caixas.

- Resistência a passagem do ar: expressa pelo tempo (em segundos) necessário para a passagem de um volume de ar através de uma superfície do papel.

Para cada gramatura e finalidade de utilização do papel existe uma especificação de qualidade, com definição da meta, valores mínimos e/ou máximos. Caso não seja atendido as especificações, o papel pode ser comercializado para outra finalidade e pode ser vendido como segunda linha a um preço menor. Além disso, estes papéis, denominados como refugo, podem ser utilizados como matéria prima para algum processo secundário dentro da própria indústria, como por exemplo, fabricação de tubetes para enrolar as bobinas de papéis. Outra alternativa que vem se destacando refere-se à utilização de refugos para a produção de papel de impressão nobre (FOELKEL, 2007a).

3.3 Influências na qualidade do papel

A qualidade do processo e do papel produzido são influenciadas por inúmeras variáveis, envolvendo desde a matéria-prima utilizada até as condições do processo.

Os aspectos de silvicultura e características da madeira influenciam na qualidade da celulose para produção de papel Kraft. Estas características podem ser físicas, químicas e anatômicas, possuindo muita diversidade entre as espécies da madeira (SHIMOYAMA; BARRICHELO, 1991). Para o parâmetro físico, o principal fator a ser considerado é a densidade básica, valores elevados acompanhados de altos teores de lignina causam a redução do rendimento do processo de polpação Kraft (FANTUZZI NETO, 2012). A composição química da madeira afeta diretamente a polpação, pois quanto mais alto for o teor de lignina, hemicelulose e extrativos mais difícil será a degradação, dissolução e deslignificação, conseqüentemente, haverá maior consumo de reagentes químicos, queda do rendimento e redução da qualidade da polpa (FANTUZZI NETO, 2012; VALENTE *et al.*, 1992). A característica anatômica inclui, principalmente, porcentagem e dimensões das fibras, vasos e parênquimas (SHIMOYAMA; BARRICHELO, 1991). A qualidade da celulose pode ser analisada através do número Kappa, indicativo do teor de lignina residual, rendimento e resistência da celulose (SAMISTRARO, 2008).

Durante a etapa de cozimento da celulose de fibra virgem (FC e FL), os fatores que podem influenciar são a concentração do álcali ativo no licor de cozimento, sulfidez do licor (a eficiência da remoção da lignina aumenta com o aumento da sulfidez), razão licor / madeira (um volume suficiente de licor é necessário para que todas as superfícies do cavaco sejam umedecidas), tempo e temperatura de cozimento (D'ALMEIDA, 1981; SMOOK, 1989; GULLICHSEN; FOGELHOLM, 2000).

A qualidade do papel será influenciada pelas características da fibra virgem como tipo, espessura, comprimento, estrutura fibrilar, energia de refinação, danos químicos causados durante o cozimento, aditivos utilizados durante a preparação da massa, orientação das fibras na mesa plana que será influenciada pela direção do fluxo da caixa de entrada e perfil irregular de velocidade e diferença de velocidade entre o jato e a teta (SCOTT *et al.*, 1995; SMOOK, 1989).

Além da fibra virgem, muitas empresas adicionam na receita refugos gerados no processo e fibras recicladas, mas, o grande desafio é manter os atributos físicos e

garantir a qualidade do produto, pois a estrutura fibrilar do papel reciclado se degrada a cada ciclo de produção. O ciclo de reciclagem do papel é limitado em aproximadamente 6 reutilizações. A deterioração da fibra durante a reciclagem do papel pode ocorrer devido (HUBBE, 2010):

- hidrólise ácida, causa a redução da massa molecular da celulose;
- as fibras secas e reumedecidas apresentam diminuição da flexibilidade, conseqüentemente, é reduzido a capacidade de ligação entre fibras, com resistência à tração mais baixa;
- contaminação (tintas, ceras, matéria hidrofóbica, surfactantes e etc.).

Em relação aos contaminantes, tintas e vários corantes causam a mudança da aparência das fibras e dificultam a fabricação de papéis com aparência uniforme, e com altos níveis de alvura. Já as cinzas e “*stickies*”, termo utilizado para identificar os materiais com características elásticas e pegajosas depositados sobre a estrutura da máquina e até mesmo no próprio papel, causam problemas que afetam o desempenho da máquina e a qualidade do produto final, por exemplo, estes contaminantes podem comprometer a vida das vestimentas (telas formadoras e feltros), podem causar manchas no produto, bem como, problemas em operações de conversão e impressão. Diante disso, muitos ajustes no processo devem ser feitos para usufruir das vantagens da sua utilização, preservação de recursos naturais e redução do desperdício (GREGORY *et al.*, 2021; HUBBE; VENDITTI; ROJAS, 2007; MANFREDI, 2010; ZHANG *et al.*, 2022). A biotecnologia está contribuindo com o desenvolvimento de soluções para remoção destes contaminantes. Algumas plantas de celulose e papel já possuem a aplicação de enzimas capazes de reduzir a carga de *stickies* no sistema. A enzima reage com os materiais contaminantes alterando as características da superfície para uma forma não pegajosa e mais hidrofílica. Desta forma, os contaminantes se entrelaçam com as fibras e outros sólidos durante o processo de formação da folha de papel, evitando a acumulação desses contaminantes nas estruturas da máquina (BUCKMAN, 2016).

3.3.1 Refinação

Uma etapa crucial para qualidade do papel é a refinação, também denominada como refino, pois esse processo causa diversos efeitos, os quais são definidos como primários (fibrilação interna, fibrilação externa, formação de finos e

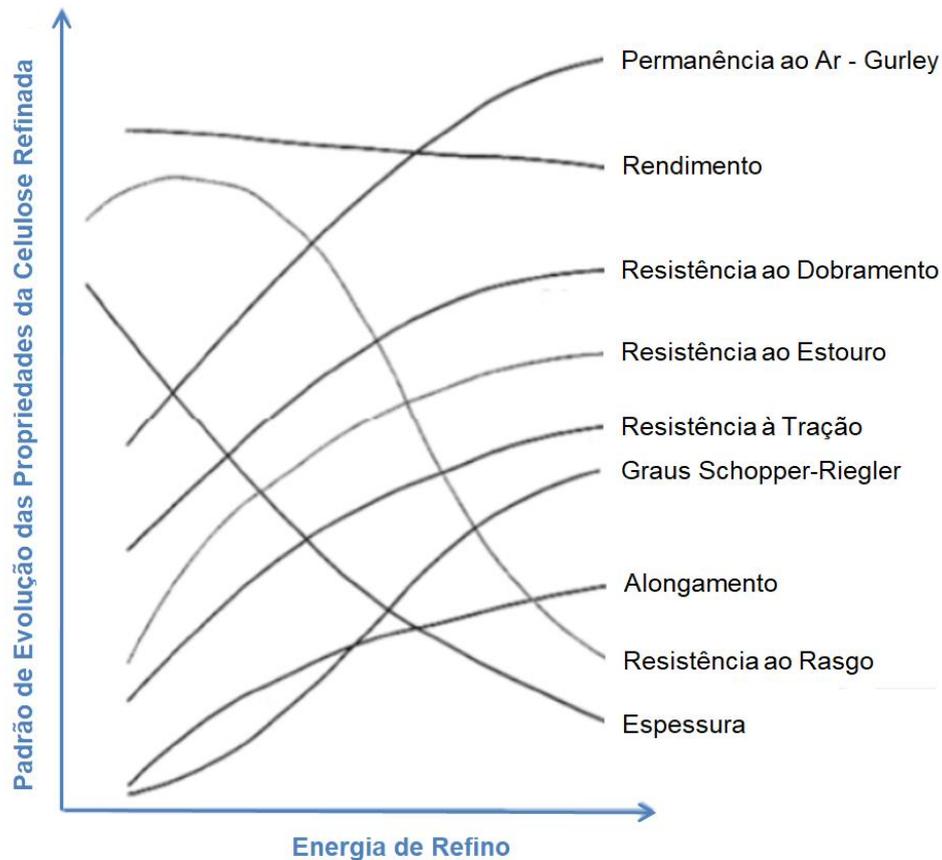
encurtamento das fibras) e secundários, relacionados com as propriedades físicas da folha formada (D'ALMEIDA, 1981).

A qualidade do papel e melhoria da resistência pode ser obtida através do aumento de refinação, até certo ponto. Além desse ponto, a refinação pode afetar a resistência, além de causar danos à formação do papel e drenagem da mesa plana, pois o processo de refino promove o corte, colapso, achatamento e deterioração das fibras e, conseqüentemente, ocorre a geração de finos (CORSON, 1989; FOELKEL, 2009).

A refinação promove grande contato fibra-fibra resultando em aumento da resistência de arrebatamento e tração. Mas, a refinação irá promover corte e redução do tamanho das fibras, comprometendo a resistência ao rasgo. Desta forma, é necessário buscar um equilíbrio na intensidade e tempo de refinação para obter papel de excelente qualidade e resistente (SMOOK, 1989).

As modificações e deformações das fibras ocorrem a partir de forças mecânicas exercidas pelos equipamentos elétricos denominados refinadores. A energia de refinação refere-se a energia efetivamente utilizada para modificar as fibras através das forças mecânicas de refinação. O valor de energia específica é definido como a razão entre a energia consumida por unidade de massa de polpa celulósica (LUNDIN *et al.*, 2009). Com o aumento da energia de refinação a maioria das propriedades da celulose refinada tem o padrão de evolução incrementado, enquanto o rendimento, a resistência ao rasgo e a espessura diminuem (Figura 5).

Figura 5 - Avaliação das alterações das propriedades da celulose de *Pinus spp.* (FL) a partir do aumento da energia de refino



Fonte adaptada: Oliveira, 2009

A fibrilação interna contribui para tornar as fibras mais conformáveis favorecendo a formação de forte ligação entre fibras, contudo, ocorre uma perda irreversível na resistência inerente das fibras. Em contrapartida, se as condições de refinação forem projetadas para produzir fibrilação externa com delaminação interna, obtém-se aumentos substanciais nas ligações entre fibras, com dano mínimo às partes internas das fibras. Esse princípio e equilíbrio entre a refinação permite que as fibras se tornem aptas a mais ciclos de reciclagem (HUBBE, 2010).

Conforme comentado anteriormente, a refinação é feita através de forças mecânicas que necessitam de energia, estudos na área de biotecnologia demonstram que a utilização de enzimas (celulases e xilanases) no processo de refino (logo após a polpação) da celulose reduz em até 30 % o consumo de energia. Isso se dá porque essa mistura de enzimas ajuda na degradação das fibras de celulose, acelerando o processo e diminuindo o consumo de energia elétrica dos refinadores (FIEP, 2019).

A forma mais utilizada para medir o grau de refinação é a medida de esgotamento de uma folha ao ser formada no aparelho chamado “*Canadian Standard Freeness*” – CFS. O processo consiste em filtrar a amostra (consistência e volume definido) por uma placa perfurada, o líquido filtrado sai por orifício lateral. A determinação do CSF é feita através da medição do volume em mL filtrado (BORTOLAN, 2012).

3.4 Celulose: Classificação e dimensões

A celulose possui diversos tipos de dimensões e estruturas em consequência das diferentes procedências e condições de processos de isolamento (SILVA; D'ALMEIDA, 2009). A norma ISO TS20477:2017 define como nanomaterial de celulose aquele que é predominantemente composto de celulose com pelo menos uma dimensão externa em nanoescala entre 1 nm - 100 nm. Enquanto a microescala a celulose possui comprimento de 1 a 1.000 µm. A celulose microcristalina é parcialmente hidrolisada em microdimensões de 10 a 50 µm de diâmetro (KIAN *et al.*, 2018).

Diante da fonte celulósica, condições de processamento, métodos de preparo, dimensões e funções, a celulose pode ser classificada em três subcategorias principais: celulose micro e nanofibrilada, celulose micro ou nanocristalina e celulose bacteriana (KLEMM *et al.*, 2011). O teor de celulose, o grau de cristalinidade e, mais importante, o tamanho dos domínios cristalinos podem variar entre as diferentes fontes de celulose (ABIDI; MANIKE, 2017; KHALIL; BHAT; YUSRA, 2012).

A celulose micro e nanofibrilada é obtida através da fibrilação mecânica da celulose, esse processo é baseado na quebra das ligações de hidrogênio a partir da aplicação de tensão de cisalhamento, por isso requer elevado consumo de energia, limitando sua aplicação em grande escala (KLEMM *et al.*, 2011).

As fibras celulósicas possuem regiões cristalinas que podem ser liberadas por hidrólise com ácidos minerais, como resultado, forma-se a celulose micro ou nanocristalina (KHALIL *et al.*, 2014; NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016).

A celulose vegetal é um dos recursos naturais mais explorados pela humanidade, no entanto, desde 1886 sabe-se que a celulose também pode ser biossintetizada por várias espécies de bactérias, ambas possuem a mesma composição química (BROWN, 1886; YAMANAKA *et al.*, 1989). A celulose bacteriana

pode ser produzida por uma variedade de cepas bacterianas que realizam a oxidação incompleta de álcoois, aldeídos e açúcares, na presença de oxigênio, levando à acumulação de ácidos orgânicos, principalmente o ácido acético. As bactérias pertencentes aos gêneros *Acetobacter*, *Gluconobacter*, *Gluconacetobacter* e *Komagateibacter* sintetizam a celulose como uma matriz, localizada externamente à parede celular (LIN *et al.*, 2013; MADIGAN *et al.*, 2016).

As pesquisas na área de nanocelulose estão se tornando cada vez mais intensas por ser proveniente de recursos sustentáveis e devido suas propriedades, incluindo dimensões em nanoescala, grande área de superfície específica, facilidade de modificação da química de superfície, excelentes propriedades ópticas, alta resistência e módulo, baixa densidade e alto grau de estabilidade térmica. Sua aplicabilidade já está presente em diversos setores, como fabricação de papel, embalagens, farmacêutica, cosméticos, energia e eletrônica, sensores, revestimentos, remediação ambiental etc. (LIN; DUFRESNE, 2014; SHAK; PANG; MAH, 2018; YUAN; BIAN; MA, 2020).

