

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ALAN SULATO DE ANDRADE

UTILIZAÇÃO DE MICROPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT COMBINADAS COM AMIDO  
ANFÓTERO VISANDO O AUMENTO DAS PROPRIEDADES DO PAPEL EMBALAGEM

CURITIBA

2010

ALAN SULATO DE ANDRADE

UTILIZAÇÃO DE MICROPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT COMBINADAS COM AMIDO  
ANFÓTERO VISANDO O AUMENTO DAS PROPRIEDADES DO PAPEL EMBALAGEM

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Florestal.

Orientador:

Prof. Dr. Umberto Klock

Co-Orientadores:

Prof. Dr. Ivan Venson

Profa. Dra. Graciela Inêz Bolzon de Muniz

CURITIBA

2010



Universidade Federal do Paraná  
Setor de Ciências Agrárias - Centro de Ciências Florestais e da Madeira  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal

## PARECER

Defesa nº. 848

A banca examinadora, instituída pelo colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, do Setor de Ciências Agrárias, da Universidade Federal do Paraná, após arguir o(a) doutorando(a) *Alan Sulato de Andrade* em relação ao seu trabalho de tese intitulado "**UTILIZAÇÃO DE MICROPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT COMBINADAS COM AMIDO ANFÓTERO VISANDO O AUMENTO DAS PROPRIEDADES DO PAPEL EMBALAGEM**", é de parecer favorável à **APROVAÇÃO** do(a) acadêmico(a), habilitando-o(a) ao título de *Doutor* em Engenharia Florestal, área de concentração em **TECNOLOGIA E UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS**.

*Dr. Gilmara de Oliveira Machado*  
Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO)  
Primeiro examinador

*Dr. Osvaldo Vieira*  
Klabin S.A./FATEB  
Segundo examinador

*Dr. Regina Weinschutz*  
Universidade Federal do Paraná  
Terceiro examinador

*Dr. Ivan Venson*  
Universidade Federal do Paraná  
Quarto examinador

*Dr. Umberto Klock*  
Universidade Federal do Paraná  
Orientador e presidente da banca examinadora



Curitiba, 08 de outubro de 2010.

*Setsuo Iwakiri*  
Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal  
*João Carlos Garzel Leodoro da Silva*  
Vice-coordenador do curso

À minha família e a todos os meus verdadeiros amigos.

DEDICO

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Paraná por toda minha formação acadêmica.

Ao professores Umberto Klock, Ivan Venson e Graciela Inês Bolzon Muñiz, pela amizade, incentivo, apoio, confiança durante todo o desenvolvimento do estudo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) por ter financiado a etapa inicial do desenvolvimento do estudo.

À empresa Klabin S.A., por fornecer parte do material utilizado no estudo.

À minha esposa Ana Paula Dalla Côrte, pelo seu amor, carinho e apoio.

Aos meus pais Shirley R. Sulato (*in memoriam*) e Emanuel C. de Andrade Rocha pelo amor, incentivo e apoio em todas as fases da minha vida.

Aos meus amigos e companheiros dos Laboratórios de Química da Madeira, Polpa e Papel e Anatomia da Madeira do Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal da Universidade Federal do Paraná.

Aos membros do Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, Coordenação do Curso de Engenharia Industrial Madeireira e Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná pelo grande auxílio na obtenção de imagens necessárias ao estudo.

Aos meus alunos que me compreenderam e apoiaram no decorrer do desenvolvimento do estudo.

A todos os amigos que, direta ou indiretamente, ajudaram no desenvolvimento do estudo.

Compartilho com todos vocês mais esta VITÓRIA!

## BIOGRAFIA DO AUTOR

Alan Sulato de Andrade, filho de Emanuel C. de Andrade Rocha e Shirley R. Sulato nasceu em 24 de dezembro de 1979 no município de Santo André, Estado de São Paulo.

Concluiu o ensino médio no Colégio Dom Bosco em Curitiba no ano de 1998.

Em 1999 iniciou sua carreira acadêmica após ingressar na Universidade Federal do Paraná no Curso de Engenharia Industrial Madeireira.

Participou como bolsista do programa de Iniciação Científica (CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) durante a graduação, tendo atuado e desenvolvido atividades nos Laboratórios de Polpa e Papel e Química da Madeira.

Graduou-se em 2004 como Engenheiro Industrial Madeireiro.

Em 2004, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal da Universidade Federal do Paraná, nível Mestrado, área de concentração Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais obtendo sua titulação em 2006.

Participou durante os anos de 2004 a 2006 do Programa de Mestrado desenvolvido pela empresa Klabin S.A., tendo sido auxiliado com bolsa de estudo durante o período de desenvolvimento do projeto de Dissertação.

Ingressou em 2006 no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal da mesma Universidade, nível Doutorado, área de concentração Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

Em 2007 iniciou suas atividades de docência junto ao Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal da Universidade Federal do Paraná como Professor Substituto após realização de concurso público.

Em 2008 foi nomeado Professor Assistente após realização de concurso público nesta mesma instituição onde ministra atualmente Disciplinas no Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal.

## SUMÁRIO

|  |     |
|--|-----|
| <b>RESUMO</b> .....  | ix  |
| <b>ABSTRACT</b> .....  | x   |
| <b>LISTA DE TABELAS</b> .....  | xi  |
| <b>LISTA DE FIGURAS</b> .....  | xii |
| <b>1 INTRODUÇÃO</b> .....  | 1   |
| <b>2 OBJETIVOS</b> .....   | 3   |
| 2.1 OBJETIVO GERAL.....  | 3   |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....  | 3   |
| 2.3 HIPÓTESE .....   | 3   |
| <b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....   | 4   |
| 3.1 MATÉRIA-PRIMA VEGETAL .....  | 4   |
| 3.2 CARACTERÍSTICAS DA MADEIRA.....  | 5   |
| 3.2.1 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA MADEIRA.....                               | 5   |
| 3.2.1.1 HOLOCELULOSE .....   | 6   |
| 3.2.1.1.1 CELULOSE.....  | 6   |
| 3.2.1.1.2 HEMICELULOSES .....  | 6   |
| 3.2.1.2 LIGNINA .....  | 7   |
| 3.2.1.3 EXTRATIVOS .....   | 9   |
| 3.2.1.4 MATERIAIS INORGÂNICOS .....  | 9   |
| 3.2.2 CARACTERÍSTICAS ANATÔMICAS DA MADEIRA .....                            | 10  |
| 3.2.2.1 TIPOS DE LENHOS .....  | 10  |
| 3.2.2.2 DIMENSÕES DOS TRAQUEÓIDES .....                                      | 10  |
| 3.2.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DA MADEIRA .....                               | 11  |
| 3.2.3.1 DENSIDADE BÁSICA .....   | 11  |
| 3.2.3.2 UMIDADE .....  | 11  |
| 3.3 PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA E PAPEL .....                               | 12  |
| 3.3.1 OBTENÇÃO DE POLPA CELULÓSICA .....                                     | 12  |
| 3.3.1.1 REAÇÕES DOS CONSTITUINTES DA MADEIRA FRENTE O<br>PROCESSO KRAFT..... | 13  |
| 3.3.1.1.1 REAÇÕES DA LIGNINA NO PROCESSO KRAFT .....                         | 13  |
| 3.3.1.1.2 REAÇÕES DOS CARBOIDRATOS NO PROCESSO KRAFT .....                   | 16  |
| 3.3.1.1.3 REAÇÕES DOS EXTRATIVOS NO PROCESSO KRAFT.....                      | 16  |
| 3.3.1.1.4 REAÇÕES DOS MATERIAIS INORGÂNICOS NO PROCESSO<br>KRAFT .....       | 17  |
| 3.3.1.2 CARACTERÍSTICAS DO PROCESSO KRAFT .....                              | 17  |
| 3.3.2 PROCESSO DE REFINAÇÃO .....  | 18  |
| 3.3.3 PRODUÇÃO DE PAPEL.....   | 19  |
| 3.3.3.1 PROPRIEDADES DO PAPEL.....   | 21  |
| 3.3.3.2 SUBSTÂNCIAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DO PAPEL .....                    | 21  |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 3.4      | COMPOSIÇÃO QUÍMICA E UTILIZAÇÃO DOS AMIDOS.....                           | 23        |
| 3.4.1    | COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS AMIDOS .....                                       | 23        |
| 3.4.1.1  | AMILOSE.....  | 24        |
| 3.4.1.2  | AMILOPECTINA .....  | 25        |
| 3.4.2    | UTILIZAÇÃO DOS AMIDOS .....   | 26        |
| 3.5      | OBTENÇÃO E UTILIZAÇÃO DE LIGNINAS .....                                   | 31        |
| 3.5.1    | TIPOS DE LIGNINAS .....   | 31        |
| 3.5.2    | LIGNINAS INDUSTRIAIS .....  | 33        |
| 3.5.2.1  | LIGNINA KRAFT .....   | 33        |
| 3.5.3    | USOS E APLICAÇÕES DAS LIGNINAS. ....                                      | 35        |
| <b>4</b> | <b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>  | <b>37</b> |
| 4.1      | MATERIAIS.....  | 37        |
| 4.1.1    | ESPÉCIE ESTUDADA.....   | 37        |
| 4.1.2    | MICROPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT.....                                     | 43        |
| 4.1.3    | AMIDO ANFÓTERO.....   | 43        |
| 4.2      | MÉTODOS.....  | 43        |
| 4.2.1    | DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DA MADEIRA .....                         | 43        |
| 4.2.1.1  | CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA MADEIRA.....                                  | 43        |
| 4.2.1.2  | CARACTERÍSTICAS ANATÔMICAS DA MADEIRA.....                                | 44        |
| 4.2.1.3  | CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DA MADEIRA .....                                  | 45        |
| 4.2.2    | OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA POLPA CELULÓSICA .....                       | 46        |
| 4.2.3    | OBTENÇÃO DA LIGNINA KRAFT .....   | 48        |
| 4.2.4    | OBTENÇÃO DE MICROPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT .....                        | 49        |
| 4.2.5    | CARACTERIZAÇÃO DAS MICROPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT ....                  | 50        |
| 4.2.5.1  | ANÁLISE COLORIMÉTRICA.....  | 50        |
| 4.2.5.2  | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....                           | 52        |
| 4.2.5.3  | COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MICROPARTÍCULAS LIGNINA KRAFT ..<br>.....          | 53        |
| 4.2.5.4  | ESPECTROMETRIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....                          | 53        |
| 4.2.5.5  | DETERMINAÇÃO DOS GRUPOS HIDROXÍLICOS.....                                 | 54        |
| 4.2.5.6  | ESPECTROFOTOMETRIA POR INFRAVERMELHO (IRS) .....                          | 55        |
| 4.2.6    | PROCESSO DE REFINAÇÃO DA POLPA CELULÓSICA .....                           | 57        |
| 4.2.7    | PREPARAÇÃO DAS MICROPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT E AMIDO<br>ANFÓTERO ..... | 57        |
| 4.2.8    | CONFECÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO PAPEL .....                                 | 59        |
| 4.2.8.1  | PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL .....                                       | 62        |
| 4.2.8.2  | PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DO PAPEL .....                       | 63        |
| 4.2.8.3  | PROPRIEDADES ÓPTICAS DO PAPEL.....  | 65        |
| 4.2.9    | ANÁLISE DE RETENÇÃO DOS AGREGADOS NO PAPEL .....                          | 67        |
| 4.3      | ANÁLISE ESTATÍSTICA.....  | 68        |



|   |     |
|---|-----|
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....  | 69  |
| 5.1 CARACTERÍSTICAS DA MADEIRA.....   | 69  |
| 5.1.1 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA MADEIRA.....  | 69  |
| 5.1.2 CARACTERÍSTICAS ANATÔMICAS DA MADEIRA .....   | 70  |
| 5.1.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DA MADEIRA .....  | 71  |
| 5.2 CARACTERÍSTICAS DA POLPA CELULÓSICA .....   | 73  |
| 5.3 CARACTERÍSTICAS DO LICOR NEGRO RESIDUAL .....   | 76  |
| 5.4 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MICROPARTÍCULAS DE LIGNINA<br>KRAFT EM DIFERENTES FAIXAS DE PH..... | 80  |
| 5.4.1 ANÁLISE COLORIMÉTRICA .....   | 80  |
| 5.4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....   | 81  |
| 5.4.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E GRUPOS HIDROXÍLICOS .....  | 85  |
| 5.5 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MICROPARTÍCULAS DE LIGNINA<br>KRAFT UTILIZADAS COMO AGENTE.....     | 89  |
| 5.6 ESPECTROFOTOMETRIA POR INFRAVERMELHO (IRS) .....  | 95  |
| 5.7 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE DO PAPEL .....  | 98  |
| 5.8 PROPRIEDADES DO PAPEL.....  | 106 |
| 5.8.1 PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL.....  | 106 |
| 5.8.2 PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DO PAPEL .....   | 133 |
| 5.8.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS DO PAPEL .....   | 147 |
| 5.9 ANÁLISE DE RETENÇÃO DOS AGREGADOS NO PAPEL .....  | 156 |
| <b>6 CONCLUSÕES</b> .....   | 159 |
| <b>7 RECOMENDAÇÕES</b> .....  | 161 |
| <b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....   | 162 |
| <b>ANEXOS</b> .....   | 172 |

