

HELOISA OGUSHI ROMEIRO RAMIRES

**ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS PARA MELHORIA
DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PAPÉIS TISSUE E
SUA APLICAÇÃO PARA DIFERENTES POLPAS KRAFT
DE EUCALIPTO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL

2013

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

R173a
2013
Ramires, Heloisa Ogushi Romeiro, 1981-
Alternativas tecnológicas para melhoria de propriedades
mecânicas de papéis tissue e sua aplicação para diferentes polpas
kraft de eucalipto / Heloisa Ogushi Romeiro Ramires. – Viçosa,
MG, 2013.
xii, 120 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Rubens Chaves de Oliveira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 83-94.

1. Papel sanitário. 2. Eucalipto. 3. Celulose - Propriedades
mecânicas. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Engenharia Florestal. Programa de Pós-Graduação Mestrado
Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel. II. Título.

CDD adapt. CDO 634.9861

HELOISA OGUSHI ROMEIRO RAMIRES

**ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS PARA MELHORIA
DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PAPÉIS TISSUE E
SUA APLICAÇÃO PARA DIFERENTES POLPAS KRAFT
DE EUCALIPTO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 02 de Dezembro de 2013.

Ana Márcia M. L. Carvalho

Carolina Marangon Jardim

Rubens Chaves de Oliveira
(Orientador)

*A meu pai Aloisio,
minha mãe Neusa,
minha irmã Letícia,
meu esposo Luiz,
e a meus amigos verdadeiros.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família pelo apoio dedicado.

Ao professor Rubens Chaves de Oliveira pela orientação e conselhos.

Aos colegas de trabalho por suas contribuições valiosas.

Aos colegas de laboratório por seu excelente trabalho.

À Fibria e à Universidade Federal de Viçosa pela oportunidade de realizar este estudo.

CONTEÚDO

LISTA DE QUADROS.....	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
RESUMO.....	x
ABSTRACT	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 O MERCADO DE PAPÉIS TISSUE.....	3
2.2 AS CARACTERÍSTICAS DO PAPEL TISSUE.....	9
2.2.1 Atributos	10
2.3 AS PROPRIEDADES MECÂNICAS E O AUMENTO DO USO DO EUCALIPTO EM FORMULAÇÕES TISSUE	13
2.3.1 Índice de resistência à tração	14
2.3.2 Comprimento de auto-ruptura ou Breaking length.....	16
2.3.3 RBA	17
2.3.4 Tração Zero-Span	18
2.3.5 Resistência ao Rasgo	19
2.4 CARACTERÍSTICAS DAS FIBRAS E SUA RELAÇÃO COM AS PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	22
2.4.1 Comprimento da fibra.....	23
2.4.2 Coarseness	24
2.4.3 Curl	26
2.4.4 Kink	27
2.4.5 Teor de finos.....	27
2.5 PROPRIEDADES QUÍMICAS DA POLPA CELULÓSICA E SUA RELAÇÃO COM AS PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	29
2.5.1 Teor de Ácidos Carboxílicos	29
2.5.2 pH	31
2.5.3 Teor de Hemiceluloses	32
2.5.4 Demanda Iônica.....	34
2.5.5 Zeta potencial	35
2.6 ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS PARA MELHORIA DE RESISTÊNCIA MECÂNICA	39
2.6.1 Refinação	40
2.6.2 Uso de aditivos químicos.....	43
2.6.3 Inclusão de Fibras Longas na Composição do Papel	52
3. MATERIAS E MÉTODOS	55
3.1 Materiais	55
3.2 Métodos	56
3.2.1 Caracterização das amostras	56
3.2.1.1 Morfologia.....	56
3.2.1.2 Características Químicas	56
3.2.2 Tratamentos da polpa.....	57
3.2.2.1 Processo de amidação.....	58
3.2.2.3 Avaliação dos Tratamentos	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
4.1 Propriedades Morfológicas.....	61

4.2 Características Químicas	64
4.3 Área relativa de ligação (RBA).....	68
4.4 Resultados dos tratamentos realizados	70
4.4.1 Características Químicas	70
4.4.2 Testes físicos em papel.....	72
4.4.3 Medição da área relativa de ligação (RBA).....	78
4.4.4 Resistência à drenabilidade °SR	80
5. CONCLUSÕES	81
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83
7. APÊNDICE	95
7.1. Morfologia.....	95
7.1.1 Results for: T-STUDENT A-B.....	95
7.1.2 Results for: T-STUDENT A-C.....	97
7.1.3 Results for: T-STUDENT B-C.....	99
7.2 Ácidos Carboxílicos, Pentosanas e Viscosidade:	102
7.2.1 Results for: T-STUDENT A-B.....	102
7.2.2 Results for: T-STUDENT A-C.....	105
7.2.3 Results for: T-STUDENT B-C.....	108
7.3 Results for: T-STUDENT RBA	111
7.4 Results for: Demanda Iônica e Zeta Potencial	114
7.4.1 Results for: Demanda e Zeta A-B	114
7.4.2 Results for: Demanda e Zeta A-C	115
7.4.3 Results for: Demanda e Zeta B-C.....	116
7.5 Teste de Identidade de Modelos.....	117

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Características de produto final desejadas de cada tipo de papel tissue. Fonte: Adaptado de Faez (2005), Gonçalves (2001) e Campos (2010).	9
Quadro 2: Comprimento e Coarseness das fibras. Modificado de Gonçalves (2001).	26
Quadro 3: Tamanho e formato de grânulos de amido de diferentes plantas (JANE ET AL. 1992; COLONNA ET AL. 1998; CHANG ET AL. 2004; KARKALAS ET AL. 2004; AYOUB & RIZVI, 2009), CITADOS POR SONG, 2011.	44
Quadro 4: Normas e equipamentos utilizados.	57
Quadro 5: Normas e equipamentos utilizados.	59
Quadro 6: Resumo de avaliações estatísticas para diferenças entre médias, com 95% de nível de confiança pelo teste t - student.	64
Quadro 7: Diferenças estatísticas entre médias representadas por letras.	68
Quadro 8: Resumo da avaliação estatística de comparação de médias com intervalo de confiança de 95% pelo teste t-student, indicando com letras diferentes resultados estatisticamente diferentes.	78
Quadro 9: Resumo da avaliação estatística de comparação de médias com intervalo de confiança de 95% pelo teste t-student.	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Capacidade produtiva de papel tissue por empresa, na região norte-americana. (PETÄJÄ, 2010).....	4
Figura 2: Capacidade produtiva de papel tissue por empresa, na região latino-americana (PETÄJÄ, 2010).....	5
Figura 3: Consumo per capita de papel tissue por região ou país, nos anos de 1990, 2000 e 2009 (KILPI, 2011).	5
Figura 4: Consumo absoluto de papel tissue por país (KILPI, 2011).	6
Figura 5: Destino da produção de polpa de mercado, e crescimento esperado nos anos de 2010 a 2025 (FIBRIA, 2011).	7
Figura 6: Demanda projetada de papéis por tipo entre os anos de 2010 a 2025 (RISI, citada em Fibria, 2011).	7
Figura 7: Distribuição do consumo de fibras por tipo para papéis tissue (RAUVANTO, 2012).	8
Figura 8: Imagem destacada de uma ligação entre fibras.	17
Figura 9: Mecanismos de fratura em papel. Adaptada de Mark, 1983.	20
Figura 10: Teste de rasgo Elmendorf (MARK, 1983).	21
Figura 11: Sistema de cargas para medição de rasgo no plano (MARK, 1983).	21
Figura 12: Comportamento do rasgo Elmendorf e no Plano de acordo com a densidade da folha (MARK, 1983).	22
Figura 13: Número de fibras por grama versus coarseness das fibras (MILANEZ, 2007).	25
Figura 14: Microscopia eletrônica apresentando o efeito do tratamento mecânico para aumento de curl, visualizado na foto mais à direita da Figura. Adaptado de Gonçalves (2001).	27
Figura 15: Ilustração mostrando finos e fragmentos de fibras dispersos. (FOELKEL, 2007, citando Techpap, CTP Grenoble & Regmed).	28
Figura 16: Adição nucleofílica do ânion hidroperóxido, em meio alcalino, à carbonila da estrutura dos carboidratos (JARDIM, 2010); GRATZL, 1990).	30
Figura 17: Efeito do pH inicial de branqueamento por peroxidação no índice de tração e rasgo de uma polpa de celulose branqueada aditivada com xilanas (LI ET AL, 2011).	32
Figura 18: Evolução do grau Shopper Riegler em função da energia de refinação para a pasta convencional (CV-2N) e modificada (FTR-2N), esta última com teor de hemiceluloses 4% menor (ANJOS ET AL, 2004).	33
Figura 19: Representação esquemática do zeta potencial. (MALVERN EQUIPAMENTS TECHNICAL NOTE, 2013).	36
Figura 20: Métodos de medição de potencial zeta (GARCIA, 2008).	38
Figura 21: Transições do zeta potencial conforme a adição de cargas catiônicas em um sistema de máquina de papel, bem como comportamento da retenção (FINUSCONTROLE, acesso em 10.03.2013).	39
Figura 22: Mecanismo de refinação (VAZ, 2005).	40
Figura 23: Refinadores tipo Valey (a), Discos (b) e Cônico (c e d) (REEVES & CÂNON, 1994).	41
Figura 24: Imagens (x1000) de fibras refinadas em moinho PFI (a) 17°SR, (b) 35°SR, (c) 45°SR (YASUMURA, 2008).	42
Figura 25 – Estruturas moleculares do amido (esquerda: amilose; direita: amilopectina) (SONG, 2011).	45

Figura 26.a: Mecanismo de ligação com a celulose – amido catiônico (OLIVEIRA, 2011).	48
Figura 26.b: Mecanismo de ligação com a celulose – amido anfótero (OLIVEIRA, 2011).	48
Figura 27: Estrutura da cadeia polimérica da CMC (JARDIM, 2010).	48
Figura 28: Resinas a base e uréia formaldeído (OLIVEIRA, 2011).	50
Figura 29: Resinas a base e melanina-formaldeído (OLIVEIRA, 2011).	50
Figura 30 (a): Hipótese do mecanismo de ação da poliamida-amina-epicloridrina sobre a celulose.	52
Figura 30 (b): Hipótese do mecanismo de reação da poliamida-amina-epicloridrina com a celulose (JURECIC, 1958, 1960; FREDHOLM ET AL., 1983; ESPY, 1988; DEVORE ET AL., 1993; Citados por LIU & HSIEH, 2004).	52
Figura 31: Aumento do comprimento médio da composição com o incremento de fibras longas na composição (RAMIRES ET AL, 2013).	53
Figura 32: Avaliação de índice de tração para misturas de híbridos de <i>E. Grandis</i> com <i>E. Urophylla</i> (HW) e <i>P. radiata</i> (SW) com refinação em níveis 500 PFI e 1500 PFI da fibra de <i>P. radiata</i> (SW) (RAMIRES ET AL, 2013).	53
Figura 33: Avaliação de índice de rasgo para misturas de híbridos de <i>E. Grandis</i> com <i>E. Urophylla</i> (HW) e <i>P. radiata</i> (SW) com refinação em níveis 500 PFI e 1500 PFI da fibra de <i>P. radiata</i> (SW) (RAMIRES ET AL, 2013).	54
Figura 34: Ilustração esquemática do experimental realizado	58
Figura 35: Ilustração esquemática do procedimento de amidação.	59
Figura 36: Comprimento ponderado das fibras de celulose testadas: A, B e C.	61
Figura 37: Coarseness das fibras de celulose testadas: A, B e C.	62
Figura 38: Espessura de parede das fibras de celulosas testadas: A, B e C.	62
Figura 39: Percentagem de finos das fibras de celulose testadas: A, B e C.	63
Figura 40: Fibrilação das fibras de celulose testadas: A, B e C.	63
Figura 41: Quantidade de ácidos carboxílicos presentes nas polpas A, B e C.	65
Figura 42: Viscosidade das polpas A, B e C.	66
Figura 43: Conteúdo de pentosanas das polpas A, B e C.	67
Figura 44: pH das polpas A, B e C.	67
Figura 45: Demanda Catiônica e Zeta Potencial das polpas A, B e C.	68
Figura 46: Área relativa de ligação entre fibras (RBA).	69
Figura 47: Placa de vidro com fibras prensadas para avaliação de RBA – CyberFlex.	69
Figura 48: Demanda Catiônica dos tratamentos realizados sob condições de refino PFI. Amostras A e B foram refinadas e submetidas à dosagem de amido com 5 kg/ton e 15 kg/ton.	70
Figura 49: Zeta Potencial dos tratamentos realizados sob condições de refino PFI. Amostras A e B foram refinadas e submetidas à dosagem de amido com 5 e 15 kg/ton de polpa.	71
Figura 50: Índice de tração das amostras sem adição de amido, refinadas em moinho PFI.	72
Figura 51: Índice de tração das amostras sem adição de amido, e com adição de 5 kg e 15 kg/ton, refinadas em moinho PFI.	73
Figura 52: Número de revoluções necessárias para atingir o mesmo patamar de índice de tração que a amostra A, após 1500 revoluções PFI (60Nm/g).	74
Figura 53: Número de pontos de incremento do índice de tração (Nm/g) para o tratamento com 5 kg de amido / tonelada, comparado à mesma amostra sem adição do amido.	75
Figura 54: Alongamento das amostras sem adição de amido, e com adição de 5 kg/ton e 15 kg/ton, refinadas em moinho PFI (0, 500, 1500 e 3000 revoluções).	75

Figura 55: Bulk das amostras A e B, sem adição de amido e com adição de 5 kg/ton e 15 kg/ton, refinadas em moinho PFI.....	76
Figura 56: Bulk das amostras sem adição de amido, e com adição de 5 kg/ton e 15 kg/ton, em relação a seu índice de tração.....	77
Figura 57: Capacidade de absorção Klemm das amostras sem adição de amido, e com adição de 5 kg/ton e 15 kg/ton, refinadas em moinho PFI.....	77
Figura 58: RBA das amostras A e B, sem adição de amido, para níveis 0 e 1500 revoluções PFI.....	78
Figura 59: RBA das amostras A e B, com e sem adição de amido, sem qualquer nível de refinação.....	79
Figura 60: RBA das amostras A e B, sem adição de amido, sem refino e com refino de 1500 revoluções PFI.....	80

RESUMO

RAMIRES, Heloisa Ogushi Romeiro, M.Sc, Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2013. **Alternativas tecnológicas para melhoria de propriedades mecânicas de papéis tissue e sua aplicação para diferentes polpas kraft de eucalipto.** Orientador: Rubens Chaves de Oliveira. Coorientadores: Cláudio Mudado Silva e Jorge Luiz Colodette.

A indústria de papéis tissue vem se consolidando como uma excelente alternativa para o consumo de fibras celulósicas de eucalipto. Dada a grande competitividade da indústria de celulose e papel, percebe-se atualmente uma tendência de aumento da porcentagem de fibras de eucalipto na composição dos papéis tissue, seja para geração de melhores propriedades, seja para redução do custo com a matéria-prima, visto que as fibras longas possuem patamar histórico de preço mais elevado. Neste contexto, o grande entrave para a substituição de fibras longas pelo eucalipto é geralmente a resistência mecânica da folha de papel, que impacta não só o produto final como também o andamento e velocidade da máquina de papel. Assim, este trabalho objetivou verificar o potencial de geração de propriedades mecânicas de diferentes fibras de celulose de eucalipto de híbridos *Eucalyptus urophyllae* *Eucalyptus grandis*, em função de suas características químicas, físicas e morfológicas, bem como seu comportamento quando submetidas às mais relevantes tecnologias disponíveis para incremento destas propriedades, como o refino e a amidação. Neste estudo, de forma geral, as polpas de maior alcalinidade e maior conteúdo de ácidos carboxílicos mostraram propriedades mecânicas superiores em resistência à tração e alongamento, porém maior resistência à drenabilidade. Apresentaram também menor fibrilação e RBA (relative bonded area). Todas as amostras desenvolveram melhores propriedades quando submetidas ao tratamento de amidação com amido de milho de característica anfótera, porém, em baixos níveis de refino, a amostra com maior conteúdo de ácidos carboxílicos desenvolveu maior incremento de resistência à tração. Todas as medições foram avaliadas do ponto de vista estatístico. Desta maneira, pode-se verificar que as alternativas tecnológicas avaliadas, tanto para a geração de polpas de mercado diferenciadas, quanto para seu tratamento

durante o processo de fabricação de papel, podem incrementar significativamente as propriedades mecânicas dos papéis tissue.

ABSTRACT

RAMIRES, Heloisa Ogushi Romeiro, M.Sc, Universidade Federal de Viçosa, December, 2013. **Technologies for mechanical properties improvement and its application for different kraft pulps focused on tissue paper.** Adviser: Rubens Chaves de Oliveira. Co-advisers: Cláudio Mudado Silva and Jorge Luiz Colodette.

The tissue paper industry is consolidating as a good alternative in consumption of eucalyptus pulp fibers. Referred to the high competitive level of pulp and paper industry, it is currently perceived an increase trend in the usage of eucalyptus pulp in tissue furnish, been demanded by the need to created better properties, but also in substitution of more expensive fibers like long fibers. In this context, a barrier for long fiber replacement is normally the resulted mechanical properties, which may impact the final product and runnability of paper machines. This master thesis aims to essay the potential of mechanical strength generation of different eucalyptus market pulps from *Eucalyptus urophylla* and *Eucalyptus grandishybrids* according to their chemical, physical and morphological characteristics. Also was studied their behavior under the most relevant technologies for strength properties increase such as refining and starch adsorption. In this study, the pulps with higher alkalinity and higher carboxylic acid content, related to its production technology process, showed superior mechanical properties such as tensile strength and elongation, but higher resistance to drainability. They also resulted in smaller fibrillation and relative bonded area (RBA). All samples developed better properties when submitted to the starch absorption with corn amphoteric starch, but under lower refining levels, the sample with higher carboxylic acids developed a higher tensile strength. Thus, it was possible to verify that current evaluated technologies, whether for differentiation in pulp process or for treating fibers in the paper process can increase significantly the mechanical properties of tissue paper.

1. INTRODUÇÃO

Dentre os vários tipos de papéis a que se destinam as fibras de eucalipto, os papéis do tipo sanitário ou tissue são de grande relevância tanto por já se apresentarem como grandes consumidores destas fibras, quanto por possuírem atualmente as maiores perspectivas de crescimento de mercado.

Segundo Rauvanto (2012), o mercado mundial de fibras atual é da ordem de 398 milhões de toneladas por ano, sendo que deste total, em torno de 55% corresponde ao mercado de fibras recicladas e 45% ao mercado de fibras virgens.

O mercado de fibras virgens, portanto, responde por ao redor de 179 milhões de toneladas. Este segmento se subdivide ainda no que se convencionou chamar de fibras de mercado, com produção atual de 54 milhões de toneladas e em fibras integradas, com em torno de 125 milhões de toneladas de polpa.

As fábricas chamadas integradas são aquelas que possuem linha de fibras interligada à produção de papel, não passando, portanto pela etapa de secagem da polpa celulósica, como é o caso das fábricas de fibras de mercado.

O consumo de fibras de mercado para produção de papéis tissue, segundo Fibria (2011), responde atualmente por em torno de 24% do total de polpa de mercado, sendo comercializadas, portanto, ao redor de 13 milhões de toneladas para este fim.

Estes papéis levam em sua composição, baixo ou nenhum teor de cargas minerais, sendo compostos quase que exclusivamente por polpa celulósica, das quais se requerem propriedades potenciais como maciez e alta absorção ao mesmo tempo em que

apresentem bom andamento em máquina de papel, o que é associado às propriedades mecânicas. Isto representa um grande desafio às fibras componentes da composição.

Este trabalho objetiva verificar o potencial de geração de propriedades mecânicas de diferentes fibras de celulose de eucalipto de híbridos de *Eucalyptus urophyllae* *Eucalyptus grandis*, em função de suas características químicas, físicas e morfológicas, bem como seu comportamento quando submetidas às mais relevantes tecnologias disponíveis para incremento destas propriedades, como o refino e a amidação.

2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O MERCADO DE PAPÉIS TISSUE

Os papéis tissue podem ser definidos como papéis de gramaturas típicas entre 10 g/m² e 50 g/m², e com características marcantes como alta absorção de líquidos, alta flexibilidade e maciez (OYAKAWA, 2004).

Os produtos tissue comumente encontrados são os papéis do tipo higiênico, toalha, lenços faciais e guardanapos, seja na linha de consumo, na qual os clientes finais são os próprios consumidores domésticos, seja na linha institucional, na qual os clientes são empresas ou instituições como hospitais, indústrias ou grandes comércios.

Atualmente, o volume de polpade mercado destinada ao mercado de papéis tissue é da ordem de 13 milhões de toneladas por ano, sendo a indústria consumidora relativamente concentrada. Na América do Norte, que é atualmente o maior mercado consumidor deste tipo de papel, as empresas Georgia Pacific, Kimberly-Clark e Procter and Gamble, segundo Petäjä (2010), detêm 62% de seu mercado.

A Figura 1 consolida estes dados em comparação com outras empresas no mesmo setor.

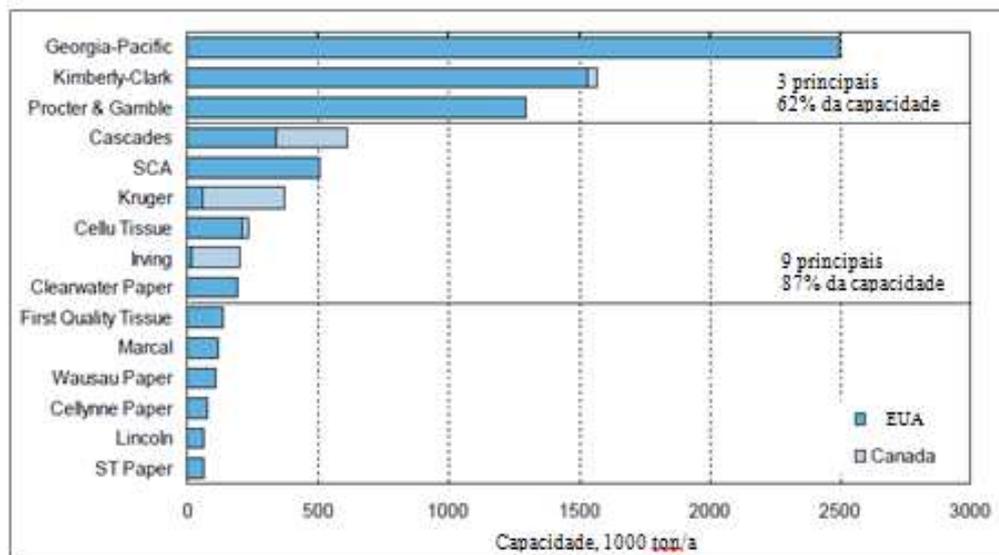


Figura 1: Capacidade produtiva de papel tissue por empresa, na região norte-americana.(PETÄJÄ,2010).

No mercado Latino-Americano esta concentração é menos acentuada, sendo que os 3 maiores grupos, Kimberly-Clark, CMPC e SCA possuem em conjunto em torno de 48% do mercado, como ilustrado na Figura 2. Nesta região, é mais comum também a presença de competidores locais, presentes em apenas um país. Aproximadamente 45% da capacidade instalada atual é fornecida por este tipo de empresa. Os grandes grupos globais, no entanto, vêm se expandindo rapidamente, fortalecendo suas posições e contribuindo para a perspectiva de um maior grau de consolidação também nesta região (PETÄJÄ, 2010).

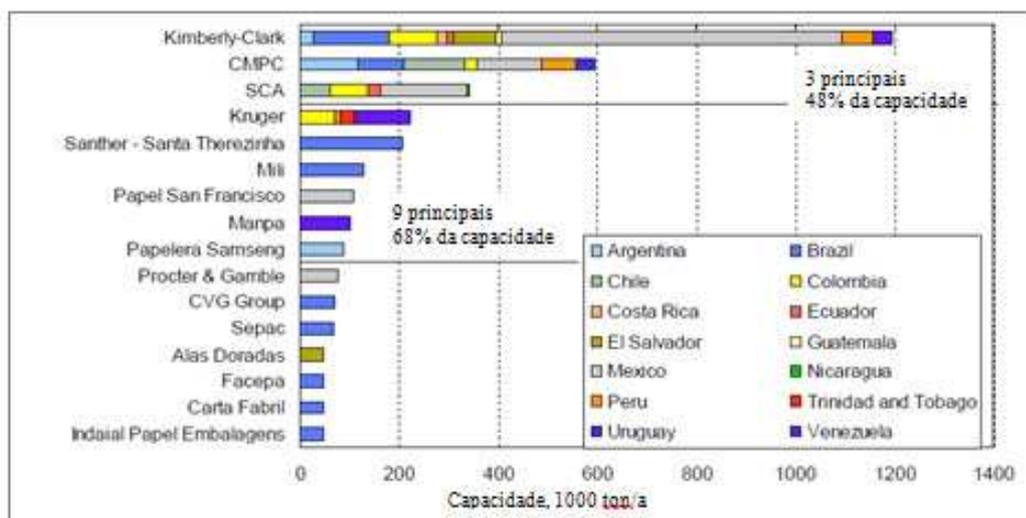


Figura 2: Capacidade produtiva de papel tissue por empresa, na região latino-americana (PETÄJÄ,2010).

Segundo Kilpi (2011), cada região possui diferentes características de consumo per capita, sendo que neste quesito, também o maior nível de consumo se encontra na América do Norte. As maiores oportunidades de crescimento estão concentradas na Ásia, principalmente na China, sendo seguidas por Europa Oriental, Oriente Médio e América Latina. A Figura 3 indica quantitativamente o consumo per capita nestas regiões.

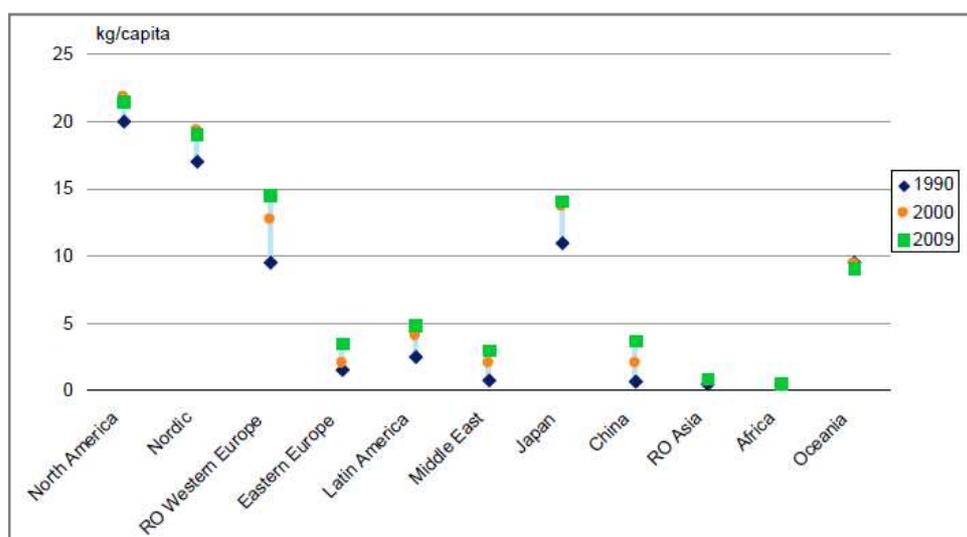


Figura 3: Consumo per capita de papel tissue por região ou país, nos anos de 1990, 2000 e 2009 (KILPI,2011).

Comparando-se os perfis atuais dos dez maiores países consumidores (Figura 4) percebem-se grandes divergências, sendo que a concentração de consumo se encontra nos EUA e Europa Ocidental, enquanto que China e Europa oriental lideram as taxas de crescimento. Em parte, isto se deve ao fato de que o crescimento nos países de grande consumo é naturalmente mais difícil em função do amadurecimento intrínseco do mercado. Além deste fator, há também o crescimento natural da economia de países como China e integrantes da Europa oriental.

Vale pontuar ainda que, enquanto que nos mercados já estabelecidos e de grande consumo absoluto, como EUA e Europa ocidental, os diferenciais técnicos como maciez, elevado volume específico, resistência e absorção são características chave para o sucesso de um produto tissue, nos mercados emergentes, muitas vezes o abastecimento da população se dá através de marcas de baixa qualidade e diferenciação exclusiva em preço. A Figura 4 mostra os valores de consumo total absoluto por país.

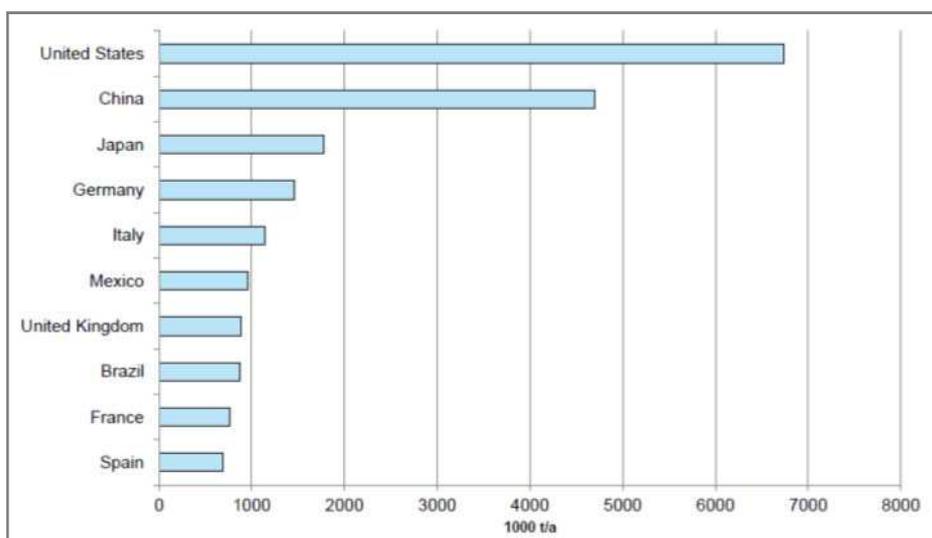


Figura 4: Consumo absoluto de papel tissue por país (KILPI, 2011).

As perspectivas futuras de crescimento do setor de tissue são mais favoráveis em comparação com os segmentos de imprimir e escrever, imprensa e especiais. O potencial de crescimento, segundo RISI e Fibria (2011), é de em torno de 4% ao ano, estando apenas abaixo do crescimento esperado para o segmento de “containerboard”, que é de 5%, quando se observa o cenário esperado até 2025.

A Figura 5, modificada de Fibria (2011), reflete este cenário.

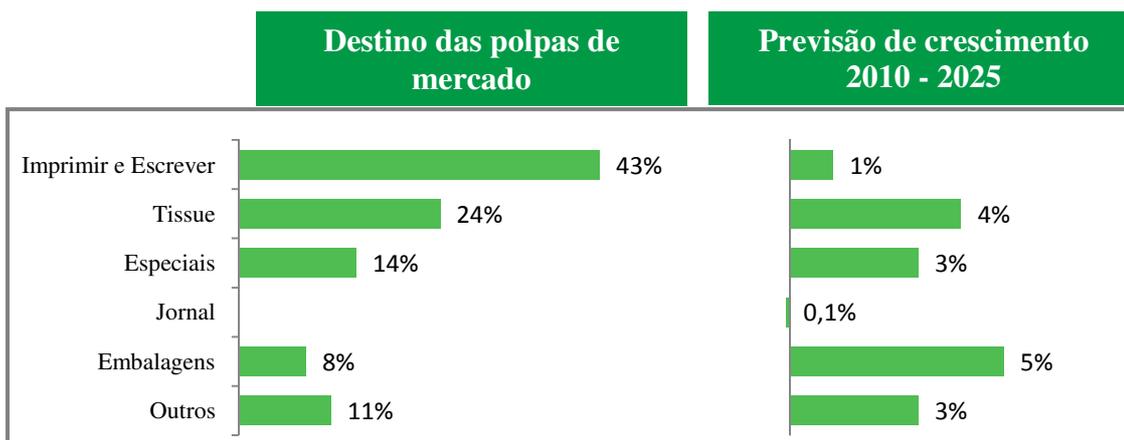


Figura 5: Destino da produção de polpa de mercado, e crescimento esperado nos anos de 2010 a 2025 (FIBRIA, 2011).

Em termos de volume consumido a Figura 6 ilustra a composição do mercado de papéis de maneira geral, e mostra a evolução prevista até o ano de 2025.

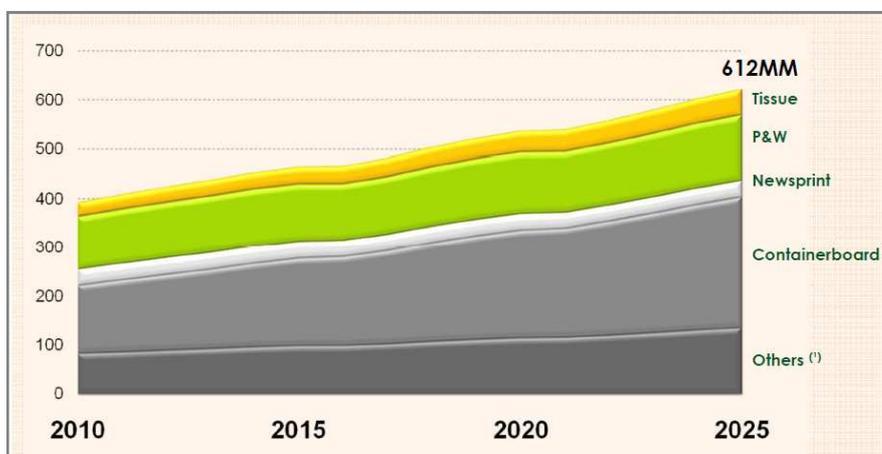


Figura 6: Demanda projetada de papéis por tipo entre os anos de 2010 a 2025 (RISI, citada em Fibria, 2011).

As fibras de celulose são quase a totalidade da composição deste tipo de papel, pois há baixa ou nenhuma inserção de aditivos ou cargas em sua composição. São consumidas principalmente fibras recicladas e fibras curtas virgens, ambas branqueadas.

A Figura 7, citada em Rauvanto (2012), mostra a distribuição do consumo de fibras por este setor:

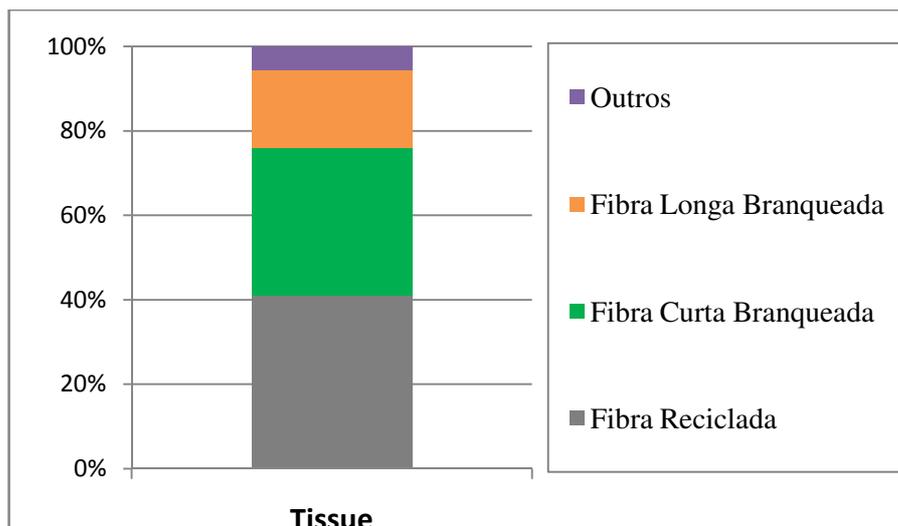


Figura 7: Distribuição do consumo de fibras por tipo para papéis tissue (RAUVANTO,2012).

Segundo Petäjä (2010), o fato de o papel tissue ser composto quase que exclusivamente por fibras é uma das razões pela qual o impacto do preço da polpa celulósica no preço do papel final é da ordem de 40% a 60%. Isto faz com que nos momentos em que o preço da polpa celulósica se torna elevado, o produtor de papel tissue tenha suas margens reduzidas em função da dificuldade de transferência de preço para o consumidor final. Este fato é mais agravado quando se tem, tal qual na Europa, uma menor concentração de mercado.