3.4.1 Celulose micro ou nanocristalina

As longas cadeias da celulose apresentam uma organização predominantemente cristalina que podem representar até 75 % da molécula (LOMBARDO, 2004). Provavelmente isto ocorre devido suas ligações glicosídicas, ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares gerando uma região cristalina que costuma ter aproximadamente 20 nm de diâmetro (CHENG *et.al*, 2011; OTT *et.al*, 1954).

As regiões amorfas são resultadas da má formação da estrutura devido algum defeito do processo de cristalização. A proporção entre as regiões cristalinas e amorfas determinam o grau de cristalinidade e as características dimensionais dos domínios cristalinos (EICHHORN *et al.*, 2001; HABIBI *et.al*, 2007; SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005).

A celulose micro ou nanocristalina pode ser extraída de diversas fontes, incluindo plantas, animais, bactérias e algas. Para isolar os cristais da estrutura de celulose e remover das suas frações amorfas da cadeia é necessário realizar o pré-tratamento, hidrólise, centrifugação e dispersão da suspensão obtida e com isso é

possível separar celulose micro e nanocristalina. A hidrólise pode ser ácida ou enzimática (KLEMM *et al.*, 2011).

As propriedades da celulose micro ou nanocristalina são influenciadas pela fonte celulósica e tipo de hidrólise. Para hidrólise ácida, o tipo de ácido, concentração, a temperatura e o tempo de hidrólise são extremamente impactantes. O ácido sulfúrico é mais aplicado, pois as suspensões formadas são mais estáveis devido repulsão eletrostática causada pela presença dos grupos sulfatos (BELTRAMINO *et al.*, 2015; KLEMM *et al.*, 2011).

A celulose micro ou nanocristalina tem excelentes propriedades ópticas, magnéticas, físico mecânicas, elétricas e condutimétricas, diferentes dos obtidos por materiais vistos em escala macroscópica (LENGOWSKI *et al.*, 2019). Essas propriedades fazem com que os materiais possuam características atrativas como resistência mecânica e rigidez, alta área superficial, baixa densidade e alta hidrofiliabilidade (ZHOU *et al.*, 2016). Em relação ao seu tamanho, o padrão TAPPI (padrão TAPPI WI 3021), define que celulose nanocristalina tem larguras de 5-30 nm e celulose microcristalina tem larguras na faixa entre 10-100 nm.

A nanocelulose está sendo aplicada em muitos setores como de embalagens, alimentos, bebidas, farmacêuticos, biomédico, cosméticos, materiais ópticos, construção, eletrônicos, automotivo, aeroespacial e outros (CHARREAU; CAVALLO; FORESTI, 2020; DUFRESNE, 2019; NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016; TRACHE *et al.*, 2020).

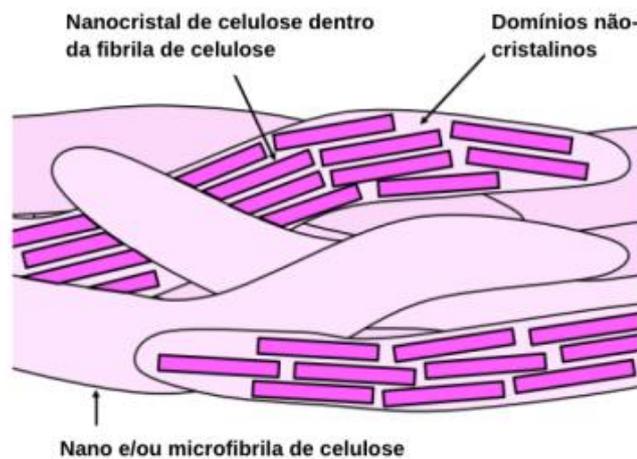
De forma geral, os setores de utilização de nanocelulose podem ser divididos em três níveis: (1) aplicações de ponta, são materiais de valor agregado como baterias, eletrônicos e biomédicos; (2) aplicações em materiais estruturais e alimentos; e (3) aplicações de papel e celulose de baixo custo e larga escala como embalagens (BACAKOVA *et al.* 2019; PANCHAL; OGUNSONA; MEKONNEN, 2019).

3.4.1.1 Aplicações em embalagens

A demanda global por bens e serviços está em uma curva crescente constante e causou um aumento significativo no uso de embalagens, principalmente à base de lignocelulose (KAUR *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2022). Diante deste cenário, a busca por novas matérias-primas e alternativas para aumentar a resistência e a vida útil da embalagem são extremamente importantes.

A comercialização de celulose micro ou nanocristalina é recente e promissora, principalmente nas áreas de fabricação de papel, embalagens de alimentos e aditivos de revestimento devido suas características excelentes, como resistência à tração, resistência contra água, gases, óleos, gordura e outros interferentes do ambiente, isso ocorre devido à presença elevada de domínios cristalinos o que possibilita a formação de uma rede bastante densa e coesa (figura 6) (KLEMM *et al.*, 2011; VAEZI; ASADPOUR; SHARIFI, 2019; TYAGI *et al.*, 2018).

Figura 6 - Ilustração de uma rede de nano e microfibrilas de celulose com identificação dos domínios cristalinos



Fonte: Hubbe e Pruszynski (2020)

Vale ressaltar que quanto menores suas dimensões e maior a cristalinidade, menor a difusividade dos gases e do vapor, tornando a aplicação mais atrativa (MISHRA; SABU; TIWARI, 2018). Além disso, a produção ácida da celulose micro ou nanocristalina confere cargas negativas em sua superfície funcionando como um excelente aglutinante na produção de papel já que o próprio material do papel é de natureza aniônica (DITZEL *et al.*, 2017).

Os nanocompósitos também se destacam na utilização de embalagens devido as propriedades da matriz polimérica e interação interfacial, possibilitando que haja biocompatibilidade com uma variedade de materiais como polissacarídeos, polímeros sintéticos biodegradáveis, metais, minerais, lignina e plastificantes (KARGARZADEH *et al.*, 2017; MONDAL, 2018).

Além disso, a nanocelulose tem sido utilizada em diversas etapas (refinação, formação, prensagem e secagem) da produção de papel devido inúmeros benefícios como agente fortalecedor, componente do sistema de retenção, melhoria na eficiência

de drenagem auxiliar de qualidade de impressão e aglutinante de revestimento (DAS *et al.*, 2020).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Origem das matérias-primas

A amostra de CMC de origem vegetal foi adquirida diretamente do fornecedor Labsynth Produtos para Laboratório LTDA (São Paulo). As amostras de FC, FL e FR foram obtidas em uma indústria no Sul do Brasil que possui o sistema de produção Kraft.

As amostras foram coletadas na saída das torres de armazenamento, antes de serem encaminhadas para as máquinas de papéis. Os sistemas para obtenção de polpa de celulose (FC e FL) e FR são independentes, ou seja, em nenhum momento do processo, ocorre a mistura das fibras.

A fibra reciclada utilizada no presente estudo é proveniente do processo de polpação de fibras de aparas internas, também denominada como refugo ou *broke*, são compostas pelas sobras de produção do papel com fibra virgem (mistura de FC e FL), papel fora de especificação para venda ou de um papel produzido durante uma anomalia do processo.

4.2 Caracterização das amostras

As amostras de FC, FL e FR foram caracterizadas de acordo com os parâmetros de controle interno desta indústria, sendo analisados os parâmetros apontados na Quadro 1.

Quadro 1 - Parâmetros, equipamentos e metodologias utilizados para caracterização das amostras de fibra virgem e reciclada

Variáveis	Metodologia
pH	Potenciométrico – Equipamento FP30 da Mettler Toledo
Condutividade	
Consistência	Gravimetria
<i>Freeness</i>	Método de Padrão Canadense (CSF), norma TAPPI T227

Fonte: A autoria própria (2023)

A análise de consistência consistiu em pesar 100 gramas de amostra e transferi-la para um funil de Büncher utilizando Kitassato (1000 mL) com sucção. Na sequência, foi retirado toda a massa do funil de Büncher, secado no micro-ondas durante 1 min e foi realizado a pesagem em uma balança analítica eletrônica

calibrada. O procedimento foi repetido até que o peso da amostra não tivesse mais alteração. O peso seco constante (g) é igual a consistência (%).

Para análise de Freeness foi utilizado o método de Padrão Canadense (CSF), norma TAPPI T227, que consiste em preparar 1 litro de polpa de celulose com 0,30% de consistência e filtrar através de uma chapa-peneira. A água que transborda através do orifício lateral determina o valor do Freeness (mL).

O laudo técnico da celulose microcristalina fornecido pelo fornecedor Synth possui os dados de densidade, distribuição de partículas, grau de polimerização, pH, metais pesados, perda por secagem e substância solúveis em água.

4.3 Formulação e formação do papel

Em escala de bancada, no laboratório da indústria que simula as etapas da máquina de papel, foi realizado o experimento descrito nesta seção conforme exemplificado na Figura 7.

Figura 7 - Exemplificação das etapas do processo em escala de bancada: refinação, formulação, formação, prensagem e secagem do papel



Refinação (FL e FL)



Preparo da mistura
1° Teste (FC, FL + FR)
2° Teste (FC, FR + CMC)



Análise do Freeness e consistência



Adição da mistura no formador de folha



Agitação seguido de drenagem em uma chapa-peneira



Formação da folha



Prensagem



Secagem em 80°C durante 40 min



Folhas prontas

Fonte: Autoria própria (2023)

Os equipamentos utilizados em escala de bancada e suas respectivas marcas estão descritos no Quadro 2.

Quadro 2 - Equipamentos utilizados em escala de bancada para formulação e formação do papel

Equipamento	Marca	Modelo
Refinador	Allis Chalmers	Holandesa
Agitador	Regmed	Cubo
Formador de folhas	Regmed	Manual
Formador Folhas	Regmed	Manual
<i>Canadian Freeness</i>	Regmed	Manual
Prensa	Allis Chalmers	Hidráulica
Chapa secadora	Frank –PTI	Automático

Fonte: Autoria própria (2023)

4.3.1 Refinação

Após caracterizadas, as amostras de FC e FL foram refinadas em um refinador do tipo Holandesa até atingimento de *Freeness* nas faixas descritas na tabela 2.

Tabela 2 - Faixas de refinação para *Eucalyptus spp.* (FC) e *Pinus spp.* (FL)

<i>Freeness</i> (CSF)	FC (%)	FL (%)
R1	300 – 350	
R2	400 – 450	
R3	500 – 550	

Fonte: Autoria própria (2023)

Foram testadas diferentes faixas de refinação, pois conforme foi apresentada na revisão bibliográfica, a qualidade do papel e melhoria da resistência pode ser obtida através do equilíbrio entre a intensidade e tempo de refinação, pois o excesso causa danos na formação do papel e drenagem.

Para cada faixa de refinação foram realizadas as etapas descritas nas seções formulação, formação da folha e medição das propriedades físicas da folha.

4.3.2 Formulação

No agitador foram preparadas as misturas e verificado o *Freeness* e consistência. No total, foram testadas 6 formulações identificadas na Tabela 3, dividido em duas fases, no primeiro teste sem a presença de CMC e no segundo teste com CMC.

Tabela 3 - Identificação de cada formulação do papel com *Eucalyptus spp.* (FC), *Pinus spp.* (FL), Fibra Reciclada (FR) e Celulose Microcristalina (CMC)

	Formulação	FC	FL	FR	CMC (%)
1° Teste	F0	X	Y	0	0
	F1	X	Y1	Z	0
	F2	X	0	Z1	0
2° Teste	F3	X	0	Z2	6
	F4	X	0	Z3	12
	F5	X	0	Z4	24

Fonte: Autoria própria (2023)

Por questão de sigilo industrial os dados em % de FC, FL e FR não serão divulgados, por isso estão identificados como X, Y e Z. Apenas os dados de CMC estão descritos em %.

As premissas das formulações foram:

- A quantidade de FC foi mantida constante em todas as formulações, por isso está identificado como X;
- Para formulação F0, as proporções percentuais de FC e FL são praticados nas máquinas de papel onde foi desenvolvido o presente estudo;
- Para formulação F1, o percentual de FL (Y) em F0 foi dividido 50 % para FL (Y1) e 50 % para FR (Z);
- Para formulação F2, foi retirado a FL e substituído completamente por FR, desta forma, Y em F0 é igual a Z1 em F2, em percentual;
- Para as formulações F3, F4 e F5, foi reduzido o % de FR na receita e incluído a CMC.

A Tabela 3 demonstra que as formulações foram divididas em primeiro teste com CMC igual a zero (CMC = 0 %) e segundo teste com CMC maior que zero (CMC > 0 %).

A CMC foi diluída em 250 mL de água quente e homogeneizado com agitação constante durante 30 minutos. Após preparado, a CMC foi incorporada na formulação e não foi utilizado como revestimento como a maioria dos estudos publicados (AKTER *et al.*, 2020; JIN *et al.*, 2021; SONG e JIA, 2022).

4.3.3 Formação da folha

A mistura de cada formulação, preparado no agitador, foi drenada através de uma chapa-peneira resultando na formação da folha.

A quantidade drenada para cada formulação foi definida com base no *Freeness* e consistência de cada mistura para formar uma folha de 120 g.m⁻² a partir de uma regra de três simples. Para o cálculo, foi considerando:

- Área do equipamento de formação da folha = 200cm² = 0,02m²
- Equação 1: $Gramatura (g.m^{-2}) = massa\ seca (g) \div \acute{a}rea (m^2)$
 $120 (g.m^{-2}) = massa\ seca \div 0,02 (m^2)$
 $massa\ seca = 2,4g$
- Uma amostra com 2,4g de massa seca foi obtida a partir de análises no laboratório com volume de 600mL e consistência de 0,4%.
- Após a formulação estar pronta, verificou-se a consistência da amostra e foi calculado, através de regra de três simples, o volume necessário para drenar no equipamento de formação da folha.
- Equação 2: $Volume\ drenado (mL) = \frac{(consist\ência\ formula\c{c}\tilde{a}o\ (\%) \times 600)}{0,4}$

As folhas formadas foram prensadas em 4,0 kgf.cm⁻² e secas em, aproximadamente, 80 °C durante 40 minutos.