## RESUMO

A busca pelo sucesso em um mercado cada vez mais competitivo tem sido o grande desafio para parte das empresas produtoras de polpa celulósica e papel. Atualmente, devido à globalização, as empresas passaram a buscar oportunidades no sentido de tornar seus empreendimentos florestais e processos industriais mais eficientes. O aumento da eficiência foi conseguido em função do desenvolvimento de inovações tecnológicas que promoveram um melhor aproveitamento das matérias-primas e uma melhoria da qualidade dos produtos. Diversas ações estão sendo executadas no sentido de propor um melhor aproveitamento de componentes químicos residuais amplamente disponíveis nas unidades produtoras de polpa celulósica e papel. Identificada esta oportunidade, a hipótese fundamental testada no estudo correspondeu à avaliação das micropartículas de lignina Kraft combinadas com amido anfótero possuírem viabilidade tecnológica para serem utilizadas como um novo agente que promova maior interação entre os elementos fibrosos, resultando em aumento das propriedades do papel destinado ao segmento de embalagens, produzidos com polpa celulósica de *Pinus taeda* L. Avaliações foram conduzidas visando testar a adição de micropartículas de lignina Kraft (cargas de 0%, 1% e 2% base polpa) combinadas com amido anfótero (cargas de 0%, 2% e 4% base polpa) em folhas de papel confeccionadas com polpas celulósicas com três diferentes níveis de deslignificação (Número Kappa 60, 80 e 100). Com base nas avaliações, variações significativas nas propriedades físicas, de resistência mecânica e ópticas do papel foram observadas para o efeito combinado das micropartículas de lignina Kraft e amido anfótero. Os resultados indicam que houve uma sinergia entre as substâncias testadas, comprovando a afinidade entre as micropartículas de lignina Kraft e o amido anfótero sobre os elementos fibrosos. A utilização combinada de ambas as substâncias pode ser uma alternativa promissora e viável para aumentar as propriedades do papel.

Palavras-Chave: polpa celulósica e papel, micropartículas, lignina Kraft, amido anfótero, *Pinus taeda* L.

## ABSTRACT

The search for success in an increasingly competitive market has been the greatest challenge for the pulp and paper companies. Currently, due to globalization, companies started to seek opportunities to make their forest projects and industrial processes more efficient. The increased efficiency was achieved because of the technological innovations developments that have promoted a better use of raw materials and improved product quality. Several actions are being undertaken to propose a better use of residual chemicals widely available in the pulp and paper units. Identified this opportunity, the fundamental hypothesis tested in this study corresponded to Kraft lignin microparticles combined with amphoteric starch feasibility for use as an agent that promotes greater interaction among the fibrous elements of *Pinus taeda* L. pulp, improving the paper properties destined for packaging conversion. Evaluations were conducted to test the technological feasibility of adding microparticles of Kraft lignin (loads of 0%, 1% and 2% based on pulp weight) and combined amphoteric starch (loads of 0%, 2% and 4% based on pulp weight) on paper handmade sheets with pulps in three different delignification levels (Kappa numbers 60, 80 and 100). Based on the assessments, significant variations in paper sheets physical properties, mechanical strength and optical properties have been observed for the combined effect of microparticles of Kraft lignin and amphoteric starch effect. The results indicated that there was a synergy between the substances tested, proving the affinity between the microparticles of Kraft lignin and amphoteric starch on the fibrous elements. The combined utilization of both substances may be a promising and feasible alternative to improve the paper properties.

Keywords: pulp and paper, microparticles, Kraft lignin, amphoteric starch, *Pinus taeda* L.

## LISTA DE TABELAS

|  |     |
|--|-----|
| TABELA 1 – PROCEDIMENTOS UTILIZADOS NA AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA MADEIRA.....                                | 43  |
| TABELA 2 – PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DA POLPA CELULÓSICA.....   | 47  |
| TABELA 3 –PARÂMETROS DE CONTROLE UTILIZADOS NO PROCESSO DE REFINAÇÃO DAS POLPAS CELULÓSICAS.....                             | 57  |
| TABELA 4 – ESQUEMA FATORIAL UTILIZADO NO ESTUDO PARA PRODUÇÃO DAS FOLHAS DE PAPEL.....                                       | 60  |
| TABELA 5 – RELAÇÃO DOS PARÂMETROS DE CONTROLE UTILIZADOS NA CONFECÇÃO DAS FOLHAS DE PAPEL.....                               | 61  |
| TABELA 6 –PROCEDIMENTOS UTILIZADOS NA AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, DE RESISTÊNCIA MECÂNICA E ÓPTICAS DO PAPEL..... | 62  |
| TABELA 7 – CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA MADEIRA.....  | 69  |
| TABELA 8 – CARACTERÍSTICAS ANATÔMICAS DA MADEIRA.....  | 70  |
| TABELA 9 – CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DA MADEIRA.....   | 71  |
| TABELA 10 – CARACTERÍSTICAS DAS POLPAS CELULÓSICAS.....  | 74  |
| TABELA 11 – CARACTERÍSTICAS DO LICOR NEGRO.....  | 76  |
| TABELA 12 – CARACTERÍSTICAS DO LICOR NEGRO BASE.....   | 77  |
| TABELA 13 – DADOS COLORIMÉTRICOS DAS LIGNINAS OBTIDAS EM DIFERENTES FAIXAS DE pH.....  | 80  |
| TABELA 14 – RENDIMENTO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS LIGNINAS EM FUNÇÃO DA FAIXA DE pH DE RECUPERAÇÃO.....                        | 86  |
| TABELA 15 – GRUPOS FUNCIONAIS HIDROXÍLICOS DAS LIGNINAS EM FUNÇÃO DA FAIXA DE pH DE RECUPERAÇÃO.....                         | 86  |
| TABELA 16 – DADOS COLORIMÉTRICOS DA LIGNINA OBTIDA EM pH=3,6.....  | 91  |
| TABELA 17 – RENDIMENTO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LIGNINA OBTIDA EM pH=3,6.....   | 93  |
| TABELA 18 – GRUPOS FUNCIONAIS HIDROXÍLICOS DA LIGNINA OBTIDA EM pH=3,6.....  | 93  |
| TABELA 19 – PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL CONFECCIONADO NO ESTUDO.....   | 107 |
| TABELA 20 – RESUMO DAS ANÁLISES DE VARIÂNCIA FATORIAL DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL.....                                 | 114 |
| TABELA 21 – PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DO PAPEL CONFECCIONADO NO ESTUDO.....                                       | 134 |
| TABELA 22 – RESUMO DAS ANÁLISES DE VARIÂNCIA DAS PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DO PAPEL.....                          | 139 |
| TABELA 23 – PROPRIEDADES ÓPTICAS DO PAPEL CONFECCIONADO NO ESTUDO.....   | 148 |
| TABELA 24 – RESUMO DAS ANÁLISES DE VARIÂNCIA DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DO PAPEL.....  | 151 |
| TABELA 25 – RESUMO DAS ANÁLISES DE VARIÂNCIA DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DO PAPEL.....  | 157 |

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| FIGURA 1 – FÓRMULA ESTRUTURAL PROPOSTA DA LIGNINA.....  | 8  |
| FIGURA 2 – ILUSTRAÇÃO DA CLIVAGEM ALCALINA DE LIGAÇÕES $\alpha$ -ARIL ÉTER EM ESTRUTURAS FENÓLICAS DE LIGNINA. ....     | 14 |
| FIGURA 3 – ILUSTRAÇÃO DA CLIVAGEM SULFIDOLÍTICA DE LIGAÇÕES $\beta$ -ARIL ÉTER EM UNIDADES DE LIGNINA FENÓLICAS.....    | 15 |
| FIGURA 4 – ILUSTRAÇÃO DA CLIVAGEM ALCALINA DE LIGAÇÕES $\beta$ -ARIL ÉTER EM UNIDADES NÃO FENÓLICAS DE LIGNINA. ....    | 15 |
| FIGURA 5 – ILUSTRAÇÃO DO MECANISMO BÁSICO DE FORMAÇÃO DO PAPEL EM RELAÇÃO AOS DIFERENTES TIPOS DE LIGAÇÕES.....         | 20 |
| FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA AMIOSE. ....  | 25 |
| FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA AMILOPECTINA. ....  | 26 |
| FIGURA 8 – ESTRUTURA DO AMIDO CATIÔNICO. ....   | 29 |
| FIGURA 9 – ESTRUTURA DO AMIDO ANFÓTERO. ....  | 29 |
| FIGURA 10 – FRAGMENTOS DE LIGNINA KRAFT. ....   | 34 |
| FIGURA 11 – LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE COLETA DE AMOSTRAS. ....   | 37 |
| FIGURA 12 – PLANTIO FLORESTAL. 16 ANOS – ALTA PRODUTIVIDADE. ....   | 39 |
| FIGURA 13 – PLANTIO FLORESTAL. 16 ANOS – MÉDIA PRODUTIVIDADE.....   | 39 |
| FIGURA 14 – PLANTIO FLORESTAL. 16 ANOS – BAIXA PRODUTIVIDADE.....   | 39 |
| FIGURA 15 – SELEÇÃO E COLHEITA DE UMA ÁRVORE DE <i>Pinus taeda</i> L. UTILIZADA NO ESTUDO. ....                         | 40 |
| FIGURA 16 – REMOÇÃO DE GALHOS DO FUSTE DE UMA ÁRVORE DE <i>Pinus taeda</i> L. UTILIZADA NO ESTUDO. ....                 | 40 |
| FIGURA 17 – ESQUEMA ILUSTRATIVO DA AMOSTRAGEM REALIZADA.....  | 41 |
| FIGURA 18 – MATERIAL BOTÂNICO IDENTIFICADO E REGISTRADO EM HERBÁRIO. ....   | 42 |
| FIGURA 19 – VISTA PARCIAL DOS CAVACOS UTILIZADOS NO ESTUDO.....   | 42 |
| FIGURA 20 – VISTA PARCIAL DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA OBTENÇÃO DA POLPA CELULÓSICA. ....                           | 46 |
| FIGURA 21 – ESQUEMA ILUSTRATIVO DO SISTEMA CIE $L^*C^*H^{\circ}$ .....  | 51 |
| FIGURA 22 – EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA AVALIAÇÃO COLORIMÉTRICA DAS MICROPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT.....                | 52 |
| FIGURA 23 – MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV) E SISTEMA DE DETECÇÃO DE ENERGIA DISPERSIVA POR RAIO-X (EDS)..... | 54 |
| FIGURA 24 – EQUIPAMENTOS E MATERIAIS EMPREGADOS PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GRUPOS HIDROXÍLICOS NAS LIGNINAS. ....     | 55 |
| FIGURA 25 – EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA AVALIAÇÃO DAS LIGNINAS POR ESPECTROSCÓPIA NO INFRAVERMELHO.....                  | 56 |
| FIGURA 26 – PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES CONTENDO OS AGENTES TESTADOS NO ESTUDO.....   | 58 |
| FIGURA 27 – AQUECIMENTO E AGITAÇÃO NA PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES CONTENDO LIGNINA KRAFT E/OU AMIDO ANFÓTERO. ....          | 58 |
| FIGURA 28 – VISTA PARCIAL DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA PRODUÇÃO DAS FOLHAS DE PAPEL. ....                           | 59 |
| FIGURA 29 – VISTA PARCIAL 1 DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS FÍSICOS, MECÂNICOS E ÓPTICOS. ....  | 61 |