Apesar disso, as margens de lucro do segmento tissue têm sido maiores e mais estáveis do que a maioria dos outros segmentos papeleiros, pois os ciclos de crise econômica afetam menos a demanda por este tipo de produto. Somando-se a este fato, o potencial de crescimento e características de mercado acima apresentadas, o mercado de papéis tissue se apresenta como uma alternativa de baixo risco para investimentos, atraindo inclusive investimentos de empresas concentradas em outros tipos de segmentos de papel (PETÄJÄ, 2010).

Particularmente a América Latina e o Brasil oferecem boas oportunidades de margem aos produtores de tissue, em função de seu crescimento mais acelerado, disponibilidade de matéria-prima de polpa branqueada de Eucalipto e grande possibilidade de melhoria de qualidade dos papéis através de novos desenvolvimentos e diferenciação de produtos (PETÄJÄ, 2010). Este último fator é de grande importância, principalmente para os produtores globais, pois estes já experimentam em mercados mais maduros níveis de qualidade e diferenciação mais elevados, possuindo vantagens

em comparação com produtores locais que focam em produtos de baixo custo e que representam boa parte do mercado atual.

2.2 AS CARACTERÍSTICAS DO PAPEL TISSUE

Os consumidores exigem destes papéis algumas características marcantes para que seja obtida boa aceitação no mercado. Alguns autores divergem vagamente do que seria o papel tissue ideal, no entanto, há, de maneira geral, certa opinião padrão sobre quais seriam as características ideais para cada tipo de produto. Desta forma, e de maneira resumida, o Quadro 1 concentra as principais características de produto final para cada tipo de papel:

Quadro 1: Características de produto final desejadas de cada tipo de papel tissue.
Fonte: Adaptado de Faez (2005), Gonçalves (2001) e Campos (2010).

Papel	Características desejadas
Higiênico	Maciez, Bulk, Absorção, Resistência
Toalha	Absorção, Resistência a úmido, Bulk, Resistência a seco, Maciez
Guardanapo	Maciez, Bulk, Resistência a seco, Textura, Absorção
Facial	Maciez, Resistência a úmido, Resistência a seco, Absorção

Para todos os autores, a questão da maciez aparece como fundamental, em todos os tipos de papel, sendo que para o higiênico e facial este item aparece como ainda mais relevante. No caso dos papéis toalha, a absorção e resistência são os itens de maior importância (FAEZ, 2005; GONÇALVES, 2001; CAMPOS, 2010).

Algumas destas características são também mais ou menos relevantes dependendo, por exemplo, de questões regionais. Mercados como Europa, por exemplo, demandam maiores níveis de resistência, enquanto que EUA são mais cativados pela propriedade maciez.

O fabricante de tissue leva em consideração estas diferentes necessidades no momento de definir suas matérias primas e processos, para que os atributos acima possam ser preenchidos com sucesso. Porém, muitas vezes, o fabricante necessita

primar pelo bom andamento de máquina para reduzir seus custos de produção, utilizando fibras de maior resistência em detrimento da maciez.

2.2.1 Atributos

2.2.1.1 Maciez

A maciez é uma propriedade relacionada à sensação humana ao tocar ou manusear o papel. Não apenas a sensação tátil influencia esta percepção, mas também a sensação visual e a audição têm papel fundamental na classificação pessoal entre mais macio ou menos macio (LIU & HSIEH, 2004).

Desta forma, é uma propriedade que envolve elevado grau de subjetividade com relação à avaliação, não sendo facilmente medida. As condições em que se realiza um teste para determinação comparativa de maciez, como temperatura e iluminação do ambiente também se refletem em percepções diferentes do experimentador em relação a uma mesma amostra. Atualmente, a maneira ainda considerada a mais acurada para determinação da maciez de uma amostra de papel é a realização de um painel de maciez, com integrantes que possuam certa experiência neste tipo de avaliação.

Em detrimento da dificuldade de se avaliar a maciez, cujas alternativas abordaremos ao final deste capítulo, é amplamente aceito que a maciez possui dois componentes principais: a maciez superficial e a maciez estrutural (OLIVEIRA, 2010).

A maciez superficial é a percepção gerada quando o experimentador fricciona suavemente com os dedos a superfície do papel tissue amostrado, enquanto que a maciez estrutural, por sua vez, é obtida quando a amostra do papel é amassada pelas mãos do experimentador, e desta forma, também as sensações da visão e audição contribuem para a percepção final (LIU & HSIEH et al., 2004).

A maciez estrutural é geralmente correlacionada ao módulo de elasticidade da folha, enquanto que a superficial se correlaciona com sua textura superficial (AMPULSKI ET AL, 1991).

É previamente conhecido da literatura que propriedades como bulk, compressibilidade, módulo de elasticidade ou módulo de Young e rigidez estão correlacionados à sensação de maciez. Uma folha mais volumosa gera uma maior sensação de maciez quando mantidas as outras propriedades da folha. Em

contrapartida, uma folha que possua, para um mesmo alongamento, um maior módulo de Young terá maior resistência e menor maciez (HOLLMARK, 1983).

Com relação à textura superficial, um grande número de fibras livres se pronunciando na superfície da folha poderia estimular uma sensação aveludada. Neste caso haveria uma maior percepção de maciez superficial. Desta forma, o pronunciamento de fibras livres é comumente utilizado para o estudo da textura superficial do papel tissue (AMPULSKI ET AL, 1991).

Segundo Ruiz et al (2010), a fabricação industrial de tissue vem constatando que a origem da fibra utilizada influencia grandemente a maciez do produto final. Por esta razão, para papéis tissue como higiênicos e faciais, as polpas de eucalipto são atualmente consideradas como referências para a geração de maciez. Este é um forte indicativo de que a natureza das fibras tem participação fundamental na geração de maciez.

No estudo acima referido, protagonizado por Ruiz, e publicado em 2010, foi elaborado um estudo com a intenção de expandir o conhecimento do impacto das características das fibras bem como o desenvolvimento de um modelo para avaliação do que foi chamado de potencial de maciez destas fibras. Para tanto, elaborou-se um método para confecção de folhas que foram validadas em termos de maciez por um grupo de pessoas experientes, de modo a estabelecer uma relação entre características das fibras e as medições obtidas. Foram avaliadas 13 polpas comerciais, e o potencial de maciez obtido pelo método desenvolvido e o painel realizado apresentou correlação da ordem de 86%. As polpas de eucalipto resultaram em maior potencial de maciez, sendo que as de coníferas apresentaram os menores resultados. Também foi avaliado o efeito da refinação, e esta se mostrou prejudicial ao efeito de maciez, atribuída à maior consolidação da folha. As propriedades das fibras utilizadas no modelo com impacto positivo para a maciez foram o curl e o conteúdo de finos em área, enquanto que kinks, conteúdo de fibras quebradas, e o conteúdo de finos em comprimento mostraram impacto negativo.

2.2.1.2 Volume específico (bulk)

O volume específico ou bulk da folha, geralmente medido em cm^3/g , é considerado o volume que determinada massa de fibras ocupa no espaço ao passar pelo processo

deformação de uma folha de papel. Amplamente associado à maciez estrutural, um papel com maior bulk possui o que se chama de corpo do papel, tornando-o mais agradável às sensações que geram a percepção de maciez (LIU & HSIEH, 2004).

2.2.1.3 Absorção

A absorção refere-se à capacidade de um determinado papel de absorver e reter líquidos, geralmente medida em massa de água retirada numa determinada massa de papel amostrada, sendo também mensurada a questão velocidade, ou seja, a massa de água que um papel pode absorver em determinada unidade de tempo (OYAKAWA, 2004).

Vários fatores influenciam o atributo absorção, sendo que os principais são a porosidade e geometria do papel, a composição química da polpa e as propriedades das fibras. A porosidade do papel é fator determinante para a questão da absorção pois os poros formam uma rede conectada dentro da malha do papel, transportando os fluidos por capilaridade. Deve haver um balanço com relação à quantidade de poros, pois se a folha for muito pouco porosa há grande dificuldade para se realizar o transporte por capilaridade. Por outro lado, a excessiva porosidade faz com que existam poucos pontos de contato entre as fibras e a água, gerando baixa capacidade de absorção. Nesta linha, pode-se inferir, por exemplo, que papéis que possuam maior valor de volume específico (ou menor densidade) possuirão também maior capacidade de absorção de líquidos, pois haverá mais pontos e canais mais largos ou abertos e, conseqüentemente, menor resistência à passagem de líquidos (OYAKAWA, 2004).

2.2.1.4 Resistência a seco

A resistência a seco, também chamada de resistência à tração a seco do papel, é definida como a quantidade de força, numa determinada direção, que uma folha de papel pode suportar sem se romper. A medição é ponderada pela gramatura do papel testado (MARK, 1983).

O bom andamento da máquina de papel, principalmente no caso de máquinas de altas velocidades como as atuais, é muito relacionado a esta característica, uma vez que

folhas de baixos níveis de resistência à tração podem não suportar as forças a que são submetidas ao longo da máquina e gerar quebras de folha.

Com relação aos requisitos de produto final, o atributo resistência à tração é particularmente importante no caso de papéis do tipo toalha e guardanapos, estando fortemente associado ao comprimento das fibras de origem e às ligações fibra a fibra presentes no papel. No caso de papéis deste tipo, utiliza-se para a geração de maiores resistências, certa quantidade de fibras longas (de 30% a 40%) com o intuito de prover ao papel características de maior resistência, além da presença de aditivos, como por exemplo, produtos a base de amidos.

2.2.1.5 Resistência a úmido

Especialmente relacionados aos papéis do tipo toalha, este atributo é definido como sendo a resistência do papel após receber certa quantidade de água e, tal qual a resistência a seco do papel, é muito associado à questão do comprimento das fibras. No caso específico de papéis toalha, é muito comum o uso de aditivos a base de poliamida-amina epiclорidrina para otimização desta propriedade.

2.3 AS PROPRIEDADES MECÂNICASE O AUMENTO DO USO DO EUCALIPTO EM FORMULAÇÕES TISSUE

Todos os tipos de papéis demandam certo nível de resistência não apenas para satisfazer o usuário final, mas também em função das operações de conversão (HE, 2005). No caso dos papéis tissue, em específico, operações como secagem, crepagem e conversão são intrinsecamente ligadas à resistência da folha, que, por sua vez proporciona o bom andamento da máquina de papel (HE, 2005). Desta forma, a resistência é o maior entrave à maior incorporação de fibras de eucalipto na composição dos papéis tissue em função da geração de menores valores de resistência à tração a seco, a úmido e ao rasgo.

A resistência do papel é determinada tanto pelas características das fibras isoladamente como da rede fibrosa, na medida em que cada folha é formada por milhares de ligações entre fibras. Estas propriedades incluem as dimensões e o zero

spam das fibras, as forças e área de ligação, o número de contatos entre fibras e a densidade das folhas. É essencial o entendimento das relações entre estas propriedades fundamentais e a resistência do papel para que seja possível a geração de melhorias nesta propriedade (HE, 2005).

2.3.1 Índice de resistência à tração

O índice de resistência à tração é a medida de resistência a seco mais utilizada para avaliação comparativa de propriedade mecânica de papéis. O teste é realizado através de um dispositivo que traciona um corpo de prova de papel, com forças de direções uniaxiais opostas, até o rompimento das amostras (MARK, 1983).

Mede-se então a força realizada para que se chegue à fratura, e pondera-se pela gramatura da amostra, que deve ser uniforme. Durante o teste, a máxima força exercida ocorrerá no momento justamente anterior à fratura (MARK, 1983).

$$\text{Índice de Tração} = \frac{\text{Força máxima exercida}}{\text{Gramatura da folha} \times \text{largura do corpo de prova}}$$

Equação 1:
Equação de índice de tração

Assim, o mecanismo pelo qual a fratura será iniciada é de importância crítica para o resultado final de resistência à tração de um papel. Ela pode ser iniciada seja pelo rompimento de segmentos de fibras, seja pela quebra de ligações entre fibras no papel (HE, 2005). O que ocorre inicialmente não é de todo definido na literatura, coexistindo dois pontos de vista – a fratura iniciada pelo rompimento de fibras e a fratura iniciada pelo rompimento das ligações (HE, 2005).

Van Den Akker et al (1958) considera que ocorre o início da falha ou fratura do papel no momento em que as forças externas se tornam equivalentes ao limite das forças de ligação. Seus estudos mostraram também que antes mesmo de a falha ser iniciada visualmente no papel, muitas ligações já se encontram rompidas, enquanto que as fibras apenas fraturam após a falha ter se iniciado macroscopicamente na amostra. Em contrapartida, Page (1969) e Kallmes et al. (1977), citados por He (2005), propuseram que o mecanismo principal da fratura ocorre em função da fratura das fibras inicialmente.

Utilizando o conceito de alongamento do papel, Giertz & Roedland(1979) mediram o alongamento local como uma função do alongamento total da folha, e puderam observar que as ligações não foram completamente rompidas.

As ligações que cederam após um pequeno esforço e alongamento não se deformaram mais quando submetidas a alongamentos maiores. Quando a força externa foi removida, a deformação permanente estava concentrada principalmente nas áreas de ligação das fibras. Ou seja, as áreas de ligação parecem ser capazes de governar o comportamento de carga-alongamento do papel.

Por outro lado, Seth & Page (1996) e Page (2002) mostraram que o comportamento de deformação plástica do papel é principalmente causado pela plasticidade das fibras, sendo o efeito das ligações entre fibras relativamente pequeno.

Neste contexto, He (2005) sugere que não há evidência suficiente de qual seria o mecanismo iniciador da ruptura, no entanto, pode-se afirmar que antes da fratura macroscópica, quando o papel é submetido ao alongamento, segmentos de fibra se tornam permanentemente deformados, e as ligações fibra a fibra se rompem, ambos em pequena escala. Ao se romperem, há um relaxamento local da estrutura, o que acarretará uma concentração de forças nas regiões vizinhas. Na medida em que mais ligações se rompem, também aumenta a concentração de força sobre as fibras. Quando as fibras se rompem, se dá então início à ruptura macroscópica. O autor adiciona ainda que o rompimento das fibras ou seu arrancamento da matriz dependerá das forças de ligação presentes na rede fibrosa (HE, 2005).

A teoria mais comumente utilizada para descrever as relações entre as diversas variáveis que afetam a resistência à tração de papéis é a chamada Equação de Page. Publicada em 1969, ela se propõe a prever resistência à tração através de propriedades tanto das fibras quando das ligações entre fibras:

$$\left[\frac{1}{T} \right] = \left[\frac{9}{8Z} \right] + \left[\frac{(12g \cdot C)}{(P \cdot l \cdot b \cdot RBA)} \right]$$

Equação 2:
Equação de Page

Onde,

T = Resistência à tração, expresso em comprimento de auto-ruptura (unidade de comprimento)

l = Comprimento médio de fibras (unidade de comprimento)

b = Força de ligação entre fibras (unidade de força / área)

RBA = Relative bonded area ou área relativa de ligação entre fibras (adimensional)

g = Constante gravitacional (9.8 m/s²)

Z = Zero span (unidade de força / massa)

C = Coarseness das fibras (unidade de massa/comprimento)

P = Perímetro das fibras (unidade de comprimento)

De acordo com Seth & Page (1996), A equação é válida principalmente se as folhas tiverem boa formação, e fibras com reduzido percentual de curl e kink. Nos casos de má formação a falha ocorrerá antes do dimensionado pela equação em função da maior concentração de forças em regiões de pior formação e a presença elevada de deformações nas fibras pode ocasionar redução de comprimento de fibras, resultando em menor precisão na predição.

2.3.2 Comprimento de auto-ruptura ou Breaking length

O comprimento de auto-ruptura é uma medida relacionada ao índice de resistência à tração também bastante utilizada para descrever a quantidade de força necessária para que ocorra o rompimento de uma amostra de papel. Representa, em essência, o comprimento que a amostra deveria ter para que seu próprio peso a levasse ao rompimento, se presa apenas por uma de suas extremidades e é geralmente expresso em metros ou quilômetros (MARK, 1983).

$$\text{Comprimento de Auto-Ruptura} = \frac{\text{Resistência específica}}{g \cdot L} \quad \text{Equação 3}$$

Onde,

Resistência específica = (Unidade de força / massa)

g = Constante gravitacional

L = Largura do corpo de prova (unidade de comprimento)

2.3.3 RBA

A area relativa de ligação (RBA - Relative Bonded Area) é uma medida da área de contato entre as fibras em uma folha. É, por definição, a razão entre a área da superfície das fibras envolvidas em ligação e a área total das fibras. Em uma polpa química, a força média típica de uma ligação entre fibras é de aproximadamente 4-20mN (Lainio, 2009). A Figura 8 ilustra áreas de ligação entre fibras.

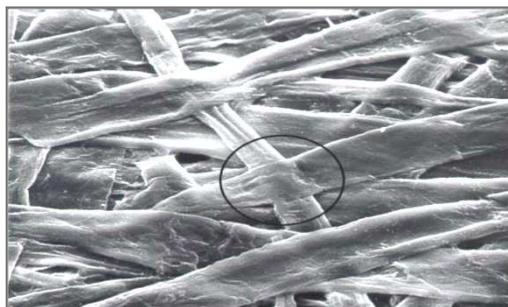


Figura 8: Imagem destacada de uma ligação entre fibras. Aumento 600x.

Fonte: Knowpap, 2004, citado por Lainio, 2009.

Numa folha de papel, o método mais direto para se medir o RBA é através da observação em microscópio ótico ou eletrônico (VAZ, 2005). Este método, no entanto, é bastante demorado e meticuloso, inviabilizando análises de múltiplas amostras em períodos curtos e encarecendo a análise. Em função disso, outros métodos foram desenvolvidos, tais como a medição por coeficiente de espalhamento de luz, ou através da absorção de nitrogênio, nos quais ocorre a variação dos índices de RBA através de diferentes intensidades de prensagem durante a formação das folhas. Medindo-se subsequentemente uma propriedade de resistência tal qual a tração, juntamente com o espalhamento de luz, pode-se extrapolar a resistência da folha até o ponto no qual a resistência será nula (WU ET AL, 1999).

O resultado desta extrapolação é uma estimativa do coeficiente de espalhamento de luz para o qual não há ligações entre fibras (S_0). Este valor S_0 pode então ser utilizado para calcular a área relativa de ligação através da equação 3:

$$RBA = \frac{(S_0 - S)}{S_0} \quad \text{Equação 4}$$

Onde,

S_0 = Coeficiente de espalhamento de luz extrapolado para folha com nenhuma ligação entre fibras.

S = Coeficiente de espalhamento de luz medido na folha prensada.

RBA = Área relativa de ligação

Clarke (1972), citado por I'Anson et al 2006, propôs um método para investigação de área de ligação que já foi utilizado em uma série de publicações (HOWARD, 1984; HOWARD, 1980; RYDER, 1992; JOWSEY, 1984; TOVEN, 2002; JOUTSIMO, 2004). O método envolve a produção de uma camada fina de fibras tingidas sobre um filtro de papel. Estas fibras são pressionadas contra uma placa de vidro para microscópios. Ao serem iluminadas por luz incidência de luz vertical as áreas de contato com aparecem mais escuras do que as áreas sem contato com o slide. Calcula-se então a razão entre as áreas de contato sobre o total de área de fibras, resultando no parâmetro "R" -razão de contato.

Com o desenvolvimento de scanners de alta resolução e softwares para tratamento das imagens, esta técnica se tornou mais acessível. O equipamento Cyberflex, por exemplo, utiliza este princípio para o cálculo da área relativa de ligação (VAZ, 2005), porém a exata relação entre a razão de contato e os parâmetros b e RBA da equação de Page (equação 2) não são ainda totalmente claros. Há evidências de que este seria uma medição de ambos, b e RBA, e há evidências de que seria apenas a medição de RBA (I'ANSON ET AL, 2006).

2.3.4 Tração Zero-Span

O conceito de tração Zero-Span foi introduzido em 1925 por Hoffman-Jacobsen com o intuito de distinguir o mecanismo de resistência à tração da rede de fibras formada e da fibra em si. Parte-se do princípio que se as ligações entre as fibras forem suficientes para resistir a qualquer nível de transferência de stress entre uma fibra e outra, a resistência à tração final do papel será intuitivamente ligada à resistência intrínseca de cada fibra (MARK, 1983).

O conceito de testes de resistência à tração zero-span foi concebido em função da grande dificuldade de medição da resistência à tração de fibras individuais. São

similares a um ensaio de resistência à tração porém com distância entre garras tão reduzida quanto possível (normalmente entre 0.1 e 0.6mm), sendo esta distância conhecida como span. Este é o método mais comumente usado para determinação da resistência à tração intrínseca das fibras (VAN DEN AKKER ET AL, 1958;KALLMES, 1977) e indica sua resistência sob as condições de formação da folha.

Características como gramatura, distribuição das fibras e umidade das folhas são muito importantes e devem ser mantidas constantes entre amostras para obtenção de resultados confiáveis.

Gurnagul et al(1989) e Batchelor (2006), citados por Area (2010) consideram que ainda que alguns pesquisadores utilizem o teste zero-span a úmido, tem sido demonstrado que o umedecimento das fibras reduz a sua resistência, principalmente em fibras branqueadas (perda de 30%), sendo por isso considerada mais representativa a determinação a seco.

Page & Macleod (1992) encontrou, para amostras de softwood, uma relação de aproximadamente 3 vezes entre a resistência das fibras medida através do zero-span, e a resistência ao rasgo de folhas de laboratório, ou seja, para redução da ordem de 10% na medição de zero-span, entre 25% e 30% de redução de índice de rasgo ocorreu na folha de papel.

O zero-span, portanto é um dos principais parâmetros a serem considerados em uma polpa para determinar a resistência final dos papéis.

2.3.5 Resistência ao Rasgo

O índice de rasgo consiste na medição da energia consumida pela amostra, ponderada por sua gramatura, para que ocorra sua fratura em condições controladas. Segundo Page & Macleod (1992), representa também uma medição da fragilidade da folha de papel, que combinado ao índice de tração, forma dois dos principais indicadores de resistência mecânica de uma folha.

O índice de rasgo normalmente é associado a parâmetros como bom andamento de máquina, tanto na secagem quanto na formação, bem como qualidade de produto final (MARK, 1983). Os principais mecanismos de fratura associados a um papel são mostrados na Figura 9 (MARK, 1983);

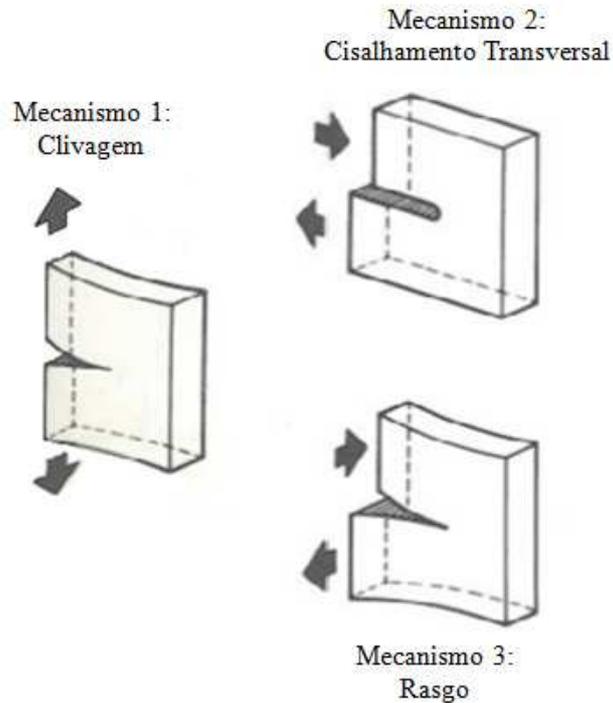


Figura9: Mecanismos de fratura em papel. Adaptada de Mark, 1983.

Segundo Mark (1983), estes modelos são diferenciados através da maneira pela qual as forças de ruptura são aplicadas à amostra. No mecanismo 1 há forças verticais e em direções opostas, clivando o papel transversalmente à direção de aplicação de forças. No mecanismo 2, as forças são aplicadas paralelamente à linha de ruptura, caracterizando o mecanismo de cisalhamento. O método mais comum de medição de rasgo foi desenvolvido por Elmendorf e diz respeito ao mecanismo 3. Neste método, há a medição da energia necessária para que a amostra seja totalmente rompida, nas direções perpendiculares entre si, o que caracteriza um sistema de cargas “fora do plano” (MARK, 1983). A energia é medida através do deslocamento de um pêndulo calibrado, cujo trabalho efetiva o rompimento da amostra. A Figura10 ilustra esta condição em detalhes.

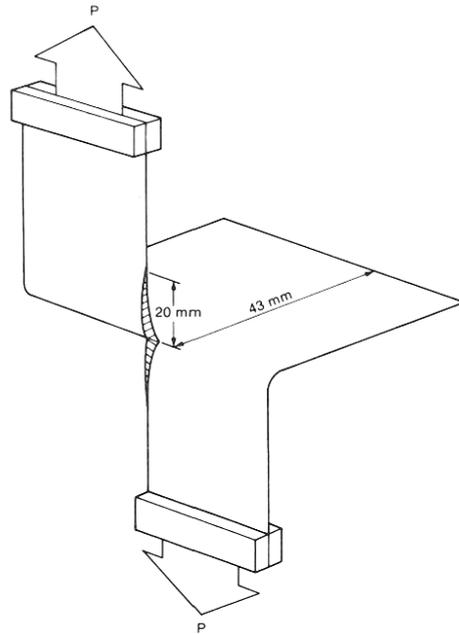


Figura10: Teste de rasgo Elmendorf (MARK, 1983).

Outro método bastante utilizado se baseia no mecanismo 1, no qual a amostra é puxada em um único plano, denominado “Método de rasgo no plano” (MARK, 1983). Para confinar as forças de clivagem à região central na qual a amostra é previamente rompida, a amostra é disposta segundo um ângulo de desalinhamento – o ângulo α - alfa. Assim, o teste é realizado com a amostra levemente dobrada sobre si.

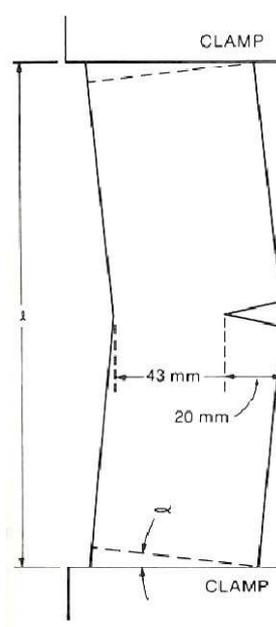


Figura11: Sistema de cargas para medição de rasgo no plano (MARK, 1983).

O mecanismo de rasgo está intimamente ligado a fatores como o zero-span das fibras bem como ao potencial de ligação entre fibras da rede formada (PAGE, 1992). Desta forma, fatores como o refino, a prensagem e a adição de agentes de resistência contribuem muito para o desenvolvimento desta propriedade, uma vez que potencializam geração de ligação entre fibras.

Tanto o refino quanto a prensagem da folha contribuem para o aumento do rasgo até certo ponto, pois uma vez que a ligação entre fibras excede certo limite crítico, um aumento de refino ou prensagem levam à redução do nível de rasgo, pois inicia-se um processo de compensação entre forças de ligação entre fibras e resistência intrínseca da fibra (PAGE & MACLEOD, 1992).

A Figura 12 ilustra o mecanismo para rasgo no plano e rasgo Elmendorf. O comportamento indica um aumento do rasgo com o aumento da densidade da folha, porém uma queda após certo estágio, conforme o mecanismo descrito acima (PAGE, 1992).

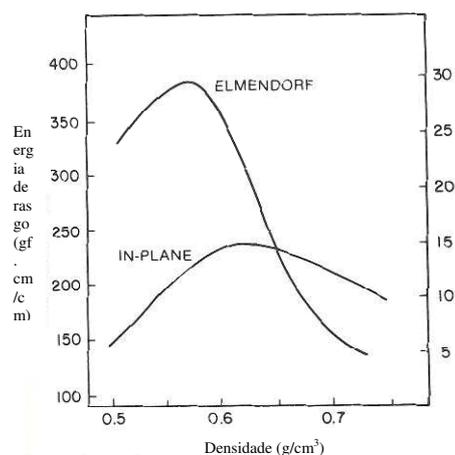


Figura 12: Comportamento do rasgo Elmendorf e no Plano de acordo com a densidade da folha (MARK, 1983).

2.4 CARACTERÍSTICAS DAS FIBRAS E SUA RELAÇÃO COM AS PROPRIEDADES MECÂNICAS

A qualidade de um papel tissue formado está diretamente associada ao tipo de fibra utilizada em sua composição. Esta, por sua vez, terá suas características químicas

predominantemente determinadas pelo processo de polpação ao qual a matéria prima fibrosa foi submetida, enquanto que suas características físicas serão muito definidas pela morfologia das fibras. Desta forma, esta combinação, juntamente com o tipo de tecnologia utilizada na fabricação do papel, definirá as propriedades do papel formado.

Uma série de estudos vem sendo realizados com o intuito de relacionar as propriedades intrínsecas das fibras com o resultado em propriedades físicas do papel. Muito se tem dedicado principalmente ao estudo de características como resistência, flexibilidade, espessura de parede, coarseness e comprimento de fibra, e suas relações com as propriedades físico-mecânicas do papel.

Horn (1978), em seus estudos com fibras curtas concluiu que as propriedades físicas das folhas de papel são muito dependentes de características como o comprimento das fibras, sua relação de comprimento e espessura (também uma medida de flexibilidade da fibra) e o ângulo das fibrilas. Estes itens contribuíram mais significativamente para o modelo desenvolvido de predição de propriedades, pois, estas características participarão ativamente na conformação da folha durante o processo de fabricação de papel e contribuirão para a quantidade de ligações entre fibras formadas, influenciando a resistência à tração do papel.

Mais recentemente, e focando o mercado de papéis tissue, estudos de morfologia vem sendo conduzidos com o intuito de conhecer e prever efeitos de maciez do papel. O estudo realizado por Ruiz et al (2010), realizaram extenso experimento, avaliando propriedades morfológicas e as características finais de maciez, desenvolvendo também um método de predição de potencial de maciez do papel tissue a partir das características morfológicas.

Segundo Foelkel (2007), as principais propriedades de qualidade das polpas de eucalipto para produção de papéis, são o número de fibras por grama (no caso, associada à coarseness da fibra), a resistência individual da fibra, sua colapsabilidade, potencial de ligação, flexibilidade a úmido, e potencial para hidratação.

2.4.1 Comprimento da fibra

A dimensão das fibras tem um impacto significativo nas propriedades da polpa e do papel. De maneira geral, fibras mais longas geram papéis de maior resistência. O comprimento, no entanto, possui um limite para geração de propriedades mecânicas.

Após certo comprimento médio (2-3mm), normalmente não há mais incremento, pois a mesma é também fortemente influenciada pela resistência intrínseca das fibras e sua capacidade de ligação (LAINIO, 2009). Além disso, fibras muito longas tendem a prejudicar a formação, gerando baixa uniformidade na estrutura da folha e comprometendo resistência geral do papel.

Apesar disso, o comprimento foi durante algum tempo considerado como a única maneira de se obter um papel de resistência desejável (HORN, 1978). Havia a crença geral de que um papel com bom desempenho em tração, por exemplo, só poderia ser obtido com o uso de fibras longas. No entanto, estudos subsequentes mostraram que, apesar de estapropriedade ser fundamental para a geração de boas propriedades mecânicas, outros fatores também possuem grande influência. Estes fatores, como o refino e a colapsabilidade das fibras, ao facilitarem a geração de ligações entre fibras, deram ao fabricante de papéis maior flexibilidade. Desta forma, é possível para vários tipos de papéis, que as fibras curtas atinjam também um nível de desenvolvimento de propriedades compatível com bons patamares de resistência.

Principalmente as resistências à tração a seco, a úmido e ao rasgo são muito importantes na produção de papel, pois estão associadas diretamente ao bom andamento das máquinas de papel, gerando aumento de produtividade.

Em alguns produtos tissue específicos como papel toalha, por exemplo, as propriedades físicas associadas a fibras de maior comprimento são muito relevantes, pois permitem que o produto final seja diferenciado.

Fibras de maior comprimento são também fortemente correlacionadas com papéis tissue de menor grau de maciez. Desta forma, antagonicamente ao caso de papéis toalha, os papéis do tipo sanitários e faciais, muito demandantes de maciez, acabam não se beneficiando deste tipo de característica.

2.4.2 Coarseness

O coarseness, segundo Gonçalves (2001) é a propriedade morfológica mais importante para os papéis tissue, quando se compara fibras de mesma origem. Sua medição é definida como a massa seca da pasta dividida pelo contorno do comprimento da fibra, e geralmente é expressa em miligramas por cem metros lineares.

Ela está associada, portanto, ao peso individual de cada fibra, à espessura de parede, largura e densidade da fibra. Segundo Lainio (2009), para polpas de fibras longas, a espessura de parede pode explicar até 80% das variações na resistência à tração do papel. Polpas celulósicas produzidas por fibras de espessura de parede menor, e portanto mais colapsáveis, tendem a gerar papéis mais resistentes.

Polpas com menores valores de coarseness geralmente apresentam melhores valores para resistência a tração, comparando-se polpas de mesmo número de fibras por grama. Valores de maciez superficial, absorção e formação são melhorados quando o coarseness das fibras é menor (FOELKEL, 2007).

A influência desta propriedade na formação se dá em função da maior probabilidade de aglomeração de fibras na caixa de entrada, pois a mobilidade das fibras de maior coarseness é menor, possibilitando a formação de flocos ao longo da folha. As fibras de baixo coarseness são também mais colapsáveis, levando ao aumento do número de pontos passíveis de ligação entre fibras e tornando-as mais aptas à geração de resistência a tração. Em função deste fator, também a refinabilidade da massa é maior, pois se despende menos energia para o colapsamento das fibras individualmente. Segundo Foelkel (2007), No caso de polpas celulósicas de eucalipto, os valores de coarseness podem variar de 4,5 a 11 mg/100m, e sua variação é inversamente proporcional à quantidade de fibras por grama da polpa. A Figura 13 mostra esta relação, medida por Milanez (2007), para polpas de eucalipto:

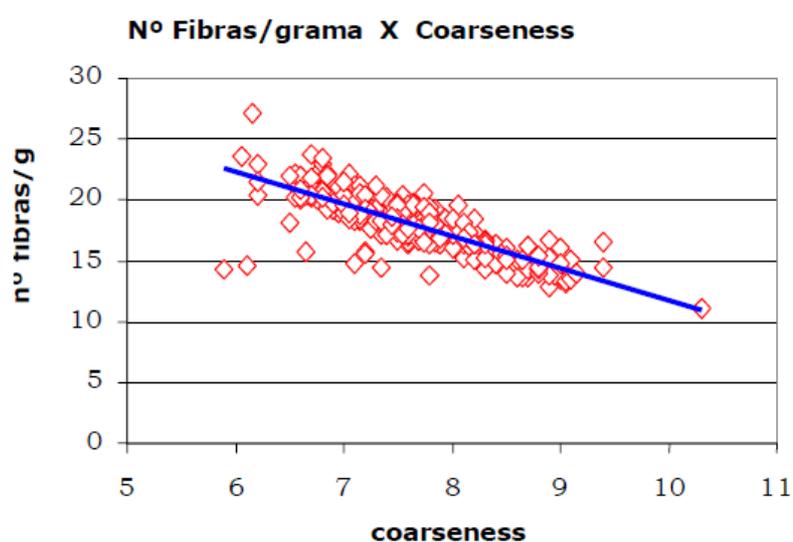


Figura13: Número de fibras por grama versus coarseness das fibras (MILANEZ, 2007).

O Quadro 2, modificado de Gonçalves (2001), mostra os valores para diferentes tipos de madeiras:

Quadro 2: Comprimento e Coarseness das fibras. Modificado de Gonçalves (2001).