No total, foram testadas 6 formulações e para cada uma delas foi obtido 8 folhas de papel com gramatura média de 120 g.m⁻². Não foi realizado repetições, por isso, não será realizado análise estatística nesse estudo.

4.4 Medição das propriedades físicas da folha

As propriedades físicas das folhas (Quadro 3) foram analisadas no laboratório da Indústria em estudo.

Quadro 3 - Identificação dos testes físicos e respectivas unidades de medida mensuradas neste estudo

Teste	Unidade
Gramatura	g.m ⁻²
Umidade	%
Porosidade Gurley	S.100mL ⁻¹
Tração Z	Psi
SCT (STFI)	KN.m ⁻¹
Mullen	Psi

Fonte: Autoria própria (2023)

Para realização de todos os testes foram utilizadas as 8 folhas formadas em cada batelada.

Os testes foram realizados com a mesma metodologia e equipamentos das análises feitas no papel para venda nas condições padrão de 50 ± 2 % de umidade relativa e 23 ± 1 °C de temperatura.

Para mitigar a influência da variação de gramatura entre as amostras, calculou-se o índice de tração (3), compressão (4) e de estouro (5), razão entre os valores dos testes realizados e gramatura obtida desta mesma amostra.

- Equação 3: *Índice de tração (IT)* = $\frac{\text{Tração Z}}{\text{gramatura}}$
- Equação 4: *Índice de compressão (IC)* = $\frac{\text{SCT}}{\text{gramatura}}$
- Equação 5: *Índice de estouro (IE)* = $\frac{\text{Mullen}}{\text{gramatura}}$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização físico-química

5.1.1 Celulose microcristalina

A CMC, de origem comercial, utilizada no presente estudo atende a todos os requisitos (Tabela 4). Produzida a partir de polpa altamente purificada, com tamanho médio de partículas por difração laser de 21-153 μm e densidade de 0,30 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Parcialmente despolidimerizada, com grau de polimerização abaixo de 350 n. O grau de polimerização refere-se ao número de unidades de anidroglicose ligadas entre si por ligações glicosídicas na cadeia de celulose (KLEMM *et al.*, 1998).

Tabela 4 - Caracterização físico-química celulose microcristalina (CMC)

Parâmetro	Limites	Resultado (%)
pH	5,0 – 7,0	6,67
Densidade ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	0,26 – 0,34	0,30
Distribuição de partículas - D10	< 30	21
Distribuição de partículas - D50	40 – 75	65
Distribuição de partículas - D90	> 80	153
Grau de polimerização (n)	Máx. 350	219
Metais pesados (%)	Máx. 0,001 %	< 0,001 %
Perda por secagem (%)	Máx. 7,0 %	3,68 %
Substância solúvel em água (%)	Máx. 0,24 %	< 0,24 %

Fonte: Labsynth (2023)

Kian *et al.* (2017) realizaram a caracterização das propriedades físico-químicas e morfológicas da celulose microcristalina comercial, apresentando aproximadamente 33 % de carbono, 67 % de oxigênio, 119 μm de diâmetro médio ponderado de superfície, 277 μm de diâmetro médio ponderado por volume e 74 % índice de cristalinidade.

Os requisitos (limites) são parâmetros internos do fornecedor (Labsynth Produtos para Laboratório LTDA). A metodologia utilizada para reagente analítico possui como base as orientações da *American Chemical Society (ACS)*. Caso, os requisitos não sejam cumpridos, o produto não é comercializado.

5.1.2 Fibra virgem e reciclada: pH

O pH das fibras virgens (Tabela 5) é mais elevado devido ao processo de polpação alcalina em que se utiliza solução de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) como reagentes químicos deslignificantes (SAMISTRARO, 2008). O pH da fibra reciclada (Tabela 5) está próximo da neutralidade, pois durante o processo evita-se o pH ácido para não prejudicar o inchamento das fibras e evitar que o papel seja quebradiço (HOWARD, 1990).

Tabela 5 - Análise de pH de *Eucalyptus spp.* (FC), *Pinus spp.* (FL) e Fibra Reciclada (FR)

<i>Freeness</i> (CSF)	FC	FL	FR
300 – 350	10,51	10,90	6,37
400 – 450	10,47	10,83	6,69
500 – 550	9,61	10,61	5,96

Fonte: Autoria própria (2023)

O pH é uma das variáveis de controle mais importante na fabricação de papel. Em pH altos, acima de 8, como neste estudo para FC e FL, ocorre um incremento de ionização de ânions, diminuição da rigidez das fibras e aumento da capacidade de resistência (refinação e pontes de hidrogênio) (LIMA, 2012). Para refinação, o pH alcalino é ideal, pois promove o aumento na taxa de hidratação devido ao inchaço das fibras (SCALLAN, 1983). Condições alcalinas durante a formação e secagem do papel podem ajudar as fibras a incharem novamente com água, tornando-se uma estratégia para fazer com que o papel seja mais reciclável (HOBBE, 2010). Além de reduzir a corrosão do equipamento.

No estudo de Lyne (1995) foi feito a comparação das características de envelhecimento de papéis de baixa gramatura fabricado em condições alcalinas e ácidas durante um dia de envelhecimento em 90°C. Para a condição ácida as folhas perderam toda sua resistência a dobras, antes do tempo finalizar. Para condição alcalina, a redução da resistência a dobras foi gradual e não chegou a zero.

No presente estudo não houve correção de pH em escala de bancada, as condições do momento da coleta na saída das torres de armazenamento foram mantidas. Na máquina de papel, realiza-se o controle de pH em cada etapa do processo com sensores e automaticamente é feito a correção com hidróxido de sódio, aluminato de sódio, carbonato de sódio, sulfato de alumínio, ácido sulfúrico ou dióxido

de carbono (DRUMMOND, 2004). A limpeza e calibração dos sensores de medição de pH devem ser realizadas frequentemente para manter o desempenho.

5.1.3 Fibra virgem e reciclada: condutividade

Os dados de Número Kappa e condutividade para cada faixa de refinação estão descritos na Tabela 6. O Número Kappa foi obtido no “Departamento de Cozimento da Celulose” no momento da coleta das fibras virgens, esse parâmetro é referente ao grau de deslignificação da madeira, por isso, não há dados para fibra reciclada.

Tabela 6 - Número Kappa e Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) de *Eucalyptus spp.* (FC), *Pinus spp.* (FL) e Fibra Reciclada (FR)

Freeness (CSF)	FC		FL		FR	
	Kappa	Cond.	Kappa	Cond.	Kappa	Cond.
300 – 350	59,6	567	78,3	587	-	1.785
400 – 450	105,0	2.858	96,9	770	-	1.410
500 – 550	77,8	1.138	107,3	2.590	-	1.530

Fonte: Aatoria própria (2023)

A condutividade é a medida de íons totais (orgânicos e inorgânicos) dissolvidos na polpa, especialmente sódio, cálcio e magnésio, variando de 10 (circuito limpo) até 1000 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (circuito altamente carregado), ressaltando que 1000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ são iguais a 1 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. A condutividade elevada afeta a ação dos aditivos químicos, principalmente os polímeros causando perda da eficiência de retenção de cargas minerais, além disso, reduz o índice de tração pois ocupa os espaços onde havia o contato fibra com fibra, desta forma, a sensibilidade à quebra da folha aumenta (AHOLA; ÖSTERBERG; LAINE, 2008; LIMA, 2012). A indústria em estudo possui um circuito limpo (abaixo de 10 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$), mesmo com a utilização de fibra reciclada e variações da condutividade em cada coleta.

Na Tabela 6, observa-se variações na condutividade para mesma fibra nas diferentes faixas de refinação e, também, que a condutividade e número Kappa são diretamente proporcionais. No estudo de Silva Jr (2005) foi realizada a medição de condutividade para a se estimar o álcali efetivo no processo de cozimento, verificou-se reduções relativamente constante da condutividade e número Kappa ao longo do

cozimento, além disso, com o aumento do ritmo de produção há uma tendência de aumento do número Kappa.

O número Kappa refere-se à determinação quantitativa da lignina residual na polpa, é uma forma de avaliar a qualidade da celulose (CORREIA; D'ANEGELO; SILVA, 2019; SJÖSTRÖM, 1993). Em um cozimento cerca de 90 % da lignina original é removida, correspondendo a um número Kappa entre 14 a 20 para as folhosas (SILVA Jr, 2005). Colodette *et al.* (2007) realizaram experimentos e sugerem número Kappa de cozimento entre 17,5 - 21 para fibra curta. As indústrias brasileiras de celulose kraft normalmente apresentam o número Kappa médio do digestor entre 14,5 e 18,5 (CORREIA; D'ANEGELO; SILVA Jr, 2019). O número Kappa próximo a 25 promove maior seletividade do processo, rendimento mais elevado, viscosidade da polpa mais alta e melhores resistências das fibras (ALMEIDA, 2010).

O número Kappa é influenciado pelas características da matéria-prima como teor de lignina, teor de extrativos, densidade básica e a espessura dos cavacos, além disso, os parâmetros do processo podem influenciar a eficiência da deslignificação alcalina, incluindo tempo/temperatura (fator H), carga alcalina efetiva (AE), sulfidez etc. Para diminuir as oscilações e manter o nível de deslignificação da polpa, é necessário ter um controle efetivo da carga alcalina aplicada e o fator H durante o processo de polpação Kraft (COLODETTE *et al.*, 2002; SILVA Jr, 2005).

Desta forma, na Tabela 6 verifica-se oscilações na condutividade devido falta de estabilidade do nível de deslignificação durante os cozimentos. Além disso, na indústria que foi realizado o presente estudo, não é praticado números Kappas mais baixos conforme orientação da literatura devido o inconveniente de proporcionar elevado teor de rejeitos acima da capacidade de projeto, por isso, haverá a necessidade de instalação de equipamentos de depuração com maior capacidade para ser atingido número Kappa mais baixo.

Conforme mencionado na revisão bibliográfica, estudos foram desenvolvidos para aplicação da biotecnologia na etapa de refinação, demonstrando que as enzimas celulasas e xilanasas, misturadas em diferentes proporções, auxiliam no processo de refino através da degradação das fibras de celulose. Novos estudos para avaliar a aplicação de enzimas na etapa de depuração seriam válidos para reduzir a limitação da capacidade dos equipamentos e contribuir na obtenção de números Kappas mais baixos e estáveis.

5.1.4 Fibra virgem e reciclada: refinação

As espécies de madeira são categorizadas como madeira dura (*Eucalyptus spp.*) ou madeira macia (*Pinus spp.*) com base nas diferenças na estrutura da parede celular. As fibras de madeira dura tendem a ser mais curtas e finas em comparação com as fibras de madeira macia, por isso, requerem um consumo de energia mais baixo para serem refinadas quando comparado com as fibras longas (GALLATI, 2001; STELTE; SANADI, 2009). Tal fato é comprovado na Tabela 7, observa-se que a FL é realmente mais resistente que FC, pois ambas estavam na mesma faixa de *Freeness* inicial e para FL o tempo foi mais longo para atingir o *Freeness* desejado.

Tabela 7 - Dados do processo de refinação das fibras virgens de *Eucalyptus spp.* (FC) e *Pinus spp.* (FL)

Parâmetro	300 – 350 mL		400 – 450 mL		500 – 550 mL	
	FC	FL	FC	FL	FC	FL
CSF (mL) inicial	720	760	772	723	732	764
Consistência (%) inicial	8,63	10,53	10,51	9,71	9,28	11,12
Tempo de refinação (min)	25	52	20	51	17	42
CSF (mL) final	358	334	444	456	505	520
Consistência (%) final	1,23	1,04	1,21	1,32	1,44	1,36

Fonte: Autoria própria (2023)

No estudo de Kargupta *et al.* (2021) foi avaliado a refinação das fibras de madeira dura (*Eucalyptus grandis*) e madeira macia branqueada (mistura de *Pinus contorta* e *Picea glauca*) para a produção de nanocelulose com refinadores mecânicos em escala de laboratório e em escala piloto. Para o mesmo método e grau de refinação, as fibras de madeira macia apresentaram maior energia de refinação, menor índice de qualidade e maiores porcentagens de finos em comparação com fibras de madeira dura, demonstrando que a madeira de Eucalipto é o meio energeticamente mais eficiente para refinação.

Através da consistência é quantificado o percentual de celulose absolutamente seca presente na amostra. As amostras coletas na saída da torre de armazenamento são mais elevadas do que a consistência após a refinação. As consistências dentro das torres de armazenamento tendem a ser mais elevadas para ocupar maior espaço com celulose ao invés de água. Após a refinação, é necessário

reduzir a consistência para deposição mais uniformemente da mistura sobre a tela de formação do papel.

A consistência influencia no resultado final da refinação, refino com alta consistência (acima de 6 %) aumenta as interações entre as fibras, intensificando a fibrilação, com mínimo corte, em contrapartida, refino com baixa consistência aumenta o contato entre as fibras aumentando o potencial de corte (BIERMANN, 1996).

5.2 Avaliação da qualidade

Na tabela 8, demonstra-se a especificação de qualidade do papel 120 g.m⁻² da empresa em que foi realizado esse estudo. Só é considerado papel fora de especificação o que não alcançar os valores de especificação máxima ou mínima, quando existirem.

Tabela 8 - Testes físicos e suas respectivas especificações (limite) para o papel 120g.m⁻²

Teste	Unidade	Limite		
		Mín.	Meta	Máx.
Gramatura	g.m ⁻²		120	
Umidade	%	5,5	7,5	9,5
Porosidade Gurley	s.100mL ⁻¹	20	50	-
Tração Z	Psi	35	42	-
SCT (STFI)	KN.m ⁻¹	2,9	3,1	-
Mullen	Psi	-	70	-

Fonte: Autoria própria (2023)

A gramatura de 120 g.m⁻² foi escolhida, pois é o papel mais produzido na indústria do presente estudo. Cada parâmetro será avaliado nas seções abaixo.

5.2.1 Gramatura e umidade

Todas as amostras foram aprovadas no teste umidade, para todas as formulações e refinações testadas (Tabela 9).