|   |     |
|---|-----|
| FIGURA 30 – VISTA PARCIAL 2 DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA REALIZACAO DOS ENSAIOS FISICOS, MECÂNICOS E ÓPTICOS. ....                  | 61  |
| FIGURA 31 – FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA PROPOSTA NA EXECUÇÃO DO ESTUDO. ....  | 66  |
| FIGURA 32 – LIGNINAS OBTIDAS EM DIFERENTES FAIXAS DE pH. ....   | 80  |
| FIGURA 33 – CONJUNTO DE MICROGRAFIAS – MICROPARTÍCULAS DE LIGNINA OBTIDA EM PH=2,0. ....  | 82  |
| FIGURA 34 – CONJUNTO DE MICROGRAFIAS – MICROPARTÍCULAS DE LIGNINA OBTIDA EM pH=4,0. ....  | 83  |
| FIGURA 35 – CONJUNTO DE MICROGRAFIAS – MICROPARTÍCULAS DE LIGNINA OBTIDA EM pH=6,0. ....  | 84  |
| FIGURA 36 – LIGNINA KRAFT OBTIDA EM pH=3,6. ....  | 91  |
| FIGURA 37 – CONJUNTO DE MICROGRAFIAS – MICROPARTÍCULAS DE LIGNINA OBTIDA EM pH=3,6. ....  | 92  |
| FIGURA 38 – ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DAS LIGNINAS ESTUDADAS. ....   | 96  |
| FIGURA 39 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS FOLHAS DE PAPEL. ....                                      | 100 |
| FIGURA 40 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS FOLHAS DE PAPEL. ....                                      | 101 |
| FIGURA 41 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS FOLHAS DE PAPEL. ....                                      | 102 |
| FIGURA 42 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS FOLHAS DE PAPEL. ....                                      | 103 |
| FIGURA 43 – PROVÁVEIS MECANISMOS DE INTERAÇÕES ENTRE OS AGENTES UTILIZADOS NO ESTUDO E OS ELEMENTOS FIBROSOS NA FORMAÇÃO DO PAPEL. .... | 105 |

## 1 INTRODUÇÃO

O setor produtor de polpa celulósica e papel vem contribuindo de forma expressiva para o desenvolvimento sócio-econômico do Brasil. A medida desse desempenho pode ser comprovada observando sua representatividade frente aos indicadores econômicos. Estes indicadores apontam que o setor conseguiu evitar a recessão, superou os impactos da crise financeira internacional e tende a assumir posição de destaque entre os principais produtores mundiais (BRACELPA, 2009).

Para isto, o setor teve que desenvolver uma sofisticada tecnologia em termos de melhoramento genético, silvicultura e manejo, visando atingir uma alta produtividade em seus plantios comerciais; sendo hoje abastecida exclusivamente por florestas que apresentam características adequadas para o processamento industrial. Um exemplo típico dessa tendência é o que ocorre com a espécie *Pinus taeda* L., principal fonte de matéria-prima para produção de papéis e cartões destinados à conversão de embalagens.

O crescente aumento da demanda de polpa celulósica e papel, parcialmente em virtude da grande produção e consumo de bens industrializados que necessitam ser embalados, impulsiona as empresas a buscarem maior eficiência, tanto em seus empreendimentos florestais quanto em seus processos industriais.

Este incremento de eficiência pode ser conseguido em razão do desenvolvimento de inovações tecnológicas que promoveram um melhor aproveitamento das matérias-primas, bem como a melhoria da qualidade e do desenvolvimento de novos produtos.

Ao longo do tempo, houve o desenvolvimento de grandes avanços tecnológicos neste setor, porém em sua essência, para a produção do papel, se faz necessário inicialmente promover a individualização dos elementos fibrosos que compõem a madeira.

O processo Kraft é um dos processos industriais mais empregados para se obter polpa celulósica; onde em função da utilização de determinados reagentes químicos e da ação do calor, promove-se a deslignificação e conseqüente individualização do material fibroso. Deste processo obtêm-se como produto a polpa celulósica e como um dos subprodutos o licor negro.

No licor negro há uma grande disponibilidade de lignina e outros componentes que são possíveis de ser recuperados. Devido a esta disponibilidade, diversas inovações vêm sendo propostas buscando o aproveitamento destes compostos na obtenção de novos materiais e combustíveis; proporcionando benefícios ambientais e econômicos para as empresas produtoras de polpa celulósica e papel.

Um avanço recentemente adotado por parte das empresas produtoras de papel e cartão utilizados em embalagens corresponde ao fato destas, passarem a configurar seus processos de modo a produzir polpa celulósica com número Kappa mais elevados. Esta modificação tem por objetivo, promover o aumento do rendimento do processo; em função de manter uma maior proporção de lignina na composição dos elementos fibrosos; porém esta modificação tende a exercer influência sobre as propriedades do papel.

Os papéis direcionados para o segmento de embalagem devem apresentar requisitos mínimos de propriedades para poderem exercer com segurança sua função. As exigências mínimas impostas pelo mercado consumidor nem sempre são obtidas apenas em função da qualidade da matéria-prima. Assim, algumas propriedades somente podem ser obtidas mediante a utilização de substâncias que promovam uma maior interação entre os elementos fibrosos; entretanto, estas substâncias normalmente se apresentam onerosos dentro do processo industrial de produção de papel.

Diante deste cenário, foi identificada a oportunidade de propor um estudo que avaliasse em amplitude e profundidade o aproveitamento de um componente químico residual amplamente disponível nas empresas produtoras de polpa celulósica e papel. Assim, o conhecimento gerado poderá ser vantajoso para uma empresa maximizar a utilização da sua matéria-prima bem como promover ganhos de qualidade sobre seus produtos frente a um mercado consumidor cada vez mais exigente.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Foi estabelecido como objetivo geral do estudo, avaliar a viabilidade tecnológica da incorporação de micropartículas de lignina Kraft combinadas com amido anfótero como uma alternativa para aumentar as propriedades do papel destinado à produção de embalagens, produzidos com polpa celulósica de *Pinus taeda* L.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Para alcançar o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Avaliar as características químicas, anatômicas e físicas da madeira utilizada no estudo.
- Avaliar as características da polpa celulósica e licor negro obtidos pelo processo Kraft em diferentes níveis de deslignificação.
- Avaliar o processo de obtenção das micropartículas de lignina Kraft em diferentes níveis de pH bem como suas características.
- Avaliar a viabilidade técnica da adição de micropartículas de lignina Kraft combinadas com amido anfótero em folhas de papel confeccionadas com polpas celulósicas com diferentes níveis de deslignificação mediante suas propriedades físicas, de resistência mecânica e ópticas.

### **2.3 HIPÓTESE**

A hipótese fundamental testada no estudo correspondeu a possibilidade de promover uma maior interação entre os elementos fibrosos, mediante o efeito combinado das micropartículas de lignina Kraft e do amido anfótero, resultando em alterações significativas sobre as propriedades do papel.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 MATÉRIA-PRIMA VEGETAL

Atualmente a grande maioria dos elementos fibrosos utilizados na fabricação de polpa celulósica e papel pertencem ao reino vegetal. A fonte de maior importância econômica são as fibras celulósicas advindas do processamento de árvores dos grupos das Folhosas (Angiospermas) e Coníferas (Gimnospermas) (D'ALMEIDA, 1988<sup>a</sup>).

A madeira é considerada a matéria-prima mais importante para produção de polpa celulósica e papel, porém, outros materiais lignocelulósicos, incluindo os resíduos agrícolas, algumas gramíneas e outras substâncias vegetais, também podem ser utilizados na produção de polpa celulósica (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>a</sup>).

No Brasil, os gêneros mais utilizados como matéria-prima são o *Pinus* e o *Eucalyptus* entre outros. Estes dois gêneros em conjunto compreendem uma área plantada total exclusivamente destinada a produção de polpa celulósica e papel de mais de 2 milhões de hectares (BRACELPA, 2009).

Cada um destes gêneros possui características intrínsecas. No Brasil, de uma forma geral, o gênero *Pinus* é empregado principalmente para produção de papel destinado ao segmento de embalagens, enquanto que o gênero *Eucalyptus* tem sido amplamente utilizado no segmento de papel para escrita, impressão e para fins sanitários bem como para a produção de polpa celulósica branqueada.

O gênero *Pinus* engloba diversas espécies, sendo que a maior parte dessas representa uma importante fonte de matéria-prima. A razão para isso é devido em essência a sua madeira produzir polpa celulósica e papel de ótima qualidade (FOELKEL e BARRICHELO, 1975).

A qualidade dos produtos madeireiros está intimamente ligada com as características da madeira. Na produção da polpa celulósica e papel, além do interesse por madeira com melhores aspectos de qualidade, é de grande importância que as variações nesta qualidade sejam mínimas para que sejam evitados distúrbios no processo e para que possam ser garantidos padrões homogêneos no produto final (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>a</sup>, NETO, 2002).

### **3.2 CARACTERÍSTICAS DA MADEIRA**

Diversos autores propuseram associar um conjunto de características em um termo denominado “qualidade da madeira”. Entre estes autores, PUNCHES (2004) relatou que a qualidade da madeira poderia ser entendida como a composição de muitas características e somente poderia ser avaliada corretamente quando relacionada a uma aplicação específica. Reforçando esta linha, ROZENBERG e CAHALAN (1997) relataram que o termo poderia ser utilizado para se expressar um conjunto de características relacionadas a uma determinada utilização.

O conhecimento das características químicas, anatômicas e físicas da madeira é considerado essencial para seu direcionamento para a produção de polpa celulósica e papel, pois cada um destes pode influenciar os processos de forma positiva ou negativa (BARRICHELO e BRITO, 1979; MIMMS, 1993).

#### **3.2.1 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA MADEIRA**

A madeira é considerada um material quimicamente heterogêneo, sendo constituída por uma matriz polimérica de diversos compostos químicos (KOLLMANN, 1959).

Os principais componentes químicos presentes na madeira são a holocelulose (fração composta por celulose e hemiceluloses), lignina, extrativos e compostos inorgânicos, sendo que os dois últimos se apresentam em menores quantidades (FENGEL e WEGENER, 1989; MIMMS, 1993).

É de extrema importância o conhecimento básico da estrutura e composição química da madeira a fim de aperfeiçoar a seleção de matéria-prima além de promover sua adequada utilização (HON e SHIRAIISHI, 2000; GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000<sup>b</sup>).

Em processos de obtenção de polpa celulósica e produção de papel o conhecimento das características químicas da matéria-prima que será utilizada é indispensável, pois estas tendem a exercer grande influência sobre os processos industriais (MIMMS, 1993; DUEÑAS, 1997).

### **3.2.1.1 HOLOCELULOSE**

O termo holocelulose compreende essencialmente o conteúdo total de polissacarídeos da madeira representada pela fração de celulose e hemiceluloses (DUEÑAS, 1997).

A holocelulose pode compreender até 80% de toda porção da madeira e esta presente principalmente na parede celular. Esta proporção é normalmente diferente entre as várias espécies dos grupos vegetais (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>b</sup>).

#### **3.2.1.1.1 CELULOSE**

A celulose é o componente químico majoritário na madeira, podendo compreender de 30% a 45% em massa da madeira, trata-se de um homopolissacarídeo linear de alto peso molecular, e alto grau de polimerização, constituído por unidades monoméricas exclusivamente de  $\beta$ -D-glucose, cuja função na parede celular é estrutural (SJÖSTRÖM, 1981).

Em sua formação, verifica-se uma serie de reações sucessivas em função de reações de condensação entre hidroxilas do carbono 1 de  $\beta$ -D-glucoses, com hidroxilas do carbono 4 de outras  $\beta$ -D-glucoses, dando origem ao polímero (D'ALMEIDA, 1988<sup>a</sup>).