Origem da Fibra	Comprimento (mm)	Coarseness (mg/100m)
Pinho	2,5	30
Spruce	3	15
Fibra Curta- Sul dos EUA	1	13
Fibra Curta - Norte do Canadá	0,9	10
Eucalipto	0,8	8

2.4.3 Curl

A definição de curl da fibra refere-se à sua curvatura gradual. Ou seja, o curl reflete o quanto a população fibrosa está curvada sobre si mesma, ou encanoada (FOELKEL, 2007). Muitos fatores de processo contribuem para o estado final de curl de uma fibra pois qualquer processo que imponha atritos mecânicos, médias ou altas consistências, refino, e até mesmo químicos podem afetar esta característica. Também o tipo de madeira possui efeito no potencial de geração e manutenção de curl, e os dois aspectos acima mencionados colaborarão para o curl final de uma massa fibrosa.

O curl é um parâmetro muito importante na fabricação de tissue, pois o entrelaçamento das fibras será dependente desta propriedade morfológica. Fibras com altos valores de curl geralmente estão associadas a parâmetros como melhor drenagem, maior bulk, maior porosidade e potencial de absorção, e, principalmente, melhor maciez estrutural. A Figura 14 ilustra fibras de maior e menor curl, bem como representa o bulk resultante destas fibras na folha de papel.

Morfologia das fibras –
Polpa Kraft de Fibra Longa

Morfologia das fibras –
Polpa Kraft de Fibra Longa
mecanicamente tratada

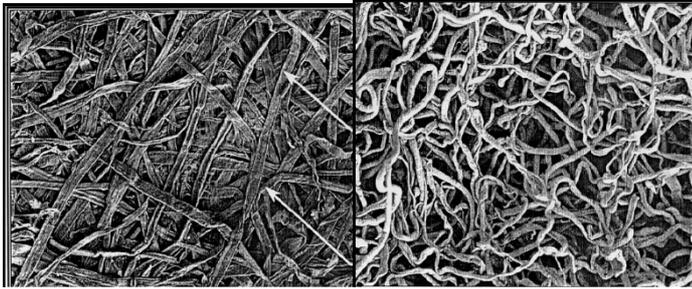


Figura14: Microscopia eletrônica apresentando o efeito do tratamento mecânico para aumento de curl, visualizado na foto mais à direita da Figura. Adaptado de Gonçalves (2001).

A Figura 14 ilustra uma polpa Kraft nórdica, de fibra longa, em comparação a uma polpa mercerizada tratada mecanicamente. O bulk resultante da polpa tratada foi de 7,3 cm³/g, obtido com grau de curl de 88%, enquanto que a polpa NSK mostrou bulk de apenas 3 cm³/g, com curl de 21%. A resistência à tração, em contrapartida, é reduzida neste caso.

2.4.4 Kink

Para Helle, 1996, citado por Gonçalves (2001), o parâmetro kink é, tal como o curl, uma medida do formato da fibra. Helle (1996), o define como uma mudança brusca de curvatura da fibra, medido em ângulo. A medição dos kinks leva em consideração o número de fibras com kinks, a % de fibras com kinks, seu ângulo médio e sua distribuição média.

Os mesmos tratamentos que impactam o índice de curl impactam também a formação de kinks. Uma maior porcentagem de kinks na polpa leva a folhas de maior bulk, e é inversamente proporcional à geração de resistência a tração.

2.4.5 Teor de finos

Os elementos da polpa chamados de finos são aquelas fibras que, seja por origem natural, seja por razões de natureza dos processos aos quais foi submetida, são retidos

em malhas de 200 mesh. Segundo Foelkel (2007), a metodologia considerada mais eficiente para a medição dos finos é o chamado Jarro de Britt, cujo cálculo é realizado através da percentagem do peso seco de uma polpa que passa através de uma peneira de malha 200 (ou seja, aberturas de 70 micrômetros). Os finos são elementos muito ricos em cargas iônicas, pois sua densidade de carga relativa às fibras é muito grande. Fatores como a demanda catiônica da máquina, e conseqüentemente, retenção de aditivos são muito influenciados pela quantidade de finos presentes na polpa. A drenabilidade é também muito afetada, pois os finos se depositam na tela com mais facilidade em função de sua grande mobilidade, aumentando a resistência à drenagem na máquina e exigindo maiores pressões de desaguamento. Outras propriedades como formação, maciez, porosidade, absorção e estabilidade dimensional são favorecidas quando se possui menor quantidade de finos na massa. Por outro lado, a presença destes elementos pode contribuir positivamente para a melhoria da resistência à tração da folha em função de sua capacidade de ligação e cargas. Desta forma, certa quantidade de finos é muito importante para que o andamento da máquina de papel seja otimizado (FOELKEL, 2007).

De maneira geral, a concentração de finos é dependente do tipo de fibras (fibras recicladas possuem mais finos do que as virgens), do tipo de madeira, da refinação a que a polpa foi submetida, da retenção e da quantidade de água branca recirculada no sistema de máquina. A Figura 15, extraída de Foelkel (2007), ilustra finos e fragmentos de fibras dispersos em uma suspensão de baixa consistência.

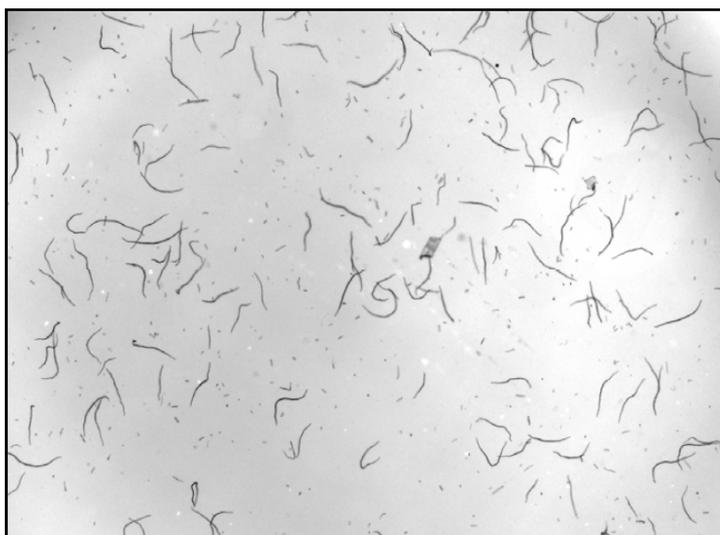


Figura 15: Ilustração mostrando finos e fragmentos de fibras dispersos. (FOELKEL, 2007, citando Techpap, CTP Grenoble & Regmed).

2.5 PROPRIEDADES QUÍMICAS DA POLPACELULÓSICA E SUA RELAÇÃO COM AS PROPRIEDADES MECÂNICAS

2.5.1 Teor de Ácidos Carboxílicos

O processo de fabricação de papel envolve várias interações de química de superfície, entre elas o refino e a preparação de massa (FARDIM, 2002a). A presença de grupos carboxílicos é de extrema relevância para a caracterização da superfície das fibras, pois estes são os maiores responsáveis pela concentração de cargas aniônicas nas mesmas (SIXTA, 2006).

Estes grupos, por serem sítios de cargas aniônicas, terão influência no comportamento da polpa em diversas etapas do processo de papel, tais como o inchamento durante a refinação e preparação, a interação com os diversos químicos utilizados, o potencial de retenção de grupos catiônicos ou anfóteros bem como agentes de colagem e a formação da folha.

Importantes propriedades como flexibilidade e ligação entre fibras são também influenciadas pela quantidade de cargas das fibras (DANG, 2007A; LINDSTROM AND CARLSSON 1982; BARZYK ET AL. 1997).

Em função destes benefícios, vários estudos foram realizados com o intuito de aumentar o teor de ácidos carboxílicos das fibras celulósicas através de carboximetilação, polimerização, oxidação por TEMPO e adsorção de químicos (NELSON ET AL, 1964; LAINE ET AL, 2002; LAINE ET AL 2000; CHANDRA, ET AL 2004; BRAGD ET AL, 2002), citados por Zhang(2005). No entanto, estes estudos envolvem etapas adicionais ao processo de polpação e fabricação de papel, o que geralmente incorre também em custos adicionais.

Os grupos carboxílicos são formados naturalmente durante o processo de polpação Kraft em etapas oxidativas, principalmente na presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Durante estas etapas, ocorre a conversão de grupos alcoóis primários à carboxilatos, e posteriormente a aldeídos através da clivagem da ligação C2-C3 da cadeia de celulose (DANG ET AL, 2007B).

Nas reações de branqueamento por peroxidação da celulose, há a formação do ânion hidroperóxido (HOO^-), através da reação do peróxido (H_2O_2) com os íons

hidroxila presentes no meio por introdução de carga alcalina (NaOH). Em função da baixa seletividade deste processo, os carboidratos presentes no meio também reagem com o ânion hidróperóxido, possibilitando a formação de grupos carboxílicos através de reação de adição à carbonila como exemplificado na Figura16(GRATZL, 1990).

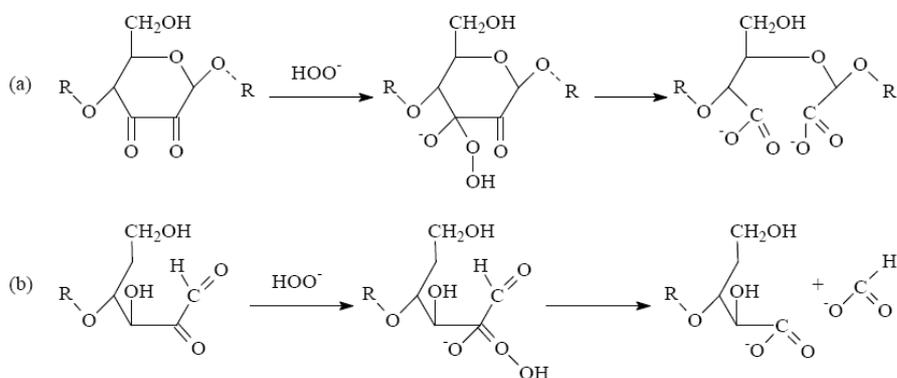


Figura16:Adição nucleofílica do ânion hidróperóxido, em meio alcalino, à carbonilada estrutura dos carboidratos (JARDIM, 2010); GRATZL, 1990).

Estas reações, quando excessivas, podem acarretar na redução drástica do grau de polimerização das cadeias celulósicas através do descascamento das paredes das fibras e da β -eliminação. O efeito negativo decorrente deste processo é a perda de resistência mecânica da polpa. (JARDIM, 2010; RÖHRLING ET AL., 2002; POTTHAST ET AL., 2005 e 2007). Em contrapartida, os processos de branqueamento a base de compostos de cloro também envolvem reações de oxidação de carboidratos, o que, por sua vez, também acarretam de redução do grau de polimerização da celulose ou modificação de estrutura química da mesma. Neste sentido, estágios que envolvam peroxidação podem prover às fibras melhor resistência mecânica, em função dos grupos carboxílicos gerados, quando comparados aos estágios de cloração, que não favorecerão a formação destes grupos.

Segundo Zhang et. al.(2005),entre 10% a 25% de aumento nas cargas superficiais das fibras pode ser alcançado através da peroxidação. No mesmo estudo, também o a histerese das fibras foi reduzida quando a celulose nunca seca foi peroxidada.Dang (2007 a e b), no entanto, relatam que quando a peroxidação ocorre em polpas já secas a 105°C , ou seja polpas que já sofreram histerese, o tratamento com peróxido não é suficiente para gerar aumento de tração pois há redução muito significativa da viscosidade das polpas.

Desta forma, atribui-se o aumento da resistência mecânica em função da carga aniônica superficial ao potencial de inchamento da fibra e a seu maior potencial de ligação, o que aumentaria também a área de ligação relativa entre as fibras (ZHANG ET AL., 2005, JARDIM 2010).

2.5.2pH

O pH da polpa de celulose depende principalmente das etapas de branqueamento e secagem ao qual a polpa foi submetida. Principalmente o último estágio de branqueamento tende a influenciar o pH final da polpa, sendo que estágios ácidos geram polpas de pH ao redor de 5, e estágios alcalinos geram celuloses de pH mais próximo ao neutro após correção de pH na etapa de secagem.

Seja em plantas de polpa celulósica ou papel, uma consequência negativa do aumento do pH da polpa é o aumento da resistência à drenagem, o que pode acarretar redução da capacidade de produção da máquina secadora. Por outro lado, o efeito nas propriedades mecânicas e refinabilidade tende a ser positivo, pois há o aumento da anionicidade da polpa e de seu inchamento alcalino. Wang (2002), cita o aumento de carga superficial das fibras com o aumento de pH em máquinas de papel, em função da maior dissociação de grupos carboxílicos.

Li et. al.(2011) mostrou que o aumento do pH durante o processo de branqueamento, e conseqüentemente maior alcalinização das fibras proporcionou maior potencial de colapsabilidade dos lumens, aumento de área de contato e maior inchamento, o que resultou em melhores propriedades mecânicas, como ilustrado na Figura17:

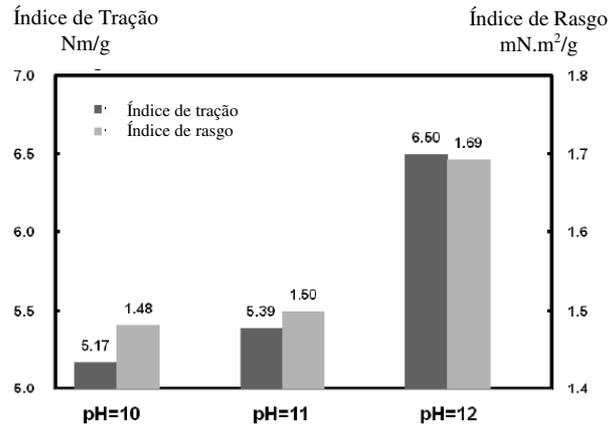


Figura17: Efeito do pH inicial de branqueamento por peroxidação no índice de tração e rasgo de uma polpa de celulose branqueada aditivada com xilanas(LI ETAL, 2011).

O refino de polpas celulósicas de maior pH consome menos energia também em função das variáveis acima descritas. Carvalho (1997), cita o aumento de propriedade mecânica para uma mesma energia de refino, tanto para polpas de eucalipto quanto de Pinus, quando a refinação é feita em pH mais elevado.

Ratnieks & Demler (1993), analisando a resistência à tração de polpas de eucaliptos em pH ácido (pH 5), neutro (pH 7) e alcalino (pH 9), encontraram ganhos de aproximadamente 6% a cada incremento de pH e cerca de 15% menos energia, para se atingir o mesmo nível de índice de tração. Esses autores relataram ainda que, para a polpa de eucalipto, a situação ótima de refino deve acontecer em pH mais alto possível, com consistência entre 4 e 5%.

2.5.3 Teor de Hemiceluloses

Constituídas de polissacarídeos de baixo peso molecular, as hemiceluloses contidas na madeira são um componente importante no desenvolvimento de propriedades mecânicas dos papéis, pois afetam a capacidade de ligação entre fibras e o comportamento da polpa com relação à absorção de água e refinabilidade. Quimicamente são formadas por pentoses, hexoses, ácidos urônicos e deoxi-hexoses.

Estudos realizados por Gomide et al (2005), com clones recentes de eucalipto do mercado brasileiro mostraram valores de hemiceluloses totais entre 18,6% e 23,2%,

sendo a grande maioria composta por xilanas. O restante das hemiceluloses dos eucaliptos geralmente é composto de galactanas, mananas e arabinanas.

Quando se trata da polpa já branqueada, ocorre aproximadamente 60% de perda em relação ao conteúdo da madeira (MAGATON, 2010), em função sobretudo da baixa seletividade dos processos de cozimento, que solubilizam este tipo de carboidrato. No processo de produção de papel, polpas com maior teor de hemiceluloses resultam em massas mais facilmente refinadas.

A Figura 18, extraída de Anjos et. al., 2004, ilustra o aumento de grau Shopper Riegler ($^{\circ}\text{SR}$) ocorrido em função da manutenção de 4% a mais de hemiceluloses em um processo de cozimento de madeira *Eucalyptus Globulus*.

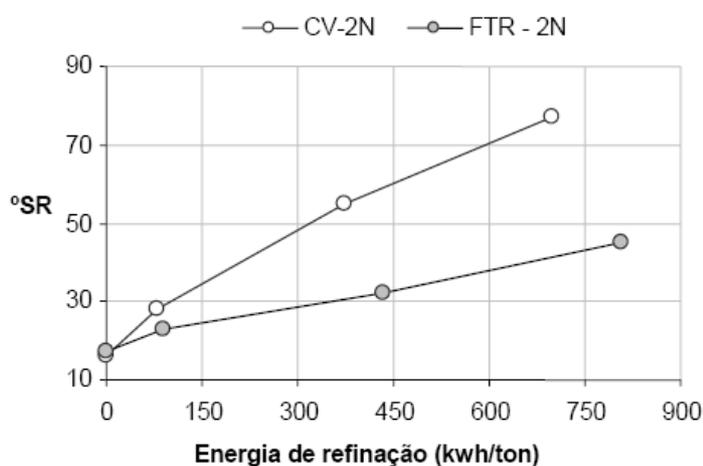


Figura 18: Evolução do grau Shopper Riegler em função da energia de refinação para a pasta convencional (CV-2N) e modificada (FTR-2N), esta última com teor de hemiceluloses 4% menor (ANJOS ET AL, 2004).

Segundo o mesmo autor, pode-se perceber que para um mesmo $^{\circ}\text{SR}$, a polpa submetida ao que foi denominado FTR-2N (cozimento modificado, com teor 4% menor de hemiceluloses) demanda aproximadamente o dobro da energia necessária para que se atinja o mesmo $^{\circ}\text{SR}$ na polpa CV (convencional), cujas hemiceluloses foram mantidas.

Segundo Collodete et al (2002), cozimentos realizados com menor alcalinidade e menor teor de álcali residual, resultam em polpas com maior preservação de hemiceluloses, e portanto, maior rendimento geral do digestor e melhor geração de resistência e refinabilidade da polpa.

2.5.4 Demanda Iônica

A demanda iônica representa a quantidade de cargas elétricas positivas ou negativas necessárias para que a carga total de uma suspensão seja neutralizada. As cargas elétricas desempenham papel proeminente na floculação e agregação de partículas e também do desempenho de vários aditivos químicos (BHARDWAJ ET. AL., 2005).

As cargas das fibras, negativas, são fortemente correlacionadas com a formação e a retenção de finos e aditivos durante várias etapas essenciais do processo de fabricação de papel como a formação, desaguamento, prensagem e secagem (GARCIA, 2008). São, portanto, também responsáveis por características finais como resistência mecânica e absorção de água.

Vários estudos (LLOYD 1993; GOULET; 1990; E THORNTON, 1993), citados por Hubbe (2006), mostram que a carga da superfície das fibras é altamente dependente de sua história de polpação e branqueamento.

Altas densidades de cargas aniônicas superficiais encontradas em polpas mecânicas e Kraft não branqueadas são consistentes com a presença elevada de resinas, ácidos graxos, hemiceluloses e derivados degradados de lignina Hubbe (2006). Para as polpas não branqueadas, a manutenção de grupos carbonila e carboxílico também contribui para uma maior densidade de cargas.

Os grupos carboxílicos podem também ser formados em estágios oxidativos de branqueamento, principalmente durante a peroxidação, como já discutido no capítulo 2.5.1.

De maneira geral, fibras Kraft branqueadas, mesmo advindas de processos oxidativos tendem a ter menores densidades de carga que as não branqueadas, apresentando valores da ordem de 30 a 100 μeq por grama de fibra seca (LLOYD & HORNE 1993; GOULET & STRATTON; 1990).

Para as fibras branqueadas, principalmente o conteúdo de hemiceluloses e finos propiciam maiores quantidades de cargas aniônicas dada à sua densidade intrínseca de cargas mais elevada.

De acordo com Bhardwaj et al (2005), a distribuição das cargas tende a variar com a suspensão, o que levou ao uso de vários procedimentos para a determinação ou inferência da demanda iônica e do potencial zeta de suspensões fibrosas.

Segundo Wågberg et al (1989b), a titulação polieletrólítica se baseia na habilidade das fibras de absorver um polímero catiônico ou aniônico, propiciando a determinação da carga de fibras em vários níveis estruturais (superfície ou carga total).

De acordo com Garcia (2008), a demanda catiônica pode ser calculada pela expressão dada na equação 4, quando o método de potencial de fluxo é utilizado (amostra sofreu titulação até que seu potencial de fluxo tenha atingido o valor de 0 mV):

$$c_f = \frac{V_{FP} \cdot c}{V} \cdot 1000 \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

C_f é a concentração de carga, em $\mu\text{eq/L}$;

V é o volume da amostra a ser titulada, em mL,

V_{fp} é o volume da substância usada para titulação, em mL, e

C é a concentração, em N.

2.5.5 Zeta potencial

Diferentemente da demanda iônica, o zeta potencial advém de um fenômeno eletrocinético e, portanto, não representa a quantificação direta da densidade de carga das fibras, pois sua medição resulta em um valor de potencial elétrico (HUBBE ET AL. 2007).

Segundo Garcia (2008), a teoria de Stern da dupla camada elétrica propicia um melhor entendimento deste fenômeno nas suspensões fibrosas, para a qual a superfície de carga é composta por duas regiões diferentes. Em uma delas, mais interna, denominada camada de Stern, há a absorção de contra-íons, e em uma camada mais externa, denominada difusa, contra-íons e co-íons se distribuem conforme ilustrado na Figura 19.

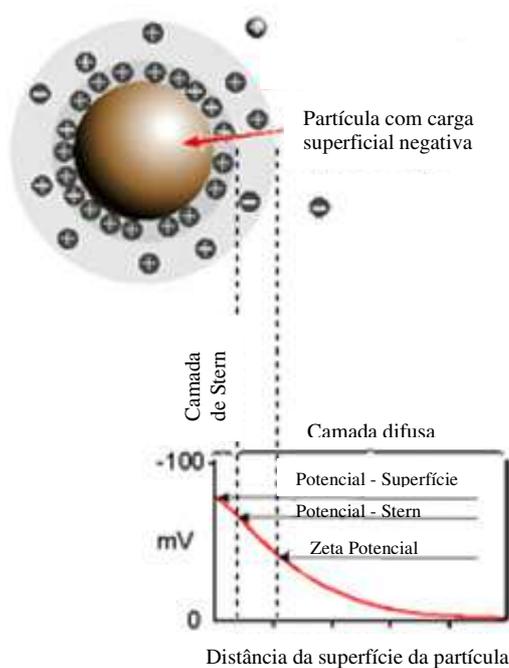


Figura19: Representação esquemática do zeta potencial. (MALVERN EQUIPAMENTS TECHNICAL NOTE, 2013).

Há mais de um método para se determinar o zeta potencial de uma suspensão fibrosa, sendo que os mais utilizados são através do potencial de fluxo ou da mobilidade eletroforética. No método de potencial de fluxo, as amostras são sugadas para um tubo aplicando-se vácuo e é formado um colchão de fibras na célula de medição. O fluxo que passa pelo bloco de fibras transfere cargas móveis do plano de corte (limite entre a camada de absorção de contra-íons e a camada difusa), gerando uma corrente de transmissão – potencial de fluxo – que pode ser medida como diferença de potencial entre dois eletrodos (GARCIA, 2008).

O potencial zeta pode ser calculado pela equação de Smoluchowski (equação 5) segundo Jaucock et al. (1976), citado por Garcia (2008), a qual relaciona a queda de pressão ao longo do colchão de fibras as propriedades físicas e elétricas do fluido e a geometria da célula de medição:

$$\zeta = \frac{\Delta U}{\Delta p} * \dots \quad \text{Equação 6} \quad \text{Fonte: Garcia, 2008.}$$

Onde,

ΔU = potencial de fluxo;
 Δp = diferença de pressão;
 η = viscosidade;
 L/Q = constante geométrica da célula;
 R = resistência elétrica;
 ε = constante dielétrica do vácuo;
 ε_0 = permissividade elétrica do vácuo.

No caso do método de mobilidade eletroforética, as cargas superficiais do colóide se movem com respeito a um líquido estacionário sob a ação de um campo elétrico (SHAW, 1992).

O zeta potencial pode ser determinado pela medição da mobilidade eletroforética das partículas carregadas. Alguns equipamentos, como o Zetamaster (Malvern) medem a mobilidade eletroforética com um velocímetro laser Doppler e usa a equação de Henry, ilustrado na equação 6, para o cálculo do zeta potencial (DELGADO ET AL. 2007, citado por Garcia, 2008).

$$v_E = \frac{\zeta * \varepsilon_0 * f(ka)}{1,5\eta} \quad \begin{array}{l} \text{Equação 7} \\ \text{Fonte: Garcia, 2008.} \end{array}$$

Onde,

v_E = a mobilidade eletroforética;
 ε = a permissividade relativa da solução eletrolítica;
 ε_0 = permissividade elétrica do vácuo;
 η = a viscosidade do meio.

$f(ka)$ = a função de Henry (igual a 1 quando a concentração iônica é próxima de zero, e 1,5 quando a concentração de sais é muito elevada a ponto de comprimir as camadas de absorção e difusão de contra-íons).

A Figura20 ilustra as duas técnicas acima descritas:

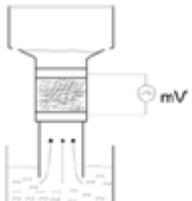
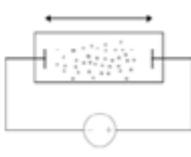
	Técnicas	
	Potencial de fluxo	Eletroforese
Propriedade Medida	ΔU	v
Equipamento		

Figura20: Métodos de medição de potencial zeta (GARCIA, 2008).

Em um processo de fabricação de papel, normalmente tenta-se ajustar o potencial zeta para que seja negativo, porém próximo de zero. De maneira prática, este valor significa que a suspensão, normalmente aniônica, absorveu a máxima quantidade de cargas catiônicas, e portanto, o ponto máximo de retenção(FINUSCONTROLE, acesso em 10.03.2013).

Para isso, é comum o uso de agentes de carga, os chamados agentes de carga catiônicos como os polieletróticos e o sulfato de alumínio, além de amidos modificados.

A Figura21 ilustra a quantidade de sulfato de alumínio necessária para modificar o zeta potencial de três tipos de suspensão.

Quando se inicia a adição do sulfato, o potencial zeta sobe acentuadamente até atingir um patamar, que é descrito como patamar de demanda catiônica. A partir deste ponto o potencial zeta permanece constante até que todos os grupos funcionais carregados negativamente (principalmente as carboxilas) na superfície das fibras tenham sido neutralizados. Neste ponto o potencial zeta varia novamente e troca de polaridade atravessando o zero e tornando-se positivo(FINUSCONTROLE, acesso em 10.03.2013).

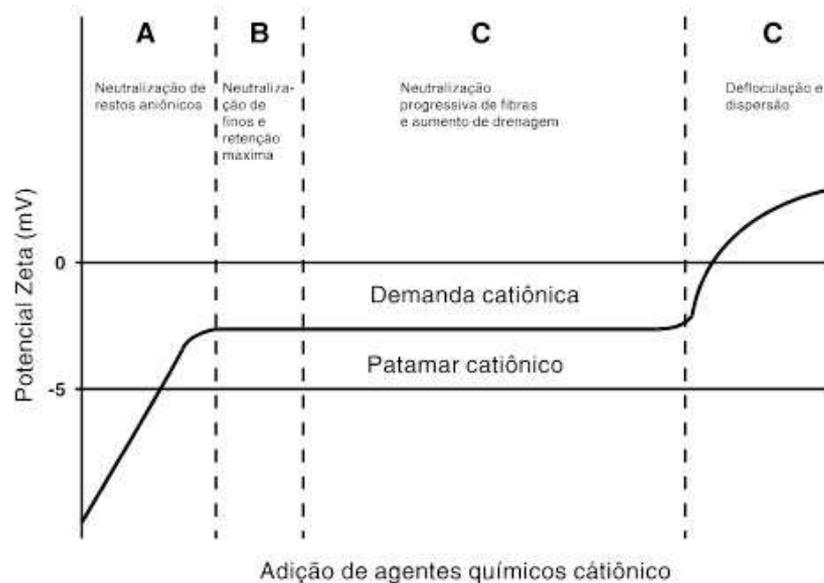


Figura21: Transições do zeta potencial conforme a adição de cargas cationicas em um sistema de máquina de papel, bem como comportamento da retenção(FINUSCONTROLE, acesso em 10.03.2013).

2.6 ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS PARA MELHORIA DE RESISTÊNCIA MECÂNICA

As fibras celulósicas podem ter várias de suas propriedades maximizadas de acordo com a necessidade final de fabricação de papel. Com o aumento do percentual de fibras curtas nas composições de praticamente todos os tipos de papéis, em especiais do tissue, propriedades como a resistência à tração, alongamento e resistência ao rasgo demandam incremento através do uso de alternativas tecnologias para que seja possível um melhor andamento de máquina associado a papéis de melhor resistência ao consumidor final.

Comumente utiliza-se a refinação como o principal mecanismo de geração de resistência, seja ele puramente mecânico ou associado a processos enzimáticos. Também a adsorção polimérica à superfície das fibras, com o uso de amido, CMC, poliamida ou outras moléculas é largamente utilizada, assim como a incorporação de fibras longas na receita de papel.

2.6.1 Refinação

A refinação é, de acordo com Helle (1989), o processo unitário com o mais profundo efeito no papel a ser formado. Muitos fabricantes veem esta etapa do processo como a principal geradora das características finais do produto. Pode-se defini-lo como um processo para que seja modificada a parede celular das fibras da polpa através da aplicação de energia mecânica (EBELING, 1980).

Várias características são alcançadas através da refinação, como melhoria de uniformidade, redução de opacidade, e principalmente aumento de resistência à tração. No caso de papéis tissue, o aumento de resistência à tração e ao rasgo são as principais razões para se refinar a pasta de celulose, seguidos da necessidade de obtenção de formação uniforme.

O conceito da refinação é bastante antigo, e teve seu início no século XVII com a invenção do pilão holandês (VAZ, 2005). Todos os refinadores mecânicos modificam as fibras através de sua passagem forçada por entre barras estacionárias e barras móveis, com consistências baixas, de 3% a 6%, geralmente. A água presente no processo tem papel fundamental na medida em que dá à pasta característica lubrificante e protetora.

O mecanismo de refinação é ilustrado na Figura 22 e envolve a compressão e impacto dos flocos de fibras entre as lâminas do refinador. As fibras são então comprimidas, gerando deformações e fibrilação pretendidas durante a etapa de refino.

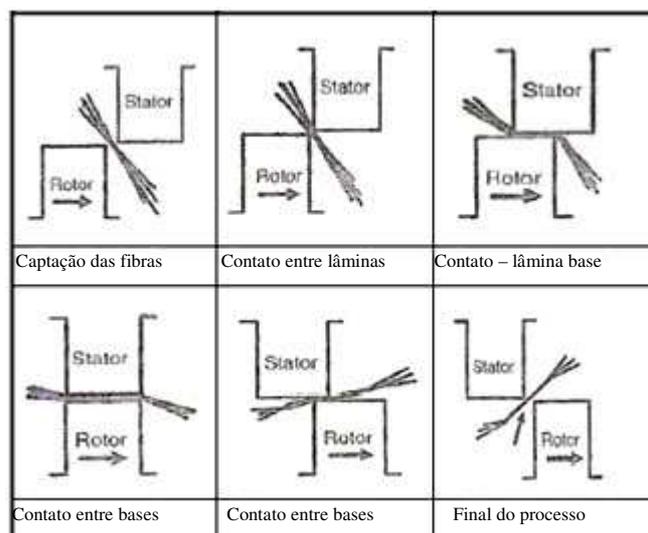


Figura 22: Mecanismo de refinação (VAZ, 2005).

Segundo Vaz (2005), a maioria dos refinadores atualmente instalados nas fábricas de papel são discos duplos, sendo também muito comuns os refinadores do tipo cônico.

A Figura23 ilustra imagens de um refinador Valey, similar ao pilão, disco e cônico.

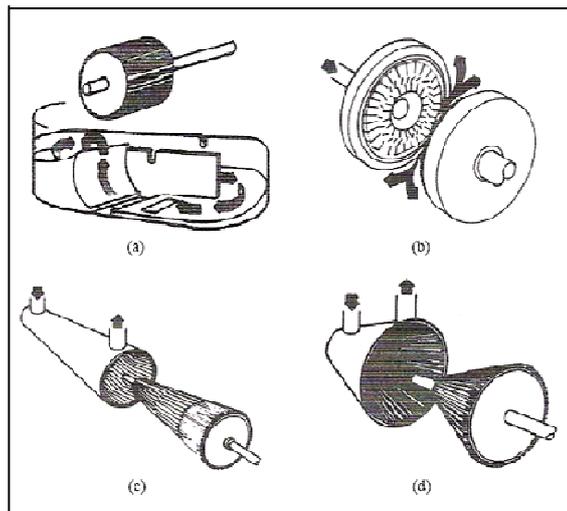


Figura23: Refinadores tipo Valey (a), Discos (b) e Cônico (c e d) (REEVES& CÂNON, 1994).

Dado o grande consumo de energia atrelado à operação de refino, várias outras alternativas vêm sendo estudadas como o uso de enzimas celulases e ultrasons (SILVA, 2002). No entanto, não se mostram técnica ou economicamente viáveis até o momento a ponto de substituir por completo uma operação mecânica.

Há muitas variáveis envolvidas no processo de refinação, segundo Vaz (2005), classificadas em:

Variáveis de estado convencionais:

- Tipo de fibra
- Tipo decozimento das fibras
- Tipo de branqueamento das fibras
- Consistência da suspensão
- pH
- Temperatura
- Pressão

Variáveis processuais ativas

- Distância entre rotor e estator (energia aplicada)

Variáveis processuais passivas

- Geometria dos elementos mecânicos de refino (rotor e estator)
- Ângulo de corte
- Comprimento de corte
- Largura das barras
- Largura das ranhuras
- Material das barras
- Micro estrutura das barras
- Velocidade de rotação

Segundo Vaz (2005), O principal efeito desejado e esperado da refinação principalmente quando o foco é a melhoria de propriedades mecânicas é a fibrilação e liberação de pontos e área de ligação entre fibras. Para que isso possa ocorrer, outras modificações indesejadas também são geradas, entre elas:

- Corte de fibras
- Delaminação de camadas mais externas
- Rupturas de paredes internas
- Produção de finos
- Ruptura de pontes de hidrogênio intrafibras
- Deslocamentos fibrilares
- Kinks

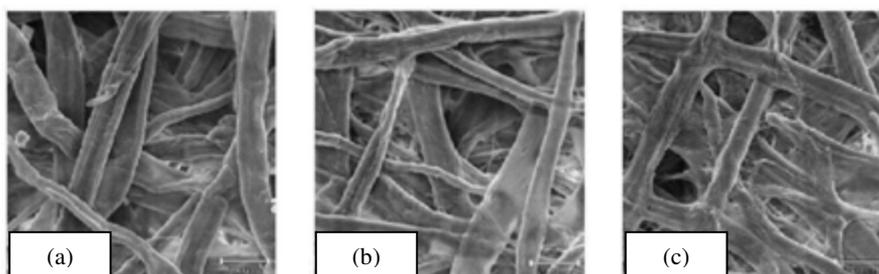


Figura24: Imagens (x1000) de fibras refinadas em moinho PFI (a)17°SR, (b) 35°SR, (c) 45°SR (YASUMURA, 2008).

De maneira a otimizar os efeitos desejados e reduzir os indesejados é importante que se conheça sobretudo as características morfológicas e químicas da polpa trabalhada. Desta maneira, itens como a intensidade do refino, e a escolha dos melhores elementos mecânicos para a correta refinação podem propiciar uma menor extensão de danos e maximização de propriedades. No caso específico dos papéis tissue, uma alternativa comumente utilizada é o refino mais intenso das fibras longas, gerando uma parcela da composição de fibras de resistência, e permitindo o uso de fibras curtas de alta qualidade como as branqueadas de eucalipto, para uma parcela de maciez.

Este tipo de recurso tecnológico propicia a obtenção de papéis de alta qualidade e custo reduzido, na medida em que não há a necessidade de se passar toda a massa pelos refinadores, bem como é reduzido o consumo das fibras longas, de maior custo.

2.6.2 Uso de aditivos químicos

A adsorção polimérica à superfície de fibras celulósicas possibilita aumentar sua densidade de cargas, aprimorando propriedades de resistência no papel formado (JARDIM, 2010).