Tabela 9 - Resultados dos testes de gramatura e umidade para cada formulação e faixa de refinação avaliada

Teste	Freeness (CSF)	Formulações ¹					
		F0	F1	F2	F3	F4	F5
Gramatura (g.m ⁻²)	300 – 350	127,0	133,2	127,1	131,5	133,7	131,1
	400 – 450	124,8	124,6	124,9	128,4	123,3	126,0
	500 – 550	125,6	128,1	125,8	123,3	126,0	124,2
Umidade (%) ²	300 – 350	8,4	8,0	7,7	7,8	8,0	5,7
	400 – 450	8,6	8,1	8,8	7,5	7,4	6,8
	500 – 550	7,1	7,9	7,2	7,4	6,8	7,2

* não aprovados

Fonte: Autoria própria (2023)

Para produzir, em escala de bancada, um papel com gramatura definida é calculado a quantidade (gramas) de cada item (FC, FL, FR e CMC) da formulação, como todo experimento ocorrem oscilações e desvios. Para avaliar as propriedades de resistência do papel (seção 5.2.3 à 5.2.5) calculou-se a razão entre os valores dos testes de resistência e gramatura para mitigar a influência da variação de gramatura entre as amostras.

No caso da produção em escala industrial, as válvulas e sistemas auxiliam no controle da gramatura, por exemplo, o Controle Gramatura Seca Antecipativa fornece o *set-point* automático para o controle de vazão de massa a partir da consistência e velocidade da tela formadora, desta forma, ocorre rápidas correções para variações no processo (MUNIZ, 2007).

Para o teste de umidade (teor de água no papel), todas as formulações foram aprovadas. O controle e cumprimento deste parâmetro é essencial, pois o papel não revestido não possibilita a barreira contra umidade e oxigênio devido à sua natureza

¹ A Identificação de cada formulação do papel com *Eucalyptus spp.* (FC), *Pinus spp.* (FL), Fibra Reciclada (FR) e Celulose Microcristalina (CMC) está descrito na Tabela 3 (pág. 38).

² Especificação de qualidade (Tabela 8 – pág. 46) - Umidade (%): mínimo = 5,5; meta = 7,5; máximo = 9,5.

hidrofílica e porosa inerente. A umidade excessiva pode promover a formação de ondulações, rugas, encanoamento afetando a aparência do papel, além disso, pode favorecer o desenvolvimento de microrganismos levando a contaminação e danos irreversíveis (DESHWAL; PANJAGARI; ALAM, 2019; KIRWAN, 2005).

5.2.2 Porosidade

Aproximadamente 89 % das amostras não foram aprovadas no teste de porosidade (Tabela 10), referente a resistência do papel ao processo de penetração do ar, o resultado é expresso em s.100mL⁻¹, isto é, o tempo necessário para a passagem de 100 mL de ar através de uma determinada superfície do papel sob pressão constante, diante disso, quanto maior for o valor mais dificuldade o ar teve para passar pela folha (D'ALMEIDA, 1988).

Tabela 10 - Resultado do teste de porosidade para cada formulação e faixa de refinação avaliada

Teste	Freeness (CSF)	Formulações ³					
		F0	F1	F2	F3	F4	F5
Porosidade	300 – 350	66,8	24,6	13,1*	13,4*	15,1*	19,4*
Gurley	400 – 450	9,9*	6,2*	4,3*	5,1*	6,6*	7,5*
(s.100mL ⁻¹) ⁴	500 – 550	8,1*	5,6*	3,7*	4,6*	5,5*	6,0*

* não aprovados

Fonte: Autoria própria (2023)

Observa-se que para o *Freeness* mais baixo (faixa de refinação R1 referente ao intervalo de *Freeness* 300 – 350 mL) os resultados da porosidade foram mais elevados que as demais faixas de refinação, mesmo para as amostras fora de especificação em que não foi alcançado os valores mínimos exigidos. O mesmo resultado foi obtido no estudo de Esteves *et al.* (2023), as fibras avaliadas após o refino apresentaram aumento na porosidade e aumento nos espaços intersticiais na parede da fibra. Isso ocorre pelo fato de que para faixa R1, conforme demonstrado na Tabela 07, possui o tempo de refinação mais elevado e, conseqüentemente, houve

³ A Identificação de cada formulação do papel com *Eucalyptus spp.* (FC), *Pinus spp.* (FL), Fibra Reciclada (FR) e Celulose Microcristalina (CMC) está descrito na Tabela 3 (pág. 38).

⁴ Especificação de qualidade (Tabela 8 – pág. 46) - Porosidade (s.100mL⁻¹): mínimo = 20; meta = 50.

maior colapsamento das fibras, aumento da área relativa de ligação e maior uniformização do papel, também há maior geração de finos e preenchimento dos poros do papel, ambos os fenômenos dificultam a passagem de ar (BORTOLAN, 2012; MUTJÉ *et al.* 2005). Além disso, após o processo de refino, ocorre a ruptura das ligações de hidrogênio entre as moléculas de celulose e hemicelulose, facilitando a penetração de água e inchamento das fibras, fenômeno denominado com fibrilação interna, como consequência desse efeito, o maior intumescimento da fibra proporciona o aumento da porosidade (CLARK, 1985; PIRES *et al.*, 1988).

Ainda sobre a faixa de refinação R1, os resultados foram mais expressivos para formulação F0, composto apenas por fibra virgem, com maior percentual de *Pinus spp.* (FL). Papéis constituído com fibra longa são mais porosos, pois as fibras curtas são mais compactadas e possuem maiores cargas minerais, fatores que tornam o papel menos poroso (ROSSI, 2005).

Observa-se que após a adição de CMC a porosidade aumentou quando comparado aos dados da formulação F2, ou seja, houve maior resistência a passagem de ar. Além disso, conforme houve o acréscimo de CMC, a porosidade continuou aumentando, mas, não atingiu a especificação. Essa relação proporcional entre a incorporação de CMC na receita e aumento da porosidade ocorre devido interação entre as fibras e ligações, diminuindo assim os vazios na superfície do papel (AKTER *et al.*, 2020; JIN *et al.*, 2021; VAEZI; ASADPOUR; SHARIFI, 2019). Ahola, Österberg e Laine (2008) e Taipale *et al.* (2010) demonstraram que quando a celulose micro e nanocristalina é aplicada na formulação da folha sem auxiliar de retenção, como nesse estudo, ocorre um preenchimento nos poros e lacunas entre as fibras, proporcionando a formação de pontes entre as fibras.

Huang *et al.* (2023) utilizaram a celulose microcristalina (obtida comercialmente como no presente estudo) para formar um biopolímero hidrofóbico e aplicar como revestimento superficial em folhas de papel e concluíram que a celulose microcristalina pode facilmente preencher a rede fibrosa do papel de celulose, aumentando a porosidade e formando um filme contínuo com boa impermeabilização.

Assim como a porosidade mensurada pelo método Gurley (s.100mL⁻¹), outra forma de avaliar a resistência a passagem de ar é através da medida de permeabilidade ao ar, referente a vazão média de ar que passa por uma unidade de área da folha sob condições especificadas de pressão e tempo. Taipale *et al.* (2010)

relataram queda da permeabilidade de aproximadamente 68,9 % ao aumentar celulose nanofibrilada de 0 a 30 %. O mesmo aconteceu no estudo de Subramaniam (2008) justificando que a permeabilidade do ar diminui após inclusão de celulose em micro e nanoescala devido ao fechamento dos poros na estrutura da rede fibrosa, pois as celulosas em pequenas escalas estão intimamente ligadas à matriz bloqueando a conectividade da estrutura dos poros.

A indústria em estudo precisa que a porosidade seja no mínimo 20 s.100mL⁻¹ para absorção de tintas gráficas durante a impressão do design solicitado pelo cliente. Além disso, o atendimento da especificação é extremamente importante para evitar a entrada de ar ambiente, umidade, óleos e outras substâncias indesejadas através da seção transversal da estrutura do poro. Diante disso, novos estudos avaliando este parâmetro fazem-se necessário.

5.2.3 Tração Z e índice de tração

Aproximadamente 94 % das amostras foram aprovadas no teste de Tração Z (Tabela 11) para todas formulações e faixas refinações testadas, resistindo a tensão mínima perpendicularmente ao plano da folha.

Tabela 11 - Resultado do teste de Tração Z para cada formulação e faixa de refinação avaliada

Teste	Freeness (CSF)	Formulação ⁵					
		F0	F1	F2	F3	F4	F5
Tração Z (Psi) ⁶	300 – 350	60,9	60,3	59,0	58,9	59,6	55,7
	400 – 450	49,5	48,2	43,0	48,4	42,3	41,1
	500 – 550	43,7	41,7	34,0*	41,3	38,8	35,5

* não aprovados

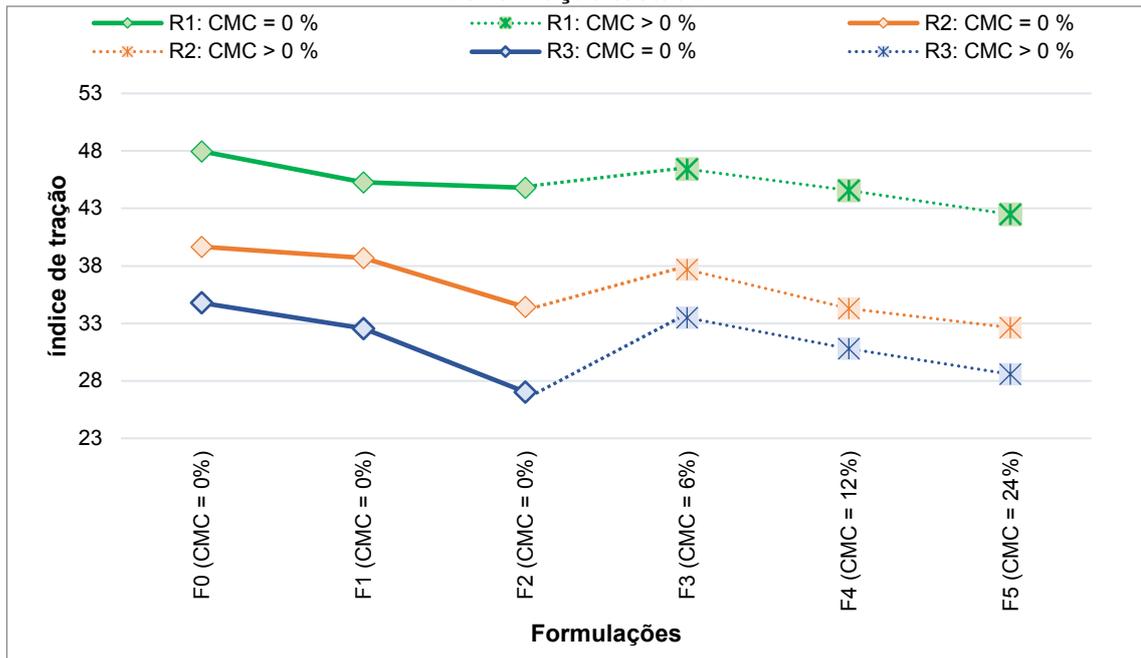
Fonte: Autoria própria (2023)

O índice de tração (Gráfico 1) é indicativo da resistência derivada de fatores como resistência da fibra, comprimento da fibra e ligação.

⁵ A Identificação de cada formulação do papel com *Eucalyptus spp.* (FC), *Pinus spp.* (FL), Fibra Reciclada (FR) e Celulose Microcristalina (CMC) está descrito na Tabela 3 (pág. 38).

⁶ Especificação de qualidade (Tabela 8 – pág. 46) – Tração Z (Psi): mínimo = 35; meta = 42.

Gráfico 1 - Índice de Tração (relação entre Tração Z e gramatura) para cada formulação e faixa de refinação testada



Fonte: Autoria própria (2023)

No primeiro teste com CMC igual a zero (CMC = 0 %) e no segundo teste com CMC maior que zero (CMC > 0 %). As faixas de refinação para *Eucalyptus spp.* (FC) e *Pinus spp.* (FL) conforme foi apresentado na Tabela 2, refere-se R1 ao intervalo de *Freeness* 300 – 350 mL, R2 ao intervalo de *Freeness* 400 – 450 mL e R3 ao intervalo de *Freeness* 500 – 550 mL.

No primeiro teste, observa-se que quanto maior a porcentagem de fibra reciclada menor é a resistência do papel à tração, para todas as faixas de refinação. Esse resultado está relacionado ao fato que a resistência intrínseca e o tamanho das fibras são diretamente proporcionais (EBELING, 2000; MANFREDI, 2010), ou seja, com a substituição de *Pinus spp.* (fibra longa) por fibra reciclada (fibra curta) a polpa final ficou com maior concentração de fibras de menores tamanhos, conseqüentemente, ocorreu maior preenchimento dos espaços entre as fibras e menor entrelaçamento entre elas. Além disso, durante o processo de reciclagem a parede celular é modificada causando o fechamento dos poros pelos quais a água poderia passar, diminuindo a capacidade de inchamento das fibras, como consequência ocorre a limitação da área de contato entre elas, redução das ligações e formação de uma folha de papel mais fraca (CATHIE; GUEST, 1991).

Após a adição de CMC para formulação F3 os valores do índice de tração aumentaram, aproximadamente, 3,5, 8,7 e 19,3 % para faixa de refinação R1, R2 e

R3, respectivamente, quando comparado a formulação F2. Em média, o aumento do índice de tração foi 10,5 % para todas as faixas de refinação. Este resultado pode ser atribuído, principalmente, ao fato de que a celulose em microescala contém muitos grupos hidroxila e carboxila que podem reagir com os grupos hidroxila da polpa celulósica, causando um aumento da força de ligação (JIN *et al.*, 2021). O índice de tração depende da capacidade de ligação das fibras (RYDHOLM, 1967; LEVLIN, 1999, DUTT *et al.*, 2009; JAHAN; RAWSHAN, 2009). O mesmo ocorreu no estudo de Wang *et al.* (2020) que confeccionaram canudos de papéis degradáveis enrolando em um filme híbrido úmido de micro e nanofibras de celulose, o resultado foi melhoria excepcional nas propriedades como alta resistência à tração, alta ductilidade e resistência mecânica úmida.