O grau de polimerização da celulose da madeira nativa é da ordem dos 10.000 e menor que a de celulose de algodão (cerca de 15.000). Em relação aos processos de obtenção de polpa celulósica, o grau de polimerização pode diminuir a uma faixa entre 500-2.000, isto dependendo dos parâmetros operacionais do processo de polpação (GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000<sup>b</sup>).

#### **3.2.1.1.2 HEMICELULOSES**

As hemiceluloses, também chamadas de polioses, compreendem entre 20% e 30% em massa da madeira. São consideradas heteropolissacarídeos e se encontram em estreita associação com a celulose na parede celular, possuem cadeias mais curtas; isto significa que estes polímeros possuem menores massa molecular e grau de polimerização (200-300) quando comparado à celulose, podendo existir grupos laterais e ramificações em alguns casos (D'ALMEIDA, 1988<sup>a</sup>; SJÖSTRÖM e ALÉN, 1998).

Enquanto a celulose, como substância química, contém exclusivamente a D-glucose como unidade fundamental, as hemiceluloses são polímeros, cuja composição pode conter unidades de açúcares que possuem cinco átomos de carbono (pentoses) ou seis átomos de carbono (hexoses). Os polímeros formados pela condensação de pentoses são chamados de pentosanas e os formados por hexoses, hexosanas (D'ALMEIDA, 1988<sup>a</sup>).

As hemiceluloses são compostas em proporções variadas de hexoses e pentoses. Além destes açúcares, estão presentes na composição das hemiceluloses pequenas frações de ácidos urônicos (GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000<sup>b</sup>).

Outros polissacarídeos estão presentes em menor proporção na madeira, não sendo classificados como hemicelulose, mesmo assim desenvolvem funções importantes, inclui-se neste grupo a pectina, o amido, entre outros componentes (SJÖSTRÖM e ALÉN, 1998).

### **3.2.1.2 LIGNINA**

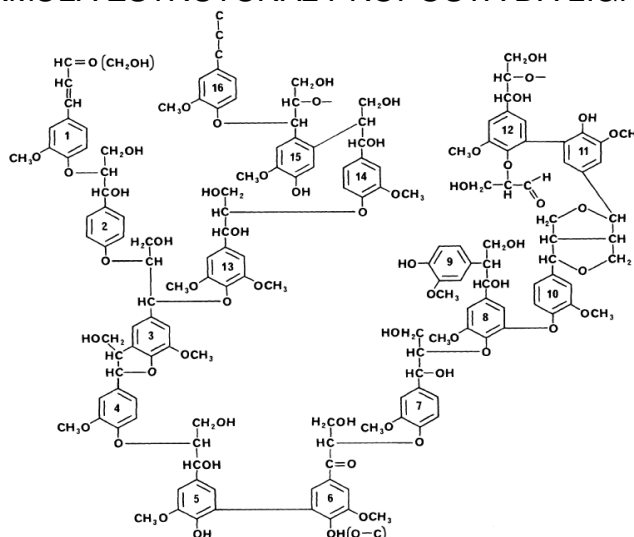
A lignina pode ser definida como um material polifenólico decorrente da polimerização desidrogenativa enzimática de três precursores primários: álcool trans-coniferílico, álcool trans-sinapílico e álcool trans-para-cumárico. Este processo de biossíntese compreende várias reações de acoplamento oxidativo de radicais fenólicos obtidos destes precursores levando à formação de uma macromolécula aleatoriamente cruzada (FENGEL e WEGENER, 1989; RALPH *et al.* 2007).

A lignina é um polímero amorfo que possui estrutura química distinta que difere dos outros componentes macromoleculares da madeira, compreendendo de 20% a 35% de toda massa da madeira (FENGEL e WEGENER, 1989).

Este componente, ao contrário dos carboidratos da madeira, apresenta estrutura química irregular, no sentido de que os diferentes elementos estruturais baseados em unidades fenil-propano não estão ligados uns aos outros em ordem sistemática, e sim de forma aleatória (FENGEL e WEGENER, 1989; BIERMANN, 1996; GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000<sup>b</sup>).

Com base nas informações obtidas em estudos de biossíntese, bem como análises detalhadas dos vários tipos de ligação e grupos funcionais, várias fórmulas estruturais hipotéticas foram sugeridas para as coníferas (FIGURA 1).

FIGURA 1 – FÓRMULA ESTRUTURAL PROPOSTA DA LIGNINA.



Fonte: O Autor, adaptado de Adler, 1977.

A lignina contém em sua estrutura diversos grupamentos químicos, dentre estes, pode-se destacar os grupos metoxílicos, grupos hidroxílicos fenólicos, grupos hidroxílicos alifáticos e grupos carboxílicos. Sendo a proporção destes grupos distinta dependendo da sua origem (ZAKIS, 1994).

A natureza dos diferentes vínculos entre a lignina e os carboidratos é altamente complexa e é provável que esteja longe de ser completamente compreendida. No entanto, é aceito que a lignina esteja quimicamente ligada com uma parte de hemiceluloses da madeira (GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000<sup>b</sup>).

A determinação do conteúdo de lignina é importante para a análise da madeira, bem como para a caracterização de polpas celulósicas. Sua remoção é o principal objetivo dos processos de obtenção de polpa celulósica e branqueamento. Aspectos como rendimento, branqueabilidade e alvura são propriedades da polpa celulósica associadas com o conteúdo da lignina (FENGEL e WEGENER, 1989; MIMMS, 1993; DUEÑAS, 1997).

### **3.2.1.3 EXTRATIVOS**

Além dos componentes já citados, existem diversas outras substâncias nos vegetais que variam de maneira notável entre as diferentes espécies, correspondendo entre 5% a 15% em relação à massa total da madeira. Os extrativos ou materiais acidentais são, freqüentemente, responsáveis por determinadas características como cor, cheiro e gosto da madeira (D'ALMEIDA, 1988<sup>a</sup>; GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>b</sup>).

Os compostos extraíveis são geralmente caracterizados por terpenos, compostos alifáticos e compostos fenólicos quando presentes. Os extrativos são compostos químicos da madeira que podem ser extraídos mediante a sua solubilização em solventes de diversas polaridades. Estas substâncias podem ser tanto lipofílicas e hidrofílicas e são consideradas como componentes não estruturais da madeira. Podem ser quantificados e isolados com o propósito de um exame detalhado da estrutura e composição da madeira (FENGEL e WEGENER, 1989; DUEÑAS, 1997; GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000<sup>b</sup>).

Industrialmente, teores elevados ou extrativos menos solúveis presentes na madeira, são prejudiciais pelo fato de consumirem parte dos reagentes utilizados na deslignificação, podendo dificultar a depuração e o branqueamento da polpa celulósica além de propiciar manchas no papel produzido (MIMMS, 1993; GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000<sup>b</sup>).

### **3.2.1.4 MATERIAIS INORGÂNICOS**

Os componentes inorgânicos da madeira são constituídos, principalmente, de carbonatos, fosfatos, silicatos e sulfatos, de potássio, cálcio e magnésio. (D'ALMEIDA, 1988<sup>a</sup>; FENGEL e WEGENER, 1989).

Esta fração pode apresentar grande variação entre as diferentes espécies e entre os indivíduos de uma mesma espécie, correspondem entre 0,1% a 5% em relação a massa da madeira, sendo alguns destes minerais considerados essenciais para o desenvolvimento fisiológico da árvore (D'ALMEIDA, 1988<sup>a</sup>; GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000<sup>b</sup>).

### **3.2.2 CARACTERÍSTICAS ANATÔMICAS DA MADEIRA**

A madeira de espécies de coníferas é caracterizada por apresentar uma estrutura anatômica relativamente simples, sendo constituídas basicamente por dois tipos de células: células de raio e traqueóides axiais (SJÖSTROM, 1981).

Diversos autores mostram a importância do conhecimento das características anatômicas da madeira e sua influência sobre as características da polpa celulósica e do papel (D'ALMEIDA, 1988<sup>a</sup>; MIMMS, 1993; BIERMANN, 1996; DUEÑAS, 1997; KLOCK, 2000; HASSEGAWA, 2003; NISGOSKI, 2005).

#### **3.2.2.1 TIPOS DE LENHOS**

Árvores pertencentes a espécies do grupo das coníferas, não produzem exatamente o mesmo tipo de células durante seu desenvolvimento. Durante a fase inicial do seu desenvolvimento, o lenho juvenil é formado. Este lenho apresenta características distintas do lenho adulto que é formado numa fase posterior do seu desenvolvimento (MIMMS, 1993).

Em razão dos diferentes períodos vegetativos, a madeira apresenta anéis de crescimento, que se distinguem normalmente em duas partes: o lenho inicial e o lenho tardio. Estes apresentam diferenças significativas em relação as suas características químicas e anatômicas (BURGER e RICHTER, 1991).

#### **3.2.2.2 DIMENSÕES DOS TRAQUEÓIDES**

Os traqueóides axiais comumente chamados de elementos fibrosos ou fibras se apresentam como células alongadas, fusiformes, com extremidades afinadas e dotadas de pontoações. Cumprem a dupla função de transportar líquidos e de sustentar à estrutura lenhosa. (BURGER e RICHTER, 1991; DUEÑAS, 1997).

Os elementos fibrosos representados pelos traqueóides possuem dimensões que podem variar entre 2,50 mm e 3,80 mm para o comprimento e larguras que podem oscilar de 20 µm a 70 µm, porém, variações maiores são encontradas na literatura. Estas variações são demonstradas em estudos desenvolvidos por diversos autores, dentre eles MORESCHI (1975), ZOBEL (1980), MUÑIZ (1993), DUEÑAS (1997), KLOCK (2000), HASSEGAWA (2003) e NISGOSKI (2005).



### **3.2.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DA MADEIRA**

Devido ao seu caráter de origem natural, a madeira apresenta propriedades físicas distintas, ou seja, com um elevado grau de variabilidade. Essa variação é parte resultante da interação entre o desenvolvimento da planta em função do clima, do solo, da disponibilidade de água e de nutrientes e intervenções de manejo realizadas entre outras (BODIG, 1993).

#### **3.2.3.1 DENSIDADE BÁSICA**

Esta é uma característica resultante da interação entre as características químicas e anatômicas, provocadas por diferenças nas dimensões dos elementos celulares e pela quantidade de componentes químicos presentes nestes mesmos (PANSWIN e DE ZEEUW, 1980).

Em razão destas variações, a densidade básica da madeira para o gênero *Pinus* é relatada na literatura num intervalo entre 300 kg/m<sup>3</sup> a 440 kg/m<sup>3</sup> (KLOCK, 2000; MOCELIN, 2005 e NISGOSKI, 2005).

Uma das principais influências da densidade básica da madeira se faz sentir no rendimento volumétrico do processo, penetração e impregnação do dos agentes químicos de polpação, tempo do processo de polpação entre outros, podendo impactar os custos dos processos de produção diretamente (SHIMOYAMA, 1990 *apud* BERGER, 2000; MIMMS, 1993).

Para a indústria, a avaliação adequada da densidade básica proporciona uma indicação do rendimento do processo de obtenção da polpa celulósica, além do comportamento de algumas propriedades físicas e de resistência desse material (BUSNARDO *et al.*, 1983; *apud* BERGER, 2000).

#### **3.2.3.2 UMIDADE**

A importância do conhecimento e o controle da umidade da madeira são observados nos custos de transporte e comercialização da matéria-prima bem como na conversão de toras em cavacos e no processo de obtenção de polpa celulósica (KOCUREK, 1992; BIERMANN 1996).

O conteúdo de umidade freqüentemente utilizado nos processos de obtenção de polpa celulósica fica em torno de 50%, podendo variar numa faixa entre 30% a 80% (BIERMANN, 1996).

### **3.3 PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA E PAPEL**

O setor produtor de polpa celulósica e papel evoluiu muito desde a formação da primeira folha de papel a qual foi atribuído ao chinês Ts'ai Lun (HUNTER, 1978). Este segmento tem desenvolvido uma indústria complexa capaz de produzir uma grande variedade de produtos, desde polpa celulósica para exportação até papeis destinados a escrita, para fins sanitários, impressão e conversão de embalagens, todos estes baseados em operações ou processos comuns, porém com algumas modificações entre si (KLINE, 1991).