Dentre as várias moléculas capazes de promover estas modificações, os amidos, as CMCs e as poliamidas são bastante estudadas e utilizadas em máquinas tissue para resistência a seco.

Neste trabalho foram enfatizados os dois itens iniciais, sobretudo o amido, por sua relevante contribuição e percentual de uso no mercado papeleiro, e também dado que muitas moléculas de poliamidas possuem estruturas proprietárias, dificultando sua avaliação. Além disso, resinas de resistência a úmido foram também avaliadas.

2.6.2.1 Amidos

Os amidos são largamente utilizados como agentes de resistência a seco de papéis tanto tissue como de outros mercados. São também bastante difundidos como adesivos em papéis revestidos e embalagens. Em função de seu estado quase não iônico quando naturais, os amidos são normalmente modificados para que sejam introduzidas cargas

iônicas positivas e anfóteras em suas cadeias. Desta forma, a adsorção, e portanto retenção sobre as fibras de celulose é grandemente aumentada (SONG, 2011).

O amido possui ainda a vantagem de ser de fonte natural e biodegradável, o que o torna atrativo no caso de papéis de uso sanitário pois facilita sua degradação tanto em aterros quanto na rede de esgotos ao se descartar o papel. É o segundo polímero natural mais abundante do planeta, sendo apenas superado pela celulose. Seu principal constituinte é a molécula de glucose, responsável pelo armazenamento de energia em inúmeras plantas. São muitas as fontes de amido atuais, tais quais sementes, caules e raízes de várias culturas como a batata, mandioca, milho, arroz, trigo e tapioca. O armazenamento do amido nas plantas se dá na forma de grânulos, e o tamanho e formato dos grânulos varia entre as diferentes fontes (SONG, 2011).

O Quadro 3 abaixo ilustra estas diferenças para as principais culturas comerciais de amido:

Quadro3: Tamanho e formato de grânulos de amido de diferentes plantas (JANE ET AL. 1992; COLONNA ET AL. 1998; CHANG ET AL. 2004; KARKALAS ET AL. 2004; AYOUB & RIZVI, 2009), CITADOS POR SONG, 2011.

Fonte vegetal	Tamanho (µm)	Formato
Batata	5-100	Oval
Milho	2-30	Redondo e poliédrico
Trigo	< 10 e 10-30	Discos
Arroz	2-10	Poliédrico
Tapioca	5-45	Esférico e lenticular

Os grânulos naturais do amido possuem estrutura que mescla regiões amorfas e semi-cristalinas, formando camadas do tipo “casca de cebola”, segundo Angellier, et al. (2005). Nas regiões amorfas haveria a presença de amilose e nas regiões semi-cristalinas ocorreria preferencialmente a amilopectina.

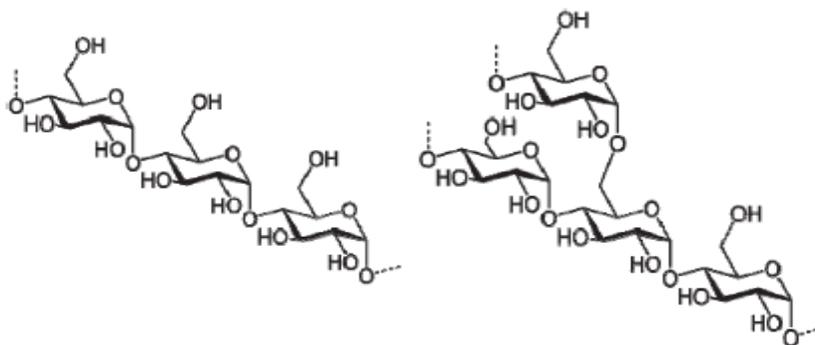


Figura25 – Estruturas moleculares do amido (esquerda: amilose; direita: amilopectina) (SONG, 2011).

A amilose é um polímero de cadeia linear com centenas de unidades de glicose em ligações α (1 \rightarrow 4). O peso molecular da amilose é de aproximadamente 10^5 a 10^6 g/mol (WESSLÉN & WESSLÉN 2002, citados por Song, 2011).

A amilopectina, em contrapartida é bastante ramificada e possui milhares de unidades de glicose em sua composição. Seu peso molecular é da ordem de 10^7 a 10^9 g/mol (COLONNA ET AL. 1998, citado por Song 2011).

Normalmente ocorre de 15% a 30% de amilose e 70% a 85% de amilopectina no amido, de acordo com a fonte avaliada. Exceções a isso são os amidos de milho cerosos, praticamente constituídos apenas de amilopectina (BULÉON, COLONNA et al. 1998; SONG 2011).

2.6.2.1.1 Modificações químicas

Em sua forma natural, os amidos produzem soluções de alta viscosidade, baixa resistência aos ácidos e alta hidrofiliabilidade. Em função destas características são considerados inaptos ou ineficientes para algumas aplicações (SONG, 2011).

Para que seu uso seja otimizado, modificações químicas, enzimáticas ou mecânicas foram desenhadas com o intuito de melhorar algumas de suas propriedades. Para o uso papelero a adição de grupos funcionais é uma das principais modificações químicas realizadas, e ela propicia não só melhores características ao papel final como redução da quantidade a ser dosada na massa de celulose.

Em cada unidade de glucose, proveniente da estrutura amilose, há 2 grupos hidroxila secundários (nos carbonos C-2 e C-3), e um grupo primário no carbono C-6 (TOMASIK & SCHILLING 2004; SONG, 2011).

Na amilopectina, cada ramificação substituiu uma hidroxila primária (no C-6), porém, introduz uma hidroxila secundária no carbono C-4.

Assim, para ambas as estruturas moleculares, haverá ao menos 3 grupos hidroxila, passíveis de substituição por grupos funcionais, sejam eles primários ou secundários (TOMASIK & SCHILLING, 2004), sendo que os primários têm maior reatividade que os secundários.

A introdução destes grupos normalmente é realizada através de reações de substituição, hidrólise ácida, oxidação, e ligação cruzada.

- Substituição:

Tipicamente, a reação de substituição por grupos amino-terciários e quaternários gera os amidos catiônicos largamente utilizados na fabricação de papel.

O número médio de substituições por unidade de glucose é definido com o grau de substituição (DS), sendo que, em função do número de hidroxilas presentes, o máximo DS é 3.

Grupos iônicos como ésteres, éteres e pequenas quantidades de grupos hidrofóbicos também podem ser adicionados aos amidos (WESSLÉN & WESSLÉN 2002; SONG, 2011).

- Hidrólise Ácida:

Modificação geralmente introduzida para alteração da estrutura físico-química, tal como: massa molar, cristalinidade, viscosidade e temperatura de gelatinização (HOOVER 2000; BENINCA, DEMIATE ET AL. 2008, citados por SONG, 2011), a hidrólise se utiliza de ácidos sulfúrico ou clorídrico para quebrar as cadeias de glicose.

As regiões amorfas podem ser dissolvidas, aumentando-se o grau de cristalinidade do produto após separação das fases e reduzindo-se a viscosidade final (KRISTO E BILIADERIS, 2007; DUFRESNE, 2008, citados por SONG, 2011)

- Oxidação

Principalmente utilizada para coatings, nos quais a baixa viscosidade da solução de amido é importante, a oxidação consiste no uso de agentes como hipoclorito de sódio para oxidar os grupos hidroxila do amido a carbonilas e posteriormente a carboxilas.

Como resultado, além da menor viscosidade, ocorre maior estabilidade da suspensão mesmo a altas concentrações (SONG, 2011).

- Ligações cruzadas ou “Crosslinking”

Consiste na introdução de ligações entre moléculas adjacentes (KLING, 2001). Os “crosslinkers” ou químicos de ligação cruzada utilizados têm a habilidade de reagir ao mesmo tempo com pelo menos 2 hidroxilas, para que seja gerada a ligação entre moléculas (SONG 2011).

Trimetafosfato de sódio, tripolifosfato de sódio, epícloridrina e cloreto de fosforila são normalmente utilizados como agentes de ligações cruzadas (SILVA, IBEZIM ET AL. 2006; AYOUB & RIZVI 2009).

Comparativamente aos amidos naturais, a reação de ligação cruzada proporciona melhores aspectos em resistência mecânica, térmica e química (KIM E LEE 2002; NAIR, BREEDVELD ET AL. 2008; AYOUB E RIZVI 2009; citados por SONG 2011), razão pela qual estes amidos têm sido usados em várias indústrias, incluindo a de papéis.

2.6.2.1.2 Gelatinização e aplicação no processo papelero

Os grânulos naturais são normalmente insolúveis em água fria, no entanto, se dissolvido em água de temperatura próxima do seu ponto de gelatinização, os mesmos absorvem água rapidamente. Ao se manter o aquecimento e agitação, os grânulos são colapsados e fragmentados, e uma solução é produzida (SONG 2011, JONHED, 2006). Industrialmente estas temperaturas podem ultrapassar os 120°C, sendo utilizados equipamentos com pressão acima da pressão atmosférica para uma maior produção na etapa de gelatinização.

Ao se resfriar uma solução de amido já cozida, ligações de hidrogênio são formadas entre as cadeias de amilose, e elas se dobram sobre si mesmas formando hélices duplas que resultam em uma formação coloidal irreversível (SONG, 2011). Este fenômeno é conhecido como retrogradação do amido.

Para evitar esta ocorrência, a aplicação do amido em máquinas de papel geralmente é feita logo após sua gelatinização ou cozimento, na seção úmida da máquina. Alguns papéis, como imprimir e escrever, podem conter grandes quantidades de amido, porém as máquinas tissue geralmente trabalham com dosagens de 3 a 8 quilogramas por tonelada de celulose.

Amidos catiônicos são os mais utilizados, porém amidos regulares e anfóteros são também grandemente difundidos. Hubbe et al (2007a), estudaram o comportamento de

amidos catiônicos, aniônicos e anfóteros, e os últimos apresentaram maiores valores de resistência a seco do papel.

As Figuras 26-a e 26-b ilustram os mecanismos de ligação de diferentes tipos de amido com as cadeias da celulose:

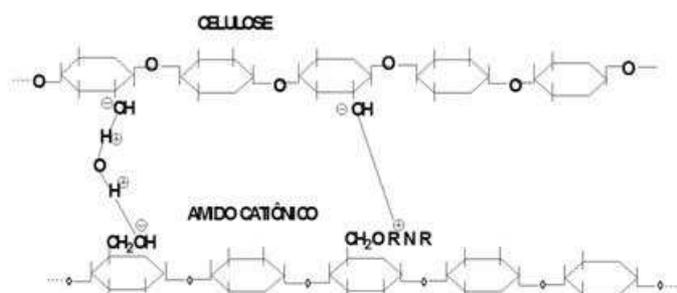


Figura 26.a: Mecanismo de ligação com a celulose – amido catiônico (OLIVEIRA, 2011).

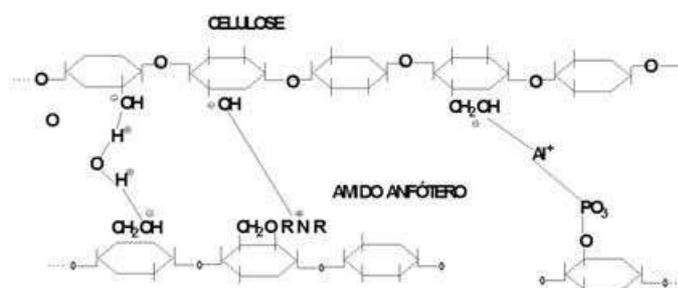


Figura 26.b: Mecanismo de ligação com a celulose – amido anfótero (OLIVEIRA, 2011).

2.6.2.2 Carboximetilcelulose (CMC)

A CMC é um polímero aniônico, derivado da celulose, cuja estrutura é apresentada na Figura 27 :

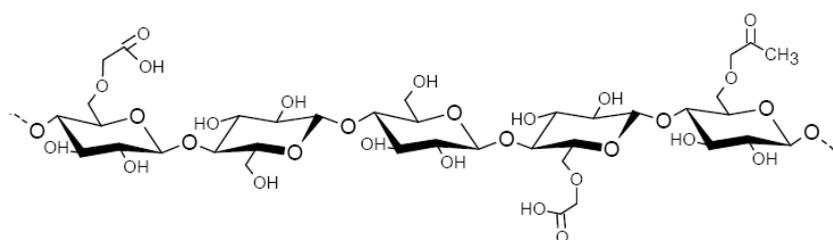


Figura 27: Estrutura da cadeia polimérica da CMC (JARDIM, 2010).

Em função de sua anionicidade, a CMC não é adsorvida pelas fibras de celulose pois gera reações de repulsão eletrostática. Assim, faz-se necessária a utilização de um sistema catiônico como veículo para sua adsorção (LAINE ET AL., 2000 E 2002; JARDIM, 2010).

Alguns estudos, como o de Watanabe et al. (2004), e Blomstedt et al.(2007), citados por Jardim(2010) relataram respectivamente a adsorção da CMC através do controle da condutividade elétrica e do grau de substituição da CMC, bem como a adsorção de CMC de alto peso molecular e baixo DS, sob condições particulares.

Quando adsorvida à celulose, ocupa preferencialmente a superfície externa da fibra, sendo a ligação forte o suficiente para resistir a processos de lavagem ou mecânicos (MITIKKA-EKLUND ET AL., 1999), citado por Jardim (2010). Acredita-se que o mecanismo de adsorção da CMC à fibra celulósica é regido por ligações de hidrogênio intermoleculares, entre segmentos da cadeia de CMC não substituídas e a superfície da fibra (JARDIM, 2010).

A adsorção da CMC proporciona melhorias na refinabilidade da polpa, gerando incremento de propriedades de resistência em função do aumento da resistência das ligações interfibras (LAINE ET AL., 2002; BLOMSTEDT E VUORINEN, 2007; BLOMSTEDT ET AL., 2007c) – citados por Jardim(2010).

2.6.2.3 Agentes de Resistência a Úmido

Os papéis tissue, principalmente toalhas e guardanapos demandam certo nível de resistência a úmido. Os papéis sanitários possuem esta demanda em alguns países, porém na maioria dos mercados esta é uma propriedade indesejada, pois o descarte é realizado diretamente na rede de esgotos das casas.

Como já citado anteriormente, a resistência geral de um papel depende tanto da resistência das fibras quanto da resistência das ligações entre fibras. No caso de papéis de baixa gramatura, a capacidade da rede fibrosa de suportar carga se torna ainda mais dependente das ligações entre fibras (BIERMANN, 1996).

Estas, por sua vez, são basicamente ligações de hidrogênio, as quais são naturalmente sensíveis à presença de água. Em função disso, em torno de 90% da

resistência a tração de um papel tissue tende a ser perdida quando em contato com a água.

A adição de agentes de resistência a úmido tende a reduzir esta perda, podendo manter ao redor de 30% da resistência original (LIU & HSIEH, 2004). Inicialmente os agentes de resistência a úmido baseados no uso de resinas de uréia-formaldeído e melamina-formaldeído obtiveram extenso uso comercial, sendo sua aplicação adaptada às condições ácidas de fabricação de papéis.

As Figuras 28 e 29 ilustram suas características:

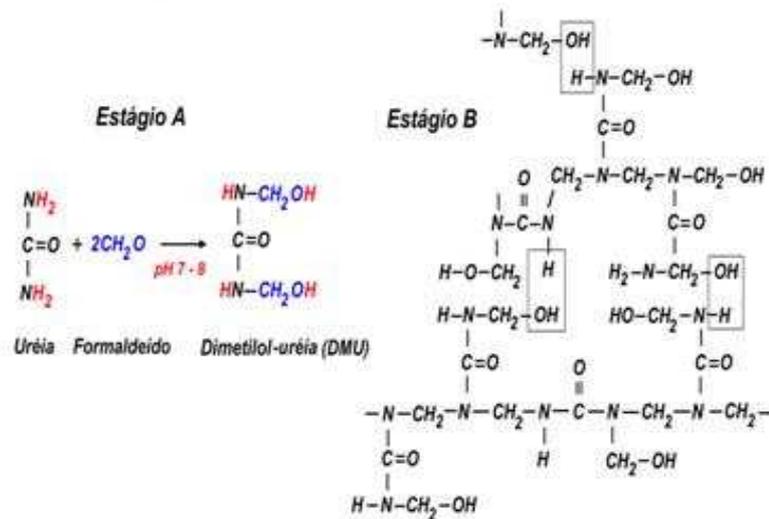


Figura 28: Resinas a base e uréia formaldeído (OLIVEIRA, 2011).

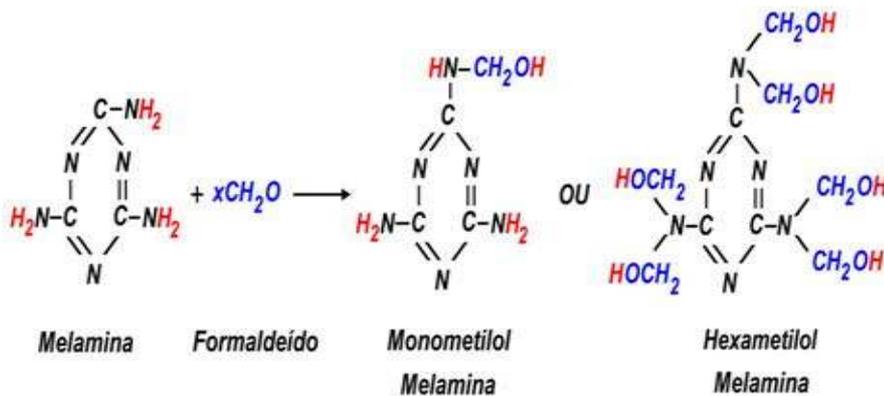


Figura 29: Resinas a base e melamina-formaldeído (OLIVEIRA, 2011).

Seu mecanismo consiste na ligação cruzada do polímero durante o processo de secagem do papel. A molécula resultante destaligaçãõ tem a função de proteger as ligações entre fibras já existentes no papel, retardando a penetração da água e

consequentemente a quebra destas ligações (FINEMAN, 1952; DALHEIM ET AL., 1956; HAZARD ET AL., 1961; KENNEDY, 1962, citados por LIU & HSIEH, 2004).

Este processo, apesar de efetivo na geração de resistência a úmido caiu em desuso pois leva à emissão de formaldeído livre durante a secagem e armazenamento do papel, o que gera conseqüências negativas ao meio ambiente (LIU & HSIEH, 2004).

Além disso, a indústria passou a utilizar preponderantemente pH neutro ou alcalino em seus processos, o que contribuiu ainda mais para o abandono desta tecnologia (ESPY ET AL., 1988; CATES, 1992; BI ET AL., 1993; EMERSON, 1995, citados por LIU & HSIEH, 2004).

A poliamida-amina-epicloridrina (PAE) ganhou maior espaço a partir destas mudanças, e é atualmente o químico mais utilizado para todos os tipos de papéis, atuando em performance ótima quando em pH neutro a alcalino. A PAE pode ser obtida de várias maneiras, porém o produto final a ser aplicado à máquina de papel consiste de moléculas centrais de poliamidas, com vários sítios de reação. Os grupos chamados azetidínios podem reagir com as aminas residuais formando ligações cruzadas e aumentando o peso molecular da resina – o que sugere que um mecanismo de proteção das ligações fibra a fibra, tal qual para as resinas de formaldeído. Este mecanismo é mostrado na Figura 30 (a) (LIU & HSIEH, 2004).

Outra possibilidade é a reação com os grupos carboxílicos da celulose, em uma reação covalente com a própria celulose, gerando um mecanismo de reforço das ligações entre fibrases, portanto, aumento da resistência a úmido (JURECIC, 1958, 1960; FREDHOLM ET AL., 1983; ESPY, 1988; DEVORE ET AL., 1993), citados por Liu & Hsieh, 2004. Este mecanismo é mostrado na Figura 30(b).

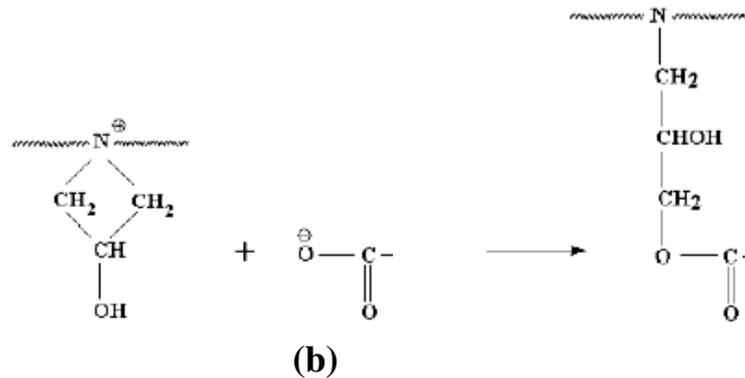
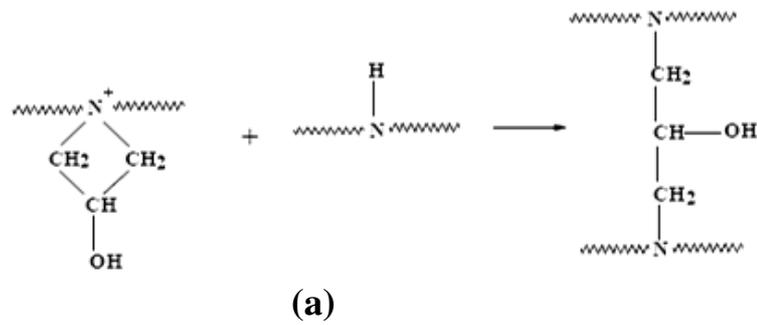


Figura30 (a): Hipótese do mecanismo de ação da poliamida-amina-epicloridrina sobre a celulose.

Figura30 (b): Hipótese do mecanismo de reação da poliamida-amina-epicloridrina com a celulose (JURECIC, 1958, 1960; FREDHOLM ET AL., 1983; ESPY, 1988; DEVORE ET AL., 1993; Citados por LIU & HSIEH, 2004).

2.6.3 Inclusão de Fibras Longas na Composição do Papel

O ótimo uso da composição fibrosa é de suma importância para a obtenção das características desejadas do papel tissue para que o correto balanço entre maciez e resistência seja atingido. Muitas vezes a escolha das fibras a serem utilizadas se baseia apenas no custo das mesmas, ou nas condições logísticas locais, comprometendo a qualidade final do papel ou o bom andamento de máquina.

As fibras longas são importantes em uma composição principalmente para geração de resistência a tração, ao rasgo, e a úmido, pois seu uso tem o potencial de aumentar o tamanho médio das fibras. A Figura31, ilustra o aumento do tamanho médio do furnish quando se substitui 25% e 40% em massa de fibras curtas por fibras longas.

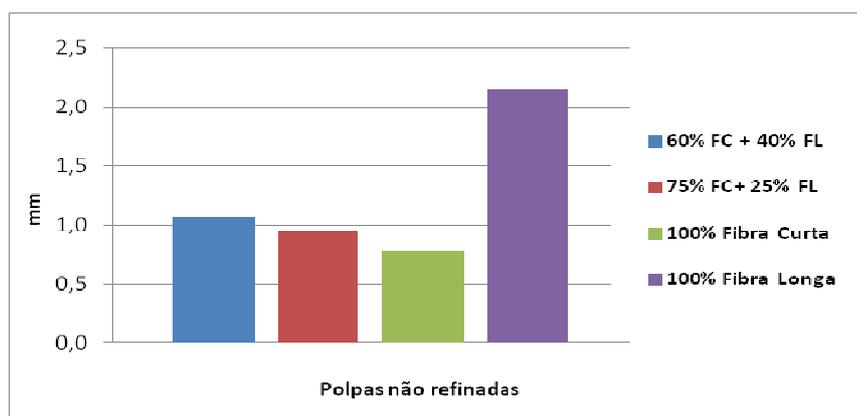


Figura31: Aumento do comprimento médio da composição com o incremento de fibras longas na composição (RAMIRES ET AL, 2013).

Entretanto, a formação e a maciez ficam bastante comprometidas quando se lança mão de uma quantidade elevada de fibra longa. Em estudo anterior (RAMIRES ET AL, 2013), foi avaliada a resistência à tração e ao rasgo de composições fibrosas, utilizando-se fibras longas refinadas e não refinadas na composição do papel.

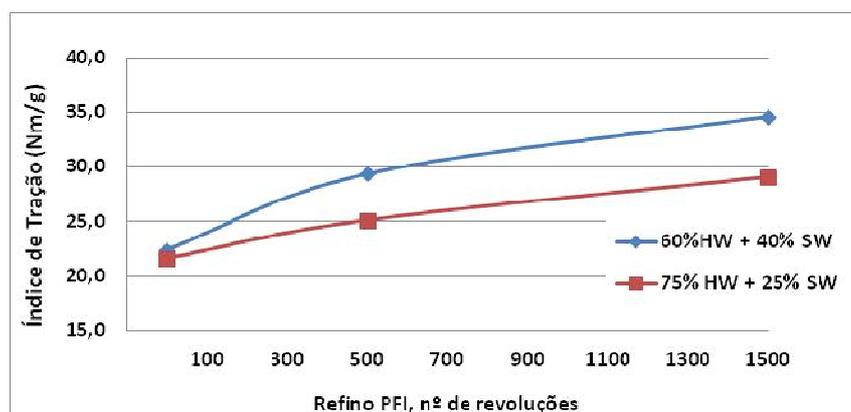


Figura32: Avaliação de índice de tração para misturas de híbridos de *E. Grandis* com *E. Urophylla*(HW) e *P. radiata*(SW) com refinação em níveis 500 PFI e 1500 PFI da fibra de *P. radiata*(SW) (RAMIRES ET AL, 2013).

Para uma menor quantidade de fibras longas, a aplicação de mais energia de refino mostrou-se compensatória, gerando mesmo nível de resistência à tração da mistura, ao contrário do que ocorreu com o índice de rasgo, que se mostrou inferior para menores percentuais de fibras longas (Figura33) :

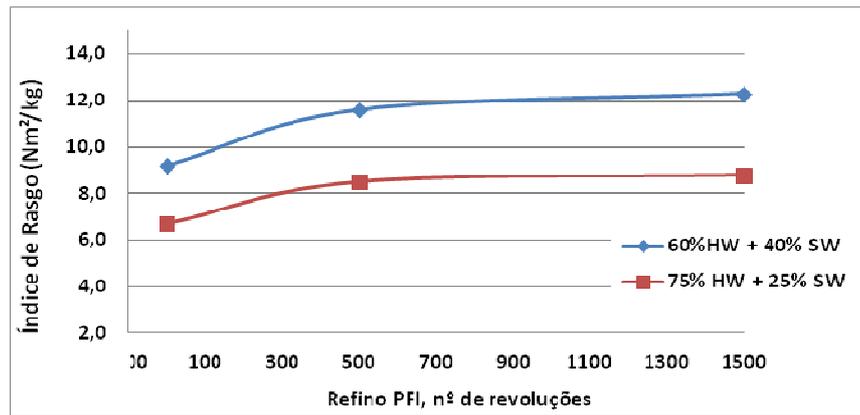


Figura33: Avaliação de índice de rasgo para misturas de híbridos de *E. Grandis* com *E. Urophylla*(HW) e *P. radiata*(SW) com refinação em níveis 500 PFI e 1500 PFI da fibra de *P. radiata* (SW) (RAMIRES ET AL, 2013).

Outros estudos vêm mostrando desenvolvimentos em fibras longas que propiciem o aumento de seu potencial gerador de resistência para que o uso possa ser reduzido na composição final do papel, sobretudo em função de seu maior custo (NIEMI, 2013).

Para que isso seja viável além dos níveis atuais faz-se necessário o desenvolvimento de alternativas para incremento das propriedades mecânicas das composições, preferencialmente sem a utilização de maiores quantidades de energia.

3. MATERIAS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizadas três diferentes polpas celulósicas de eucalipto de mercado de diferentes fábricas, todas provenientes de madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*.

A fibra aqui denominada “A” se diferencia das demais pois sua seqüência final de branqueamento é um estágio ácido. As fibras “B” e “C” são provenientes de um estágio alcalino com peróxido de hidrogênio, porém de fábricas e regiões diferentes.

Objetivando a avaliação das propriedades mecânicas geradas com estas polpas de diferentes características químicas, quando tratadas com os recursos tecnológicos existentes para melhoria de resistência, submeteram-se as amostras à caracterização química e morfológica, bem como aos tratamentos de refinação e amidação.

Foi utilizado moinho PFI para a refinação, e um amido anfótero de base natural de milho para o tratamento de amidação.

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização das amostras

As três amostras foram caracterizadas quanto à sua morfologia, características químicas (percentual de ácidos carboxílicos, pH, demanda iônica, potencial zeta, viscosidade, conteúdo de hemiceluloses) e área relativa de ligação, obtendo-se desta forma extenso conhecimento sobre as características da polpa que poderiam influenciar as propriedades do papel.

3.2.1.1 Morfologia

Foi utilizado o equipamento Analisador de Fibras Kajaani Fiber Lab, da empresa Metso. A referência normativa para realização do teste está descrita na norma TAPPI T271 om-2007 -Fiber Length of Pulp and Paper by automated Optical Analyzer Using polarized Light.

3.2.1.2 Características Químicas

O Quadro 4, resume as propriedades medidas para cada amostra, bem como normas, procedimentos e equipamentos utilizados nas medições descritas.

Quadro4: Normas e equipamentos utilizados.

Avaliação	Equipamento ou Instrumento	Normas ou Referências
Morfologia	Kajaani Fiber Lab	TAPPI T271 om-2007
Ácidos carboxílicos	Balança analítica; Dosadores Dosimat; Estufa; Chapa aquecedora	Normas T 237 cm-98; NBR 14579
pH	Potenciômetro	T230 om 08; ABNT NBR ISO 5351/2005
Demanda iônica	Mutek PCD 03 - Particle Charge Detector	Manual de instruções do equipamento
Potencial zeta	Mutek SZP 06 – SystemZeta Potencial	Manual de instruções do equipamento
Viscosidade	Viscosímetro Viscomat II; Banho Ultratermostático com temperatura de (25;0 ± 0;3)°C; Dosador Dosimat; Balança analítica	T230 om 08; ABNT NBR ISO 5351/2005
Pentosanas	Conjunto de Destilação;Moinho tipo Willey; Moinho tipo RESTCH ou Liquidificador; Mantas aquecedoras ou destilador Marconi; Dosadores Dosimat; Estufa; Balança semi analítica	TAPPI T223 CM10; ABNT NBR 6968:1998
Área relativa de ligação (RBA)	CyberFlex Analyzer	Manual de instruções do equipamento

3.2.2 Tratamentos da polpa

As amostras em questão foram refinadas em três diferentes níveis em refinador PFI: 500, 1500 e 3000 revoluções. Cada amostra foi também avaliada em sua condição sem refinação.

Com o intuito de avaliar a receptividade de cada amostra a um agente de resistência a seco, em função de suas características químicas, as amostras foram submetidas a um tratamento de amidação, em duas condições diferentes: 5 kg de amido por tonelada, e 15 kg de amido por tonelada de polpa.

Para cada condição foram formadas folhas de 65g/m² e realizadas as medições de propriedades físicas e área relativa de ligação. A amostra C não sofreu processo de amidação pois suas características assemelharam-se às da amostra B.

A Figura34 ilustra figurativamente o experimental realizado.

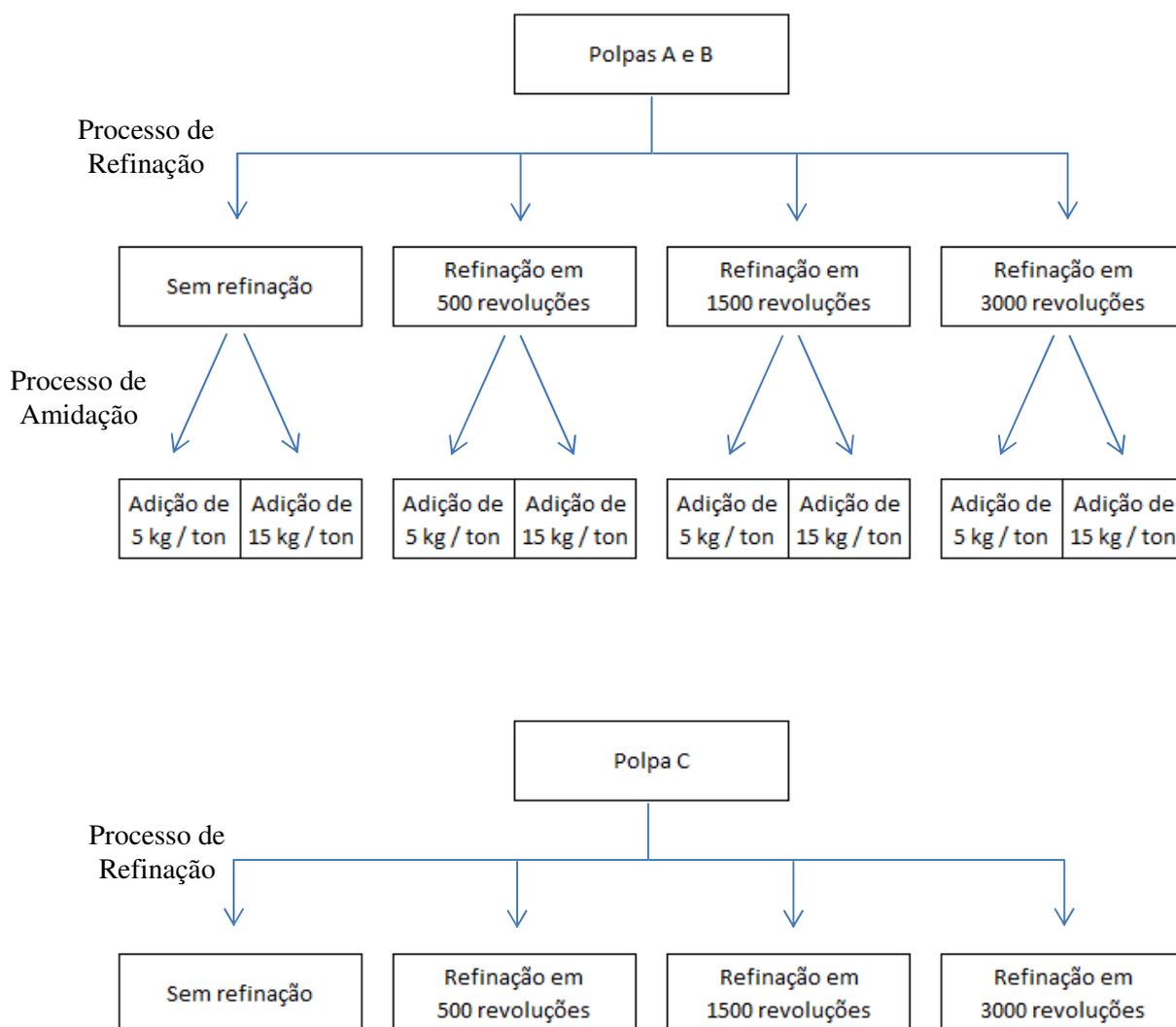


Figura34: Ilustração esquemática do experimental realizado

3.2.2.1 Processo de amidação

Cada amostra de polpa foi desagregada a consistência 2% e diluída após a desagregação para 0,2% simulando-se uma caixa de entrada de máquina de papel. Foi realizado ajuste de pH para $7 \pm 0,5$.

Foi adicionada quantidade de amido nas dosagens de 5 kg por tonelada de polpa e 15 kg por tonelada de polpa.

Quando a amostra passou por refinação PFI, primeiramente houve a desagregação, seguida da refinação, e apenas após a refinação foi adicionada a respectiva quantidade de

amido. O amido foi preparado tomando-se água desmineralizada e adicionando-se o pó de amido na concentração de 1% de teor de sólidos, dissolvendo completamente a mistura. Esta mistura foi aquecida a 95°C, e mantida nesta temperatura até o completo cozimento do amido. A Figura 35 ilustra o procedimento de amidação esquematicamente.