Para F4 e F5, com 12 e 24 % CMC, respectivamente, observa-se uma queda no Índice de Tração. O estudo de Vaezi, Asadpour e Sharifi (2019) avaliaram o incremento de nanocompósito (amido catiônico + celulose nanocristalina) no revestimento de folhas de papel Kraft, nas observações com microscópio eletrônico de transmissão, os autores evidenciaram que para o nanocompósito com 3 e 5 % de celulose nanocristalina, a distribuição das nanopartículas foi uniforme, enquanto para o nanocompósito com 7 % de celulose nanocristalina algumas zonas possuíam nanopartículas ligadas, formando pequenos aglomerados e promovendo a diminuição do índice de tração. Huang, Xie e Xiong (2018) destaca que uma das desvantagens da CMC é o seu grande tamanho de partícula que pode restringir a distribuição homogênea no compósito.

O mesmo ocorreu no estudo de Khan *et al.* (2012) que investigaram o efeito da incorporação de celulose nanocristalina (CNN) nas propriedades mecânicas do papel revestido com filmes biodegradáveis à base de quitosana. Os resultados revelaram que a resistência ao rompimento, a resistência à dobra e a resistência à tração do papel revestido tenderam a aumentar primeiro e depois a diminuir com a adição da proporção CNN. Os autores justificam que devido ao potencial de agregação de partículas de CNN após uma certa concentração, não há nenhuma melhoria adicional das propriedades mecânicas.

5.2.4 SCT e índice de compressão

Aproximadamente 83 % das amostras foram aprovadas no teste de SCT (Tabela 12) para todas formulações e faixas de refinações testadas.

Tabela 12 - Resultado do teste de SCT para cada formulação e faixas de refinação avaliada

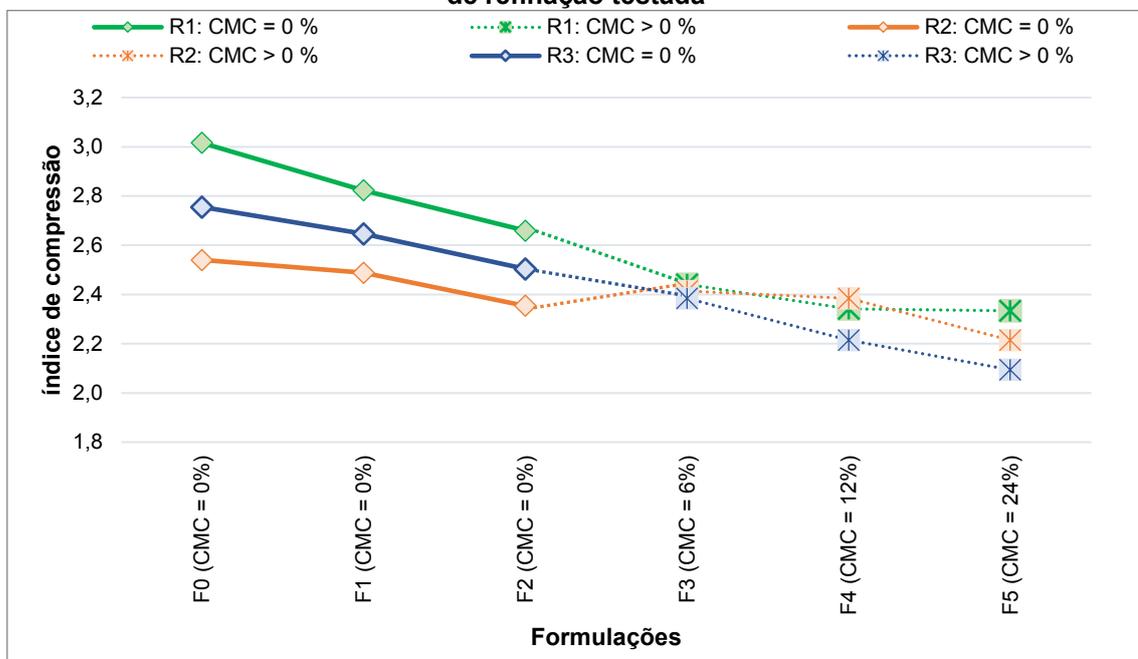
Teste	Freeness (CSF)	Formulação ⁷					
		F0	F1	F2	F3	F4	F5
SCT (STFI) (KN.m ⁻¹) ⁸	300 – 350	3,83	3,76	3,38	3,21	3,13	3,06
	400 – 450	3,17	3,10	2,94	3,10	2,94	2,79*
	500 – 550	3,46	3,39	3,15	2,94	2,79*	2,60*

* não aprovados

Fonte: Autoria própria (2023)

O índice de compressão (Gráfico 2) é indicativo da resistência que a embalagem sofre em função do tempo quando recebe uma carga sobre ela, como por exemplo em um *pallet* com embalagens sobrepostas.

Gráfico 2 - Índice de Compressão (relação entre SCT e gramatura) para cada formulação e faixa de refinação testada



Fonte: Autoria própria (2023)

⁷ A Identificação de cada formulação do papel com *Eucalyptus spp.* (FC), *Pinus spp.* (FL), Fibra Reciclada (FR) e Celulose Microcristalina (CMC) está descrito na Tabela 3 (pág. 38).

⁸ Especificação de qualidade (Tabela 8 - pág. 46) – SCT (STFI) (KN.m⁻¹): mínimo = 2,9; meta = 3,1.

No primeiro teste com CMC igual a zero (CMC = 0 %) e no segundo teste com CMC maior que zero (CMC > 0 %). As faixas de refinação para *Eucalyptus spp.* (FC) e *Pinus spp.* (FL) conforme foi apresentado na Tabela 3, refere-se R1 ao intervalo de *Freeness* 300 – 350 mL, R2 ao intervalo de *Freeness* 400 – 450 mL e R3 ao intervalo de *Freeness* 500 – 550 mL.

Assim como foi evidenciado para o índice de tração, no primeiro teste, observa-se que quanto maior a porcentagem de fibra reciclada menor é a resistência do papel à compressão, pois a cada ciclo de reprocessamento de fibra reciclada, há uma diminuição nas propriedades mecânicas atribuídas à resistência (HUBBE; VENDITTI; ROJAS, 2007). Essa propriedade é dependente da resistência da parede celular das fibras que fazem parte da estrutura do papel, desta forma, quando há adição de fibra reciclada aumenta-se a presença de fibras danificadas e reduz a resistência da parede celular, pois o processo de reciclagem promove alterações nas estruturas físicas e química da parede celular (CASTANHO, 2002).

No estudo de Ulsaker *et al.* (2023) foi avaliado a resistência de compressão da polpa Kraft e termomecânicas, como resultado a polpa Kraft foi mais difícil de comprimir, pois possibilitam maior retenção de água. O mesmo princípio é válido para o presente estudo pois, após adição de fibra reciclada ocorre uma redução da capacidade de absorção e retenção de água nas fibras. Castanho (2002) obteve o menor índice de retenção de água para polpa reciclada e justificou que as fibras recicladas são mais densas e menos hidrocópica, ao contrário da polpa de fibra virgem que possui teor pentosanas mais alto e conseqüentemente maior número de grupo hidroxilas na polpa acessíveis à água.

No segundo teste, para refinação R2 com intervalo de *Freeness* 400 – 450 mL após adição de 6 e 12 % CMC, para F3 e F4 respectivamente, evidencia-se uma tendência de aumento do Índice de Compressão quando comparado ao F2 de aproximadamente 2,5 %. Com boa distribuição e dispersão, o uso de CMC pode compensar a diminuição da resistência associada ao uso de fibra reciclada, tal fato está relacionado as características físicas da CMC, como elevada área superficial e biocompatibilidade, proporcionando o aumento da adesão interfacial e formação de uma estrutura forte de interconexão e resistente à compressão (MONDAL, 2018). Além disso, a adição de celulose em micro e nanoescala favorece a retenção, boa distribuição e formação de uma superfície suavizada devido alto grau de formação de

ligações de hidrogênio com as fibras de celulose após a secagem, esse efeito só é possível devido sua alta área superficial (DING *et al.*, 2018; BOUFI *et al.*, 2016; HASSAN *et al.*, 2015).

No estudo de Starkey *et al.* (2021), fibras de *Pinus spp.* com alto teor de lignina foram usados para produzir celulose em micro e nanoescala com baixos níveis de fibrilação, denominado como LMNFC, esta mistura foi adicionada na polpa de fibra reciclada de uma indústria nas proporções de 1, 2 e 3 %. A incorporação de LMNFC aumentou a resistência à ruptura em 20 % e, ao mesmo tempo, melhorou o STFI.

Para faixa de refinação R1 e R3 após adição de 6 e 12 % CMC, para F3 e F4 respectivamente, evidencia-se uma tendência de queda do Índice de Compressão quando comparado ao F2. O resultado demonstra que para resistência a compressão sem adição de CMC, apenas com a incorporação de fibra reciclada a refinação ideal é no intervalo de *Freeness* 300 – 350, mas, para o segundo teste com adição de CMC, a refinação ideal é no intervalo de *Freeness* 400 – 450. Até o momento, não foram encontrados dados na literatura que expliquem esta tendência.

Para F5, com 24 % de CMC, para todas as faixas de refinação observa-se uma queda no Índice de Compressão. Lu e Drzal (2010) relataram que existe uma quantidade limite de concentração de nanocompósitos, acima da qual as fibras começariam a se agregar, causando redução na resistência e elasticidade do material.

5.2.5 Mullen e índice de estouro

Todas as formulações foram aprovadas no teste de Mullen (Tabela 13) para todas formulações e faixas de refinações testadas. O aparelho para realização deste teste causa zonas de compressão e tração simultaneamente.

Tabela 13 - Resultado do teste de Mullen para cada formulação e faixas de refinação avaliada

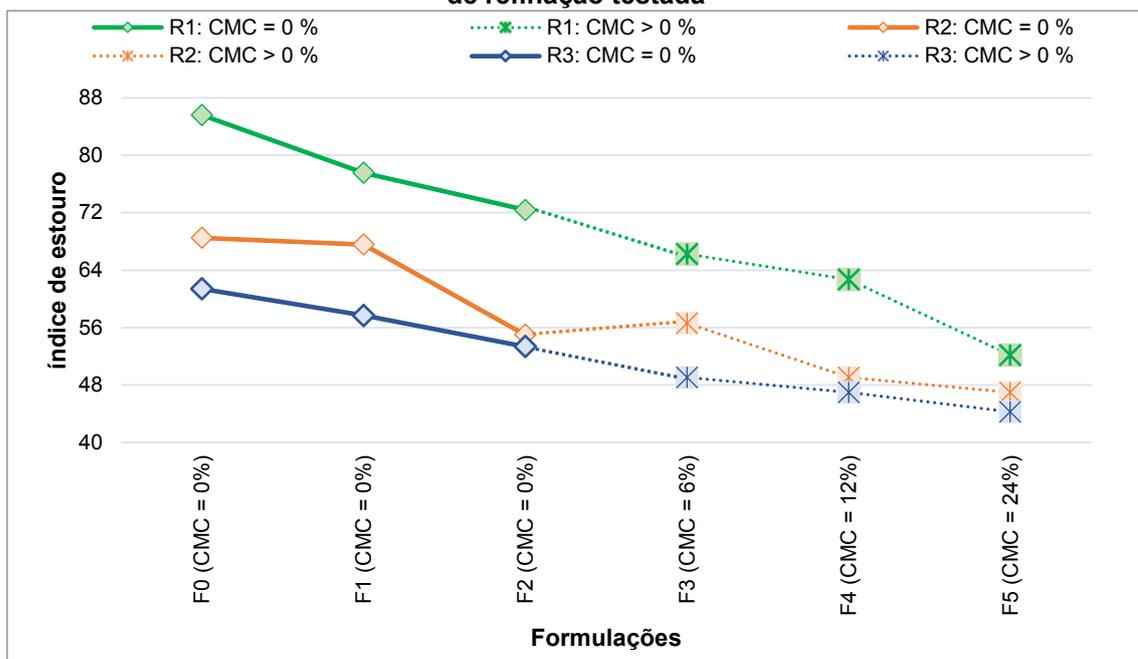
Teste	Freeness (CSF)	Formulação ⁹					
		F0	F1	F2	F3	F4	F5
Mullen (Psi) ¹⁰	300 – 350	108,7	103,3	92,0	87,1	83,8	68,4
	400 – 450	85,5	84,2	68,7	72,7	60,5	59,2
	500 – 550	77,1	73,9	67,1	60,5	59,2	55,0

* não aprovados

Fonte: Autoria própria (2023)

O Índice de Estouro (Gráfico 3) é indicativo da resistência das pressões internas exercidas pelo conteúdo sobre a embalagem.

Gráfico 3 - Índice de Estouro (relação entre Mullen e gramatura) para cada formulação e faixa de refinação testada



Fonte: Autoria própria (2023)

No primeiro teste com CMC igual a zero (CMC = 0 %) e no segundo teste com CMC maior que zero (CMC > 0 %). As faixas de refinação para *Eucalyptus spp.* (FC) e *Pinus spp.* (FL) conforme foi apresentado na Tabela 2, refere-se R1 ao intervalo de Freeness 300 – 350 mL, R2 ao intervalo de Freeness 400 – 450 mL e R3 ao intervalo de Freeness 500 – 550 mL.

⁹ A Identificação de cada formulação do papel com *Eucalyptus spp.* (FC), *Pinus spp.* (FL), Fibra Reciclada (FR) e Celulose Microcristalina (CMC) está descrito na Tabela 3 (pág. 38).

¹⁰ Especificação de qualidade (Tabela 8 – pág. 46) - Mullen (Psi): meta = 70.