#### **3.3.1 OBTENÇÃO DE POLPA CELULÓSICA**

Diversas operações antecedem o processo de obtenção de polpa celulósica, todos estes podem influenciar o desempenho deste processo bem como a qualidade do produto final.

É iniciado efetivamente na preparação do solo e plantio das espécies florestais indicadas para esta finalidade. Após o desenvolvimento das árvores, estas são colhidas e transportadas até a unidade fabril onde as toras são descascadas mecanicamente para então serem reduzidas em cavacos por meio de picadores. Os cavacos são então estocados em pilhas ou processados para se obter a polpa celulósica (D'ALMEIDA, 1988<sup>a</sup>; SMOOK, 1989; MIMMS, 1993; BIERMANN, 1996; DUEÑAS, 1997; GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000<sup>a</sup>).

Todos os processos de obtenção de polpa celulósica buscam promover a separação ou individualização dos elementos fibrosos e isto pode ser realizado pela ação mecânica ou por meio de agentes químicos (MIMMS, 1990; DUEÑAS, 1997).

As características da polpa celulósica sofrem reflexo significativo mediante o tipo de processo utilizado em sua obtenção; assim polpas celulósicas químicas diferem em muito das características das polpas celulósicas mecânicas (D'ALMEIDA, 1988<sup>a</sup>; KOCUREK, 1992; BIERMANN, 1996; DUEÑAS, 1997).

Existem diversas modalidades de processos químicos, porém dentre todos estes, sem dúvida o processo sulfato ou Kraft é o mais importante e o mais difundido no mundo. Esse processo utiliza o hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) como reagentes químicos deslignificantes (GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000<sup>a</sup>).

O objetivo fundamental do processo Kraft é promover a decomposição da lignina em unidades menores através de reações químicas com os íons hidróxido (OH<sup>-</sup>) e íons hidrosulfetos (HS<sup>-</sup>). Entretanto, os reagentes químicos acabam degradando uma fração dos polissacarídeos (holocelulose), reduzindo o rendimento e afetando as características da polpa celulósica, bem como parte dos extrativos presentes na madeira também são dissolvidos (DUEÑAS, 1997; GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000<sup>a</sup>).

### **3.3.1.1 REAÇÕES DOS CONSTITUINTES DA MADEIRA FRENTE O PROCESSO KRAFT**

Intensas reações são observadas durante o processo Kraft de obtenção de polpa celulósica; as reações ocorrem de forma majoritária com a lignina, entretanto, estas reações ainda não foram completamente elucidadas.

#### **3.3.1.1.1 REAÇÕES DA LIGNINA NO PROCESSO KRAFT**

A reação de deslignificação no processo Kraft pode ser dividida em três fases distintas: deslignificação inicial, deslignificação principal e deslignificação residual (SMOOK, 1989; DUEÑAS, 1997; GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000<sup>a</sup>).

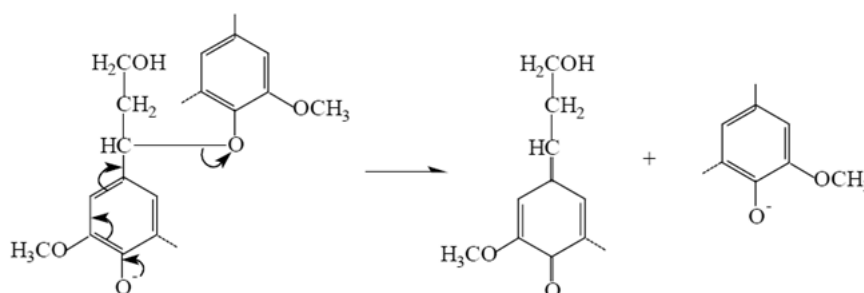
A deslignificação inicial ocorre principalmente na fase de impregnação, antes que a temperatura final do processo seja atingido, ou seja, <140°C. Nesta fase, uma baixa proporção de lignina é dissolvida (20% a 25% do total). A presença do íon hidrosulfeto tende a acelerar as reações de deslignificação devida sua alta nucleofilidade em comparação ao íon hidróxido, protegendo a degradação dos polissacarídeos e evitando a condensação dos fragmentos de lignina dissolvida (D'ALMEIDA, 1988<sup>a</sup>; SMOOK, 1989; MIMMS, 1993; BIERMANN, 1996; DUEÑAS, 1997; GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000<sup>a</sup>).

Na fase principal a taxa de deslignificação aumenta drasticamente quando a temperatura de cozimento é elevada acima de 140°C, e uma grande proporção de lignina (70% a 80% do total) dissolve-se durante esta fase. Esta fase de deslignificação depende fortemente da concentração de íons OH<sup>-</sup> e HS<sup>-</sup> e da temperatura. A taxa de deslignificação diminui a concentração à medida que ocorre o aumento da dissolução de frações de lignina (D'ALMEIDA, 1988<sup>a</sup>; SMOOK, 1989; MIMMS, 1993; BIERMANN, 1996; DUEÑAS, 1997; GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000<sup>a</sup>).

A fase de deslignificação residual pode prosseguir até promover a redução de cerca de 90% do total de lignina presente nos cavacos. Esta fase é consideravelmente mais lenta, pois ocorre a redução da disponibilidade dos agentes químicos. Outro aspecto importante é que deve ser mantido um nível mínimo de íons para que não ocorra a condensação de fragmentos de lignina ou até inviabilizar as reações de deslignificação por falta de agentes químicos (D'ALMEIDA, 1988<sup>a</sup>; SMOOK, 1989; MIMMS, 1993; BIERMANN, 1996; DUEÑAS, 1997; GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000<sup>a</sup>).

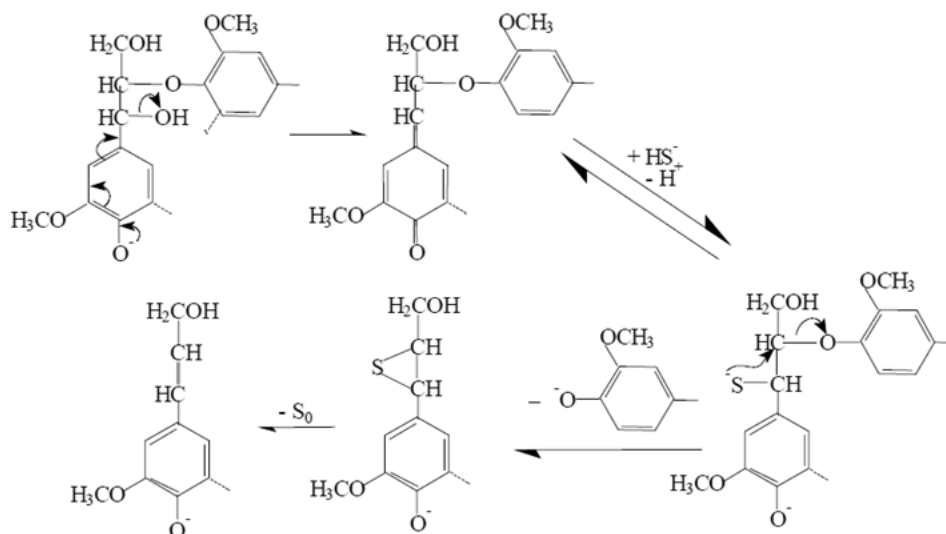
Este processo pode ser parcialmente compreendido mediante a análise detalhada dos grupos e das ligações que integram a lignina. Essencialmente, a fragmentação da lignina presente nos cavacos de madeira depende da ruptura das ligações éter, dentre as principais, reações que ocorrem em estruturas fenólicas com ligações  $\alpha$ -aril éter e  $\beta$ -aril éter, estruturas não fenólicas com ligações  $\beta$ -aril éter, e em grupos metoxílicos, enquanto que as uniões carbono-carbono permanecem praticamente constantes (DUEÑAS, 1997; GIERER, 1980). As FIGURAS 2, 3 e 4 ilustram parte destas situações.

FIGURA 2 – ILUSTRAÇÃO DA CLIVAGEM ALCALINA DE LIGAÇÕES  $\alpha$ -ARIL ÉTER EM ESTRUTURAS FENÓLICAS DE LIGNINA.



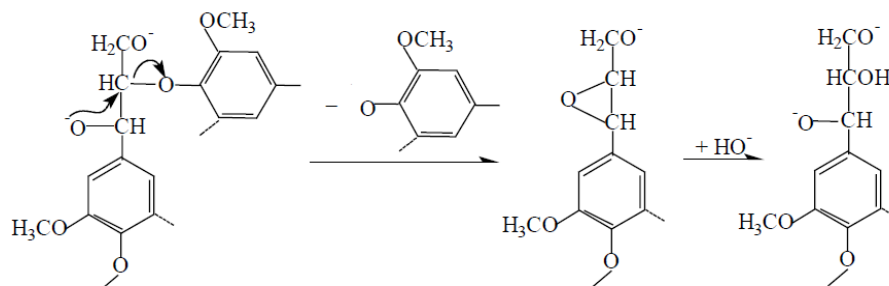
Fonte: Adaptado GIERER (1980).

FIGURA 3 – ILUSTRAÇÃO DA CLIVAGEM SULFIDOLÍTICA DE LIGAÇÕES  $\beta$ -ARIL ÉTER EM UNIDADES DE LIGNINA FENÓLICAS.



Fonte: Adaptado GIERER (1980).

FIGURA 4 – ILUSTRAÇÃO DA CLIVAGEM ALCALINA DE LIGAÇÕES  $\beta$ -ARIL ÉTER EM UNIDADES NÃO FENÓLICAS DE LIGNINA.



Fonte: Adaptado GIERER (1980).

Reações de condensação e formação de compostos voláteis e cromóforos também são observados durante o processo de polpação Kraft. Em condições específicas os fragmentos de lignina são aptos a tomarem parte em reações de condensação com os próprios fragmentos de lignina não dissolvida, sendo esta lignina condensada a mais difícil de remover dos elementos fibrosos (SJÖSTRÖM, 1981; DUEÑAS, 1997).

Os fragmentos da lignina são então dissolvidos no licor negro residual como fenolatos de sódio principalmente. As forças propulsoras das reações no processo Kraft são principalmente: a concentração de álcali e a temperatura da reação, mas estas sofrem influência direta devido aos tipos e quantidades de ligações dos grupos funcionais da lignina (SJÖSTRÖM, 1981; DUEÑAS, 1997).

### **3.3.1.1.2 REAÇÕES DOS CARBOIDRATOS NO PROCESSO KRAFT**

As reações dos carboidratos (celulose e hemiceluloses) da madeira no processo Kraft têm efeito importante no consumo dos reagentes, rendimento do processo e propriedades físicas da polpa celulósica. Os polissacarídeos podem responder de várias maneiras as condições do processo de polpação, podendo ser dissolvidos no licor de cozimento, degradarem e formarem produtos de baixo peso molecular, permanecer nos elementos fibrosos ou manterem sua forma original. As reações de degradação são complexas e incluem tanto a hidrólise alcalina como a separação em grupos terminais; estas reações são essencialmente independentes do conteúdo de enxofre presente no licor de cozimento, apesar de acelerarem a velocidade da remoção da lignina, a presença do sulfeto de sódio reduz o tempo de exposição dos polissacarídeos à ação do álcali (SJÖSTRÖM, 1981; DUEÑAS, 1997).

A celulose quando tratada com reagentes alcalinos a alta temperatura tende a reduzir seu grau de polimerização, pois devido a hidrólise alcalina é possível promover a separação de parte das cadeias de celulose, produzindo novos grupos terminais redutores por meio de reações de peeling. As hemiceluloses também podem ser degradadas, sendo estas mais suscetíveis a ação alcalina (SMOOK, 1989; DUEÑAS, 1997; GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000<sup>a</sup>).

### **3.3.1.1.3 REAÇÕES DOS EXTRATIVOS NO PROCESSO KRAFT**

Basicamente ocorrem reações de neutralização, hidrólise alcalina e saponificação. Parte dos extrativos contidos na madeira como resinas e os ésteres de ácidos graxos durante o processo de deslignificação podendo formar colóides e emulsões no licor negro. Estas substâncias devem ser removidas da polpa celulósica, pois podem ser fontes de problemas como depósitos nas folhas de papel e incrustações nos equipamentos (DUEÑAS, 1997; BIERMANN, 1996).