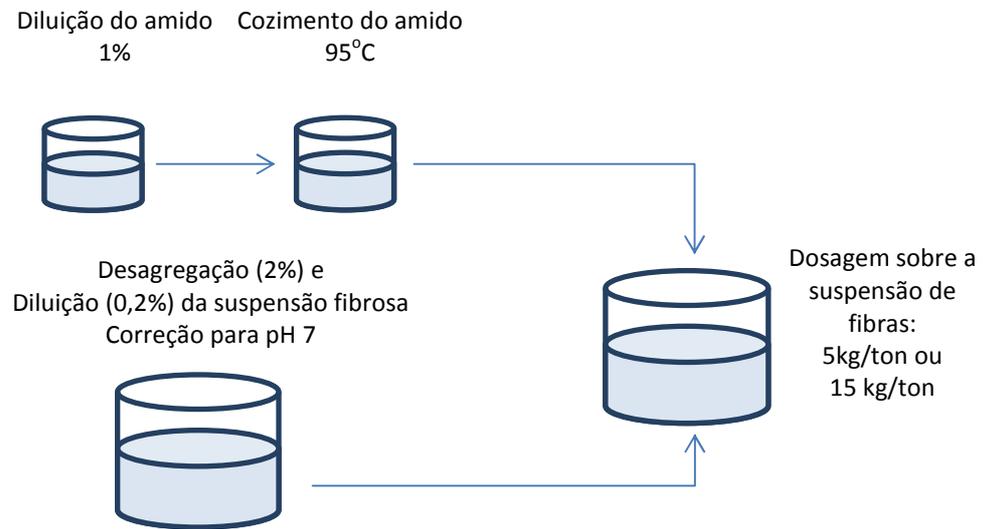


Figura 35: Ilustração esquemática do procedimento de amidação.

3.2.3 Avaliação dos Tratamentos

O quadro 5 resume as normas e referências utilizadas para as medições realizadas, bem como seu respectivo equipamento:

Quadro 5: Normas e equipamentos utilizados.

Avaliação	Equipamento ou Instrumento	Normas ou Referências
Formação	Formador de folhas SCAN; Prensa moledo Sheet Press; fornecedor L&W; Estufa Fornecedor Fabbe Primar	- ISO 5269-1: 2005
Gramatura	Guilhotina pneumática; Balança semi-analítica modelo AB204-S; fornecedor Mettler Toledo; Estufa Fornecedor Fabbe Primar	- ISO 536:1995 -NBRNM-ISO 536: 2000
	Micrômetro de precisãofornecedor L&W	- ISO 534:2005 - NBR NM-ISO 534:2006
Propriedades mecânicas	Modelo Tensile Tester, fornecedor L&W	- NBR ISO 1924-3:2006
	Modelo Tearing Tester, tipo Elmendorf; fornecedor L&W	- ISO1974:1990 - NBR NM-ISO1974:2001
Resistência à drenabilidade	Medidor de resistência à drenabilidade fornecedor L&W	- ISO 5267-1: 1999
Volume	Micrômetro de precisãofornecedor L&W	- ISO 534:2005 - NBR NM-ISO 534:2006
Absorção	Guilhotina manual; Instrumento que permita que um ou mais corpos de prova fiquem suspensos e possam ser inseridos dentro de um recipiente com água a uma profundidade de (10 ± 1) mm;	- ISO 8787:1986 - - NBR NM-ISO 8787-2001
RBA	Cyberflex Analyzer	Manual de Operações do Equipamento

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Propriedades Morfológicas

A medição morfológica de comprimento ponderado resultou em valores muito semelhantes para todas as amostras, como ilustrado na Figura 36. A similaridade de características morfológicas era esperada em função da homogeneidade de matérias primas, dado que todas provêm de híbridos de *Eucalyptus Grandis* e *Eucalyptus Urophylla*.

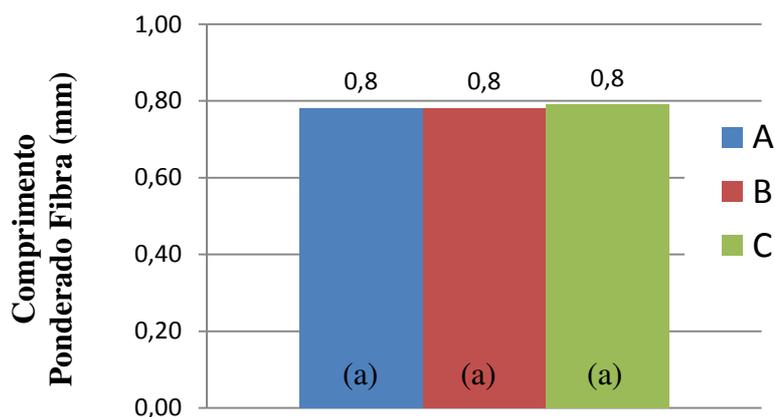


Figura 36: Comprimento ponderado das fibras de celulose testadas: A, B e C. As letras minúsculas indicam as diferenças estatísticas observadas.

O coarseness mostrou-se similar entre as amostras A e B, porém diferenciado para a amostra C e a espessura de parede mostrou diferença estatística para as 3 amostras, indicando possível diferenciação na rigidez e colapsabilidade das fibras.

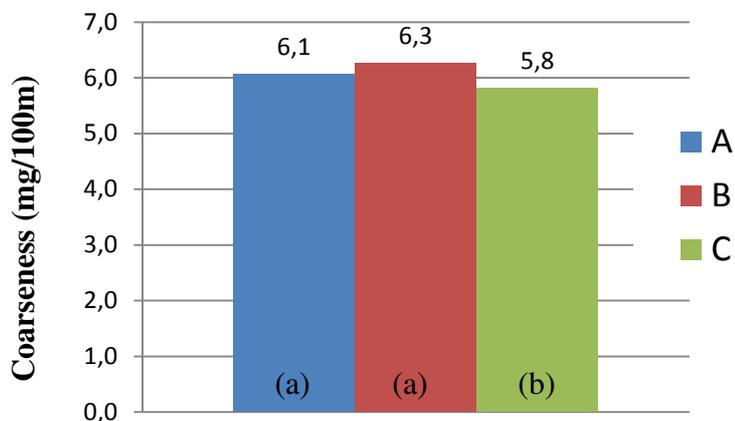


Figura 37: Coarseness das fibras de celulose testadas: A, B e C. As letras minúsculas indicam as diferenças estatísticas observadas.

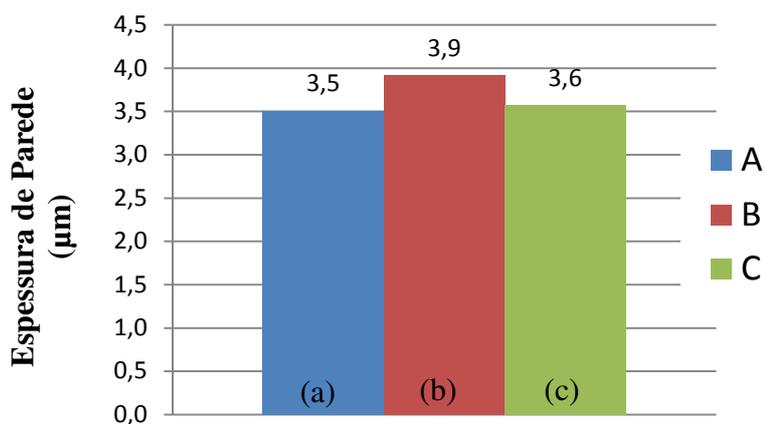


Figura 38: Espessura de parede das fibras de celuloses testadas: A, B e C. As letras minúsculas indicam as diferenças estatísticas observadas.

O teor de finos e a fibrilação, mostrados nas Figuras 39 e 40, influenciados pelo processamento das fibras, diferiram entre amostras, estando presentes em maior quantidade na amostra A.

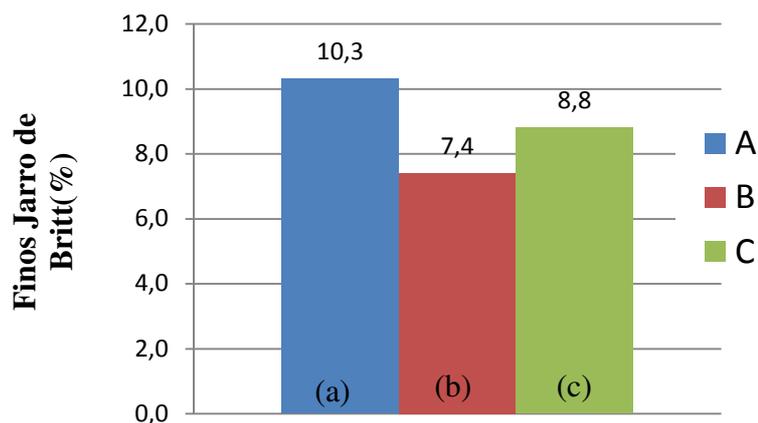


Figura39: Percentagem de finos das fibras de celulose testadas: A, B e C. As letras minúsculas indicam as diferenças estatísticas observadas.

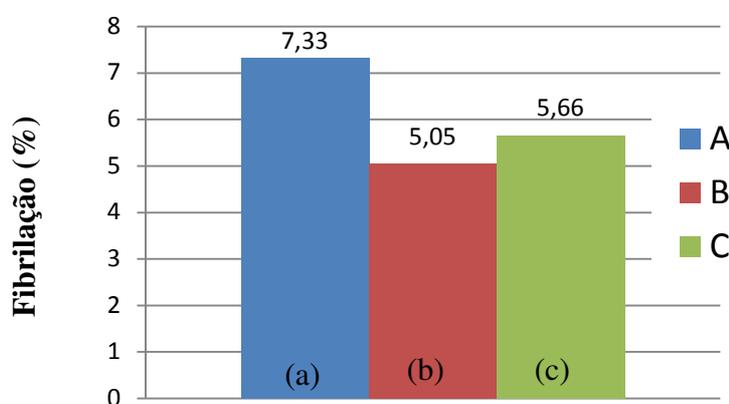


Figura40: Fibrilação das fibras de celulose testadas: A, B e C. As letras minúsculas indicam as diferenças estatísticas observadas.

Um maior teor de finos pode impactar o comportamento da suspensão em máquina pois contém maior densidade de cargas, tornando o sistema mais aniônico (FOELKEL, 2012; FARDIM, 2002).

A formação do papel pode também ser impactada pois os finos tendem a se depositar sobre a tela, selando a estrutura do mesmo, e causando maior dificuldade de drenagem na seção úmida. Por outro lado, sua maior área superficial lhe proporciona maior probabilidade de geração de pontos de ligação, o que favorece a quantidade de ligações entre fibras e proporciona melhoria de resistência a tração (CARVALHO, 1997). Este fator deve sempre ser ponderado em conjunto com o comprimento médio das fibras, pois se a quantidade de finos for excessiva, causando redução de comprimento médio, o comportamento pode ser deletério à resistência da folha. Esta

condição não foi observada no presente estudo dado que os comprimentos médios foram iguais.

O percentual de fibrilação pode indicar maior facilidade de descolamento de camadas de fibras. Um maior teor de fibrilação tende a gerar maior área de ligação entre fibras em função do maior volume de material exposto.

Curl e Kinks foram também medidos e resultaram em valores similares, respectivamente 20,7 (%) para índice de Curl e 2,4 (1/mm) para índice de Kinks.

O quadro 6 resume as diferenças encontradas entre amostras, com intervalo de confiança de 95%. As avaliações estatísticas estão apresentadas no capítulo 7 (Apêndice) – item 1.

Quadro 6: Resumo de avaliações estatísticas para diferenças entre médias, com 95% de nível de confiança pelo teste t - student.

Amostr a	Comprimento Ponderado (mm)	Coarseness (mg/100m)	Espessura Parede (μm)	Fibrilação (%)	Finos Jarro de Britt (%)
A	0,8 (a)	6,07 (a)	3,51 (a)	7,33 (a)	10,31 (a)
B	0,8 (a)	6,26 (a)	3,92 (b)	5,05 (b)	7,40 (b)
C	0,8 (a)	5,82 (b)	3,57 (c)	5,66 (c)	8,81 (c)

4.2Características Químicas

As polpas B e C, resultantes de estágio final de branqueamento alcalino com peroxidação, apresentaram valores mais altos de ácidos carboxílicos. A figura 41 ilustra estes dados e pode-se perceber, com nível de confiança de 95%, que todas as amostras apresentaram diferença estatística entre si (item 2 – Apêndice).

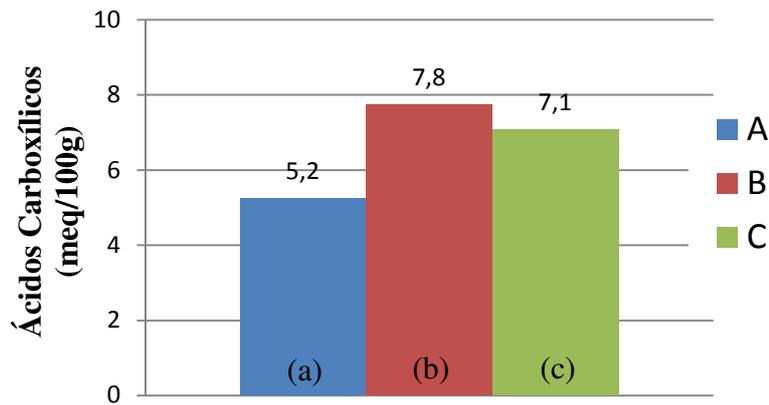


Figura 41: Quantidade de ácidos carboxílicos presentes nas polpas A, B e C. As letras minúsculas indicam as diferenças estatísticas observadas.

A formação destes grupos se dá naturalmente em etapas oxidativas, e em maior intensidade na presença de peróxido de hidrogênio. Juntamente com este fenômeno, também os carboidratos sofrem reações de oxidação, contribuindo para a geração dos grupos carboxílicos. Segundo Zhang et al. (2005) de 10% a 25% de aumento nas cargas superficiais das fibras pode ser alcançado através da peroxidação, proporcionando melhoria nas propriedades de resistência mecânica do papel. Desta forma, as polpas B e C tendem naturalmente a apresentarem melhores propriedades mecânicas em relação à polpa A, por apresentarem respectivamente 50% e 36% maior teor de ácidos carboxílicos em sua composição.

O maior teor de carboxílicos presentes na polpa B poderia significar que não apenas grupos cromóforos da lignina residual tenham sido oxidados, mas também uma grande quantidade de carboidratos terminais, provocando redução do tamanho das cadeias celulósicas e uma menor viscosidade da polpa B em comparação com a C.

Segundo Jardim (2010); Röhrling et al. (2002); e Potthast et al. (2005 e 2007), este efeito ocorre em função da baixa seletividade das reações com o hidroperóxido, e quando em excesso podem superar o efeito benéfico da presença de carboxílicos causando redução de propriedades. Este efeito, no entanto, não foi visualizado nas polpas em questão, dado que as amostras B e C apresentaram níveis maiores de propriedade mecânica.

A viscosidade final das polpas apresentou valores significativamente diferentes entre si, sendo a que a amostra C apresentou o maior valor, conforme Figura 42.

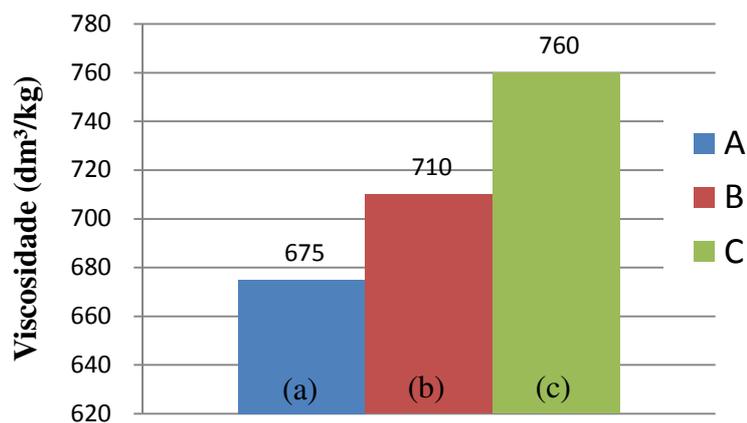


Figura 42: Viscosidade das polpas A, B e C.

As letras minúsculas indicam as diferenças estatísticas observadas.

A viscosidade se relaciona ao tamanho das cadeiras poliméricas presentes na suspensão fibrosa, sendo inversamente proporcional à deterioração das mesmas durante os processos de cozimento, deslignificação e branqueamento. Desta forma, não é possível afirmar de qual dos processos advêm esta diferença de viscosidade entre amostras, dado que são polpas de mercado.

No caso das 3 amostras estudadas, a polpa com maior valor de viscosidade (C) foi também a que apresentou maior teor de hemiceluloses, ilustrado na Figura 43. Em função de todas estas interações, torna-se difícil a utilização da viscosidade como indicador de comportamento do papel, principalmente em função de os parâmetros de processo de polpação e branqueamento não serem conhecidos quando se toma polpas de mercado, caso de boa parte dos fabricantes de papel tissue.

A viscosidade, desta forma, pode ser um indicativo de qualidade quando se compara polpas advindas de um mesmo processo e fábrica, porém se o processo difere entre as amostras torna-se dificultado seu uso como comparativo para geração de propriedade mecânica do papel final.

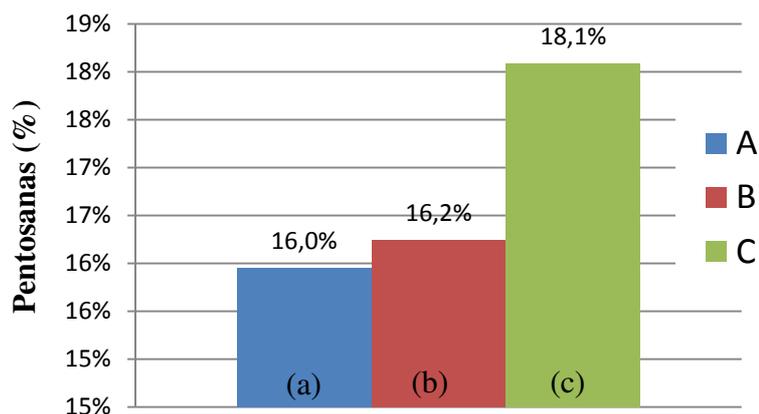


Figura43: Conteúdo de pentosanas das polpas A, B e C.

As letras minúsculas indicam as diferenças estatísticas observadas.

As polpas B e C mostraram valores de pH similares, porém diferiram da polpa A, ilustrados na Figura 44. O pH mais elevado contribui para um efeito de refinabilidade mais pronunciado, bem como para maior inchamento da fibra, proporcionando maiores interações fibra a fibra.

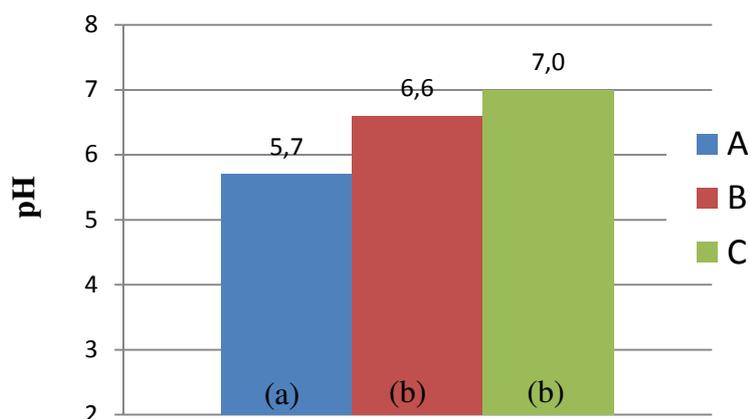


Figura44: pH das polpas A, B e C.

As letras minúsculas indicam as diferenças estatísticas observadas.

Todas as amostras apresentaram-se aniônicas, tendo sido necessário o uso de cátions para sua neutralização, tal qual o esperado para polpas celulósicas Kraft.

Seu comportamento foi coerente com as demais características químicas (quantidade de ácidos carboxílicos e pH). Um maior teor de ácidos carboxílicos, proporciona maior densidade de cargas negativas (WANG, 2002), bem como o maior pH, em função da maior presença de íons OH⁻.

As polpas B e C, apresentaram, portanto, maior anionicidade – e conseqüentemente maior demanda catiônica - em comparação com a polpa A.

Estatisticamente, B e C apresentaram a mesma demanda iônica.

O potencial zeta das polpas diferiu significativamente apenas com relação à amostra B, que apresentou menor valor, porém a diferença é relativamente pequena quando se leva em consideração uma aplicação prática em máquina de papel. A Figura 45 mostra os valores obtidos.

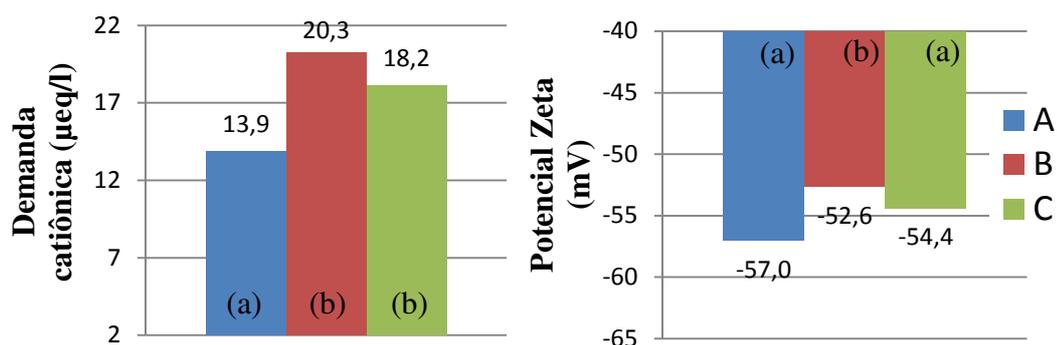


Figura45: Demanda Catiônica e Zeta Potencial das polpas A, B e C.

As letras minúsculas indicam as diferenças estatísticas observadas.

O quadro 7 resume as diferenças estatísticas entre médias apresentadas, representando valores diferentes por letras minúsculas diferentes.

Quadro 7: Diferenças estatísticas entre médias representadas por letras.

Amostr a	Ácidos Carboxílicos (meq/100g)	Viscosidade (dm ³ /kg)	Pentosanas (%)	p H	Demanda Catiônica(µeq/l)	Potencial Zeta(mV)
A	5,2 (a)	675 (a)	15,95% (a)	5,7 (a)	13,9 (a)	-57,0 (a)
B	7,8 (b)	710 (b)	16,24% (b)	6,6 (b)	20,3 (b)	-52,6 (b)
C	7,1 (c)	760 (c)	18,09% (c)	7,0 (c)	18,2 (b)	-54,4 (a)

4.3Área relativa de ligação (RBA)

As avaliações realizadas mostraram maior área de ligação para a polpa A. Este resultado possivelmente se deve à sua maior fibrilação, pois o método utilizado para a

medição de RBA pelo equipamento CyberFlex faz uso razão entre a área de contato da fibra com a placa de vidro e a área total projetada pela fibra(VAZ, 2005).

Os grupos carboxílicos e hidroxílicos, presentes em maior quantidade nas polpas B e C, são potenciais geradores de ligações entre fibras na medida em que fortalecem o potencial de atração entre fibras em função do aumento de sua densidade de cargas durante o processo de produção de papel. Este fator não se refletiu na medição do RBA das fibras, possivelmente em função da ausência de condições para que as ligações entre fibras se estabelecessem (o RBA mensura, entre outros efeitos, o colapsamento da fibra sobre a placa de vidro, e não sua relação direta com as outras fibras). Desta forma, apesar de haver maior propensão química às ligações, o método utilizado não pode mensurar estes valores.

Os três valores mostraram-se estatisticamente diferentes entre si, com intervalo de confiança de 95%, e sua avaliação estatística se encontra no capítulo 7 (Apêndice) – item 3.

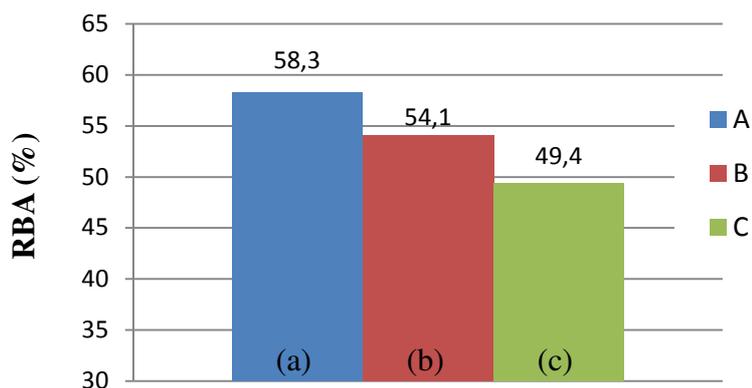


Figura46: Área relativa de ligação entre fibras (RBA).

As letras indicam as diferenças estatísticas observadas.



Figura47: Placa de vidro com fibras prensadas para avaliação de RBA – CyberFlex.

4.4 Resultados dos tratamentos realizados

4.4.1 Características Químicas

O comportamento da suspensão foi caracterizado em termos de demanda catiônica e zeta potencial para os tratamentos realizados com as amostras A e B. A amostra C teve comportamento semelhante ao da amostra B, e por isso não foi submetida aos mesmos tratamentos.

Percebe-se pela Figura 48 que todas as amostras tiveram sua demanda catiônica aumentada com o aumento do grau de refinação, sendo que a amostra B apresentou maior incremento desta propriedade.

As curvas de demanda catiônica foram testadas para identidade de modelos, com nível de confiança de 1%, e todas apresentaram diferenças significativas entre si ($p < 0,01$), conforme detalhamento citado no item 7.5 (Capítulo Apêndice).

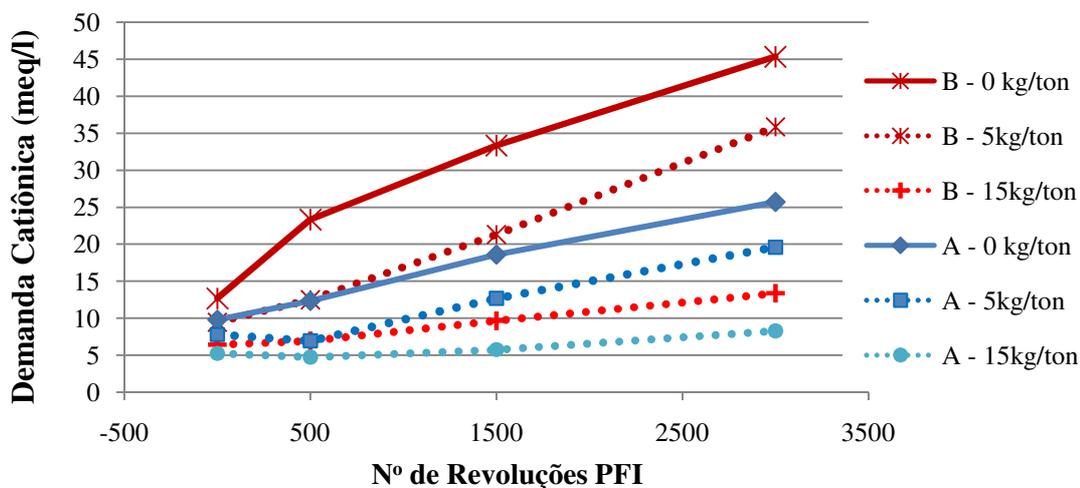


Figura 48: Demanda Catiônica dos tratamentos realizados sob condições de refino PFI. Amostras A e B foram refinadas e submetidas à dosagem de amido com 5 kg/ton e 15 kg/ton.

Isto se deve possivelmente ao maior conteúdo de sítios negativos OH^- passíveis de exposição com o refino como ácidos carboxílicos e pH elevado. Segundo Carvalho, 1997, a frequência das ligações OH^- é ampliada quando a área de contato entre fibras é aumentada, seja por meio do aumento da superfície da fibra, ou por sua desfibrilação,

conseqüências da refinação. Estas cargas, uma vez em suspensão também requerem cátions para serem neutralizadas, elevando a demanda catiônica da suspensão.

A adição do amido anfótero alterou o perfil de demanda catiônica em ambas as amostras, reduzindo drasticamente a demanda catiônica das suspensões para níveis próximos de 5 meq/l. Este dado indica que o amido possui grande quantidade de cargas positivas capazes de interagir com a celulose, sendo adsorvido por seus sítios negativos.

O zeta potencial, ilustrado na Figura 49, apresentou comportamento semelhante para as amostras que sofreram dosagem de amido. As curvas de zeta potencial foram testadas para identidade de modelos, com nível de confiança de 1%, e todas apresentaram diferenças significativas ($p < 0,01$).

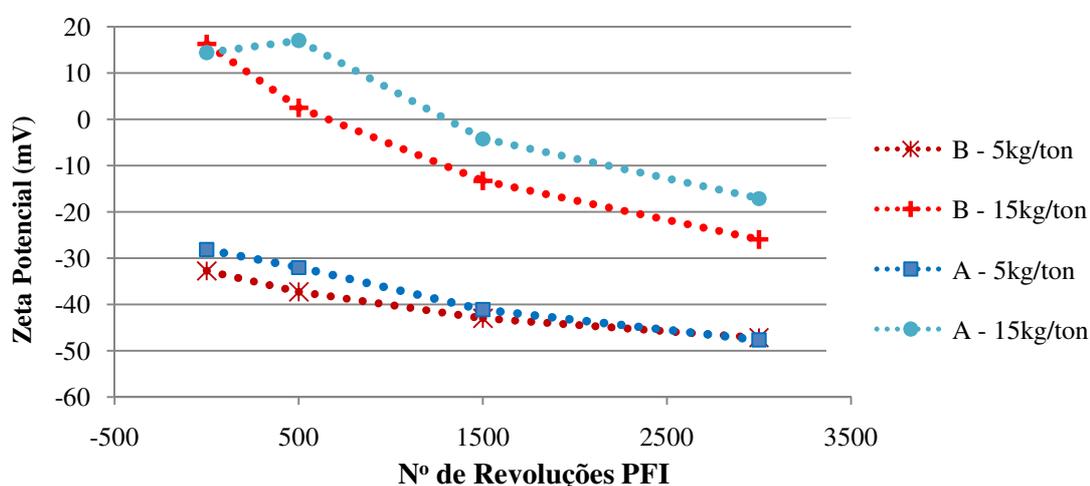


Figura 49: Zeta Potencial dos tratamentos realizados sob condições de refino PFI. Amostras A e B foram refinadas e submetidas à dosagem de amido com 5 e 15 kg/ton de polpa.

O aumento da dosagem de 5kg para 15 kg por tonelada de polpa provocou a inversão de polaridade do sistema, tornando-o positivo. Este fato foi compensado com o aumento do grau de refino, que ao expor maior quantidade de cargas negativas reduziu o zeta potencial da suspensão. Desta forma, infere-se que dosagens excessivas do amido provocariam distúrbios em máquina, decorrentes da inversão da polaridade do sistema, para a condição de polpa não refinada.

Pode-se verificar ainda que um patamar de zeta potencial ótimo, ou seja, levemente negativo, apenas foi conseguido com a dosagem de 15 kg/ton, e refinação entre 500 e 1500 revoluções PFI. Este dado é um indicativo de que nas amostras apenas levemente

refinadas, a alta dosagem de 15 kg de amido ainda poderia ser adsorvida por ambos os sistemas fibrosos. Os tratamentos realizados com a amostra A, porém, mostraram que haveria saturação antes para esta amostra, dado que seu nível de zeta potencial é menor, ou mais positivo em comparação com a amostra B.

4.4.2 Testes físicos em papel

A Figura 50 ilustra o índice de tração obtido para as amostras sem qualquer adição de amido, apenas refinadas em 3 diferentes números de revoluções em moinho PFI.

Pode-se perceber que as amostras B e C tiveram índices de tração mais elevados em comparação com a amostra A. Este comportamento se deve às propriedades químicas das amostras, conforme discutido no item 4.2. Apesar dos valores entre amostras B e C terem se mostrado mais próximos em relação à amostra A, houve diferença estatística entre modelos para todas as curvas, com nível de intervalo de confiança de 1%. A maior quantidade de finos, fibrilação e RBAda amostra A, que poderia beneficiar a formação e proporcionar melhores condições de ligação entre as amostras não foi suficiente para compensação de propriedades mecânicas em relação às demais amostras.

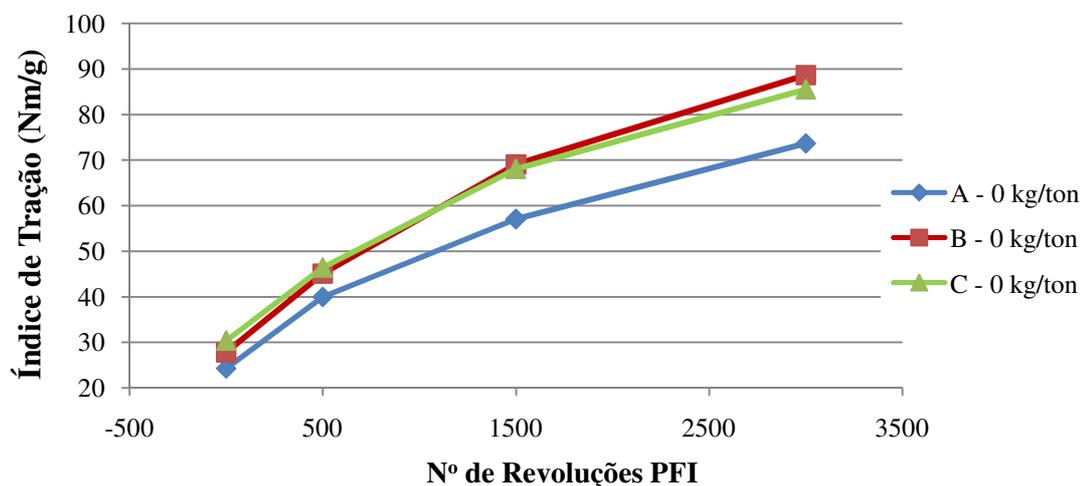


Figura 50: Índice de tração das amostras sem adição de amido, refinadas em moinho PFI.

O tratamento com amidação foi realizado sobre as amostras A e B, e em consequência, houve aumento significativo dos níveis de resistência à tração para as

duas polpas. A amostra B manteve valores de propriedades mais elevados em todos os casos para uma mesma dosagem de amido. A média de percentual de aumento de índice de tração em todos os pontos da curva avaliados para a dosagem de 5kg/ton foi de 10%, enquanto que para a dosagem de 15 kg/ton a média foi de 38%. Valores similares a 40% de aumento de resistência, medidos em comprimento de auto-ruptura foram reportados por Yamaguchi et al., citados por Silva, 2009, utilizando dosagens de 10 kg/ton de amido polianfótero em polpas não refinadas.

Todas as curvas de índice de tração foram testadas para identidade de modelos, com nível de confiança de 1%, e todas apresentaram diferenças significativas ($p < 0,01$).

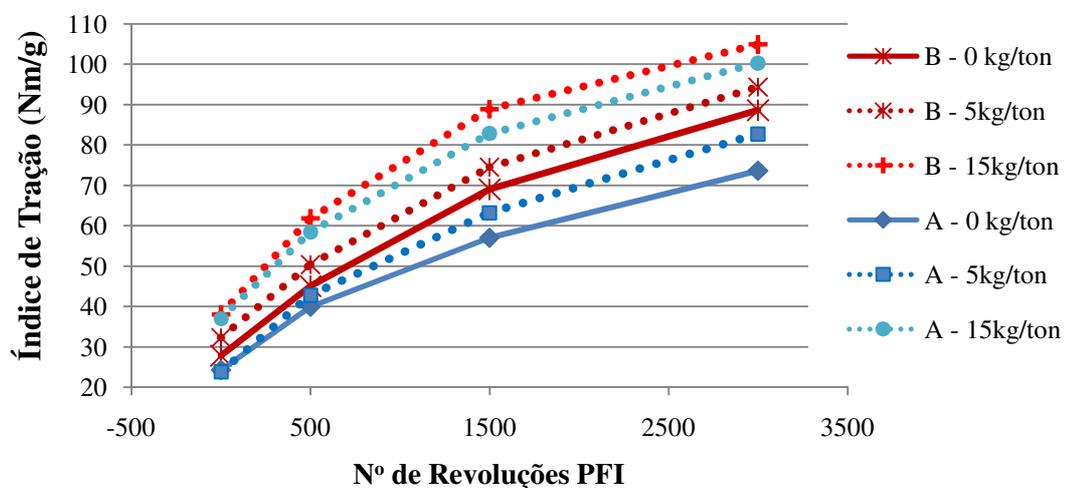


Figura51: Índice de tração das amostras sem adição de amido, e com adição de 5 kg e 15 kg/ton, refinadas em moinho PFI.