No primeiro teste, observa-se que quanto maior a porcentagem de fibra reciclada menor é a resistência do papel. Isso ocorre devido a perda da capacidade de ligação da fibra reciclada. Durante a polpação, aproximadamente 90 % da lignina é removida, quando essas fibras passam pelo processo de reciclagem, repetidas operações de secagem e reumidecimento, elas são arrepeladas e endurecidas, reduzindo seu potencial de ligação e flexibilidade, pois a ligação interfibras (interação de grupos de ligação funcionais como carboxilo, hidroxilo e carbonilo) é fortemente afetada (FERNANDES *et al.*, 2010; HUBBE; VENDITTI; ROJAS, 2007; MINOR; ATALLA, 1992; NAZHAD; SODTIVARAKUL, 2004). A biotecnologia está traçando soluções para resolução deste problema. Estudos demonstram que a adição de enzimas no processo pode melhorar a qualidade das fibras, pois auxiliam no biopolimento das suas paredes e superfícies, bem como, na recuperação da capacidade de reidratação favorecendo a flexibilidade das fibras biopolidas (BAJPAI, 2011). No segundo teste, após adição de CMC, evidencia-se uma tendência de redução mais elevada. Isso ocorre porque quanto menor for o tamanho da fibra menos flexíveis elas são. Desta forma, a CMC contribui para o aumento da rigidez do papel e diminuição da sua flexibilidade devido sua microestrutura (MENEGAZZO, 2012). Polpas com maior comprimento médio de fibras produz papel com melhores índices de estouro, pois o número de ligações covalentes que unem os monômeros dos polissacarídeos, quanto mais longa for a ligação, maior será a resistência ao rompimento (CASTANHO, 2002).

5.3 Refinação

Através dos gráficos 1, 2 e 3 apresentados na seção 5.2, observa-se que os melhores resultados de índice de tração, compressão e de estouro foram para faixa de refinação R1 (*Freeness* 300 – 350 mL), com exceção do segundo teste (com adição de CMC) para o índice de compressão em que refinação ideal é no intervalo de *Freeness* 400 – 450. Um dos motivos deste resultado é que o refinamento causa a fibrilação, exposição de fibrilas de celulose que provocam o aumento da área superficial das fibras, melhorando assim ligação fibra-fibra na folha. Por exemplo, as fibras de madeira macia, como *Pinus spp.*, possuem a área superficial na ordem de 1 m².g⁻¹ a 750 CSF (valor próximo ao encontrado nesse estudo, como demonstrado na Tabela 7), mas aumenta para cerca de 5 m².g⁻¹ a 350 CSF (BIERMANN, 1996).

No primeiro teste com CMC igual a zero (CMC = 0 %), após redução e substituição de fibra virgem de *Pinus spp.* por fibra reciclada (FR) para formulação F1 e F2, os resultados para faixa de refinação R1 foram melhores. Desta forma, o presente estudo demonstra que a refinação moderada pode auxiliar no aumento e recuperação da resistência do papel após adição de fibra reciclada.

A refinação proporciona o encurtamento das fibras. No estudo de Esteves *et al.* (2023) foi avaliado o efeito da refinação na nanoestrutura da parede da fibra utilizando técnicas de espalhamento de raios X para pequenos ângulos. Os resultados demonstram que o refino pode quebrar as partículas agregadas em partículas menores. Além disso, após o processo de refinação, houve um aumento da abundância de estruturas menores e diminuição dos tamanhos intermediários.

O encurtamento das fibras favorece o desenvolvimento da resistência à tração e estouro, conforme Pires *et al.* (1988) isso ocorre devido o arrancamento das camadas externas da fibra durante o processo de refino, conseqüentemente as microfibrilas formam uma camada em volta da superfície fibrosa. Além disso, as fibras também são encurtadas pelo efeito do cisalhamento e fibrilação superficial, conseqüentemente aumenta-se área superficial e o volume específico. Como estas microfibrilas estão constituídas principalmente por hemiceluloses, a possibilidade de formação de ligações com as fibras vizinhas é maior que antes do refino, melhorando a resistência de ligação nas folhas de papel (BIERMANN, 1996; MUTJÉ *et al.* 2005).

Como conseqüência da remoção das camadas externas das fibras ocorre a formação de fino, estes promovem o aumento da resistência mecânica das folhas (FISCHER *et al.*, 2017). Este fenômeno foi comprovado no estudo de Kargupta *et al.* (2021), contudo, também foi verificado que o aumento da entrada de energia para aumentar o refino tem um efeito prejudicial no tempo de drenagem, o que se correlaciona com o aumento dos finos e a diminuição do tamanho dos poros e da porosidade da folha. Hubbe *et al.* (2017) também alerta que uma elevada percentagem de finos pode resultar em tempos elevados de drenagem da folha, o que diminui a eficiência de produção de uma máquina de papel. Assim, é necessário encontrar um equilíbrio entre o grau de refinação e o desenvolvimento da resistência da folha, mantendo ao mesmo tempo a elevada produtividade.

Um aumento no processo de refinação provoca decréscimo da resistência ao rasgo, devido ao aumento do número de cortes nas fibras, e aumento da resistência

ao arrebatamento e à tração, consequência do aumento da área de contato entre as fibras. Ainda provoca um decréscimo nas propriedades de alvura, opacidade e porosidade do papel, pois as folhas se tornam mais densas (SANJUAN, 1997).

Uma maneira de melhorar as propriedades mecânicas das fibras, principalmente das fibras recicladas, é realizar o processo de refinação enzimática. As enzimas pertencentes dos grupos celulases, hemicelulases e ligninases podem ser aplicadas isoladamente ou consorciadas (BAJPAI, 2011). Os benefícios incluem:

- Maiores facilidades para desagregação da estrutura do papel reciclado (desfibramento ou polpação);
- Potencialização dos efeitos primários e secundários do refino da polpa;
- Maior hidratação e inchamento da parede das fibras;
- Maior capacidade de flexibilização e colapsamento das fibras;
- Maior capacidade de desfibrilamento da parede celular;
- Aumento substancial das ligações entre fibras, melhorando com isso a resistência do papel;
- Maior conservação da resistência intrínseca das fibras individuais pela preservação da qualidade de suas paredes;
- Menor consumo de energia na refinação, conseguindo-se um melhor desempenho no desenvolvimento das propriedades do papel sem causar tantos danos às fibras [...] (FOELKEL, 2013, p. 41)

6 CONCLUSÃO

No presente trabalho, novas formulações de papel foram desenvolvidas e testadas usando fibra virgem (FC e FL), fibra reciclada (FR) e celulose microcristalina (CMC) para avaliar a possibilidade de substituição de fibra virgem (*Pinus spp.*) por fontes alternativas (FR e CMC) através da análise da resistência mecânica das folhas de papel Kraft formadas em escala de bancada. Além disso, três faixas de refinação para as fibras virgens foram testadas.

Referente a caracterização das fibras utilizadas, em todas as coletas das amostras de fibra virgem o pH apresentou-se alcalino. Ocorreram oscilações na condutividade devido falta de estabilidade do nível de deslignificação durante os cozimentos, contudo, os valores estavam abaixo de 10 mS.cm^{-1} , desta forma, a indústria em estudo possui um sistema limpo.

Para os testes de qualidade do papel formado, 61 % das amostras não foram aprovadas no teste de gramatura, pois ultrapassaram o limite de 125 g.m^{-2} . Para o teste de umidade, todas as formulações foram aprovadas. Para o teste de porosidade, 89 % das amostras não foram aprovadas. Na faixa de refinação com *Freeness* entre 300 – 350 mL os resultados da porosidade foram mais elevados, novos estudos serão necessários. Os percentuais de aprovação nos testes de resistência mecânica foram aproximadamente 94 % para Tração Z, 83 % para SCT e 100 % para Mullen.

No primeiro teste com CMC igual a zero (CMC = 0 %), observa-se que quanto maior a porcentagem de fibra reciclada menor é a resistência do papel à tração, compressão e estouro, para todas as faixas de refinação. Contudo, os resultados foram melhores para faixa de refinação R1 (*Freeness* 300 – 350 mL) demonstrando que a refinação moderada pode auxiliar no aumento e recuperação da resistência do papel após adição de fibra reciclada.

No segundo teste com CMC maior que zero (CMC > 0 %), a formulação 3 (F3) com 6 % de CMC foi a melhor opção para obter um papel com a eliminação completa de FL, atendendo aos padrões de resistência. Os melhores resultados de índice de tração, compressão e de estouro foram para faixa de refinação R1 (*Freeness* 300 – 350 mL), com exceção do índice de compressão em que refinação ideal é no intervalo de *Freeness* 400 – 450 (R2).

Para formulação 5 (F5) com 24 % de CMC houve uma queda da resistência demonstrando que existe uma quantidade limite de adição de CMC, acima da qual as

fibras começam a se agregar, dificultando a distribuição homogênea e promovendo a redução na resistência à tração, compressão e estouro.

Este estudo propõe um novo caminho para soluções de embalagens com menor impacto ao meio ambiente, demonstrando que a adição de até 6 % de celulose microcristalina pode fortalecer as fibras recicladas e diminuir a dependência e a extração de *Pinus spp.*, principal responsável por promover resistência nas embalagens.

Sugere-se que sejam desenvolvidos novos testes avaliando a aplicação de 0 à 6 % de CMC na faixa de refinação R1 (*Freeness* 300 – 350 mL) para estreitar o intervalo e obter os melhores resultados de resistência com a menor quantidade de CMC e, também, incorporar a análise de caracterização morfológica. Adicionalmente, desenvolver novos estudos na área de viabilidade financeira, para aplicação em escala industrial.

REFERÊNCIAS

- ABIDI, N. N.; MANIKE, M. X-ray diffraction and FTIR investigations of cellulose deposition during cotton fiber development Text. **Textile Research Journal**, v. 88, n. 7, p. 719-730, Jan. 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGEM - ABRE. **Dados do Setor**. 2022. Disponível em: <https://www.abre.org.br/dados-do-setor/>. Acesso em: 29 jun. 2023.
- 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, Apr. 2008.
- AKTER, T.; NAYEEM, J.; QUADERY, A. H.; RAZZAQ, M. A.; UDDIN, M. T.; BASHAR, M. S.; JAHAN, M. S. Microcrystalline cellulose reinforced chitosan coating on Kraft paper. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 54, n. 1-2, p. 95-102, Feb. 2020.
- ALMEIDA, D. P. **Influence of degree of delignification in the production of bleached eucalyptus kraft pulp**. Dissertação (Mestrado em Qualidade da madeira) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.
- ANDRIONI, J. L. L. **Fabricação de Papel: Formação da Folha**. v. 1. Curitiba: SENAI, 2006.
- AZEREDO, H. M. C.; ROSA, M. F.; MATTOSO, L. H. C. Nanocellulose in bio-based food packaging applications. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 664-671, Mar. 2017.
- BACAKOVA L.; PAJOROVA, J.; BACAKOVA, M.; SKOGBERG, A.; KALLIO, P.; KOLAROVA, K.; SVORCIK, V. Versatile application of nanocellulose: from industry to skin tissue engineering and wound healing. **Nanomaterials**, v. 9, n. 2, p. 164-183, Jan. 2019.
- BAJPAI, P. **Biotechnology for pulp and paper processing**. New York: Springer, 2011.
- BAJPAI, P. **Recycling and Deinking of Recovered Paper**. Amsterdam: Elsevier, 2014.
- BAKER, C. F. **Refining Technology**. Pira Internacional Ltd, 2000.
- BELTRAMINO, F.; RONCERO, M. B.; VIDAL, T.; TORRES, A. L.; VALLS, C. Increasing yield of nanocrystalline cellulose preparation process by a cellulase pretreatment. **Bioresource technology**, v. 192, p. 574-581, Sept. 2015.
- BIERMANN, C. J. **Refining and Pulp Characterization**. Handbook of Pulping and Papermaking: Second Edition, Academic Press, 1996.
- BIERMANN, G. J. **Analysis of Carbohydrates by GLC and MS**. Flórida: CRC, 1988.

- BORTOLAN, R. H. **Estudo do efeito do tipo de celulose utilizada e da intensidade de refino no processo de refino da polpa celulósica**. Monografia (Pós-Graduação Lato Sensu em Tecnologia de Celulose e Papel) - Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2012.
- BOUFI, S.; GONZÁLEZ, I.; DELGADO-AGUILAR, M.; TARRÈS, Q.; PÈLACH, M. A.; MUTJÉ, P. Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 154, p. 151-166, Dec. 2016.
- BROWN, A. J. On an acetic ferment which forms cellulose. **Journal of the Chemical Society**, v. 49, p. 432-439, 1886.
- BROXTERMAN, S.E.; SCHOLS, H.A. Interactions between pectin and cellulose in primary plant cell walls. **Carbohydrate Polymers**, v. 192, p. 263-273, July 2018.
- BUCKMAN. **Controle de Stickies**. 2016. Disponível em: https://www.buckman.com/wp-content/uploads/2018/04/a925por-h_stickiescontrol_folded.pdf. Acesso em: 02 nov. 2023.
- CAMPOS, E. S. **Curso de Fabricação de Papéis “Tissue”**. Revisão 6. 2012.
- CASEY, J. P. **Pulp and paper chemistry and chemical technology**. New York: Wiley-Interscience, v. 1, 1981.
- CASTANHO, C. G. **Utilização de rejeito fibroso industrial da polpação Kraft de eucalipto para produção de papéis**. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2002.
- CASTRO, H. F. **Processos Químicos Industriais II: Papel e Celulose**, 2009. Disponível em: <https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840556/434/apostila4papelecelulose.pdf>. Acesso em: 29 jun. 2023.
- CATHIE, K.; GUEST, D. **Wastepaper**. England: Pira Guide Series, 1991.
- CERON, A. **Santa Catarina terá programa voltado ao desenvolvimento florestal**, 2021. Disponível em: <https://www.agricultura.sc.gov.br/santa-catarina-tera-programa-voltado-ao-desenvolvimento-florestal/>. Acesso em: 25 jul. 2023.
- CHARREAU H.; CAVALLO, E.; FOREST, M. L. Patents involving nanocellulose: analysis of their evolution since 2010. **Carbohydrate Polymers**, v. 237, p. 116039, June 2020.
- CHEN, X.; WANG, K.; WANG, Z.; ZENG, H.; YANG, T.; ZHANG, X. Highly stretchable composites based on cellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 170, p. 71-87, Feb. 2021.
- CHENG, Q.; VALLANCE, D.; WANG, J.; WANG, S. Advanced Cellulosic Nanocomposite Materials. In: TESINOVA, P. **Advances in Composite Materials - Analysis of Natural and Man-Made Materials**. InTech, 2011.
- CHIENG, B. W.; LEE, S. H.; IBRAHIM, N. A.; THEN, Y. Y.; LOO, Y. Y. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from oil palm mesocarp fiber. **Polymers**, v. 9, n. 8, p. 355, Aug. 2017.