#### **3.3.1.1.4 REAÇÕES DOS MATERIAIS INORGÂNICOS NO PROCESSO KRAFT**

Os materiais inorgânicos não atuam de forma direta nas reações do processo de obtenção de polpa celulósica, isto principalmente devido ao fato de se apresentarem normalmente em baixas quantidades. Porém estes materiais, que compreendem basicamente, silicatos, oxalatos, fosfatos e sulfatos podem exercer efeito sobre processos subsequentes ao de obtenção de polpa celulósica como no branqueamento e recuperação química dos agentes deslignificantes (GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000<sup>a</sup>).

#### **3.3.1.2 CARACTERÍSTICAS DO PROCESSO KRAFT**

As principais características do processo Kraft são em relação a sua versatilidade em utilizar diversas matérias-primas (coníferas, folhosas, resíduos agrícolas, etc.), a capacidade de apresentar excelentes características da polpa celulósica obtida em termos de resistência e a possibilidade de recuperação econômica dos agentes químicos utilizados no processo entre outros (WENGER, 1984; D'ALMEIDA, 1988<sup>a</sup>; KLINE, 1991; MIMMS, 1993; DUEÑAS, 1997).

Devido a estas características, o processo Kraft foi substituindo de forma gradativa e constante ao longo das décadas passadas outros processos químicos de obtenção de polpa celulósica, como o sulfito e soda; mesmo assim há relatos de algumas unidades industriais no mundo que utilizam estes processos em escalas bem menores quando comparadas com as unidades que utilizam o processo Kraft (GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000<sup>a</sup>).

No processo Kraft, os principais parâmetros que devem ser considerados e controlados são: carga de álcali aplicado, o tempo de reação química bem como a temperatura, sendo os dois últimos parâmetros condensados em um único, chamado Fator H (DUEÑAS, 1997).

Diversos autores relatam um grande número de fatores que tendem a influenciar o rendimento e a qualidade final da polpa celulósica obtida pelo processo Kraft, dentre as quais o tipo de matéria-prima utilizada (características químicas, anatômicas e físicas) e as condições do processo (álcali ativo, sulfidez, temperatura e grau de deslignificação) são as principais (D'ALMEIDA, 1988<sup>a</sup>; SMOOK, 1989; MIMMS, 1993; BIERMANN, 1996; DUEÑAS, 1997).

### 3.3.2 PROCESSO DE REFINAÇÃO

Após a execução de processos posteriores a obtenção da polpa celulósica (lavagem e depuração) os elementos fibrosos seguem para o processo de refinação. Isto devido ao fato que normalmente a polpa celulósica não apresenta condições ideais para sua direta conversão em papel. Trata-se de um processo onde a polpa celulósica é tratada mecanicamente em equipamentos denominados refinadores, tendo por objetivo promover uma maior capacidade de união dos elementos fibrosos (KLINE, 1991; GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>c</sup>; ABTCP 2001).

Durante o processo de refinação podem ocorrer modificações na estrutura dos elementos fibrosos, dentre as principais que merecem destaque: o aumento da sua flexibilidade; redução da sua dimensão e a fibrilação. A fibrilação pode ocorrer em três níveis (externa, interna e molecular). A fibrilação externa consiste no desprendimento total ou parcial da parede primária e secundária, liberando conjuntos de microfibrilas (aumento da superfície de contato) e fragmentos lamelares (finos). A fibrilação interna consiste em delaminações internas à parede celular e sua conseqüente hidratação. A fibrilação molecular é definida como a solubilização ou rearranjo parcial de substâncias químicas, principalmente de hemiceluloses residuais (BIERMANN, 1996; ABTCP 1999).

De maneira geral, com o aumento do grau refinação, alguns efeitos são observados, como a diminuição da drenabilidade da polpa celulósica e o aumento de determinadas propriedades de resistência mecânica do papel. As propriedades físicas e ópticas do papel também podem ser afetadas mediante a condução do processo de refinação (DUEÑAS, 1997; CASEY, 1991; GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>d</sup>).

Entretanto este processo deve ser conduzido e controlado de forma adequada, pois caso contrário, podem ocorrer danos aos elementos fibrosos ao ponto de se tornarem fragmentos diminutos (finos) (BIERMANN, 1996; GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>e</sup>).



### 3.3.3 PRODUÇÃO DE PAPEL

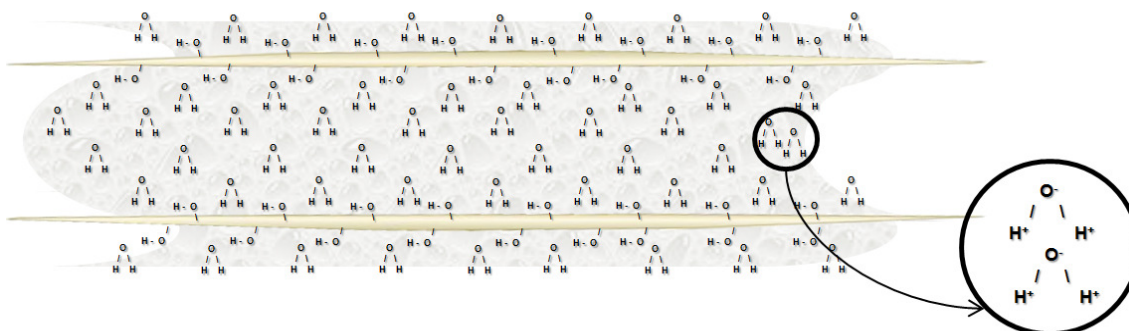
O papel pode ser definido como uma camada delgada de elementos fibrosos orientados aleatoriamente e unidos por ligações inter e intrafibras através de ligações hidrogênio. Esta definição básica pode ser aplicada a qualquer papel. Entretanto teríamos que somar uma longa lista de declarações qualificativas para definir um papel ou um cartão de forma completa, mas todos ainda teriam em comum as condições já mencionadas (KLINE, 1991).

Os mesmos passos básicos são envolvidos para qualquer processo de fabricação de papel. Os passos são a formação (aplicação da polpa celulósica sobre uma tela), drenagem (remoção inicial da água através de escoamento por gravidade ou uma diferença de pressão), consolidação (compactação do colchão de polpa celulósica) e secagem (remoção da água através de fenômenos de transporte de energia por contato com superfícies aquecidas) (BIERMANN, 1996).

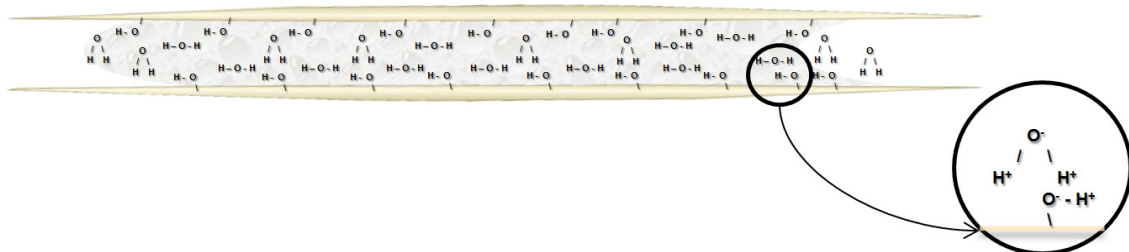
A natureza hidrofílica da celulose que compõem os elementos fibrosos desempenha um papel importante já que a fabricação do papel ocorre em meio aquoso. Os elementos fibrosos absorvem água rapidamente e se dispersam com facilidade em suspensão aquosa. Quando os elementos fibrosos úmidos se juntam durante a formação da folha, as ligações ocorrem por atração polar das moléculas de água entre si e os grupos OH (hidroxila) da celulose na superfície dos elementos fibrosos. Quando a água é evaporada, os grupos OH superficiais se ligam através de ligações eletrostáticas (ligações de hidrogênio) proporcionado a formação do papel (DUEÑAS, 1997).

A FIGURA 5 ilustra os diferentes tipos de ligações de hidrogênio que ocorrem entre a água e as camadas superficiais dos elementos fibrosos durante o processo formação e secagem do papel. Sendo três possibilidades distintas, a primeira (A) demonstra as ligações livres com moléculas de água, a segunda (B), ligações entre uma camada superficial do elemento fibroso e uma molécula de água e a terceira (C), ilustram ligações diretas formadas entre as camadas superficiais dos elementos fibrosos, estas se apresentando em ordem crescente de força (MARRA, 1992; DUEÑAS, 1997).

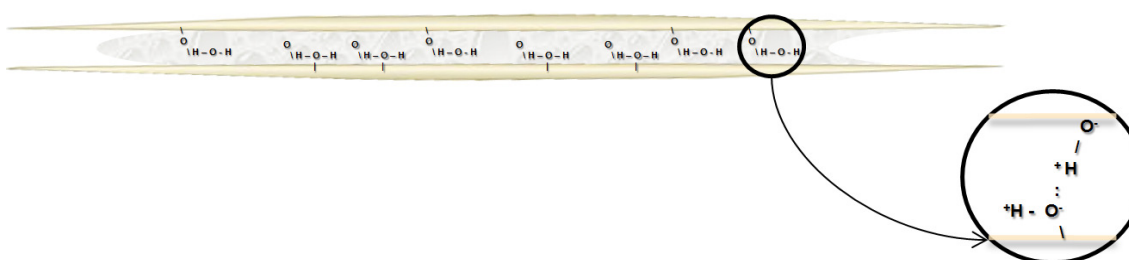
FIGURA 5 – ILUSTRAÇÃO DO MECANISMO BÁSICO DE FORMAÇÃO DO PAPEL EM RELAÇÃO AOS DIFERENTES TIPOS DE LIGAÇÕES.



(A) - Exemplificação de ligações livres entre moléculas de água. O mecanismo ocorre em baixa consistência. Camadas superficiais dos elementos fibrosos ainda distantes.



(B) - Exemplificação de ligações entre uma camada de moléculas de água e camadas superficiais dos elementos fibrosos. O mecanismo ocorre em média consistência. Camadas superficiais dos elementos fibrosos iniciam aproximação.



(C) - Exemplificação de ligações diretas entre camadas superficiais dos elementos fibrosos. O mecanismo ocorre em alta consistência. Camadas superficiais dos elementos fibrosos se unem por meio de ligações eletrostáticas (ligações de hidrogênio).

Fonte: O Autor, adaptado de MARRA (1992) e DUEÑAS (1997).

### 3.3.3.1 PROPRIEDADES DO PAPEL

O papel é utilizado em praticamente todos os segmentos da economia. Para isto, os diversos tipos de papéis e cartões que são fabricados, devem oferecer propriedades específicas para atender as exigências crescentes da sociedade moderna (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>f</sup>; POZZOBOM, 2006).

A avaliação da qualidade do papel é realizada mediante a determinação das suas propriedades. As propriedades físicas (gramatura, espessura, umidade, densidade aparente, permeância, absorção, lisura), de resistência mecânica (tração, arrebentamento, rasgo e rigidez), ópticas (alvura, opacidade, cor) entre outras são normalmente avaliadas (BIERMANN, 1996; DUEÑAS, 1997; GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>g</sup>; MARK *et al.* 2001).

As propriedades do papel estão sujeitas à influência de diversos fatores, dentre eles, as características dos elementos fibrosos, a umidade, a gramatura, a pressão exercida na confecção do papel, os tratamentos aplicados sobre os elementos fibrosos e a adição de agentes entre outros (SCOTT *et al.*,1995).

### 3.3.3.2 SUBSTÂNCIAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DO PAPEL

Quando as propriedades desejadas de um papel não são obtidas apenas em função das características naturais da matéria-prima ou mesmo quando são observados oscilações e efeitos negativos nos processos, a utilização de determinadas substâncias passa a ser uma opção prática (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>e</sup>).

Diversas substâncias são utilizadas nas unidades produtoras de polpa celulósica e papel. Estas podem promover desde modificações sobre as características específicas do papel confeccionado e até exercer alguma função no auxílio das etapas do processo produtivo. Basicamente, visando a o aumento de produção além de proporcionar ganhos de qualidade. Estas substâncias podem ser de origem natural, mineral ou sintética (HANLON *et al.*,1998).