A avaliação ilustrada na Figura52 ilustra o nível de refinação necessária para que um determinado patamar ou especificação de índice de tração seja alcançado, tal qual ocorre durante a fabricação de papéis industriais.

O valor de referência para índice de tração escolhido (60 Nm/g) resulta de um refino intermediário aproximado de 1500 revoluções e consequente °SR ao redor de 32, para a amostra A, o que representa valores relativamente próximos aos praticados pela indústria tissue quando ocorre a refinação do eucalipto.

Pode-se perceber que sem qualquer dosagem de aditivo, a amostra B requer aproximadamente 33% menor número de revoluções para atingir mesmo patamar de tração (1000 revoluções para a amostra B, em comparação com 1500 revoluções para a amostra A).

Com a dosagem de amido, houve redução do número de revoluções para ambas as amostras, sendo os valores ao redor de 20 e 65% para as cargas de amido de 5 e 15 kg/ton, respectivamente.

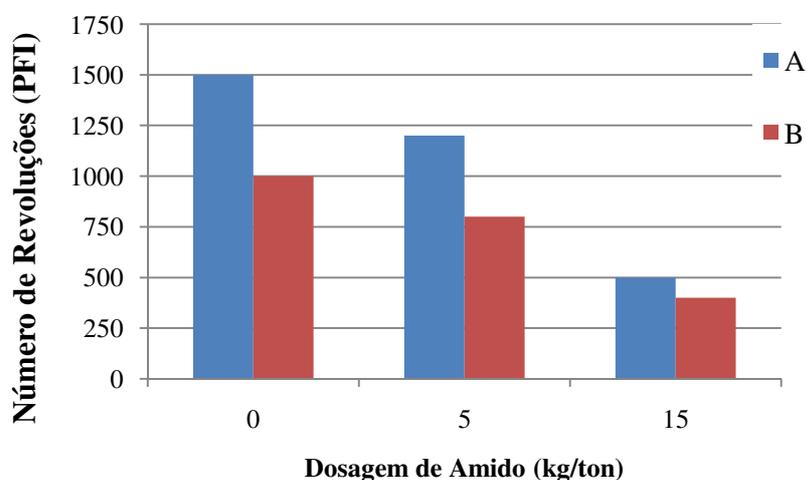


Figura52: Número de revoluções necessárias para atingir o mesmo patamar de índice de tração que a amostra A, após 1500 revoluções PFI (60Nm/g).

Na Figura53 vemos a quantidade de pontos aumentados no índice de tração, para cada nível de refino, quando foram dosados 5 kg/ton sobre as amostras A e B. Considerando-se o mercado tissue, para o qual 5 kg de amido é uma quantidade largamente praticada, bem como baixos níveis de energia de refino, pode-se perceber que a amostra B foi incrementada em mais pontos de índice de tração para uma mesma quantidade de aditivo adicionado.

A amostra A, por sua vez, exige maior nível de refinação para que a adsorção de amido seja refletida em incremento do índice de tração, sendo que, para alto nível de refino (3000 PFI), gerou maior número de pontos de índice de tração que a amostra B.

Como visto na Figura51, no entanto, este incremento não foi suficiente para que a diferença inicial entre amostras fosse totalmente reduzida.

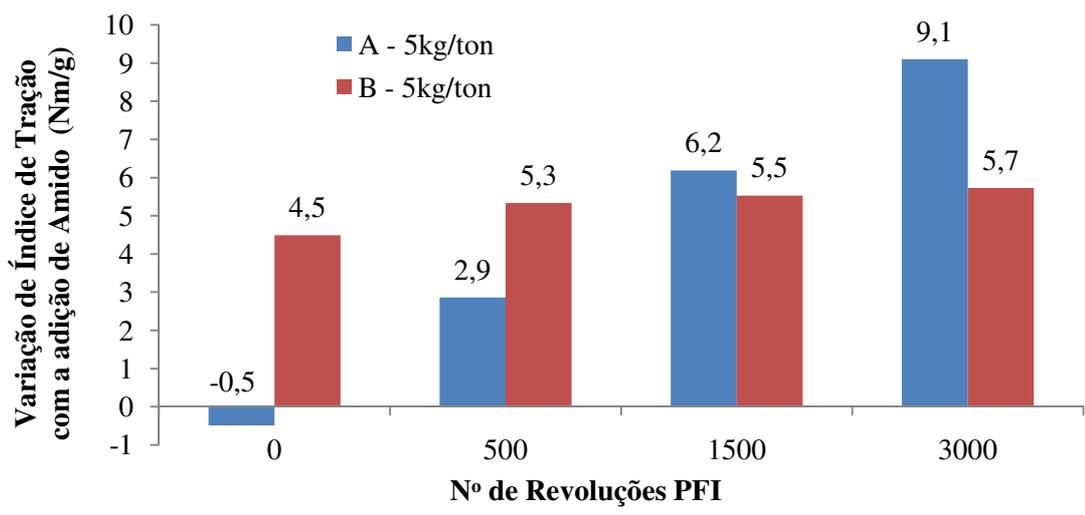


Figura53: Número de pontos de incremento do índice de tração (Nm/g) para o tratamento com 5 kg de amido / tonelada, comparado à mesma amostra sem adição do amido.

A Figura54 apresenta as curvas observadas para o alongamento do papel. Semelhante ao comportamento em relação ao índice de tração, o alongamento do papel gerado pela amostra B mostrou-se superior para todas as condições tratadas. O alongamento é uma propriedade importante para o processo de conversão do papel tissue, pois permite melhor andamento de máquina nesta etapa.

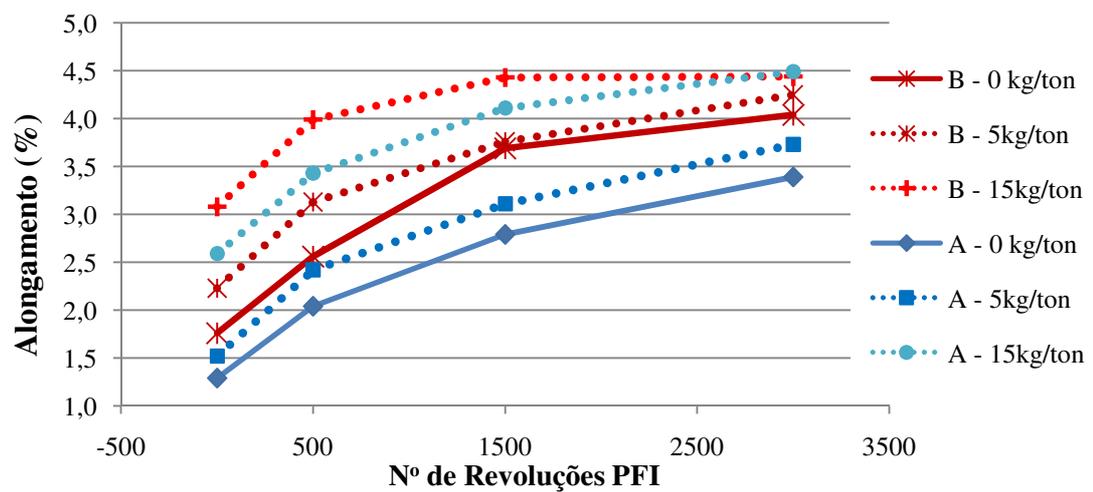


Figura54: Alongamento das amostras sem adição de amido, e com adição de 5 kg/ton e 15 kg/ton, refinadas em moinho PFI (0, 500, 1500 e 3000 revoluções).

O valor de bulk dos papéis não foi alterado com a adição de amido para nenhuma das amostras. A amostra A porém, possui valores ligeiramente superiores em relação à amostra B, o que indica um maior potencial de geração de maciez estrutural do papel, conforme ilustrado na Figura55.

Apenas entre amostras foi possível verificar diferenças, exceto pelos valores mostrados pela amostra B, tratada com 5kg/ton, cujos valores diferiram-se do modelo estatístico dos demais tratamentos da amostra B, indicando variação experimental.

As curvas foram avaliadas com nível de confiança de 1% e representadas graficamente iguais quando os valores comparativos de p foram maiores que 0,01 no teste de identidade de modelos.

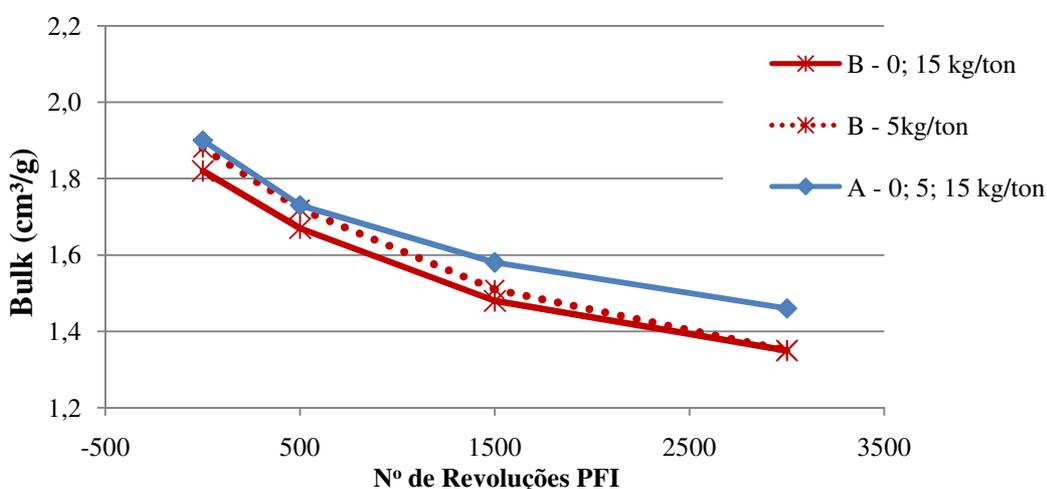


Figura55: Bulk das amostras A e B, sem adição de amido e com adição de 5 kg/ton e 15 kg/ton, refinadas em moinho PFI.

Observa-se ainda, conforme a Figura56, que o efeito do aumento de tração advindo da amidação resulta em maior bulk para um mesmo nível de tração, pois com o uso do amido faz-se necessário menor nível de refino para que seja atingido um mesmo patamar de tração.

No caso das amostras avaliadas, especialmente os tratamentos realizados com 15 kg/ton mostraram valores maiores de bulk para um mesmo índice de tração, para intervalo de confiança de 1%.

Assim, uma melhor maciez estrutural poderia, em tese, ser alcançada. Porém, a dosagem de amido geralmente torna a maciez superficial prejudicada, o que deve ser levado em conta durante a aplicação. Em função da grande dificuldade de medição

acurada em papéis gerados laboratorialmente esta diferença de maciez superficial não pôde ser comprovada.

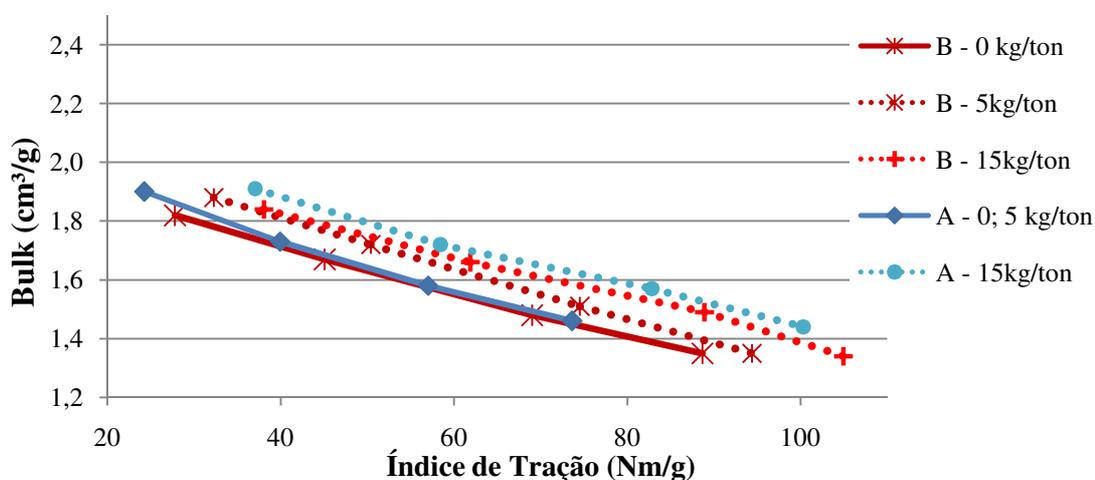


Figura56: Bulk das amostras sem adição de amido, e com adição de 5 kg/ton e 15 kg/ton, em relação a seu índice de tração.

Fortemente associada ao bulk, de maneira geral, a absorção também não sofreu modificações em função do tratamento com amidação, apresentando comportamento similar aos resultados de bulk.

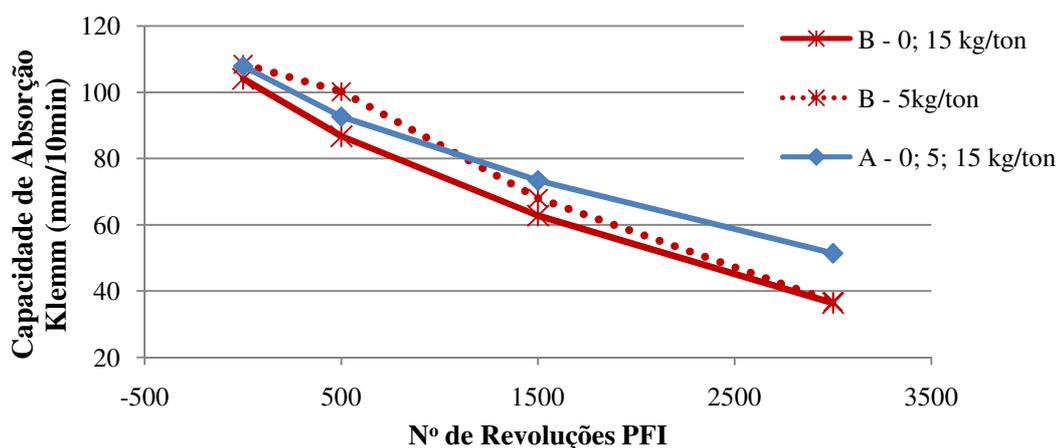


Figura57: Capacidade de absorção Klemm das amostras sem adição de amido, e com adição de 5 kg/ton e 15 kg/ton, refinadas em moinho PFI.

4.4.3 Medição da área relativa de ligação (RBA)

Para ambas as amostras, a aplicação do refino aumentou a área relativa de ligação das amostras, indicando que as fibras têm maior possibilidade de estabelecerem ligações entre si após a refinação.

Os valores das amostras A e B, sem refino (0 revoluções PFI) diferiram entre si, e a amostra A apresentou maior RBA.

Já após os tratamentos com refinação (1500 revoluções PFI), os valores de A e B não apresentaram diferença estatística, sendo comparáveis a nível de confiança de 95%. Isso indica que o refino foi suficiente para gerar aumento da área provável de ligação entre fibras similar entre amostras A e B, eliminando a diferença observada inicialmente.

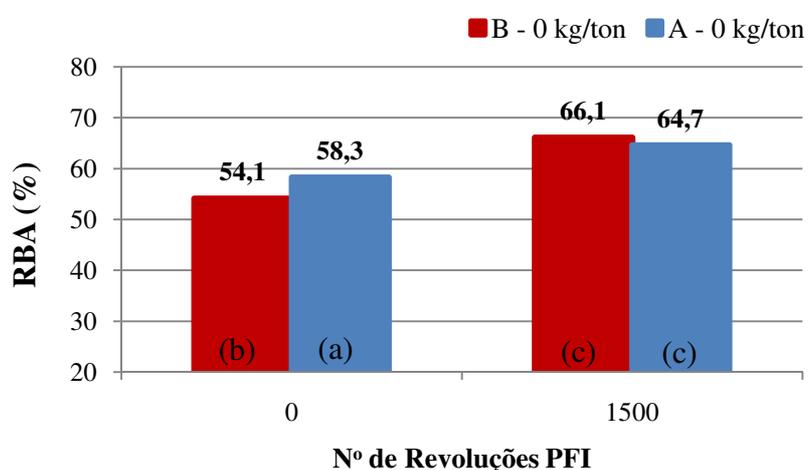


Figura58: RBA das amostras A e B, sem adição de amido, para níveis 0 e 1500 revoluções PFI.

Quadro 8: Resumo da avaliação estatística de comparação de médias com intervalo de confiança de 95% pelo teste t-student, indicando com letras diferentes resultados estatisticamente diferentes.

Amostra	RBA	RBA 0 kg/ton 1500 PFI
A	58,3 (a)	64,7 (c)
B	54,1 (b)	66,1 (c)

A Figura59 abaixo ilustra a variação do RBA em função da dosagem de amido. No caso da amostra A, pode-se perceber um aumento da área, mesmo com a dosagem mais baixa.

A amostra A, com 5 kg/ton de amido, sem refino, não apresentou variação de índice de tração em relação à amostra sem tratamento, no entanto apresentou o maior valor de RBA entre amostras. Isso indica que o método, apesar de ser uma boa referência para a avaliação do potencial de ligação das amostras, pode não refletir o comportamento da propriedade mecânica no processo de papel, dado que é baseado na interpretação das imagens geradas, e não na formação da ligação em si.

Assim, morfologicamente a amostra tem maior possibilidade de formar ligações entre fibras – pois apresentou maior colapsamento, por exemplo, ao ser prensada contra a placa de vidro – porém esta possibilidade pode não se refletir na efetividade da ligação durante o processo de formação e consolidação do papel.

Para a amostra B, o incremento de RBA só foi perceptível para níveis mais altos de adição de amido, indicando que não foi possível avaliar o aumento da área com o método utilizado para esta condição.

Estatisticamente, para a amostra A, os tratamentos com 5 kg/ton e 15 kg/tonelada resultaram em mesmo RBA.

Para a amostra B, o RBA sem qualquer adição de amido e com adição de 5 kg/ton resultou em valores comparáveis, sendo que apenas o tratamento com 15 kg/ton resultou em diferença estatística, conforme anexo 12.

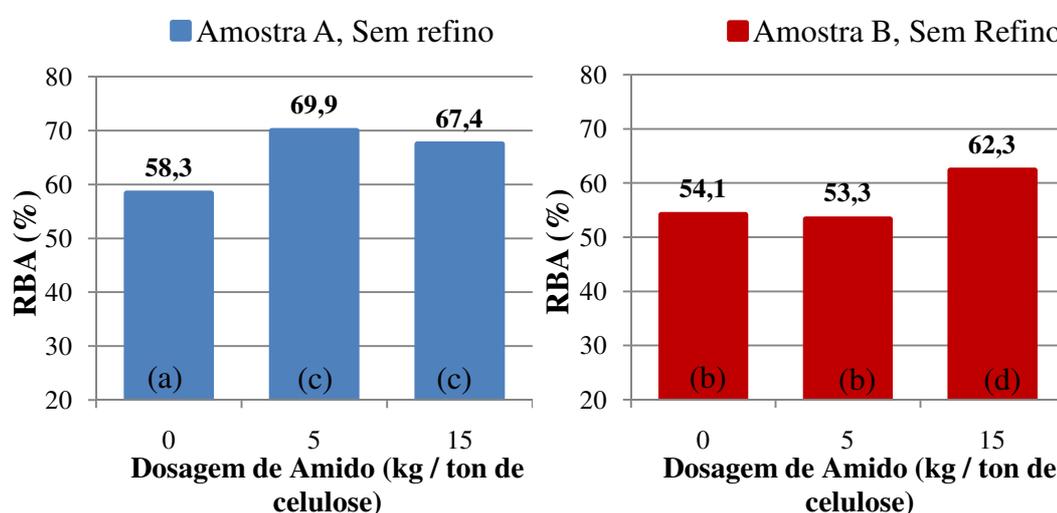


Figura59: RBA das amostras A e B, com e sem adição de amido, sem qualquer nível de refinação.

Quadro 9: Resumo da avaliação estatística de comparação de médias com intervalo de confiança de 95% pelo teste t-student.

Amostra	RBA - 0 kg / ton 0 revoluções PFI	RBA - 5 kg / ton 0 revoluções PFI	RBA - 15 kg / ton 0 revoluçõesPFI
A	58,3 (a)	69,9 (c)	67,4 (c)
B	54,1 (b)	53,3 (b)	62,3 (d)

4.4.4 Resistência à drenabilidade °SR

A Figura60 indica os valores obtidos para a resistência à drenabilidade das amostras e tratamentos realizados.

O tratamento de amidação reduziu o grau °SR das amostras para todos os níveis de refino. Segundo Silva, 2010, o amido é adsorvido na pasta primeiramente através de cargas aniônicas de mais alta densidade. Ocorre então a formação de aglomerados de finos e pequenas partículas que tendem a reduzir a resistência à drenabilidade da suspensão fibrosa. Desta forma, as curvas de resistência à drenabilidade mostraram valores de °SR menores em relação às amostras não tratadas, indicando potencial de melhor desaguamento em máquina de papel.

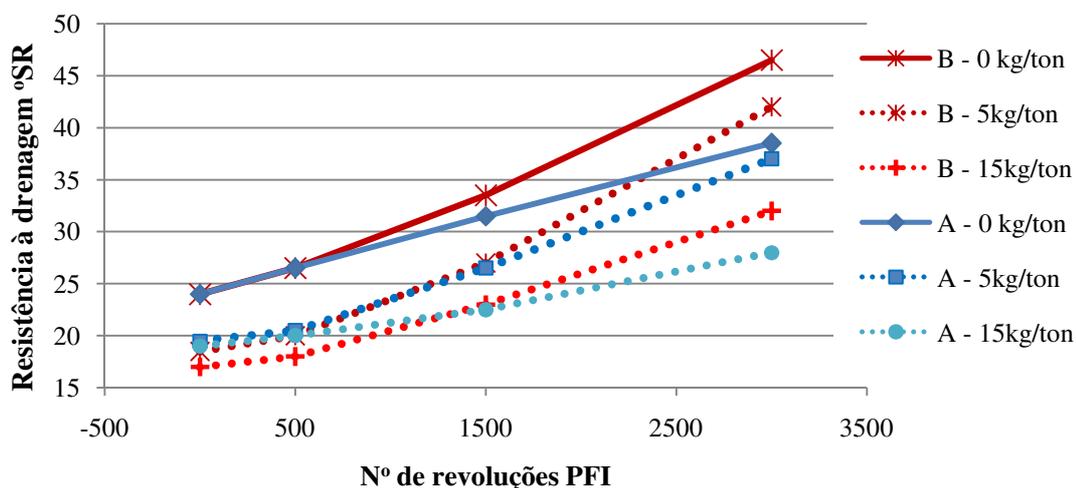


Figura60: RBA das amostras A e B, sem adição de amido, sem refino e com refino de 1500 revoluções PFI.

5. CONCLUSÕES

As diferenças encontradas entre as amostras avaliadas remetem principalmente ao conteúdo de ácidos carboxílicos, pH, demanda iônica, o conteúdo de finos, percentual de fibrilação e RBA.

Aspolpas de maior alcalinidade e maior conteúdo de ácidos carboxílicos, conseqüentemente de maior demanda catiônica, mostraram propriedades mecânicas superiores em resistência à tração e alongamento, porém maior resistência à drenabilidade. Apresentaram também menor fibrilação e RBA (relative bonded area), o que não foi deletério suficiente para reduzir o índice de resistência à tração em comparação à amostra de menor conteúdo de carboxílicos e pH.

A amostra A, de menor patamar de propriedade mecânica, demandou ao redor de 33% maior número de revoluções em refinador PFI para atingir o mesmo índice de tração das demais, em um nível intermediário de refino compatível com a refinação do eucalipto para papéis tissue. A mesma amostra apresentou maior bulk, e portanto, melhor potencial para geração de maciez estrutural.

Todas as amostras desenvolveram melhores propriedades quando submetidas ao tratamento de amidação com amido de milho de característica anfótera, porém, em baixos níveis de refino, a amostra com maior conteúdo de ácidos carboxílicos e maior pH desenvolveu maior incremento de resistência a tração.

O uso do amido resultou em aproximadamente 10% de aumento médio de índice de resistência à tração para a dosagem de 5 kg/ton, e em 38% com a dosagem de 15 kg/ton, considerando-se todos os níveis de refino.

A utilização do parâmetro RBA mostrou-se interessante para avaliação qualitativa da possibilidade de determinada amostra apresentar maior ou menor área de ligação, na medida em que sofreu aumento com ambos os tratamentos, refinação e amidação, porém não refletiu as diferenças químicas entre as amostras, não tendo sido conclusiva.

A diferença de viscosidade das amostras não se refletiu diretamente nas propriedades mecânicas das polpas avaliadas. Todas as medições realizadas mostraram-se de grande importância para o estudo das propriedades mecânicas da polpa e devem ser avaliadas em conjunto para um completo entendimento do comportamento do papel.

Os tratamentos realizados podem ser utilizados como alternativa para incremento de propriedades e equalização de características de diferentes polpas, tornando possível o aumento de produtividade ou a inserção de maior conteúdo de fibras curtas na receita do papel.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMPULSKI, R.S.; et al. Methods for the measurement of the mechanical properties of tissue paper. In: **International Paper Physics Conference**. 6. 1991. Hawai. Tappi, 1991. p. 19-30.

ANGELLIER, H., PUTAUX, J.-L., MOLINA-BOISSEAU, S., DUPEYRE, D. AND DUFRESNE, A., Starch nanocrystal fillers in an acrylic polymer matrix. In: **Macromolecular Symposium**. 2005. 221(1): p. 95-104.

ANJOS O.; A. SANTOS; R. SIMÕES. Influence of the hemicelluloses content on the paper quality produced with *Eucalyptus globulus* Fibres. In: **Proceedings of Progress in Paper Physics Seminar**. 2004. Trondheim. Norway. p. 50-52.

AREA, M.C., Benitez, J., Felission, F. Componentes da resistência à tração e polpas kraft de *Eucalyptus grandis*. In: **Revista O Papel**. Vol. 71.p. 48-62. 2010.

BARZYK, D., PAGE, D. H. AND RAGAUSKAS, A. Carboxylic acid groups and fiber bonding. In: **Fundamentals of Papermaking Materials**. In: **Fundamental Research Symposium**. Cambridge. p. 893-907. 1997.

BATCHELOR, W. The zero-span test-what are we measuring? Euromech Colloquium - Deformation and Fracture Processes. **In: Paper and Wood Materials**. Sweden. 2006.

BATCHELOR, W.J., WESTERLIND, B.S., HAGGLUND, R.GRADIN, P. Effect of test conditions on measured loads and displacements in zero-span testing. **In: Tappi Journal**. v.5(10). 2006.

BHARDWAJ, K. AND NGUYEN, L. Charge aspects of hydrogen peroxide bleached de-inked pulps. **Colloids and Surfaces: Physicochemical and engineering Aspects**. p. 232-237. 2005.

BIERMANN, C. J., **Handbook of pulping and papermaking**. San Diego. Academic Press. 1996;

BRAGD, P. L., BESEMER, A. C. AND VAN BERKKUM, H. Selective oxidation of carbohydrates by 4-AcNH-TEMPO/peracid systems.**Carbohydrate polymers**.49.p. 297-406. 2002.

BULÉON, A., COLONNA, P., PLANCHOT, V. AND BALL, S., Starch granules: Structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**. 1998. p. 85-112.

CAMPOS, E. **Características técnicas das madeiras de eucalipto e pinus para papéis higiênico e toalha: uma revisão bibliográfica**. ABTCP. São Paulo. Out. 2010.Disponível em: (<http://www.abtcp.org.br>). Acesso em 12 Nov. 2011.

CARVALHO, H. **Efeito da Idade de Corte da Madeira e de Variáveis de Refino nas Propriedades da Celulose Kraft Branqueada de Eucalipto**. 98 p. Dissertação. Mestrado em Ciências Florestais. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 1997.

CHANDRA, R. P., FELBY, C. AND RAGAUSKAS, A. J. Improving Laccase-Facilitated Grafting of 4-Hydroxybenzoic Acid to High-Kappa Kraft Pulps.**Wood Chemistry Technology Journal**.69-81. 24(1). 2004.

CLARKE, B. Furnish blend optimisation and evaluation. In: **Papermaker**. 41. 38-39. 1972.

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

COLODETTE, J. **Química e Tecnologia do Branqueamento de Celulose**. Apostila UFV – Curso de Especialização em Celulose e Papel – UFV. Aracruz. 2010.

CYBERFLEX ANALYZER MANUAL.

DANG, Z.; ELDER, T.; RAGAUSKAS, A.J. Alkaline peroxide treatment of ECF bleached softwood kraft pulps. Part 1. Characterizing the effects of alkaline peroxide treatment on carboxyl groups of fibers. **Holzforschung**. 61. p. 445-450. 2007.

DANG, Z.; ELDER, T.; HSIEH, J.S.; RAGAUSKAS, A.J. Alkaline peroxide treatment of ECF bleached softwood kraft pulps. Part 2. Effect of increased fiber charge on refining, wet-end application, and hornification. **Holzforschung**. 61. p. 451-458. 2007.

DANG, Z.; ELDER, T.; RAGAUSKAS, A.J. Influence of Kraft pulping on carboxylate content of softwood kraft pulps. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. 45. p. 4509-4516. 2006.

EBELING, K. - A Critical Review of Current Theories for the Refining of Chemical Pulps. **Proceedings of International Symposium on Fundamental Concepts of Refining**. Appleton: 1980 P. 1- 36

FARDIM, P. Papel e Química de Superfície. A Superfície da Fibra e a Química da Parte Úmida. Parte 1. **O Papel**. p.97-107. Abril/2002.

FARDIM, P. Papel e Química de Superfície. Revestimento e Printabilidade. Parte 2. **O Papel**. p.75-83. Maio/2002.

FIBRIA, 2011. Apresentação corporativa. Disponível em: http://fibria.infoinvest.com.br/ptb/4671/Corportiva_Out2011.pdf. Acesso em 30 Nov. 2011.

FIBRIA, 2013. Apresentação corporativa. Disponível em: http://fibria.infoinvest.com.br/ptb/5394/Corporativa_Julho_Port.pdf. Acesso em 15 Jun 2013.

FOELKEL, C. As Fibras dos eucaliptos e as qualidades requeridas na cellulose kraft para a fabricação de papel. *Eucalyptus Online Book & Newsletter*. Mar. 2007. Disponível em: (www.eucalyptus.com.br). Acesso em: 18 fev. 2012.

FOELKEL, C. Eucalypt wood and pulp quality requirements oriented to the manufacture of tissue and printing & writing papers. In: **Proceedings of Appita Conference**. 52. Brisbane. Austrália. 1998. p. 149 – 154.

GARCIA, J.; CADENA, E.; VIDAL, T.; Torres, A. Determination of zeta potential and cationic demand of bleached pulps. **Proceedings of V Congreso Iberoamericano de Investigación em Celulosa y Papel**. México. 2008.

GIERTZ, H., ROEDLAND, H. Elongation of Segments - Bonds in the Secondary Regime of the Load/Elongation Curve. **International Paper Physics Conference**. Harrison Hot Spring. p.129-136. 1979.

GOMIDE, J. L., COLODETTE J. L., OLIVEIRA, R. C., SILVA, C. M. Caracterização Tecnológica para Produção de Celulose da Nova Geração de Clones de Eucalyptus do Brasil. **Árvore**. V.29. n-1. p. 129-127. 2005.

GONÇALVES, C. Fibra de eucalipto para papel tisú. **El Papel**. V. 94. p. 42 – 47. 2001.

GOULET, M. T., STRATTON, R. A. The Effect of Pulping, Bleaching and Refining Operations on the Electrokinetic Properties of Wood Fines. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**. 5(3). p. 118-125. 1990.

GRATZL, J.S. Reactions of polysaccharides and lignins in bleaching with oxygen and related species. In: **Oxygen Delignification Symposium**. Toronto. TAPPI Journal.p.1-22. 1990.

GURNAGUL, N.; PAGE, D. H.The Difference Between Dry and Rewetted Zero-Span Tensile Strength of Paper. **Tappi Journal**. V.72. no. 12.p.164-167. 1989.

HE, J. **Quantitative Study of Paper Structure at the Fibre Level for Development of a Model for the Tensile Strength of Paper**.196p. Tese.(PhD Thesis at Department of Chemical Engineering).Australian Pulp and Paper Institute.Monash University. 2005.

HELLE, T. Quantification of fiber kink curvature characteristics.**In: Progress in Paper Physics**. p.85. 1996.

HOLLMARK, H; **“Mechanical properties of tissue” in Handbook Physical and Mechanical Testing of Paper and Paperboard**”, vol. 1, R. F. Mark ed., Marcel Dekker Inc.,New York. 1983

HOLLMARK, H; **“Absorbency of Tissue and Toweling” in Handbook Physical and Mechanical Testing of Paper and Paperboard**”, vol. 1, R. F. Mark ed., Marcel Dekker Inc.,New York. 1983

HORN, R. A. Morphology of pulp fiber from hardwoods and influence on paper strength.**Research Paper FPL 312 – Forest Products Laboratory**. United States Department of Agriculture. Madison, Wisconsin, 1978.

HOWARD, R.C. **Some aspects of fibre bonding**.1984. Tese (PhD Thesis at Department of Paper Science). UMIST.UK, 1984.

HOWARD, R.C., KROPHOLLER, H.W. Bonding measurement by image analysis. In: **Pulp and Paper Magazine Canada**. v.81(12). 1980.

HUBBE, M., ROJAS, O., ARGYROPOULOS, D.S., WANG, Y., SONG, J., SULIC, N., SEZAKI, T., Charge and the dry strength performance of polyampholytes.Part

2. Colloidal effects. **Colloids and Surfaces Physicochemistry**. Eng. Aspects. p. 23-32. 2007.

HUBBE, M., ROJAS, O., ARGYROPOULOS, D.S., WANG, Y., SONG, J., SULIC, N., SEZAKI, T., Eletrokinetic Potential of Fibers. **BioResources**. 1(1). p. 116-149.

T'ANSON, S. J, KARADEMIR, A, SAMPSON, W.W. Specific Contact Area and the Tensile Strength of Paper. In: **Appita Journal**. p. 297-301. 2006.

ISO 1924-3:2006, Paper and board - Determination of tensile propert.

ISO 1974:1990, Paper - Determination of tearing resistance - Elmendorf method.

ISO 5267-1: 1999, Pulps - Determination of drainability - Part 2: "Canadian Standard" freeness method.

ISO 5269-1:2005, Pulps - Preparation of laboratory sheets for physical testing - Part 1: Conventional sheet-former method.

ISO 534:2005, Paper and board - Determination of thickness, density and specific volume.

ISO 536:199, Paper and board - Determination of grammage.

ISO 5351-2005, Pulps - Determination of limiting viscosity number in cupri-ethylenediamine (CED) solution.

ISO 8787:1986, Paper and board; Determination of capillary rise; Klemm method.

INVESTOR RELATIONS TEAM. **Fibria Investor Day**. São Paulo, 11 mai. 2001. Disponível em: (<http://www.fibria.com.br>). Acesso em 30 mai. 2011.

JANE, J., SHEN, L., WANG, L. AND MANINGAT, C. C., Preparation and properties of small-particle corn starch. **Cereal Chemistry**. 69(3): 4. 1992.

JARDIM, C. M. **Estudo de modificações físico-químicas e estruturais e seus impactos na qualidade da polpa branqueada de eucalipto.** 2010. 186 p. Tese. Doutorado em Ciências Florestais. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 2010.

JONHED, A., Properties of modified starches and their use in the surface treatment of paper. Ph.D Thesis. Karlstad University. 2006.

JOWSEY, C.J. **The effect of cationic starch on the bonding of paper.** 1984. Dissertação (MSc Thesis at Department of Paper Science). UMIST. UK. 1984.

KALLMES, O. J.; BERNIER, G.A.; PEREZ, M. A mechanistic theory of the load-elongation properties of paper-in four parts. In: **Paper Technology and Industry.** 1977.

KILPI, S. State of the Tissue Industry – 2011 and Onwards. In: PaperCon. 2011. Covington, KY – EUA. **Apresentação.** Covington. Tappi. 2011. p.23.