CLARK J. d'A. **Pulp technology and treatment for paper**. San Francisco: Miller Freeman Publications, Inc, 1985.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; GIRARD, R.; JÄÄSKELÄINEN, A. S.; ARGYROPOULOS, D. S. Influence of pulping conditions on eucalyptus kraft pulp yield, quality, and bleachability. **Tappi Journal**, v. 1, n. 1, p. 14-20, Mar. 2002.

COLODETTE, J. L.; TUCKER, J.; PHILLIPS, R.; JAMEEL, H.; GOMIDE, J. L. Effect of pulp delignification degree and bleaching process on a eucalyptus fiber line performance and economics, In: Proceedings TAPPI Pulping, Engineering & Environmental Conference, Jacksonville, EUA, 2007.

CORREIA, F. M. **Análise de distúrbios de compactação de cavacos de eucalipto em digestores contínuos fase vapor**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Celulose e Papel) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

CORREIA, F. M.; D'ANEGELO, J. V. H.; SILVA Jr, F. G. Revisitando número kappa: conceitos e aplicações na indústria de celulose. **O Papel**, v. 80, n. 07, p. 77-89, July 2019.

CORSON, S. R. Aspect of mechanical pulp fibre separation and development in a disc refiner. **Paperi Ja Puu - Paper and Timber**, v. 71, n. 7, p. 801-814, 1989.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação de pasta celulósica**. 2. ed. v. 1. São Paulo: IPT-SENAI, 1981.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação de pasta celulósica**. 2. ed. v. 2. São Paulo: IPT-SENAI, 1988.

DAS, ISLAM, M. N.; ASHADUZZAMAN, M.; NAZHAD, M. M Nanocellulose: its applications, consequences and challenges in papermaking. **Journal of Packaging Technology and Research**, v. 4, p. 253-260, Aug. 2020.

DESHWAL, G. K.; PANJAGARI, N. R.; ALAM, T. An Overview of paper and paper based food packaging materials: health safety and environmental concerns. **Journal of Food Science and Technology**, v. 56, n. 10, p. 4391-4403, July 2019.

DIDONE, M.; SAXENA, P.; BRILHUIS-MEIJER, E.; TOSELLO, G.; BISSACCO, G.; MCALOONE, T. C.; PIGOSSO, D. C. A.; HOWARD, T. J. Moulded pulp manufacturing: overview and prospects for the process technology. **Packaging Technology and Science**, v. 30, n. 6, p. 231-249, Feb. 2017.

DIDONE, M.; TOSELLO, G. Moulded pulp products manufacturing with thermoforming. **Packaging Technology and Science**, v. 32, n. 1, p.7-22, Sept. 2018.

DING, Q.; ZENG, J.; WANG, B.; GAO, W.; CHEN, K.; YUAN, Z.; XU, J.; TANG, D. Effect of retention rate of fluorescent cellulose nanofibrils on paper properties and structure. **Carbohydrate Polymers**, v. 186, p. 73-81, Apr. 2018.

DITZEL, F. I.; PRESTES, E.; CARVALHO, B. M.; DEMIATE, I. M.; PINHEIRO, L. A. Nanocrystalline cellulose extracted from pine wood and corncob. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1557-1585, Feb. 2017.

DRUMMOND D. M. D. **Otimização do setor de prensagem por meio de planejamento de produção em uma indústria de papel.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008

DRUMMOND, D. M. D. **Otimização para o posicionamento dos equipamentos do circuito de massa na fabricação de papel Tissue.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

DUAN, C.; LI, J.G.; MA, X.J.; CHEN, C.X.; LIU, Y.S.; STAVIK, J.; NI, Y.H. Comparison of acid sulfite (AS)- and prehydrolysis kraft (PHK)-based dissolving pulps. **Cellulose**, n. 22, p. 4017-4026, Oct. 2015.

DUFRESNE, A. Nanocellulose processing properties and potential applications. **Current Forestry Reports**, v. 5, p. 76-89, Mar. 2019

DUTT D.; UPADHYAY, J. S.; SINGH, B.; TYAGI, C. H. Studies on Hibiscus cannabinus and Hibiscus sabdariffa as an alternative pulp blend for softwood: an optimization of kraft delignification process. **Industrial Crops and Products**, v. 29, n. 1, p. 16-26, Jan. 2009.

EBELING, K. Role of softwood fibre form and condition on its reinforcement capability. **Cellulosic Pulps, Fibres and Materials**, Woodhead Publishing, 2000.

EICHHORN, S. J.; BAILLIE, C. A.; ZAFEIROPOULOS, N.; MWAIKAMBO, L. Y.; ANSELL, M. P.; DUFRESNE, A.; ENTWISTLE, K. M.; HERRERA-FRANCO, P. J.; ESCAMILLA, G. C.; GROOM, L.; HUGHES, M.; HILL, C.; RIALS, T. G.; WILD, P. M. Review: Current international research into cellulosic fibres and composites. **Journal of Materials Science**, n. 36, p. 2107-2131, 2001.

ESTEVEES, C. V.; BRÄNNVALL, E.; STEVANIC, J. S.; LARSSON, P. T. Pulp delignification and refining: impact on the supramolecular structure of softwood fibers. **Celulose**, Sept. 2023.

FANTUZZI NETO, H. **Qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose kraft.** Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). **Forestry Production and Trade.** 2021. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/FO>. Acesso em: 11 mar. 2022.

FAOSTAT. **Food and Agriculture Organization of the United Nations**, 2021. Disponível: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/FO>. Acesso em: 10 ago. 2023.

FENGEL, D., WEGENER. **Wood chemistry: ultrastructure: reactions.** Berlin: W. de Gruyter, 1989.

FERNANDES, S. C. M.; FREIRE, C. S. R.; SILVESTRE, A. J. D.; DESBRIÈRES, J.; GANDINI, A.; NETO, C. P. Production of coated papers with improved properties by using a water-soluble chitosan derivative. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 14, p. 6432-6438, June 2010.

FIEP (Sistema Federação das Indústrias do Estado do Paraná). **Biotecnologia pode reduzir impacto ambiental da produção de papel**. 2019. Disponível em: <<https://www.fiepr.org.br/boletins-setoriais/3/especial/biotecnologia-pode-reduzir-impacto-ambiental-da-producao-de-papel-2-32019-392963.shtml>>. Acesso em: 02 nov. 2023.

FISCHER, W. J.; MAYR, M.; SPIRK, S.; REISHOFER, D.; JAGIELLO, L. A.; SCHMIEDT, R.; COLSON, J.; ZANKEL, A.; BAUER, W. Pulp fines - characterization, sheet formation, and comparison to microfibrillated cellulose. **Polymers (Basel)**, n. 9, v. 8, p. 366, Aug. 2017.

FOELKEL, C. **Aplicações da Biotecnologia em Processos Industriais de Fabricação de Papel de Eucalipto**. Eucaliptos Online Book e Newsletter, 2013. Disponível em: https://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT33_Biotecnologia_Papel.pdf. Acesso em: 02 nov. 2023.

FOELKEL, C. **As fibras dos eucaliptos e as qualidades na celulose kraft para a fabricação de papel**. Eucaliptos Online Book e Newsletter, 2007. Disponível em: https://www.eucalyptus.com.br/capitulos/PT03_fibras.pdf. Acesso em: 30 mar. 2022.

FOELKEL, C. **Ecoeficiência na gestão da perda de fibras de celulose e do refugo gerado na fabricação do papel**. Eucaliptos Online Book e Newsletter, 2007a. Disponível em: https://www.eucalyptus.com.br/capitulos/PT06_fibras_refugos.pdf. Acesso em: 22 dez. 2023.

FOELKEL, C. **Individualização das Fibras da Madeira do Eucalipto para a Produção de Celulose Kraft**. Eucalyptus Online Book e Newsletter. 2009. Disponível em: http://www.if.ufrj.br/biolig/art_citados/Individualiza%C3%A7%C3%A3o%20das%20fibras%20da%20madeira%20do%20Eucalipto%20para%20a%20produ%C3%A7%C3%A3o%20de%20celulose%20Kraft.pdf. Acesso em: 30 mar. 2022.

FOUAD, H.; KIAN, L. K.; JAWAID, M.; ALOTAIBI, M. D.; ALOTHMAN, O. Y.; HASHEM, M. Characterization of Microcrystalline Cellulose Isolated from Conocarpus Fiber. **Polymers**, v. 12, n. 12, p. 2926-2937, Dec. 2020.

GREGORY, D. A.; TRIPATHI, L.; FRICKER, A. T. R.; ASARE, E.; ORLANDO, I.; RAGHAVENDRAN, V.; ROY, I. Bacterial cellulose: A smart biomaterial with diverse applications. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 145, p. 100623, July. 2021.

GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, C. J. Chemical pulping. In: GULLICHSEN J., PAULAPURO, H. **Papermaking science and technology**. Helsinki: Fapet Oy, 2000.

HABIBI, Y.; FOULON, L.; AGUIÉ-BÉGHIN V.; MOLINARI M.; DOUILLARD R. Langmuir-Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, n. 2, p. 388-397, 2007.

HASSAN, M. L.; BRAS, J.; MAURET, E.; FADEL, S. M.; HASSAN, E. A.; EL-WAKIL, N. A. Palm rachis microfibrillated cellulose and oxidized-microfibrillated cellulose for

improving paper sheets properties of unbeaten softwood and bagasse pulps. **Industrial Crops and Products**, v. 64, p. 9-15, Feb. 2015.

HOREJS, C. Solutions to plastic pollution. **Nature Reviews Materials**, v.5, p.641, Aug. 2020.

HOWARD, R. C. The effects of recycling on paper quality. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 16, n. 5, p. 143-149, Sept. 1990.

HUANG, H. MAO, L.; WANG, W.; LI, Z.; QIN, C. A facile strategy to fabricate antibacterial hydrophobic, high-barrier, cellulose papersheets for food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 236, p. 123630, May. 2023.

HUANG, X.; XIE, F.; XIONG, X. Surface-modified microcrystalline cellulose for reinforcement of chitosan film. **Carbohydrate Polymers**, v. 201, p. 367-373, Dec. 2018.

HUBBE, M. A. Fatores a considerar para melhorar e ampliar a reciclabilidade do papel. **O papel**, São Paulo, v. 71, n. 4, p. 40-60, Apr. 2010.

HUBBE, M. A.; FERRER, A.; TYAGI, P.; YIN, Y.; SALAS, C.; PAL, L.; ROJAS, O. J. Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications: A review. **BioRecursos**, v. 12, n. 1, p. 2143-2233, Feb. 2017.

HUBBE, M. A.; PRUSZYNSKI, P. Greaseproof paper products: a review emphasizing ecofriendly approaches. **BioResources**, v. 15, n. 1, p. 1978-2004, Feb. 2020.

HUBBE, M. A.; VENDITTI, R. A.; ROJAS, O. J. What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling? A review. **BioResources**, v. 2, n. 4, p. 739-788, Nov. 2007.

IBÁ (Indústria Brasileira de Árvores). **Dados Estatísticos**. São Paulo: 2022. Disponível em: <https://www.iba.org/dados-estatisticos>. Acesso em: 10 mar. 2022.

JAHAN M. S.; RAWSHAN, S. Reinforcing potential of jute pulp with *Trema orientalis* (Nalita) pulp. **Bioresources**, v. 4, n. 3, p. 921-931, May. 2009.

JIN, K.; TANG, Y.; LIU, J.; WANG, J.; YE, C. Nanofibrillated cellulose as coating agent for food packaging paper. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 168, p. 331-338, Jan. 2021.

JOCHEM, D.; BÖSCH, M.; WEIMAR, H.; DIETER, M. National wood fiber balances for the pulp and paper sector: An approach to supplement international forest products statistics. **Forest Policy and Economics**, v. 131, p. 102540, Oct. 2021.

KARGARZADEH, H.; MARIANO, M.; HUANG, J.; LIN, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A.; THOMAS, S. Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: a review. **Polymer**, v. 132, p. 368-393, Dec. 2017.

KARGUPTA, W.; SEIFERT, R.; MARTINEZ, M.; OLSON, J.; TANNER, J.; BATCHELOR, W. Sustainable production process of mechanically prepared nanocellulose from hardwood and softwood: A comparative investigation of refining

energy consumption at laboratory and pilot scale. **Industrial Crops and Products**, v. 171, p. 113868, Nov. 2021.

KAUR, D.; BHARDWAJ, N. K.; LOHCHAB, R. K. A study on pulping of rice straw and impact of incorporation of chlorine dioxide during bleaching on pulp properties and effluents characteristics. **Journal of Cleaner Production**, v. 170, p. 174-182, Jan. 2018.

KHALIL, H. A.; BHAT, A.; YUSRA, A. I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 963-979, Jan. 2012.

KHALIL, H. P. S. A.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, MD. N.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANI, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review. **Carbohydr Polym**, v. 99, p. 649-665, Jan. 2014.

KHAN, A.; KHAN, R. A.; SALMIERI, S.; TIEN, C. L.; LACROIX, M. P. Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 4, 2. 1601-1608, Nov. 2012.

KIAN, L. K.; JAWAID, M., ARIFFIN, H., KARIM, Z. Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from roselle-derived microcrystalline cellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 54-63, July 2018.

KIAN, L. K.; JAWAID, M.; ARIFFIN, H.; ALOTHMAN, O. Y. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from roselle fibers. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 103, p. 931-940, Oct. 2017.

KIRWAN, M. J. **Paper and Paperboard Packaging Technology**. Blackwell Publishing Ltd, 2005.

KLABIN, s/d. **Celulose**. Disponível em: <https://klabin.com.br/negocios-e-produtos/celulose>. Acesso em: 17 ago. 2023.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. **Angewandte International Edition Chemie**, v. 50, n. 24, p. 5438-5466, May. 2011.

KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive Cellulose Chemistry: Fundamentals and Analytical Methods**. Wiley-VHC, Weinheim, 1998.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. Química da madeira. 3. ed. Curitiba: FUPEF, 2005.