Possuindo diversas funções, estes atuam de forma mais comum como substâncias que promovem alterações sobre a retenção e drenagem dos elementos fibrosos, outros, entretanto, atuam como substâncias de revestimento e pigmentação (FARDIM<sup>b</sup>, 2002).

Algumas substâncias são adicionadas quando as interações entre os elementos fibrosos se tornam insuficientes para se manter a integridade da rede formada resistente o suficiente para suportarem esforços ou solicitações, enquanto que outros agentes tendem a promover apenas modificações visuais no papel (D'ALMEIDA 1988<sup>b</sup>; GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>e</sup>).

Quanto às substâncias que promovem uma maior interação entre os elementos fibrosos, os produtos de maior destaque comercial são os amidos, as gomas vegetais, a carboximetilcelulose (CMC) e os polímeros sintéticos (D'ALMEIDA 1988<sup>b</sup>; GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>e</sup>).

Algumas substâncias já foram amplamente empregadas, como a caseína e as colas animais (substâncias nitrogenadas obtidas a partir do leite e proteínas obtidas a partir da hidrólise de colágeno), porém estes foram sistematicamente substituídos por agentes sintéticos como estireno-butadieno, acetato polivinílico, álcool polivinílico e derivados acrílicos (D'ALMEIDA, 1988<sup>b</sup>).

Outras substâncias são baseadas em emulsões de dímero de alquil ceteno (AKD) e anidrido alquenil succínico (ASA), estas são amplamente empregadas para promover alterações sobre as propriedades internas e superficiais do papel (GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000<sup>e</sup>; EKA, 2010).

Cada um das substâncias mencionadas apresenta mecanismos de fixação distintos e específicos ao formar ligações com os grupos funcionais da celulose e outras substâncias que compõem os elementos fibrosos do papel (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>e</sup>).

Estudos conduzidos demonstraram que a capacidade de retenção das substâncias no papel, depende de fatores, dentre eles, a quantidade de carga adicionada, das condições do processo de mistura entre outros aspectos. As interações podem ocorrer quimicamente e fisicamente com os elementos fibrosos (TAMEZAVA, 1981; MONTEIRO, 2000).

Existem basicamente dois tipos de sistemas de aplicação destas substâncias durante a fabricação do papel, um sistema se caracteriza por realizar a aplicação junto à polpa celulósica durante a aproximação da massa para a máquina de papel (colagem interna), o outro sistema direciona os agentes para superfície do papel (colagem superficial), sendo este processo executado na parte final da máquina de papel. Estes sistemas podem ocorrer de forma combinada e tendem a demandar condições específicas de consistência e pH da massa para serem executados (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>e</sup>; FARDIM<sup>b</sup>, 2002).

Estas substâncias utilizadas se constituem como insumos de alto custo dentro de um processo de fabricação de papel. E desta forma, a busca por novas substâncias e métodos economicamente acessíveis e tecnologicamente eficientes tende a ser um diferencial competitivo para uma empresa.

### **3.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E UTILIZAÇÃO DOS AMIDOS**

#### **3.4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS AMIDOS**

O amido é um carboidrato que ocorre naturalmente em todas as plantas, sendo considerado um polímero natural, formado pela biossíntese sob o efeito da luz solar a partir do processamento de dióxido de carbono e água. (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>e</sup>).

Os amidos concentram-se, principalmente, nas sementes, raízes, bulbos e tubérculos, onde funciona como uma reserva de nutrição, constituindo de 50% a 65% do peso das sementes de cereais secos, e até 80% da porção seca de tubérculos. Apesar de o amido ocorrer em todas as plantas, é apenas comercialmente extraído de algumas espécies cultivadas (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>e</sup>; TAPARELLI, 2005).

O amido é quimicamente similar a celulose, a diferença está no tipo de ligação de polimerização. O amido é um polissacarídeo produto da condensação de unidades de glicose, sendo compostas por cadeias cristalinas e ramificadas. As cadeias de glicose em linha são denominadas de amilose enquanto que as ramificadas são denominadas de amilopectina. Os tamanhos das cadeias de amido podem variar dependendo da planta de onde o amido foi extraído e em função da proporção de amilose e amilopectina (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>e</sup>, ALMEIDA *et al.*, 2007).

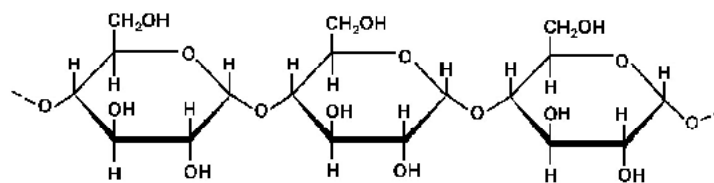
O amido ocorre em plantas como pequenos grânulos semicristalinos (2-150  $\mu\text{m}$ ) que, após o esmagamento do tecido celular no processo de produção é separado por peneiramento, e em seguida, concentrado e submetido a várias etapas de lavagem (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>e</sup>).

#### **3.4.1.1 AMILOSE**

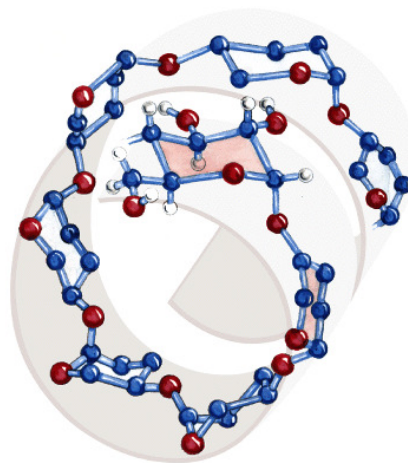
A amilose é uma molécula linear composta por 250 a 300 unidades de D-glicose, ligadas uniformemente por pontes glicosídicas  $\alpha$ -1,4 que conferem forma helicoidal a molécula. Existem evidências da presença de ramificações em amilose de alto peso molecular. Entretanto em comparação com a amilopectina, este polímero pode ser considerado como uma cadeia linear. Na forma cristalina (FIGURA 6), a molécula de amilose tem conformação helicoidal (TAPARELLI, 2005).

O teor de amilose nos grânulos de amido varia de acordo com a origem botânica, mas geralmente encontra-se em intervalos de 20% a 30%. A abundância de grupos hidroxilas aumenta sua afinidade com a água. Portanto, por causa da linearidade das moléculas da amilose, da mobilidade e dos grupos hidroxílicos, elas tendem a orienta-se em paralelo, permitindo ligações de hidrogênio com hidroxilas das cadeias poliméricas adjacentes, tendo como resultado uma menor afinidade com a água formando uma solução opaca. Em geral, a linearidade da amilose favorece a formação de filmes rígidos (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>e</sup>, TAPARELLI, 2005).

FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA AMIOLOSE.



Fórmula química



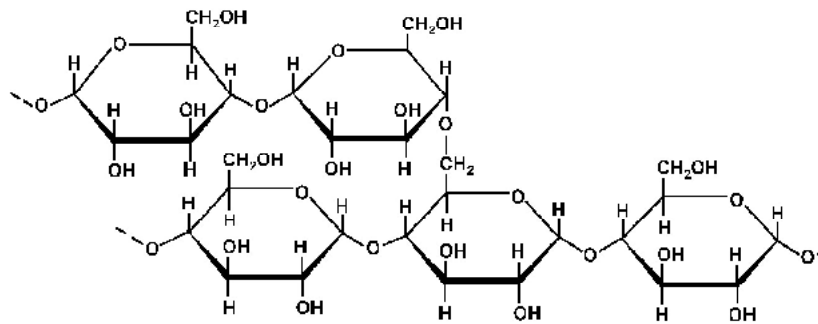
Arranjo espacial

Fonte: O Autor, adaptado de GULLICHSEN e PAULAPURO 2000 livro 4 e UNB, 2010.

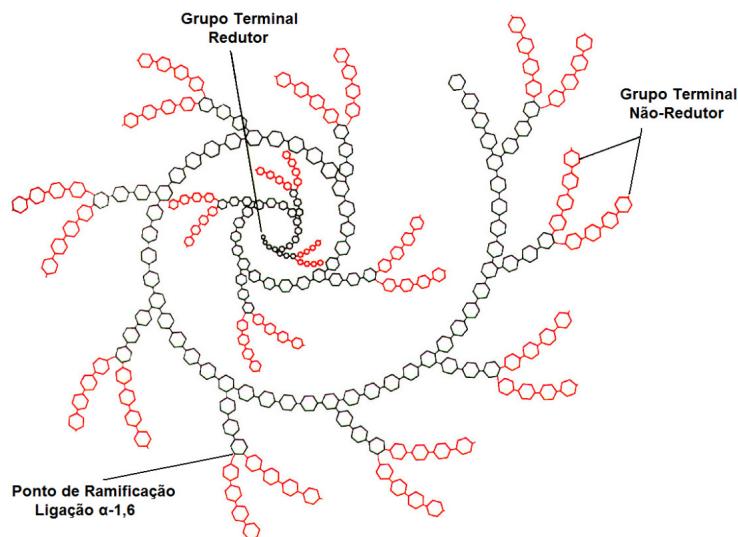
### 3.4.1.2 AMILOPECTINA

A amilopectina por sua vez, também é constituída por unidades de D-glicose, unidas por ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4. No entanto, há pontos de ramificações, onde existem ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,6, constituindo cerca de 4% das ligações totais (FIGURA 7). Assim suas propriedades são profundamente afetadas pela presença das intercadeias. A solução aquosa da amilopectina é caracterizada por se apresentar transparente e possuir estabilidade de gelatinização, formando filmes flexíveis (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>o</sup>, TAPARELLI, 2005).

FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA AMILOPECTINA.



Fórmula química



Arranjo espacial

Fonte: O Autor, adaptado de GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>o</sup> e UNB, 2010.

### 3.4.2 UTILIZAÇÃO DOS AMIDOS

A utilização do amido depende, em grande parte, de suas propriedades coloidais. Quando uma dispersão de amido é aquecida, os grânulos absorvem água, incham e produzem pastas viscosas que, ao se resfriarem formam géis. Estas propriedades dependem da origem do amido e determinam seu aproveitamento em um processo específico.

O ANEXO 1 mostra parte da cadeia de utilizações dos amidos. Este insumo tem sido utilizado nos mais diversos segmentos industriais, com destaque nos setores alimentício, metalúrgico, mineração, construção civil, farmacêutica, cosmética, papelreira, têxtil entre outros (ALMEIDA *et al.*, 2007).



O amido, além de ser empregado nas mais diversas indústrias vem sendo utilizado também como material termoplástico em aplicações tais como a de embalagens (WANG *et al.*, 2003 e SCOTT, 1995). Isto em função de o amido apresentar características como alta biodegradabilidade, baixo custo e grande disponibilidade (CHANDRA e RUSTGI, 1998).

Aplicação do amido na fabricação do papel é extremamente antiga, remontando a séculos a sua utilização. O amido é um dos insumos mais utilizados em termos de quantidade de matérias-primas para a fabricação do papel depois da água, fibras celulósicas e as cargas minerais. O amido contribui para a fabricação do papel, em muitos aspectos, pois fornece propriedades funcionais para o papel (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>e</sup>; ZHANG *et al.*, 2005).

Os amidos vêm sendo utilizados para melhorar as propriedades mecânicas e superficiais do papel, mas também aplicado como adesivo para colagem de sacos, tubos, papeis laminados, papelão corrugado e revestimentos (TAMEZAVA, 1981; D'ALMEIDA, 1988).

As fábricas de papel usam amidos de diferentes fontes como o milho, a mandioca, a batata e o trigo, em maior parte com base na disponibilidade econômica de uma determinada região e isto se deve principalmente ao seu baixo custo (D'ALMEIDA, 1988; GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>e</sup>)

Este insumo é normalmente comprado na forma de pó seco e preparado mediante cozimento no local antes da sua aplicação (PAULAPURO 2000<sup>e</sup>).