LAINE, J., LINDSTROM, T., NORDMARK, G. G. AND RISINGER, G. Studies on topochemical modification of cellulosic fibers. Part 1. Chemical conditions for the attachment of carboxymethyl cellulose onto fibers. **Nordic Pulp and Paper Research Journal.** 15(1). p. 520-526. 2000.

LAINE, J., LINDSTROM, T., NORDMARK, G. G. AND RISINGER, G. Studies on topochemical modification of cellulosic fibers. Part 3. The effect of carboxymethyl cellulose attachment on wet strength development by alkaline-curing polyamide-amine epichlorohydrin resins. **Nordic Pulp and Paper Research Journal.** 17(1). p. 57-60. 2002.

LAINIO, U. **Natural and synthetic fibres improving tensile strength and elongation of paper products.** 2009. 84p. Dissertação. (MSc Thesis at Faculty of Technology, Mechanical Engineering, New Packaging Solutions). Lappeenranta University of Technology. Lappeenranta. 2009.

LI, L., LEE, S., LEE, H., YOUN, H. Hydrogen peroxide bleaching of hardwood kraft pulp with adsorbed birch xylan and its effect on paper properties. **BioResources**.6(1).p.721–736.

LINDSTROM, T. AND CARLSSON, G. The effect of chemical environment of fiber swelling. *Svensk.Papperstidn*.85(3). R14. 1982.

LIU, J; HSIEH, J; “Characterization of facial tissue softness”, **Tappi Journal**, Vol.3 No. 4.p. 16. 2004.

LLOYD, J. A., HORNE, C. W. The Determination of Fiber Charge and Acid Groups of Radiata Pine Pulps. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**.8(1). p. 48-52. 1993.

MAGATON, A. **Química da Madeira**. Apostila UFV – Curso de Especialização em Celulose e Papel – UFV. Aracruz. 2010.

MARK, E. R. **Handbook of Physical and Mechanical Testing of Paper and Paperboard**. New York: ed. Marcel Dekker Inc. 1983. Vol. 1. 1184 p.

MILANEZ, A.F. Fibras celulósicas para papéis tissue. In: ICEP – Colóquio Internacional de Polpa Kraft de Eucalipto. 3º. 2007. Brasil. **Apresentação**.p.17.

MORFI ANALYZER OPERATION MANUAL, Techpap.

NELSON, P. F. AND KALKIPSAKIS, G. G., The behaviour of salts of a carboxymethylated eucalypt kraft pulp. **In: Tappi Journal**.47(3),170. 1964.

NIEMI, N. Softer tissue, stronger performance. In: **Tissue World**. Apresentação. Slides 2-11. Barcelona. 2012.

NBR 6968:1998, Pasta celulósica - Determinação de pentosanas - Método volumétrico com brometo-bromato de potássio.

NBR 14579, Pasta celulósica - Determinação do teor de carboxila (ou de grupos carboxílicos).

O pH no processo de fabricação de papel. <http://finuscontrole.blogspot.com.br/> Acesso em 10.03.2013.

OLIVEIRA, R.C. **Influência das características tecnológicas de fibras no andamento de máquina e propriedades do papel.** Apostila UFV – Curso de Especialização em Celulose e Papel – UFV. Aracruz. 2010.

OYAKAWA, D. **Máquinas Tissue e Propriedades do Papel Tissue.** Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para conclusão do curso de Especialização em Papel e Celulose. São Paulo. 2004.

PAGE, D. H.A Theory for the Tensile Strength of Paper. *Tappi Journal*. v.52-4. p. 674-681. 1969.

PAGE, D.H, MACLEOD, J.M. Fiber Strength and its Impact on Tear Strength.**Tappi Journal**. p. 172-174. 1992.

PETÄJÄ, P. Tissue Business – Increasing Opportunities for Latin American Producers? In: Simpósio e Exposição Latino-Americano de Tissue. 1º. 2010. São Paulo, Brasil. **Apresentação**. p. 29.

POTTHAST, A.; KOSTIC, M.; SCHIEHSER, S.; KOSMA, P.; ROSENAU, T. Studies on oxidative modifications of cellulose in the periodate system: molecular weight distribution and carbonyl group profiles. **Holzforschung**.v61. p. 662-667. 2007.

POTTHAST, A.; ROSENAU, T.; KOSMA, P.; SAARIAHO, A.; VUORINEN, T.On the nature of carbonyl groups in cellulosic pulps.**Cellulose**. 12. p. 43-50. 2005.

RAMIRES, H.; OLIVEIRA, R.; RUBINI, B.; DEMUNER, B.; PAVAN, P. Aumento da proporção de fibras de eucalipto na formulação de papéis tissue e avaliação de suas propriedades. In: Congresso e exposição internacional de celulose e papel.**Apresentação**. Slides 1 - 24. 2013.

RATNIEKS, E., DEMLER, C.O refino da polpa de eucalipto. **O Papel**, São Paulo, v.54. n.8. p.22-25. 1993.

RAUVANTO, I. World of Fibre. In: Mestrado em Ciências Florestais, 2012, Vitória. **Apresentação**. Slides 1 – 54.

REEVES, R.; CÂNON, J. Stock Preparation Short Course. San Francisco, **TAPPI**. ISBN **0-89852-923-9**. 1994.

REGAZZI, A. J. Teste para verificar a identidade de modelos de regressão e a igualdade de alguns parâmetros num modelo polinomial ortogonal. **Revista Ceres**. v. 40. n. 228. p. 176-195. 1993.

RÖHRLING, J.; POTTHAST, A.; LANGE, T.; ROSENAU, T.; ADORJAN, I.; HOFINGER, A.; KOSMA, P. Synthesis of oxidized methyl 4-O-methyl- β -D-glucopyranoside and methyl- β -Dglucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-glucopyranoside derivatives as substrates for fluorescence labeling reactions. **Carbohydrate polymers**. R.337. p. 691-700. 2002.

RUIZ, J. Sacon, V.M., Silva, F.P., Eichhorn, S., Bley, L., Sabel, H., Janssen, W., Eymin-Petot-Tourtollet, G., Petit-Conil, M. Pulp softness potential: a methodology to assess and compare pulps. **O Papel**, v. 71, p. 31-45. 2010.

RYDER, D.J. **Papermaking fibres and paper**. 1992. Tese. PhD Thesis at Department of Paper Science. UMIST. UK. 1992.

SETH R.S., PAGE D.H. The problem of using Page's equation to determine loss in shear strength of fiber-fiber bonds upon pulp drying. **Tappi Journal**. v.9. 79. p. 206-10. 1996.

SILVA, J. C. **Aplicação de enzimas, extração e adição de hemiceluloses combinadas com ondas ultrassônicas para desenvolvimento de propriedades de papéis reciclados**. 2011. 164 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 2011.

SILVA, R. S .**Utilização de vibrações ultra-sônicas para o refino de celulose Kraft de eucalipto.** 2002. 102 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 2002.

SILVA, M. C., IBEZIM, E. C., RIBEIRO, T. A. A., CARVALHO, C. W. P. AND ANDRADE, C. T., Reactive processing and mechanical properties of cross-linked maize starch.**Industrial Crops and Products.** 2006. v. 24. p. 46-51.

SIXTA, H. Handbook of Pulp. Volume 2. Ed. H. Holik. 2006. 1352p.

SONG, D. **Starch Crosslinking for Cellulose Fiber Modification and Starch Nanoparticle Formation.** 2011. 197. Tese.Chemical and Biomolecular Engineering.Georgia Institute of Technology. Atlanta. 2011.

TAPPI SOLUTIONS, Tissue: A Global Tour, March 2004.

TAPPI standard (2007) T271 om-2007, Fiber Length of Pulp and Paper by Automated Polarized Optical Analyzer Using Polarized Light.

TAPPI standard (2008) T230 om-08, Viscosity of pulp (Capillary viscometer method).

TAPPI standard (2008) T237 om-08, Carboxyl content of pulp.

TAPPI standard (2010) T223 cm-10, Pentosans in wood and pulp

THORNTON, J., EKMAN, R., HOLMBOM, B., ECKERMAN, C. Release of Potential ‘Anionic Trash’ in Peroxide Bleaching of Mechanical Pulp. **Paperi Puu.** 75 (6).p.426-431. 1993.

TOMASIK, P. AND SCHILLING, C. H.,Chemical modification of starch. Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry.2004. **Elsevier Academic Press.** p. 175-316.

TORRES, A. L., GARCIA, J., CADENA, E., VIDAL, T. Determination of Zeta Potential and Cationic Demand of Bleached Pulps. In: **V Congresso Iberoamericano de Investigacion en Celulosa Y Papel**. Jalisco. Mexico. 2008.

TOVEN, K. and JOHNSEN, P.O. Effects of refining on relative bonded area. In: **Proc. Progress in Paper Physics Seminar**. Syracuse, NY. Vol XX. p.56. 2002.

VAN DEN AKKER, J.A.; LATHROP, A.L.; VOELKER, M.H.; DEARTH, L.R. Importance of Fiber Strength to Sheet Strength. In: *Tappi Journal*. v41- 8. p. 416-425. 1958.

VAZ, A. **A Refinabilidade de pastas químicas papeleiras: Um contributo para a sua avaliação utilizando o refinador Valley**. 2005. 271 p . Tese (Doutorado em Engenharia do Papel). Universidade da Beira Interior. Corvilhã. 2005.

WANG, F., HUBBE, M.A, Charge properties of fibres in the paper mill environment. Part I: Effect of electrical conductivity. In: **Journal of Pulp and Paper Science**. V. 28. p.347 – 353. 2002.

WU, A., KORTSCHOT, M.T. & CHEN, Y., KWONG, R. Variability in the local structure and properties of paper. In: **Resumos do International Paper Physics Conference**. San Diego, California.1999.

YASUMURA, P. K., Almeida, M. L. O, Parkz, S. B. Ações de refino em moinho PFI e em refinador industrial de disco. **O Papel**. v. 69. p.63-72. 2008.

ZHANG, D., CHAI, X.-S., HOU,Q., RAGAUSKAS, A. J., Characterization of fiber carboxylic acid development during one-stage oxygen delignification. In: **Industrial and Engineering Chemistry Research**.44(24), p. 9279–9285.2005.

7. APÊNDICE

7.1.Morfologia

7.1.1 Results for: T-STUDENT A-B

TEST FOR EQUAL VARIANCES: COARSEN. (MG/100M)

95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

Amostra	N	Lower	StDev	Upper
A	3	0,0424596	0,0888819	0,792491
B	3	0,0215410	0,0450925	0,402055

F-Test (normal distribution)
Test statistic = 3,89; p-value = 0,409

Levene's Test (any continuous distribution)
Test statistic = 0,42; p-value = 0,554

T-STUDENT TEST AND CI : Coarsen. (mg/100m)_A; Coarsen. (mg/100m)_B

Two-sample T for Coarsen. (mg/100m)_A vs Coarsen. (mg/100m)_B

	N	Mean	StDev	SE Mean
Coarsen. (mg/100	3	6,0800	0,0889	0,051
Coarsen. (mg/100	3	6,2567	0,0451	0,026

Difference = mu (Coarsen. (mg/100m)_A) - mu (Coarsen. (mg/100m)_B)

Estimate for difference: -0,176667

95% CI for difference: (-0,424251; 0,070918)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -3,07 P-Value = 0,092 DF = 2

TEST FOR EQUAL VARIANCES: Espessura Parede (μm)

95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

Amostra	N	Lower	StDev	Upper
A	3	0,0072971	0,0152753	0,136197
B	3	0,0047771	0,0100000	0,089162

F-Test (normal distribution)

Test statistic = 2,33; p-value = 0,600

Levene's Test (any continuous distribution)

Test statistic = 0,25; p-value = 0,643

T-STUDENT TEST AND CI : Espessura Parede (μm)_A; Espessura Parede (μm)_B

Two-sample T for Espessura Parede (μm)_A vs Espessura Parede (μm)_B

	N	Mean	StDev	SE Mean
Espessura Parede3	3	3,5033	0,0153	0,0088
Espessura Parede3	3	3,9200	0,0100	0,0058

Difference = mu (Espessura Parede (μm)_A) - mu (Espessura Parede (μm)_B)

Estimate for difference: -0,416667

95% CI for difference: (-0,450213; -0,383121)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -39,53 P-Value = 0,000 DF = 3

TEST FOR EQUAL VARIANCES: Fibrilação (%)

95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

Amostra	N	Lower	StDev	Upper
A	3	0,0099443	0,0208167	0,185606
B	3	0,0240441	0,0503322	0,448773

F-Test (normal distribution)

Test statistic = 0,17; p-value = 0,292

Levene's Test (any continuous distribution)

Test statistic = 1,03; p-value = 0,368

T-STUDENT TEST AND CI : Fibrilação (%)_A; Fibrilação (%)_B

Two-sample T for Fibrilação (%)_A vs Fibrilação (%)_B

	N	Mean	StDev	SE Mean
Fibrilação (%)_A	3	7,3333	0,0208	0,012
Fibrilação (%)_B	3	5,0533	0,0503	0,029

Difference = mu (Fibrilação (%)_A) - mu (Fibrilação (%)_B)

Estimate for difference: 2,28000

95% CI for difference: (2,14470; 2,41530)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 72,50 P-Value = 0,000 DF = 2

TEST FOR EQUAL VARIANCES: Finos Britt Jar (%)

95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

Amostra	N	Lower	StDev	Upper
A	3	0,198656	0,415853	3,70783
B	3	0,112473	0,235443	2,09926

F-Test (normal distribution)

Test statistic = 3,12; p-value = 0,485

Levene's Test (any continuous distribution)

Test statistic = 0,24; p-value = 0,648

T-STUDENT TEST AND CI : Finos Britt Jar (%)_A; Finos Britt Jar (%)_B

Two-sample T for Finos Britt Jar (%)_A vs Finos Britt Jar (%)_B

	N	Mean	StDev	SE Mean
Finos Britt Jar3	10,307	0,416	0,24	0,24
Finos Britt Jar3	7,397	0,235	0,14	0,14

Difference = mu (Finos Britt Jar (%)_A) - mu (Finos Britt Jar (%)_B)

Estimate for difference: 2,91000

95% CI for difference: (2,03195; 3,78805)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 10,55 P-Value = 0,002 DF = 3

7.1.2 Results for: T-STUDENT A-C

TEST FOR EQUAL VARIANCES: Coarsen. (mg/100m)

95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

Amostra	N	Lower	StDev	Upper
A	3	0,0424596	0,0888819	0,792491
C	3	0,0180857	0,0378594	0,337563

F-Test (normal distribution)
Test statistic = 5,51; p-value = 0,307

Levene's Test (any continuous distribution)
Test statistic = 0,61; p-value = 0,479

T-STUDENT TEST AND CI : Coarsen. (mg/100m)_A; Coarsen. (mg/100m)_C

Two-sample T for Coarsen. (mg/100m)_A vs Coarsen. (mg/100m)_C

	N	Mean	StDev	SE Mean
Coarsen. (mg/100	3	6,0800	0,0889	0,051
Coarsen. (mg/100	3	5,8167	0,0379	0,022

Difference = mu (Coarsen. (mg/100m)_A) - mu (Coarsen. (mg/100m)_C)
Estimate for difference: 0,263333
95% CI for difference: (0,023343; 0,503324)
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 4,72 P-Value = 0,042 DF = 2

TEST FOR EQUAL VARIANCES: Espessura Parede (μm)

95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

Amostra	N	Lower	StDev	Upper
A	3	0,0072971	0,0152753	0,136197
C	3	0,0027580	0,0057735	0,051478

F-Test (normal distribution)
Test statistic = 7,00; p-value = 0,250

Levene's Test (any continuous distribution)
Test statistic = 1,00; p-value = 0,374

T-STUDENT TEST AND CI : Espessura Parede (μm)_A; Espessura Parede (μm)_C

Two-sample T for Espessura Parede (μm)_A vs Espessura Parede (μm)_C

N	Mean	StDev	SE Mean
Espessura Parede3	3,5033	0,0153	0,0088
Espessura Parede3	3,56667	0,00577	0,0033

Difference = mu (Espessura Parede (μm)_A) - mu (Espessura Parede (μm)_C)
Estimate for difference: -0,063333
95% CI for difference: (-0,103899; -0,022768)
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -6,72 P-Value = 0,021 DF = 2

TEST FOR EQUAL VARIANCES: FIBRILAÇÃO (%)

95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

Amostra	N	Lower	StDev	Upper
A	3	0,0099443	0,0208167	0,185606
C	3	0,0072971	0,0152753	0,136197

F-Test (normal distribution)
Test statistic = 1,86; p-value = 0,700

Levene's Test (any continuous distribution)
Test statistic = 0,10; p-value = 0,768

T-STUDENT TEST AND CI : Fibrilação (%)_A; Fibrilação (%)_C

Two-sample T for Fibrilação (%)_A vs Fibrilação (%)_C

	N	Mean	StDev	SE Mean
Fibrilação (%)_A	3	7,3333	0,0208	0,012
Fibrilação (%)_C	3	5,6567	0,0153	0,0088

Difference = mu (Fibrilação (%)_A) - mu (Fibrilação (%)_C)
Estimate for difference: 1,67667
95% CI for difference: (1,62923; 1,72411)
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 112,47 P-Value = 0,000 DF = 3

TEST FOR EQUAL VARIANCES: FINOS BRITT JAR (%)

95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

Amostra	N	Lower	StDev	Upper
A	3	0,198656	0,415853	3,70783
C	3	0,146255	0,306159	2,72978

F-Test (normal distribution)
Test statistic = 1,84; p-value = 0,703

Levene's Test (any continuous distribution)
Test statistic = 0,10; p-value = 0,772

T-STUDENT TEST AND CI : Finos Britt Jar (%)_A; Finos Britt Jar (%)_C

Two-sample T for Finos Britt Jar (%)_A vs Finos Britt Jar (%)_C

	N	Mean	StDev	SE Mean
Finos Britt Jar	3	10,307	0,416	0,24
Finos Britt Jar3	8,807	0,306		0,18

Difference = mu (Finos Britt Jar (%)_A) - mu (Finos Britt Jar (%)_C)
Estimate for difference: 1,50000
95% CI for difference: (0,55118; 2,44882)
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 5,03 P-Value = 0,015 DF = 3

7.1.3 Results for: T-STUDENT B-C

TEST FOR EQUAL VARIANCES: COARSEN. (MG/100M)

95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

Amostra	N	Lower	StDev	Upper
B	3	0,0215410	0,0450925	0,402055
C	3	0,0180857	0,0378594	0,337563

F-Test (normal distribution)

Test statistic = 1,42; p-value = 0,827

Levene's Test (any continuous distribution)

Test statistic = 0,08; p-value = 0,795

T-STUDENT TEST AND CI : Coarsen. (mg/100m)_B; Coarsen. (mg/100m)_C

Two-sample T for Coarsen. (mg/100m)_B vs Coarsen. (mg/100m)_C

N	Mean	StDev	SE Mean	
Coarsen. (mg/100	3	6,2567	0,0451	0,026
Coarsen. (mg/100	3	5,8167	0,0379	0,022

Difference = mu (Coarsen. (mg/100m)_B) - mu (Coarsen. (mg/100m)_C)

Estimate for difference: 0,440000

95% CI for difference: (0,331818; 0,548182)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 12,94 P-Value = 0,001 DF = 3

TEST FOR EQUAL VARIANCES: ESPESSURA PAREDE (µM)

95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

Amostra	N	Lower	StDev	Upper
B	3	0,0047771	0,0100000	0,0891622
C	3	0,0027580	0,0057735	0,0514778

F-Test (normal distribution)

Test statistic = 3,00; p-value = 0,500

Levene's Test (any continuous distribution)

Test statistic = 0,50; p-value = 0,519

T-STUDENT TEST AND CI : Espessura Parede (µm)_B; Espessura Parede (µm)_C

Two-sample T for Espessura Parede (µm)_B vs Espessura Parede (µm)_C

N	Mean	StDev	SE Mean
Espessura Parede3	3,9200	0,0100	0,0058
Espessura Parede3	3,56667	0,00577	0,0033

Difference = mu (Espessura Parede (µm)_B) - mu (Espessura Parede (µm)_C)

Estimate for difference: 0,353333

95% CI for difference: (0,332117; 0,374550)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 53,00 P-Value = 0,000 DF = 3

TEST FOR EQUAL VARIANCES: FIBRILAÇÃO (%)

95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

Amostra	N	Lower	StDev	Upper
B	3	0,0240441	0,0503322	0,448773
C	3	0,0072971	0,0152753	0,136197

F-Test (normal distribution)
Test statistic = 10,86; p-value = 0,169

Levene's Test (any continuous distribution)
Test statistic = 1,58; p-value = 0,277

T-STUDENT TEST AND CI : Fibrilação (%)_B; Fibrilação (%)_C

Two-sample T for Fibrilação (%)_B vs Fibrilação (%)_C

	N	Mean	StDev	SE Mean
Fibrilação (%)_B	3	5,0533	0,0503	0,029
Fibrilação (%)_C	3	5,6567	0,0153	0,0088

Difference = mu (Fibrilação (%)_B) - mu (Fibrilação (%)_C)
Estimate for difference: -0,603333
95% CI for difference: (-0,733997; -0,472670)
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -19,87 P-Value = 0,003 DF = 2

TEST FOR EQUAL VARIANCES: Finos Britt Jar (%)

95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

Amostra	N	Lower	StDev	Upper
B	3	0,112473	0,235443	2,09926
C	3	0,146255	0,306159	2,72978

F-Test (normal distribution)
Test statistic = 0,59; p-value = 0,743

Levene's Test (any continuous distribution)
Test statistic = 0,02; p-value = 0,907

T-STUDENT TEST AND CI : Finos Britt Jar (%)_B; Finos Britt Jar (%)_C

Two-sample T for Finos Britt Jar (%)_B vs Finos Britt Jar (%)_C

	N	Mean	StDev	SE Mean
Finos Britt Jar3	7,397	0,235	0,14	
Finos Britt Jar3	8,807	0,306	0,18	

Difference = mu (Finos Britt Jar (%)_B) - mu (Finos Britt Jar (%)_C)
Estimate for difference: -1,41000
95% CI for difference: (-2,11964; -0,70036)
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -6,32 P-Value = 0,008 DF = 3

7.2 Ácidos Carboxílicos, Pentosanas e Viscosidade:

7.2.1 Results for: T-STUDENT A-B

TEST FOR EQUAL VARIANCES: Ácidos Carboxílicos (meq/100g)

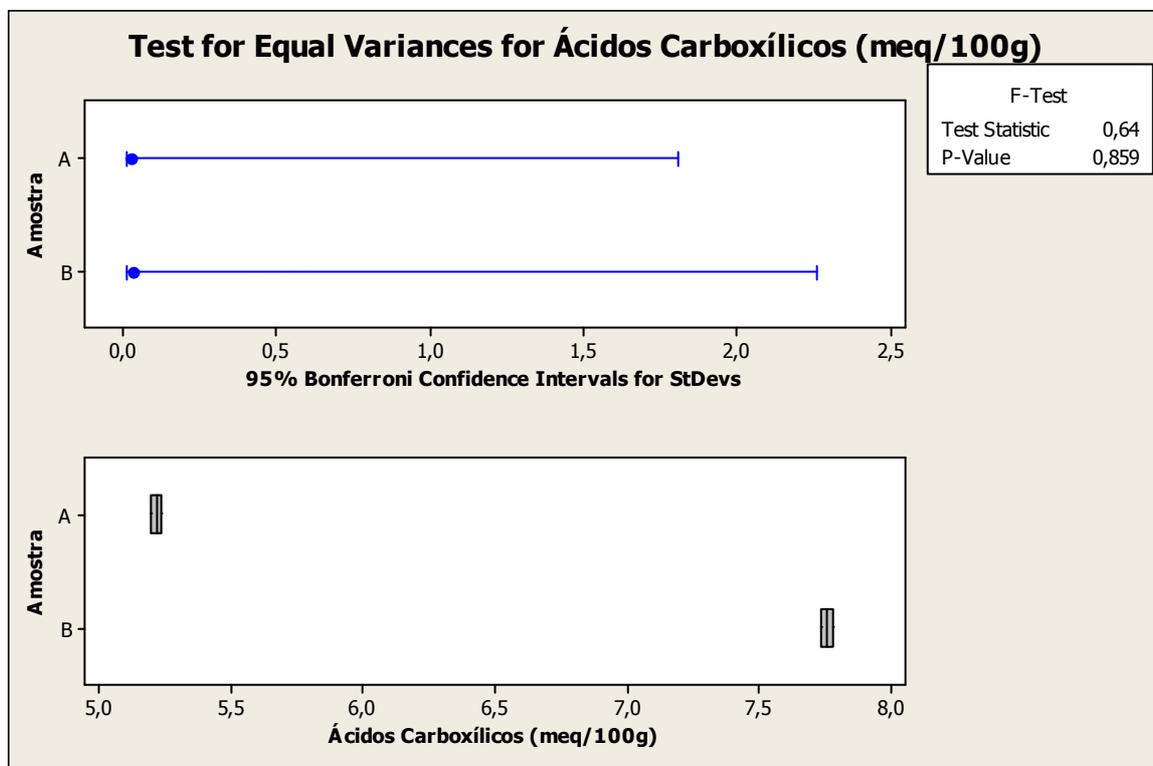
95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

Amostra	N	Lower	StDev	Upper
A	2	0,0113241	0,0282843	1,80533
B	2	0,0141551	0,0353553	2,25667

F-Test (normal distribution)

Test statistic = 0,64; p-value = 0,859

* NOTE * Levene's test cannot be computed for these data.



TEST FOR EQUAL VARIANCES: Pentosans

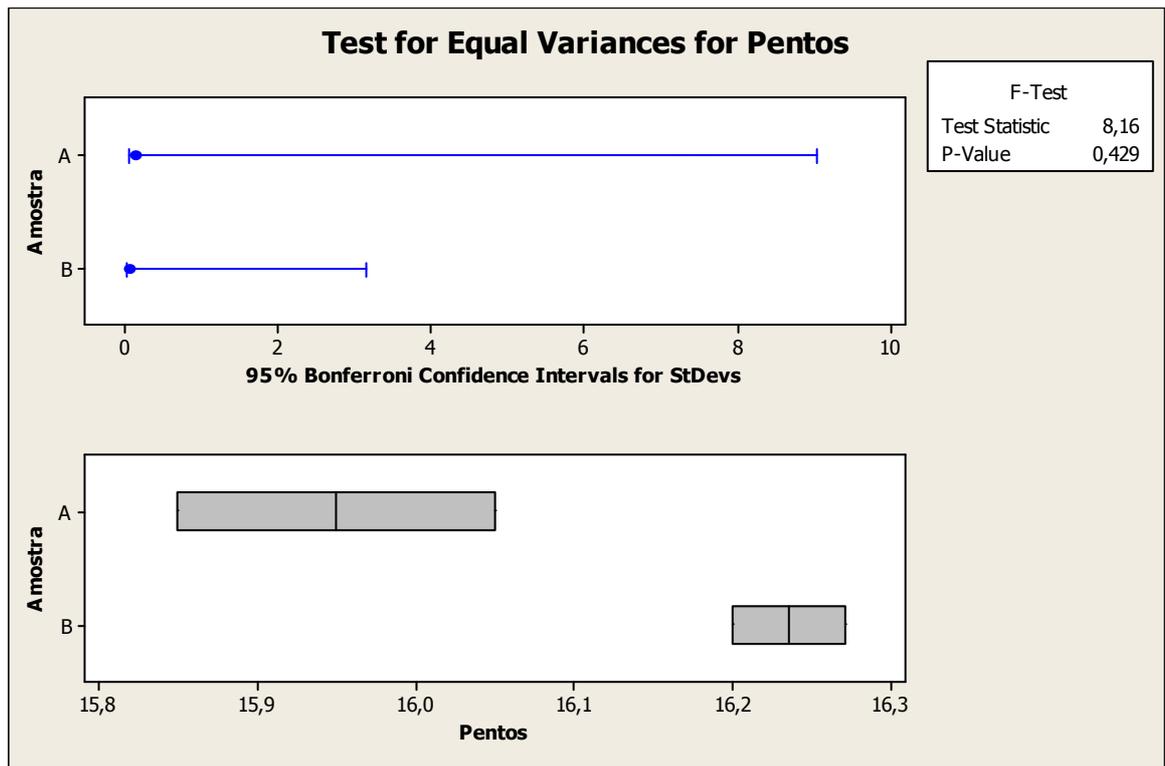
95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

Amostra	N	Lower	StDev	Upper
A	2	0,0566205	0,141421	9,02666
B	2	0,0198172	0,049497	3,15933

F-Test (normal distribution)

Test statistic = 8,16; p-value = 0,429

* NOTE * Levene's test cannot be computed for these data.



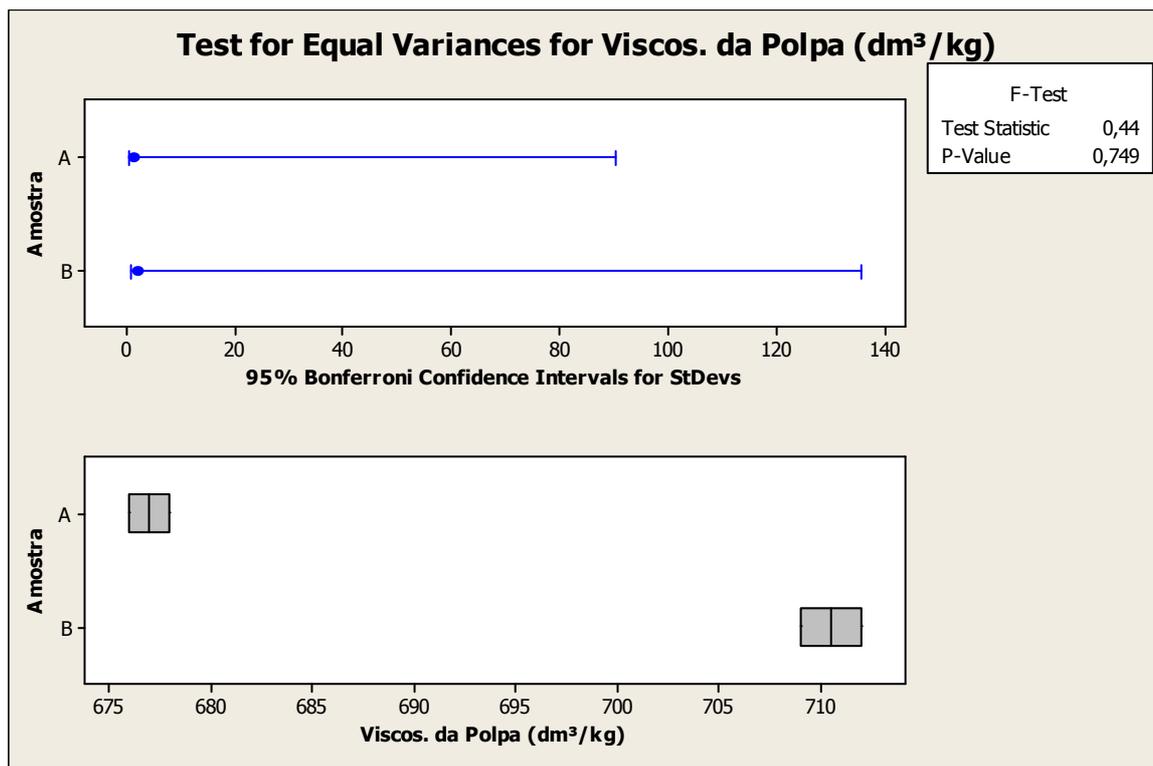
TEST FOR EQUAL VARIANCES: Viscos. da Polpa (dm³/kg)

95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

Amostra	N	Lower	StDev	Upper
A	2	0,566205	1,41421	90,267
B	2	0,849308	2,12132	135,400

F-Test (normal distribution)
 Test statistic = 0,44; p-value = 0,749

* NOTE * Levene's test cannot be computed for these data.



T-STUDENT TEST AND CI: Ácidos Carboxílicos : A - B

Two-sample T for A - Acídeos vs B - Ácidos

	N	Mean	StDev	SE Mean
A - Acídeos2	5,2200	0,0283	0,020	
B - Ácidos2	7,7550	0,0354	0,025	

Difference = mu (A - Acídeos) - mu (B - Ácidos)

Estimate for difference: -2,53500

95% CI for difference: (-2,94180; -2,12820)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -79,18 P-Value = 0,008 DF = 1

T-STUDENT TEST AND CI: Pentosanas : A - B

Two-sample T for A - Pentos vs B - Pentos

	N	Mean	StDev	SE Mean
A - Pentos2	15,950	0,141	0,10	
B - Pentos2	16,2350	0,0495	0,035	

Difference = mu (A - Pentos) - mu (B - Pentos)

Estimate for difference: -0,285000

95% CI for difference: (-1,631198; 1,061198)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -2,69 P-Value = 0,227 DF = 1

T-STUDENT TEST AND CI: Viscosidade : A - B

Two-sample T for A - Viscos vs B - Viscos

	N	Mean	StDev	SE Mean
A - Viscos2	677,00	1,41	1,0	
B - Viscos2	710,50	2,12	1,5	

Difference = mu (A - Viscos) - mu (B - Viscos)

Estimate for difference: -33,5000

95% CI for difference: (-56,4064; -10,5936)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -18,58 P-Value = 0,034 DF = 1

7.2.2 Results for: T-STUDENT A-C

TEST FOR EQUAL VARIANCES: Ácidos Carboxílicos (meq/100g)

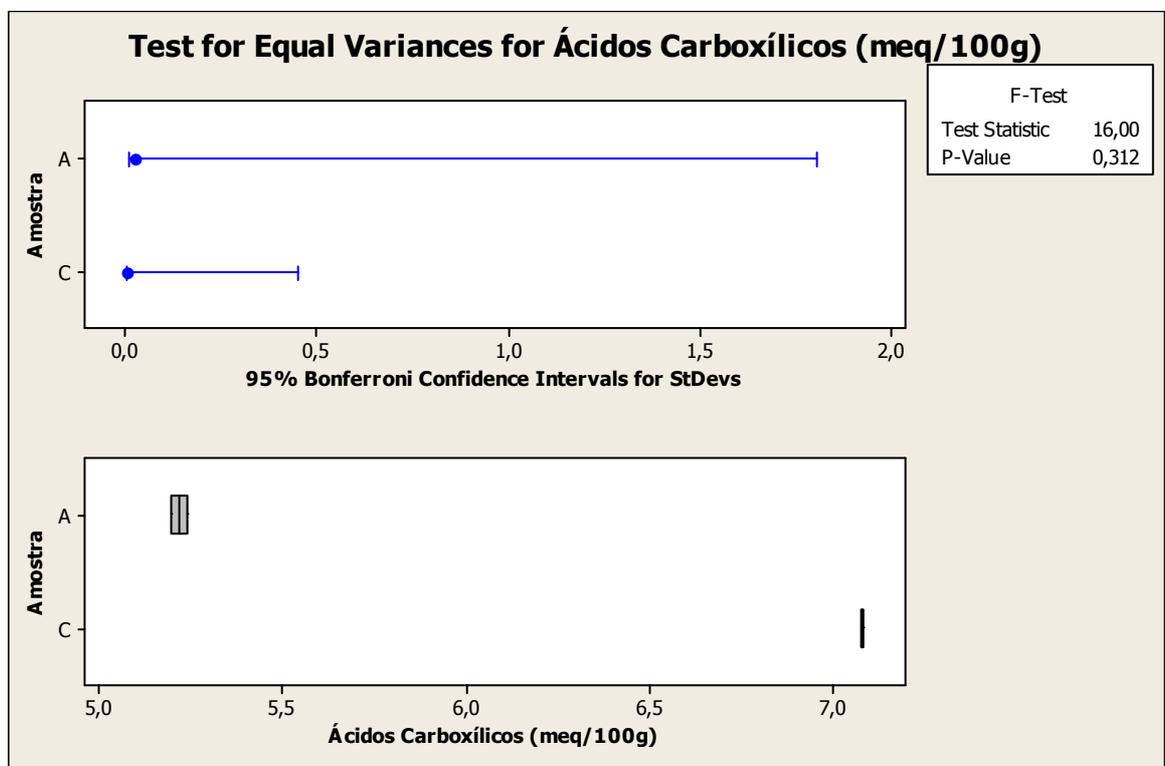
95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

Amostra	N	Lower	StDev	Upper
A	2	0,0113241	0,0282843	1,80533
C	2	0,0028310	0,0070711	0,45133

F-Test (normal distribution)

Test statistic = 16,00; p-value = 0,312

* NOTE * Levene's test cannot be computed for these data.