LAURI, P.; FORSELL, N.; FULVIO, F. D.; SNÄLL, T.; HAVLIK, P. Material substitution between coniferous, non-coniferous and recycled biomass – Impacts on forest industry raw material use and regional competitiveness. **Forest Policy and Economics**, v. 132, p. 1025882021, Nov. 2021.

LENGOWSKI, E. C.; BONFATTI JÚNIOR, E. A.; KUMODE, M. M. N.; CARNEIRO, M. E.; SATYANARAYANA, K. G. **Nanocellulose-Reinforced Adhesives for Wood-**

Based Panels. In: INAMUDDIN, T. S.; KUMAR MISHRA, R.; ASIRI, A. M. (eds) Sustainable Polymer Composites and Nanocomposites. Springer, Cham, 2019.

LEVLIN, J. E. **General physical properties of paper and board.** In: GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. Papermaking Science and Technology, Book 17. Pulp and Paper Testing. Jyväskylä: Fapet Oy, 1999.

LI, H. L.; ZHANG, H. J.; LEGERE, S.; NI, Y. H.; QIAN, X. J.; CHENG, H. S.; ZHANG, F. S.; LI, X. L. Estimating the inter-fiber bonding capacities of high-yield pulp (HYP) fibers by analyzing the fiber surface lignin and surface charge. **BioResources**, v. 13, n. 1, p. 1122-1131, 2017.

LIMA, A. S. **A química da parte úmida em produção de papel: conceitos e aplicações.** Monografia (Pós-graduação em Tecnologia de Celulose e Papel) - Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2012.

LIN, N.; DUFRESNE, A. Nanocellulose in biomedicine: current status and future prospect. **European Polymer Journal**, v. 59, p. 302-325, Oct. 2014.

LIN, S. P.; CALVAR, I. L.; CATCHMARK, J. F.; LIU, J. R.; DEMIRCI, A.; CHENG, K. C. Biosynthesis, production and applications of bacterial cellulose. **Cellulose**, v. 20, p. 2191-2219, jul. 2013.

LOMBARDO, C. **Técnicas de Pulpificación.** Universidade de Los Andes, Mérida, 2004.

LU, J.; DRZAL, L. T. Microfibrillated cellulose/cellulose acetate composites: Effect of surface treatment. **Journal of Polymer Science Parte B: Polymer Physics**, v. 48, n. 2, p. 153-161, Jan. 2010.

LUNDIN, T.; WURLITZER, F.I; PARK, S. W.; FARDIM, P. Análise Energética em Refinação de Baixa Consistência de Madeira de Coníferas. **O Papel**, v. 70, n. 10, p. 41-60, Oct. 2009.

LYNE, M. B. The effect of pH on the permanence of LWC paper and fine paper made from recycled LWC. **Tappi Journal**, v. 78, n. 12, p. 138-144, Dec. 1995.

MACLEOD, M.; ARP, H. P. H.; TEKMAN, M. B.; JAHNKE, A. The global threat from plastic pollution. **Science**, v. 373, n. 6550, p. 61-65, July 2021.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; BENDER, K. S.; BUCKLEY, D. H.; STAHL, D. A.; FONSECA, F. G. **Microbiologia de Brock.** 14. ed. Porto Alegre: Artmed, 2016.

MANFREDI, V. **Curso sobre refinação de celulose,** ABTCP, São Paulo, p.78-156, 2010.

MENEGAZZO, M. L. **Características morfológicas de celuloses branqueadas de Pinus e Eucalyptus em analisador óptico automático de fibras.** Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2012.

MERCI, A.; URBANO, A.; GROSSMANN, M. V. E.; TISCHER, C. A.; MALI, S. Properties of microcrystalline cellulose extracted from soybean hulls by reactive extrusion. **Food Research International**, v. 73, p. 38-43, July 2015

- METAL SERVICE. **Seções de Formação:** Máquinas de Papel, Papéis Planos. s/d. Disponível em: <https://metalservice.ind.br/produto/secoes-de-formacao/>. Acesso em: 05 set. 2023.
- MINOR, J. L.; ATALLA, R. H. Strength Loss in Recycled Fibers and Methods of Restoration. **MRS Online Proceedings Library**, v. 266, p. 215-228, Oct. 1992.
- MISHRA, R. K.; SABU, A.; TIWARI, S. K. Materials chemistry and the futurist ecofriendly applications of nanocellulose: status and prospect. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 949-978, Dec. 2018.
- MONDAL, S. Review on nanocellulose polymer nanocomposites. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 57, n. 13, p. 1377-1391, Oct. 2018.
- MORAIS, S. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da madeira de Pinus oocarpa parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, v. 29, n.3, jun. 2005.
- MOURA, P. **Preço da madeira dispara;** chega a faltar insumos para indústria. Jornal Opção, 2023. Disponível em: <https://www.jornalopcao.com.br/economia/preco-da-madeira-dispara-chega-a-faltar-insumos-para-industria-531444/>. Acesso em: 09 out. 2023
- MUNIZ, E. S. Automação em Máquina de Papel. **Intech Brasil**, v. 96, p. 26-36, 2007.
- MUTJÉ, P.; PÈLACH, M. A.; VILASECA, F.; GARCÍA, J. C.; JIMÉNEZ, L. A comparative study of the effect of refining on organosolv pulp from olive trimmings and kraft pulp from eucalyptus wood. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 10, p. 1125-1129, July 2005.
- NAZHAD, M. M.; SODTIVARAKUL, S. OCC pulp fractionation - A comparative study of fractionated and unfractionated stock. **Tappi Journal**, v. 3, n. 1, p. 15, Jan. 2004.
- NECHITA, P.; ROMAN, M. Review on polysaccharides used in coatings for food packaging papers. **Coatings**, v. 10, n. 6, p. 566, June 2020.
- NECHYPORCHUK O.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils: a review of recent advances. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 2-25, Dec. 2016.
- NEIMO, L.; YHDISTYS, S. P. I. **Papermaking Chemistry**. Helsinki, Finland: Fapet Oy, 1999.
- OLIVEIRA, L. Sistema de preparo de massa na produção de papel. LinkedIn, 2016. Disponível em: <https://pt.linkedin.com/pulse/sistema-de-preparo-massa-na-produ%C3%A7%C3%A3o-papel-luciano-r-oliveira>. Acesso em: 30 jun. 2023.
- OLIVEIRA, R. C. **Apostila de Curso Preparação de Massa para a Máquina de Papel**. UFV, 2009.
- OTT, V. E.; SPURLIN, H. M.; GRAFFLIN, M. W. **Cellulose and Cellulose Derivatives**. v. 5. New York: Interscience Publishers, 1954.

PANCHAL, P.; OGUNSONA, E.; MEKONNEN, T. Trends in advanced functional material applications of nanocellulose. **Processes**, v. 7, n.1, p. 10, Jan. 2019.

PAULA, K. R. **Análise da sulfidez no processo Kraft em uma indústria de celulose**. Monografia (Bacharel Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2017.

PIRES, F. S.; KUAN, G. S. S.; BENAZZI, R. C.; BUGAJER, S. **Preparação de Massa, Refinação**. In: PHILIP, P.; D'ALMEIDA, M. L. O. Tecnologia de Fabricação de Celulose e Papel. V. II. 2 ed, São Paulo. Publicação IPT, p.588-614, 1988.

ROSSI FILHO, S. **Papel: Propriedades do Papel de Impressão**. Portugal: Rossi Tecnologia Gráfica Ltda., 2005. Disponível em: chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/http://www.carlosrighi.com.br/177/Produ%C3%A7%C3%A3o%20Gr%C3%A1fica%2020101/11C%20-%20Propriedades%20dos%20Pap%C3%A9is.pdf. Acesso em: 10 out. 2023.

RYDHOLM, S. A. **Pulping Process**. New York: Interscience Publisher, 1965.

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 612-626, Mar-Apr 2005.

SAMISTRARO, G. **Propriedades Químicas e Físicas da Polpa e Papel Kraft por Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)**. Dissertação (Mestre em Ciências) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

SANJUAN, D. R. **Obtención de Pulpas y Propiedades de las Fibras para Papel**. Guadalajara: México, 1997.

SCALLAN, A. M. The Effect of Acidic Groups on the Swelling of Pulps: A Review. **Tappi Journal**, v. 66, n. 11, p. 73-75, Nov. 1983.

SCOTT, G. **Polymer and the Environment**. The Royal Society of Chemistry. In: Letchworth, UK, cap.5, p. 93. 1995.

SÉKULA, P. R. **Uso de Modelo de Referência para Melhoria do Processo de Fabricação de Papel Kraft**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2011.

SHAK, K. P. Y.; PANG, Y. L.; MAH, S. K. Nanocellulose: recent advances and its prospects in environmental remediation. **Beilstein J. Nanotechnol**, v. 9, p. 2479-2498, Sept. 2018.

SHARMA, M.; SHARMA, M.; AGUADO, R.; MURTINHO, D.; VALENTE, A. J. M.; SOUSA, A. P. M.; FERREIRA, P. J. T. A review on cationic starch and nanocellulose as paper coating componentes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 162, p. 578-598, Nov. 2020.

SHIMOYAMA, V. R. S.; BARRICHELO, L. E. G. **Influência de características anatômicas e químicas sobre a densidade básica da madeira de *Eucalyptus***. In: Congresso Anual da ABTCP, p. 23-36, Anais, São Parlo: ABTCP, 1991.

SILVA FILHO, M. F. **Aplicação da metodologia PDCA para a redução de quebras de papel de uma máquina de papel cartão.** Dissertação (Mestrado em Processos Industriais) - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 2015.

SILVA Jr, F. G. S. **Efeito do ritmo de produção sobre a eficiência de processos modificados de polpação para *Eulcayptus grandis* e *Populus tremuloides*.** Tese (Doutorado em Ciências Florestais), Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de cellulose. **O Papel**, v. 70, n. 7, p. 34-52, July 2009.

SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry: fundamentals and applications.** 2. ed. San Diego, California: Academic Press Inc, 1993.

SMOOK, G. A. **Handbook for pulp and paper technologists.** Atlanta: TAPPI, 1989.

STARKEY, H.; CHENOWETH, A.; JOHNSON, C.; SALEM, K. S.; JAMEEL, H.; PAL, L. Lignin-containing micro/nanofibrillated cellulose to strengthen recycled fibers for lightweight sustainable packaging solutions. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 2, p. 100135, Dec. 2021.

STELTE, W.; SANADI, A. R. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from two commercial hardwood and softwood pulps. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48 n. 24, p. 11211-11219, Oct. 2009.

SUBRAMANIAM, R. **Engineering fine paper by utilising the structural elements of the raw materials.** Thesis (Doctor of Science in Technology) - Helsinki University of Technology, Espoo, Finland, 2008.

SUNDHOLM, J. Mechanical Pulping. **Papermaking Science & Technology Series**, v. 5, Ed. TAPPI: New York, 1999.

TAIPALE, T., ÖSTERBERG, M., NYKÄNEN, A., RUOKOLAINEN, J. AND 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, July 2010.

TRACHE D.; TARCHOUN, A. F.; DERRADJI, M.; HAMIDON, T. S.; MASRUCHIN, N.; BROSSE, N.; HUSSIN, M. H. Nanocellulose: from fundamentals to advanced applications. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, p. 392, May. 2020.

TYAGI, P.; HUBBE, M. A.; LUCIA, L.; PAL, L. High performance nanocellulose-based composite coatings for oil and grease resistance. **Cellulose**, v. 25, n. 6, p. 3377-3391, May. 2018.

VAEZI, K.; ASADPOUR, G.; SHARIFI, S. H. Effect of coating with novel bio nanocomposites of cationic starch/cellulose nanocrystals on the fundamental properties of the packaging pape. **Polymer Testing**, v. 80, p. 106080, Dec. 2019.

VALENTE, C. A.; SOUSA, A. P. M.; FURTADO, F. P.; CARVALHO, A. P. Improvement program for Eucalyptus globulus at Portucel: Technological component. **Appita Journal**, v. 45, n. 6, p. 403-407, Nov. 1992.

WANG, X. **Improving the Papermaking Properties of kraft Pulp by Controlling Hornification and Internal Fibrillation**. Doctoral Thesis (Doctor of Science in Technology) - Helsinki University of Technology, Finland, 2006.

WANG, X.; PANG, Z.; CHEN, C.; XIA, Q.; ZHOU, Y.; JING, S.; WANG, R.; RAY, U.; GAN, W.; LI, C.; CHEN, G.; FOSTER, B.; LI, T.; HU, L. All-Natural, Degradable, Rolled-Up Straws Based on Cellulose Micro- and Nano-Hybrid Fibers. **Advanced Functional Materials**, v. 30, n. 22. p. 1910417, Apr. 2020.

WISTARA, N.; YOUNG, R. A. Properties and treatments of pulps from recycled paper. Part I. Physical and chemical properties of pulps. **Cellulose**, v. 6, p. 291-324, Dec. 1999.

WORLD ECONOMIC FORUM, 2022. **Top 25 recycling facts and statistics for 2022**. Disponível em: <https://www.weforum.org/agenda/2022/06/recycling-global-statistics-facts-plastic-paper/>. Acesso em: 01 nov. 2022.

YAMANAKA, S.; WATANABE, K.; KITAMURA, N.; IGUCHI, M.; MITSUHASHI, S.; NISHI, Y.; URYU, M. The structure and mechanical properties of sheets prepared from bacterial cellulose. **Journal of Materials Science**, v. 24, p. 3141-3145, Sept. 1989.

YUAN, Q.; BIAN, J.; MA, M. G. Advances in biomedical application of nanocellulose-based materials: a review. **Current Medicinal Chemistry**, v. 28, n. 40, p. 8275-8295, Nov. 2020.

ZHANG, Y.; DUAN, C.; BOKKA, S. K.; HE, Z.; NI, Y. Molded fiber and pulp products as green and sustainable alternatives to plastics: A mini review. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 7, n. 1, p. 14-25, Feb. 2022.

ZHOU, J.; CHEN, J.; HE, M.; YAO, J. Cellulose acetate ultrafiltration membranes reinforced by cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 39, p. 43946, June 2016.