TEST FOR EQUAL VARIANCES: Pentosans

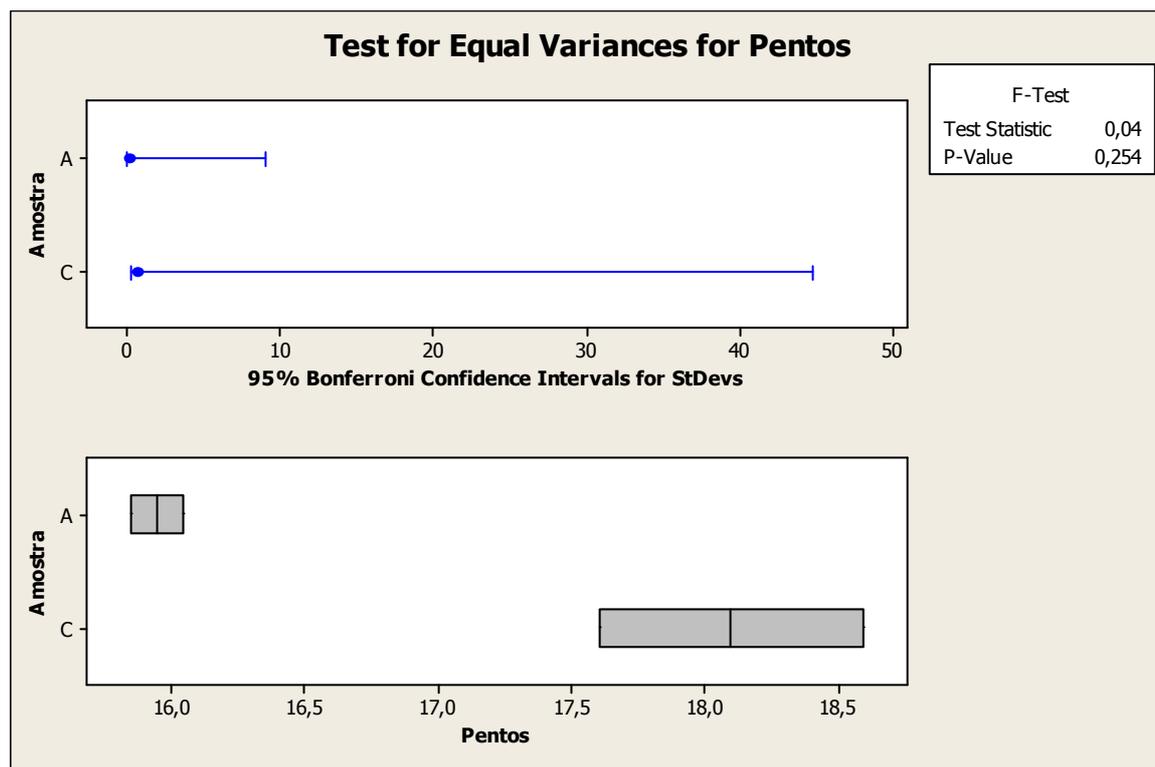
95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

Amostra	N	Lower	StDev	Upper
A	2	0,056621	0,141421	9,0267
C	2	0,280272	0,700036	44,6820

F-Test (normal distribution)

Test statistic = 0,04; p-value = 0,254

* NOTE * Levene's test cannot be computed for these data.



TEST FOR EQUAL VARIANCES: Viscos. da Polpa (dm³/kg)

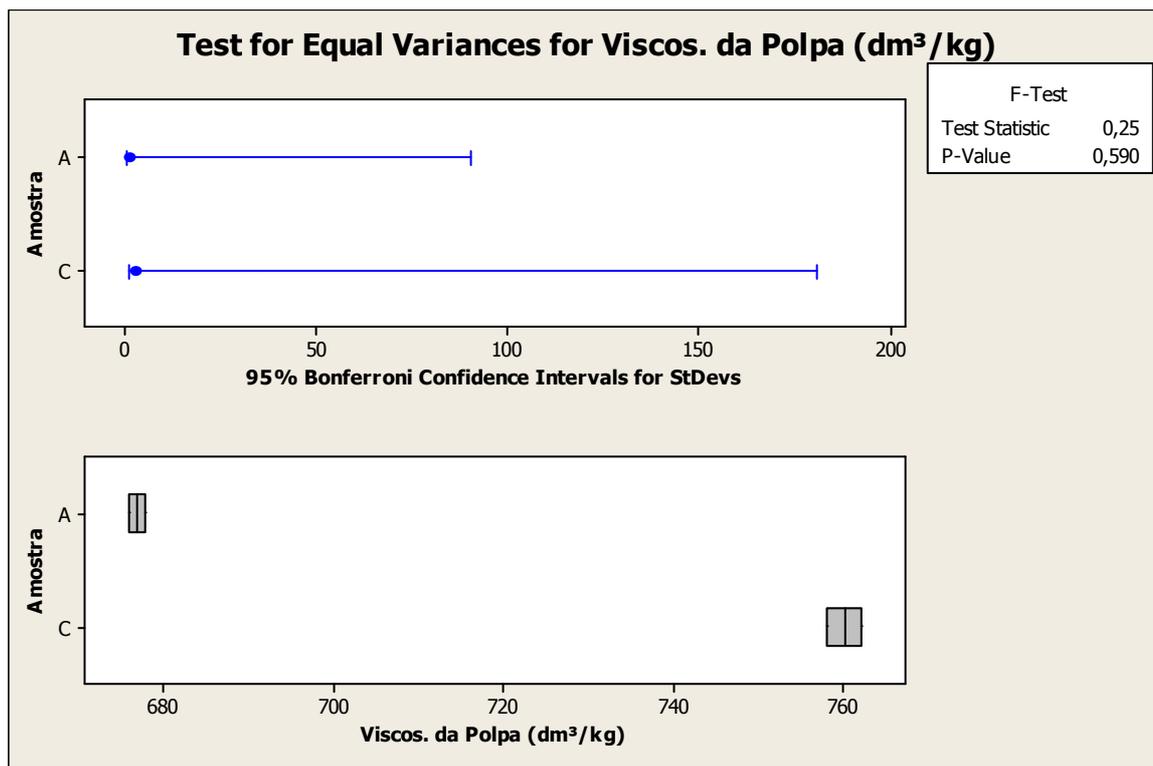
95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

Amostra	N	Lower	StDev	Upper
A	2	0,56621	1,41421	90,267
C	2	1,13241	2,82843	180,533

F-Test (normal distribution)

Test statistic = 0,25; p-value = 0,590

* NOTE * Levene's test cannot be computed for these data.



T-STUDENT TEST AND CI : Ácidos Carboxílicos : A - C

Two-sample T for A - Acídeos vs C - Ácidos

	N	Mean	StDev	SE Mean
A - Acídeos2	5,2200	0,0283	0,020	
C - Ácidos2	7,07500	0,00707	0,0050	

Difference = mu (A - Acídeos) - mu (C - Ácidos)

Estimate for difference: -1,85500

95% CI for difference: (-2,11695; -1,59305)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -89,98 P-Value = 0,007 DF = 1

T-STUDENT TEST AND CI : Pentosanas : A - C

Two-sample T for A - Pentos vs C - Pentos

	N	Mean	StDev	SE Mean
A - Pentos2	15,950	0,141	0,10	
C - Pentos2	18,095	0,700	0,50	

Difference = mu (A - Pentos) - mu (C - Pentos)

Estimate for difference: -2,14500

95% CI for difference: (-8,56163; 4,27163)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -4,25 P-Value = 0,147 DF = 1

T-STUDENT TEST AND CI : Viscosidade : A - C

Two-sample T for A - Viscos vs C - Viscos

	N	Mean	StDev	SE Mean
A - Viscos2	677,00	1,41	1,0	1,0
C - Viscos2	760,00	2,83	2,0	2,0

Difference = mu (A - Viscos) - mu (C - Viscos)

Estimate for difference: -83,0000

95% CI for difference: (-111,4119; -54,5881)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -37,12 P-Value = 0,017 DF = 1

7.2.3 Results for: T-STUDENT B-C

TEST FOR EQUAL VARIANCES: Ácidos Carboxílicos (meq/100g)

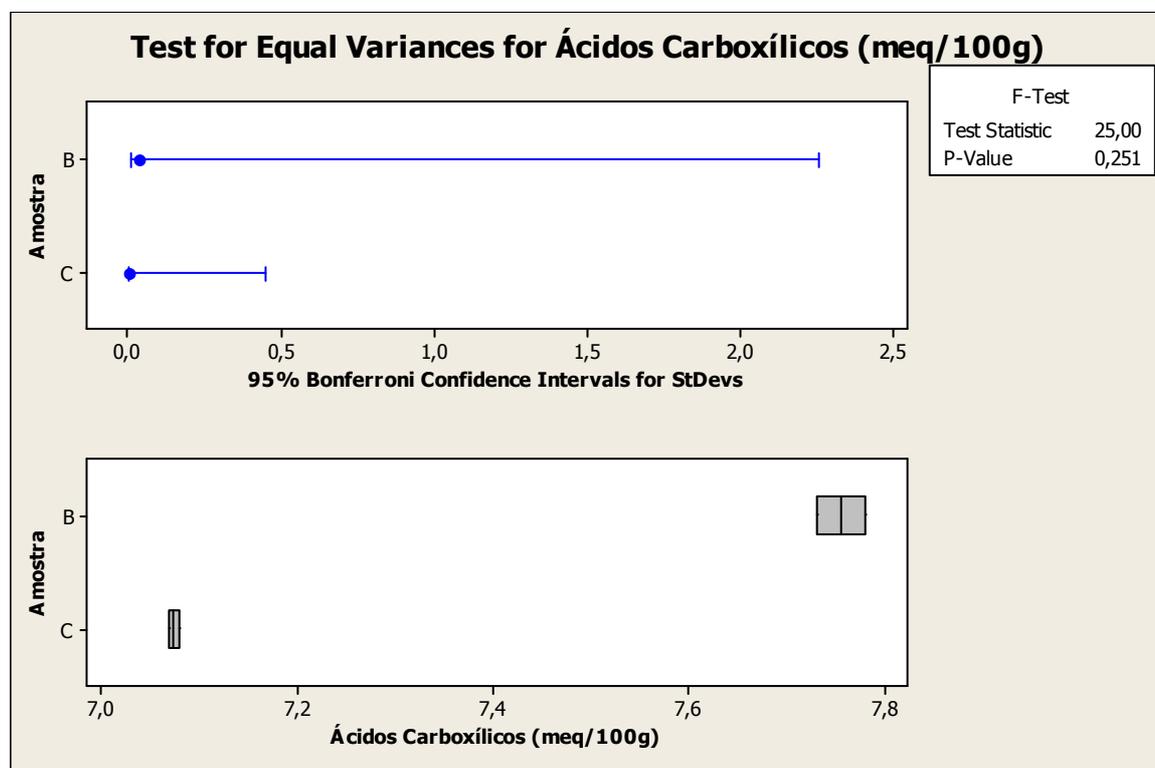
95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

Amostra	N	Lower	StDev	Upper
B	2	0,0141551	0,0353553	2,25667
C	2	0,0028310	0,0070711	0,45133

F-Test (normal distribution)

Test statistic = 25,00; p-value = 0,251

* NOTE * Levene's test cannot be computed for these data.



TEST FOR EQUAL VARIANCES: Pentosans

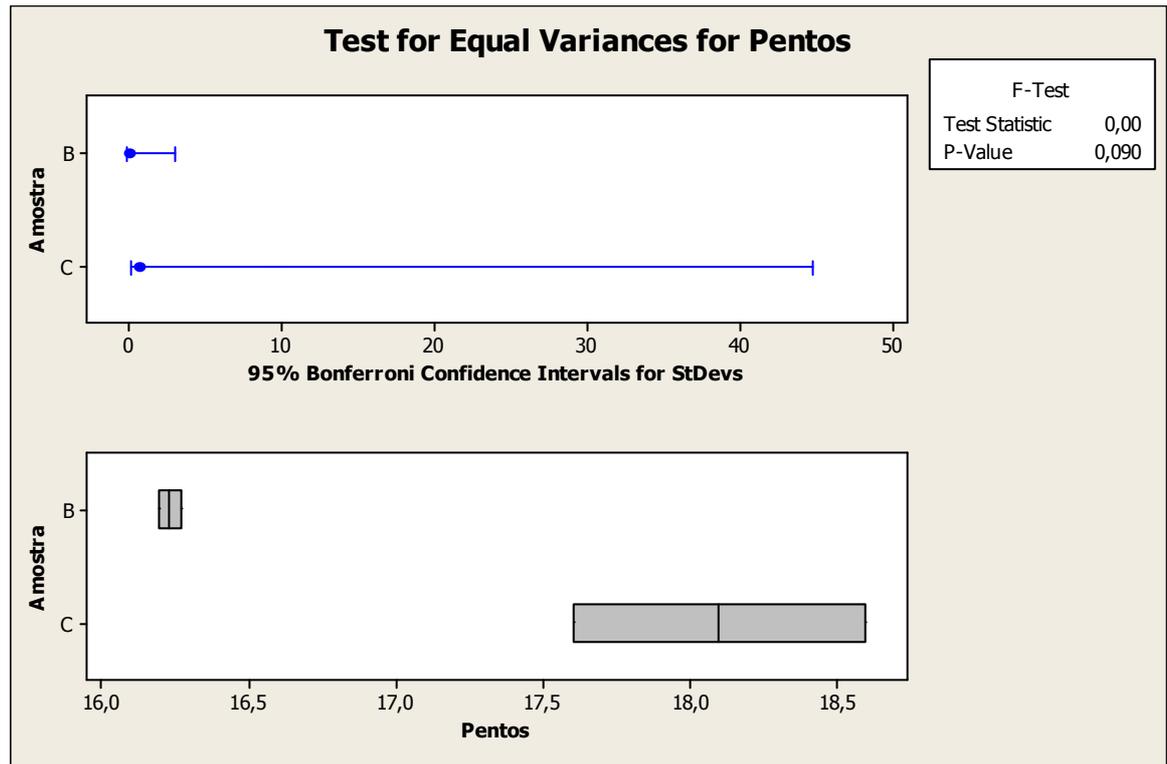
95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

Amostra	N	Lower	StDev	Upper
B	2	0,019817	0,049497	3,1593
C	2	0,280272	0,700036	44,6820

F-Test (normal distribution)

Test statistic = 0,00; p-value = 0,090

* NOTE * Levene's test cannot be computed for these data.



TEST FOR EQUAL VARIANCES: Viscos. da Polpa (dm³/kg)

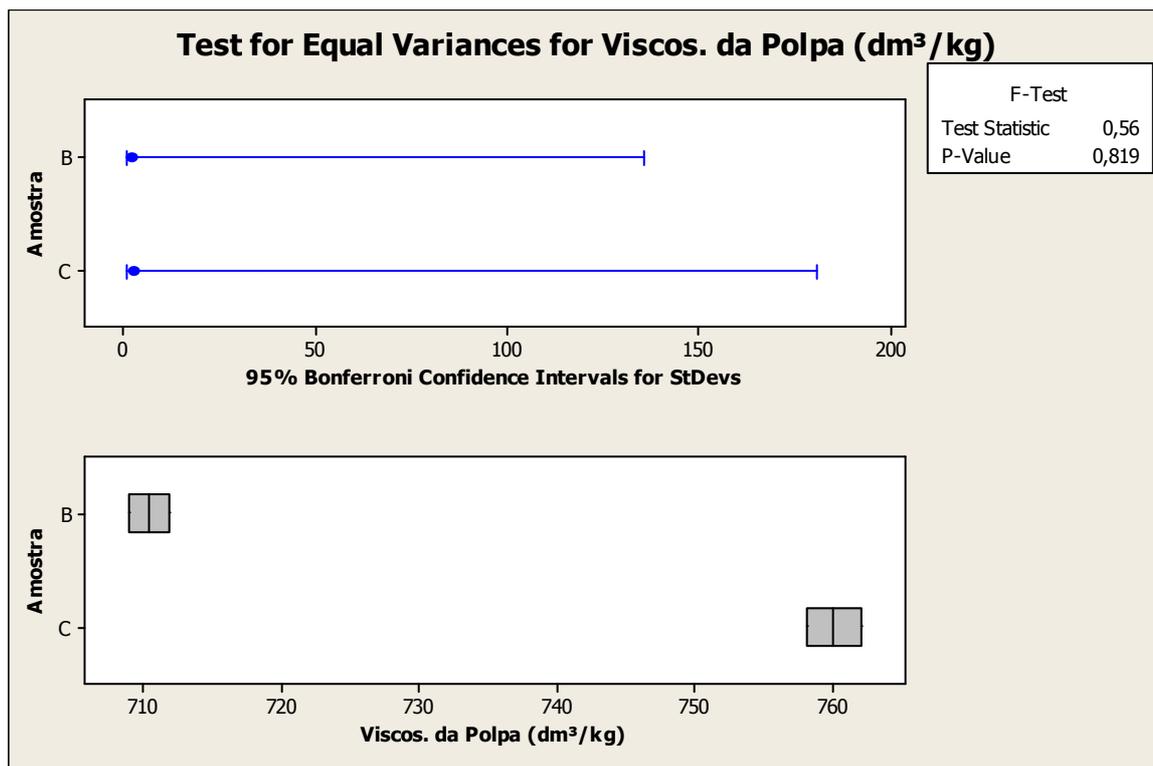
95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

Amostra	N	Lower	StDev	Upper
B	2	0,84931	2,12132	135,400
C	2	1,13241	2,82843	180,533

F-Test (normal distribution)

Test statistic = 0,56; p-value = 0,819

* NOTE * Levene's test cannot be computed for these data.



T-STUDENT TEST AND CI : Ácidos Carboxílicos : A - C

Two-sample T for B - Ácidos vs C - Ácidos

N	Mean	StDev	SE Mean
B - Ácidos2	7,7550	0,0354	0,025
C - Ácidos2	7,07500	0,00707	0,0050

Difference = mu (B - Ácidos) - mu (C - Ácidos)

Estimate for difference: 0,680000

95% CI for difference: (0,356054; 1,003946)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 26,67 P-Value = 0,024 DF = 1

T-STUDENT TEST AND CI : Pentosanas : A - C

Two-sample T for B - Pentos vs C - Pentos

N	Mean	StDev	SE Mean
B - Pentos2	16,2350	0,0495	0,035
C - Pentos2	18,095	0,700	0,50

Difference = mu (B - Pentos) - mu (C - Pentos)

Estimate for difference: -1,86000

95% CI for difference: (-8,16527; 4,44527)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -3,75 P-Value = 0,166 DF = 1

T-STUDENT TEST AND CI : Viscosidade : A - C

Two-sample T for B - Viscos vs C - Viscos

	N	Mean	StDev	SE Mean
B - Viscos2	710,50	2,12	1,5	
C - Viscos2	760,00	2,83	2,0	

Difference = mu (B - Viscos) - mu (C - Viscos)

Estimate for difference: -49,5000

95% CI for difference: (-81,2655; -17,7345)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -19,80 P-Value = 0,032 DF = 1

7.3 Results for: T-STUDENT RBA

T-STUDENT TEST AND CI A-B

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
1	365	58,3	25,7	1,3
2	500	54,1	27,1	1,2

Difference = mu (1) - mu (2)

Estimate for difference: 4,20000

95% CI for difference: (0,64589; 7,75411)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 2,32 P-Value = 0,021 DF = 806

T-STUDENT TEST AND CIA-C

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
1	365	58,3	25,7	1,3
2	388	49,4	26,5	1,3

Difference = mu (1) - mu (2)

Estimate for difference: 8,90000

95% CI for difference: (5,16515; 12,63485)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 4,68 P-Value = 0,000 DF = 750

T-STUDENT TEST AND CI B-C

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
1	500	54,1	27,1	1,2
2	388	49,4	26,5	1,3

Difference = mu (1) - mu (2)

Estimate for difference: 4,70000

95% CI for difference: (1,14591; 8,25409)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 2,60 P-Value = 0,010 DF = 840

T-STUDENT TEST AND CIA - A 1500 PFI

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
1	365	58,3	25,7	1,3
2	456	64,7	27,2	1,3

Difference = mu (1) - mu (2)

Estimate for difference: -6,40000

95% CI for difference: (-10,03650; -2,76350)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -3,45 P-Value = 0,001 DF = 796

T-STUDENT TEST AND CIB - B 1500 PFI

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
1	500	54,1	27,1	1,2
2	500	66,1	26,7	1,2

Difference = mu (1) - mu (2)

Estimate for difference: -12,00000

95% CI for difference: (-15,3386; -8,6614)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -7,05 P-Value = 0,000 DF = 997

T-STUDENT TEST AND CI A 1500 PFI - B 1500 PFI

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
1	456	64,7	27,2	1,3
2	500	66,1	26,7	1,2

Difference = mu (1) - mu (2)

Estimate for difference: -1,40000

95% CI for difference: (-4,82634; 2,02634)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -0,80 P-Value = 0,423 DF = 942

T-STUDENT TEST AND CIA 0KG - A 5 KG

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
1	365	58,3	25,7	1,3
2	500	69,9	25,7	1,1

Difference = mu (1) - mu (2)

Estimate for difference: -11,60000

95% CI for difference: (-15,0732; -8,1268)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -6,56 P-Value = 0,000 DF = 784

T-STUDENT TEST AND CIA 0KG - A 15KG

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
1	365	58,3	25,7	1,3
2	500	67,4	24,3	1,1

Difference = mu (1) - mu (2)
Estimate for difference: -9,10000
95% CI for difference: (-12,49482; -5,70518)
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -5,26 P-Value = 0,000 DF = 758

T-STUDENT TEST AND CIA 5KG - A 15 KG

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
1	500	69,9	25,7	1,1
2	500	67,4	24,3	1,1

Difference = mu (1) - mu (2)
Estimate for difference: 2,50000
95% CI for difference: (-0,60397; 5,60397)
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 1,58 P-Value = 0,114 DF = 994

T-STUDENT TEST AND CIB 0KG - B 5KG

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
1	500	54,1	27,1	1,2
2	500	53,3	27,4	1,2

Difference = mu (1) - mu (2)
Estimate for difference: 0,800000
95% CI for difference: (-2,582040; 4,182040)
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 0,46 P-Value = 0,643 DF = 997

T-STUDENT TEST AND CIB 0KG - B 15 KG

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
1	500	54,1	27,1	1,2
2	406	62,3	23,4	1,2

Difference = mu (1) - mu (2)
Estimate for difference: -8,20000
95% CI for difference: (-11,49430; -4,90570)
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -4,89 P-Value = 0,000 DF = 900

T-STUDENT TEST AND CIB 5 KG - B 15KG

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
1	500	53,3	27,4	1,2
2	406	62,3	23,4	1,2

Difference = mu (1) - mu (2)
Estimate for difference: -9,00000
95% CI for difference: (-12,31336; -5,68664)
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -5,33 P-Value = 0,000 DF = 901

7.4 Results for: Demanda Iônica e Zeta Potencial

7.4.1 Results for: Demanda e Zeta A-B

TEST FOR EQUAL VARIANCES: Deman. Catiôn. ($\mu\text{eq/l}$)

95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

Amostra	N	Lower	StDev	Upper
A	3	0,137902	0,288675	2,57389
B	3	0,238854	0,500000	4,45811

F-Test (normal distribution)
Test statistic = 0,33; p-value = 0,500

Levene's Test (any continuous distribution)
Test statistic = 0,50; p-value = 0,519

T-STUDENT TEST AND CI : Deman. Catiôn. ($\mu\text{eq/l}$)_A; Deman.Catiôn.($\mu\text{eq/l}$)_B

Two-sample T for Deman. Catiôn. ($\mu\text{eq/l}$)_A vs Deman.Catiôn. ($\mu\text{eq/l}$)_B

	N	Mean	StDev	SE Mean
Deman. Catiôn.	3	9,767	0,289	0,17
Deman. Catiôn.3	12,700	0,500		0,29

Difference = mu (Deman. Catiôn. ($\mu\text{eq/l}$)_A) - mu (Deman.Catiôn.($\mu\text{eq/l}$)_B)
Estimate for difference: -2,93333
95% CI for difference: (-3,99415; -1,87252)
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -8,80 P-Value = 0,003 DF = 3

TEST FOR EQUAL VARIANCES: Pot. Zeta (mV)

95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

Amostra	N	Lower	StDev	Upper
A	3	0,153562	0,321455	2,86616
B	3	0,361715	0,757188	6,75125

F-Test (normal distribution)
Test statistic = 0,18; p-value = 0,305

Levene's Test (any continuous distribution)
Test statistic = 0,44; p-value = 0,543

T-STUDENT TEST AND CI : Pot. Zeta(mV)_A; Pot. Zeta(mV)_B

Two-sample T for Pot. Zeta(mV)_A vs Pot. Zeta (mV)_B

	N	Mean	StDev	SE Mean
Pot. Zeta(mV)_	3	-69,333	0,321	0,19
Pot. Zeta(mV)_	3	-73,933	0,757	0,44

Difference = mu (Pot. Zeta (mV)_A) - mu (Pot. Zeta (mV)_B)

Estimate for difference: 4,60000

95% CI for difference: (2,55655; 6,64345)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 9,69 P-Value = 0,010 DF = 2

7.4.2 Results for: Demanda e Zeta A-C

TEST FOR EQUAL VARIANCES: Deman. Catiôn. ($\mu\text{eq/l}$)

95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

Amostra	N	Lower	StDev	Upper
A	3	0,137902	0,288675	2,57389
C	3	0,137902	0,288675	2,57389

F-Test (normal distribution)

Test statistic = 1,00; p-value = 1,000

Levene's Test (any continuous distribution)

Test statistic = 0,00; p-value = 1,000

T-STUDENT TEST AND CI : Deman. Catiôn. ($\mu\text{eq/l}$)_A; Deman.Catiôn.($\mu\text{eq/l}$)_C

Two-sample T for Deman. Catiôn. ($\mu\text{eq/l}$)_A vs Deman.Catiôn.($\mu\text{eq/l}$)_C

	N	Mean	StDev	SE Mean
Deman. Catiôn.	3	9,767	0,289	0,17
Deman. Catiôn.3	11,867	0,289		0,17

Difference = mu (Deman. Catiôn. ($\mu\text{eq/l}$)_A) - mu (Deman.Catiôn. ($\mu\text{eq/l}$)_C)

Estimate for difference: -2,10000

95% CI for difference: (-2,75441; -1,44559)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -8,91 P-Value = 0,001 DF = 4

TEST FOR EQUAL VARIANCES: Pot. Zeta (mV)

95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

Amostra	N	Lower	StDev	Upper
A	3	0,153562	0,32146	2,86616
C	3	0,515246	1,07858	9,61685

F-Test (normal distribution)
Test statistic = 0,09; p-value = 0,163

Levene's Test (any continuous distribution)
Test statistic = 0,73; p-value = 0,441

T-STUDENT TEST AND CI : Pot. Zeta(mV)_A; Pot. Zeta(mV)_C

Two-sample T for Pot. Zeta(mV)_A vs Pot. Zeta (mV)_C

	N	Mean	StDev	SE Mean
Pot. Zeta(mV)_	3	-69,333	0,321	0,19
Pot. Zeta(mV)_	3	-67,93	1,08	0,62

Difference = mu (Pot. Zeta (mV)_A) - mu (Pot. Zeta (mV)_C)
Estimate for difference: -1,40000
95% CI for difference: (-4,19580; 1,39580)
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -2,15 P-Value = 0,164 DF = 2

7.4.3 Results for: Demanda e Zeta B-C

TEST FOR EQUAL VARIANCES: Deman. Catiôn. ($\mu\text{eq/l}$)

95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

Amostra	N	Lower	StDev	Upper
B	3	0,238854	0,500000	4,45811
C	3	0,137902	0,288675	2,57389

F-Test (normal distribution)
Test statistic = 3,00; p-value = 0,500

Levene's Test (any continuous distribution)
Test statistic = 0,50; p-value = 0,519

T-STUDENT TEST AND CI : Deman. Catiôn. ($\mu\text{eq/l}$)_B; Deman.Catiôn. ($\mu\text{eq/l}$)_C

Two-sample T for Deman. Catiôn. ($\mu\text{eq/l}$)_B vs Deman.Catiôn. ($\mu\text{eq/l}$)_C

	N	Mean	StDev	SE Mean
Deman. Catiôn.3	12,700	0,500	0,29	
Deman. Catiôn.3	11,867	0,289	0,17	

Difference = mu (Deman. Catiôn. ($\mu\text{eq/l}$)_B) - mu (Deman. Catiôn. ($\mu\text{eq/l}$)_C)
Estimate for difference: 0,833333
95% CI for difference: (-0,227482; 1,894149)
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 2,50 P-Value = 0,088 DF = 3

TEST FOR EQUAL VARIANCES: Pot. Zeta (mV)

95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

Amostra	N	Lower	StDev	Upper
B	3	0,361715	0,75719	6,75125
C	3	0,515246	1,07858	9,61685

F-Test (normal distribution)
Test statistic = 0,49; p-value = 0,660

Levene's Test (any continuous distribution)
Test statistic = 0,10; p-value = 0,771

T-STUDENT TEST AND CI : Pot. Zeta(mV)_B; Pot. Zeta(mV)_C

Two-sample T for Pot. Zeta(mV)_B vs Pot. Zeta (mV)_C

	N	Mean	StDev	SE Mean
Pot. Zeta (mV)_	3	-73,933	0,757	0,44
Pot. Zeta (mV)_	3	-67,93	1,08	0,62

Difference = mu (Pot. Zeta (mV)_B) - mu (Pot. Zeta (mV)_C)
Estimate for difference: -6,00000
95% CI for difference: (-8,42136; -3,57864)
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -7,89 P-Value = 0,004 DF = 3

7.5 Teste de Identidade de Modelos

Avaliação realizada utilizando software minitab e ferramentas excel desenvolvidas por Silva, 2011, bem como avaliação de identidade de modelos desenvolvida por Regazzi, 1993, citado por Silva, 2011.

Demanda Catiônica em função do Número de Revoluções PFI

Valores de $p < 0,01$ para as comparações realizadas.

Hipótese de igualdade dos tratamentos rejeitada.

Equações do tipo: $y = b_0 + b_1X + b_2X^2 + E_0$ ou
 $y = b_0 + b_1x + E_0$ quando $b_2 = 0$

Tratamento	b0	b1	b2	R ²
Amostra A - 0 kg/ton	9,908730	0,005373	-	99,934%
Amostra A - 5 kg/ton	6,997727	0,002315	0,0000006	99,493%
Amostra A - 15 kg/ton	5,115152	- 0,000394	0,0000005	99,772%
Amostra B - 0 kg/ton	13,641919	0,017010	-0,0000022	99,861%
Amostra B - 5 kg/ton	9,242677	0,006946	0,0000006	99,973%
AmostraB - 15 kg/ton	6,095238	0,002390	-	99,834%

Zeta Potencial em função do Número de Revoluções PFI

Valores de $p < 0,01$ para as comparações realizadas.

Hipótese de igualdade dos tratamentos rejeitada.

Equações do tipo: $y = b_0 + b_1X + b_2X^2 + E_0$ ou
 $y = b_0 + b_1x + E_0$ quando $b_2 = 0$

Tratamento	b0	b1	b2	R ²
Amostra A - 5 kg/ton	-27,757576	- 0,010614	0,0000013	99,972%
Amostra A - 15 kg/ton	17,254762	- 0,011757	-	93,130%
Amostra B - 5 kg/ton	-32,909343	- 0,008890	0,0000014	99,984%
AmostraB - 15 kg/ton	15,611869	- 0,025653	0,0000039	99,771%

Índice de Tração em função do Número de Revoluções PFI

Valores de $p < 0,01$ para as comparações realizadas.

Hipótese de igualdade dos tratamentos rejeitada.

Equações do tipo: $y = b_0 + b_1X + b_2X^2 + E_0$ ou
 $y = b_0 + b_1x + E_0$ quando $b_2 = 0$

Tratamento	b0	b1	b2	R ²
Amostra A - 0 kg/ton	25,183879	0,027724	- 0,0000004	99,902%
Amostra A - 5 kg/ton	25,016106	0,033425	-0,0000048	99,846%
Amostra A - 15 kg/ton	38,054030	0,040421	-0,0000066	99,946%
Amostra B - 0 kg/ton	28,180045	0,034825	-0,0000049	99,934%
Amostra B - 5 kg/ton	32,813061	0,035845	-0,0000051	99,942%
AmostraB - 15 kg/ton	39,089439	0,045907	-0,0000080	99,916%

Bulk em função do Número de Revoluções PFI

Valores de $p > 0,01$ para as comparações realizadas com a amostra A

Hipótese de igualdade dos tratamentos da amostra A confirmada.

Valores de $p < 0,01$ apenas para o tratamento Amostra B - 5 kg/ton.

Hipótese de igualdade dos tratamentos da amostra B confirmada para as curvas Amostra B - 0 kg/ton e 15 kg/ton.

Equações do tipo: $y = b_0 + b_1X + b_2X^2 + E_0$ ou
 $y = b_0 + b_1x + E_0$ quando $b_2 = 0$

Tratamento	b0	b1	b2	R ²
Amostra A - 0 kg/ton	1,890705	- 0,000304	0,0000001	99,968%
Amostra A - 5 kg/ton	1,890705	- 0,000304	0,0000001	99,968%
Amostra A - 15 kg/ton	1,890705	- 0,000304	0,0000001	99,968%
Amostra B - 0 kg/ton	1,771881	- 0,000154	-	99,903%
Amostra B - 5 kg/ton	1,831810	- 0,000173	-	99,921%
AmostraB - 15 kg/ton	1,771881	- 0,000154	-	99,903%

Bulk em função do Índice de Tração

Valores de $p > 0,01$ para as comparações realizadas com Amostra A - 0 kg/ton e Amostra A - 5 kg / ton.

Hipótese de igualdade dos tratamentos confirmada para estas amostras.

Valores de $p < 0,01$ para todos os demais tratamentos.

Hipótese de igualdade dos demais tratamentos rejeitada.

Equações do tipo: $y = b_0 + b_1X + b_2X^2 + E_0$ ou
 $y = b_0 + b_1x + E_0$ quando $b_2 = 0$

Tratamento	b0	b1	b2	R ²
Amostra A - 0 kg/ton	2,243819	- 0,015772	0,0000741	99,973%
Amostra A - 5 kg/ton	2,243819	- 0,015772	0,0000741	99,973%
Amostra A - 15 kg/ton	2,281501	- 0,010947	0,0000258	99,967%
Amostra B - 0 kg/ton	2,092638	- 0,010614	0,00002502	99,987%
Amostra B - 5 kg/ton	2,184563	- 0,009669	0,00000868	99,984%
AmostraB - 15 kg/ton	2,114989	- 0,007311	0,0000006	99,983%

Capacidade de Absorção em função do Número de Revoluções PFI

Valores de $p > 0,01$ para as comparações realizadas com a amostra A

Hipótese de igualdade dos tratamentos da amostra A confirmada.

Valores de $p < 0,01$ apenas para o tratamento Amostra B - 5 kg/ton.

Hipótese de igualdade dos tratamentos da amostra B confirmada para as curvas Amostra B - 0 kg/ton e 15 kg/ton.

Equações do tipo: $y = b_0 + b_1X + b_2X^2 + E_0$ ou
 $y = b_0 + b_1x + E_0$ quando $b_2 = 0$

Tratamento	b0	b1	b2	R ²
Amostra A - 0 kg/ton	108,042614	- 0,025733	0,0000025	99,736%
Amostra A - 5 kg/ton	108,042614	- 0,025733	0,0000025	99,736%
Amostra A - 15 kg/ton	108,042614	- 0,025733	0,0000025	99,736%
Amostra B - 0 kg/ton	103,088068	- 0,032998	0,00000361	99,873%
Amostra B - 5 kg/ton	110,640152	- 0,029227	0,00000148	99,822%
AmostraB - 15 kg/ton	103,088068	- 0,032998	0,0000036	99,873%