O amido na forma natural ou nativo possui estrutura molecular e carga iônica similar à celulose, apresenta carga levemente aniônica que desenvolve ligações muito fracas que são rompidas por forças de cisalhamento geradas no sistema de preparação de massa, assim para se obter resultados expressivos, deve-se utilizar grandes cargas em termos de quantidade para se desenvolver características expressivas, entretanto aspectos negativos são observados devido a baixa retenção deste material em sua forma natural (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>e</sup>; ALMEIDA *et al.*, 2007).

Com os recentes avanços na tecnologia química, particularmente no campo da síntese orgânica e polimerização, tornou-se possível condicionar os aditivos para a indústria de polpa celulósica e papel a um uso mais específico para cada necessidade das suas diferentes demandas. Nesse aspecto, foram modificados, por processos químicos para serem mais úteis e eficientes (TAMEZAVA, 1981).

O comportamento do amido pode, entretanto, ser modificado através da introdução de certos compostos na sua estrutura ou por meio de tratamentos físicos. Estas modificações “moldam” o amido de acordo com a finalidade desejada e possibilitam o seu emprego nos mais diversos setores industriais. As modificações químicas ou físicas no amido, em conjunção com os métodos modernos de extração, têm aumentado consideravelmente a gama de utilização deste composto (ALMEIDA *et al.*, 2007).

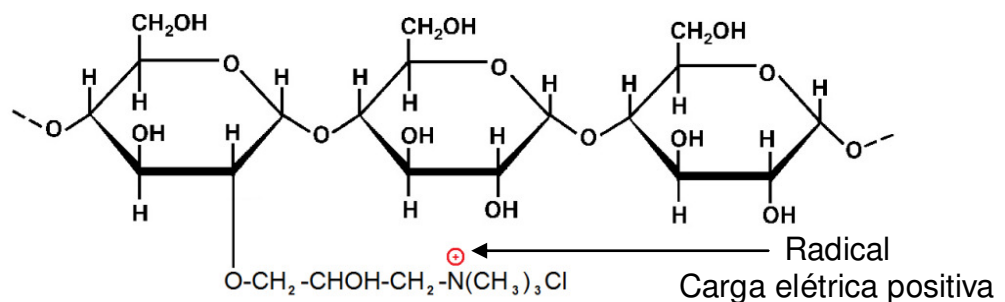
Os amidos não modificados são obtidos do próprio cereal e ou tubérculo através de processos de extração específicos, os quais mantêm as características físico-químicas originais do amido. Os amidos modificados são amidos regulares nativos tratados quimicamente com reagentes que possuem um íon carregado positivamente. A ligação química pode ser um éster ou um éter, embora a ligação éter seja preferida por ser mais estável. Os reagentes típicos usados para a preparação destes produtos são os sais de amônio quaternário (FERREIRA, 2007).

Quanto às modificações do amido, estas podem ser classificadas em dois tipos principais: modificações por produtos químicos e modificações reológicas (despolimerização). Na modificação química, a natureza iônica do amido é alterada ou sua estabilidade alterada. As reações geralmente adicionam uma cadeia lateral, substituível, na cadeia do amido deixando-os com caráter aniônico, catiônico ou anfótero (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>e</sup>).

Os amidos catiônicos (FIGURA 8) e anfóteros (FIGURA 9) vêm sendo considerados importantes agentes no processo de fabricação de papel, por influenciar na qualidade final de papéis, proporcionando benefícios relacionados com a resistência física do papel tais como rigidez, lisura, resistências interna e superficial, dentre outras. Em função de sua carga elétrica positiva, interagem com a carga negativa das fibras e cargas minerais, ajudando a equilibrar o complexo balanço de cargas elétricas na parte úmida da fabricação de papel, principalmente na formação, retenção, drenagem e produtividade da máquina de papel (ALMEIDA *et al.*, 2007).

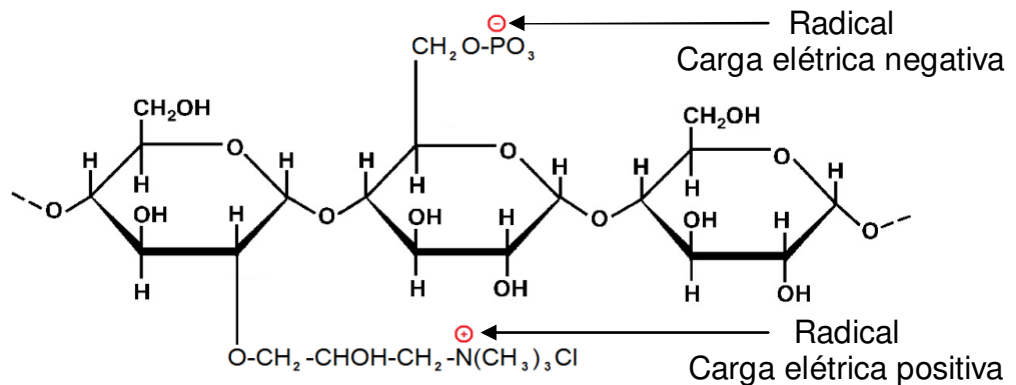
Os amidos anfóteros, são amidos catiônicos que, além dos íons carregados positivamente, possuem também, ligados a molécula de amido, radicais carregados negativamente, grupos aniônicos, geralmente presentes na forma de fosfatos (FERREIRA, 2007).

FIGURA 8 – ESTRUTURA DO AMIDO CATIÔNICO.



Fonte: O Autor, adaptado de GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>o</sup>

FIGURA 9 – ESTRUTURA DO AMIDO ANFÓTERO.



Fonte: O Autor, adaptado de GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>o</sup>

O principal fator que diferencia os amidos catiônicos e ou amidos anfóteros é o grau de cationicidade, que é avaliado medindo-se o grau de substituição do amido, que é feito quantificando-se o número de moles de nitrogênio que foi ligado à molécula de amido no decorrer da reação de cationização, uma vez que o reagente utilizado contém nitrogênio (PIMENTEL, 2003; *apud* FERREIRA, 2007).

Os amidos modificados podem ser aplicados numa ampla faixa de pH, assim esta característica pode facilitar processos combinados de colagem. Estes amidos em comparação com os amidos nativos podem formar uma rede tridimensional e, com isso, proporcionar uma maior oportunidade para aumentar as ligações entre os elementos fibrosos (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>e</sup>).

Geralmente, os amidos modificados são utilizados para promover melhoria das propriedades de resistência mecânica, físicas, retenção ou ambas as finalidades. A literatura relata vários benefícios que podem ser obtidos com a utilização dos amidos catiônicos e/ou anfóteros, destacando-se: o aumento da retenção total (carga mineral, finos e do amido); melhora das resistências interna e superficial; melhora da colagem interna; auxílio na drenagem da máquina; melhora da formação da folha; aumento da resistência a úmido; redução da demanda por oxigênio do efluente gerado; entre outras (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>e</sup>; ALMEIDA *et al.*, 2007).

A resistência dos papéis atribuída a utilização de amidos está em geral, diretamente relacionada com sua quantidade aplicada em relação à fibra. Os amidos iônica e catiônica carregados, devido às suas características, desenvolvem ligações interfibras muito fortes, comparadas com sistemas sem amido, o que demonstra que, geralmente, sua auto retenção é elevada, resultando em uma melhora nas propriedades relacionadas com resistência. Esta melhora de qualidade compensa à utilização de fibras menos nobres (pastas e aparas), e reduz a necessidade de refino contribuindo para a redução no consumo de energia e melhora na drenagem (GULLICHSEN e PAULAPURO 2000<sup>e</sup>; ALMEIDA *et al.*, 2007).

### 3.5 OBTENÇÃO E UTILIZAÇÃO DE LIGNINAS

As ligninas são obtidas em escala, em todo o mundo, como subproduto, principalmente, da indústria de polpação em que seu aproveitamento principal é como fonte de energia obtida pela queima, mas parte dela acaba sendo descartada como rejeito (MORAIS *et al.*, 1993; *apud* MORAIS *et al.*, 2005).

O conhecimento da estrutura química da lignina é de fundamental importância para seu aproveitamento.

#### 3.5.1 TIPOS DE LIGNINAS

Todas as técnicas empregadas para se obter a lignina causam alterações de natureza química que ocasionam modificações estruturais neste material, resultando em diferenças do composto original presente no vegetal. Outro aspecto é que a utilização deste material depende diretamente das propriedades da lignina (FENGEL e WEGENER, 1984; MORAIS *et al.*, 2005).

Há três processos básicos de isolamento da lignina. O primeiro pode obter a lignina como resíduo, o segundo como derivado e o terceiro como extrativo (FENGEL e WEGENER, 1984).

Como resíduo tem-se o método de Klason, no qual após remoção dos extrativos é realizado pela hidrólise ácida, onde os polissacarídeos são removidos, e a lignina é liberada como resíduo (FENGEL e WEGENER, 1984; MORAIS *et al.*, 2005).

Nos processos no qual se obtém a lignina como derivado, o material vegetal, ao ser tratado com determinados reagentes, forma produtos solúveis que podem ser separados. Alguns processos utilizam álcool, os alcoóis reagem com a lignina na presença de ácidos minerais formando a lignina alcoólica solúvel. O processo do ácido tioglicólico, onde o ácido reage com a lignina na presença de HCl diluído formando o ácido ligno-tioglicólico. O componente principal da lignina que participa desta reação é o álcool benzílico por reação de substituição nucleofílica. Nos derivados da produção de polpa celulósica, são obtidos dois tipos de lignina como subprodutos, a lignina sulfítica e a sulfática. A lignina sulfítica (Lignosulfonados) é obtida pelo tratamento da madeira com sulfito de sódio; a sulfática (Lignina Kraft) é produzida pela reação da madeira com hidróxido de sódio e sulfeto de sódio (FENGEL e WEGENER, 1984; MORAIS *et al.*, 2005).

Como extrativo a lignina é obtida pela extração com solventes orgânicos a partir do vegetal finamente moído. Como relatado anteriormente, a lignina obtida por este método assemelha-se mais com a protolignina. Os principais tipos de ligninas obtidas por extração são: lignina nativa ou de Brauns; lignina liberada enzimaticamente; lignina de madeira moída (FENGEL e WEGENER, 1984; MORAIS *et al.*, 2005; HERNÁNDEZ, 2007).

Na obtenção da lignina nativa, ou de Brauns, a madeira é finamente moída e a extração inicial é feita com éter, seguindo-se uma extração com água fria e, após, com etanol 95%. Neste último extrato, a lignina era precipitada pela adição de água. A purificação final consistia na dissolução do precipitado em dioxano e na reprecipitação por adição de éter etílico. A Lignina liberada enzimaticamente das partículas de madeira passam por extração com éter e água. Posteriormente, o material pré-extraído é submetido a uma cultura de determinados tipos de fungos por um longo período. Os fungos atacam somente os polissacarídeos, propiciando uma hidrólise enzimática e liberando a lignina quase intacta. A lignina é, então, extraída do meio com etanol 95% e purificada. A lignina de madeira moída, uma das mais estudadas para a análise estrutural, pois esta não sofre grandes transformações químicas. Sua obtenção é feita a partir da serragem livre de extratos finamente triturado em moinho de bolas por longo período. Faz-se, então, a extração desse pó com mistura dioxano-água (9:1) ou acetona: água (9:1), que resulta em solução contendo a lignina. Após remoção do solvente, o extrato é purificado pela solubilização em ácido acético e precipitado por adição de água. Essa lignina pode ainda ser purificada por solubilização em NaOH 0,1N e por precipitação por adição de HCl 0,3N (FENGEL e WEGENER, 1984; MORAIS *et al.*, 2005; HERNÁNDEZ, 2007).

### **3.5.2 LIGNINAS INDUSTRIAIS**

As ligninas mais comumente utilizadas e aproveitadas para síntese de subprodutos são as ligninas isoladas dos processos de obtenção de polpa celulósica, através dos processos sulfato (Lignina Kraft) e sulfito (Lignosulfonados). Outro processo que vem ganhando destaque é o processo Organosolv, pois tendem a apresentar como produto final, uma lignina com propriedades muito interessantes para a composição de novos materiais (HERNÁNDEZ, 2007).

#### **3.5.2.1 LIGNINA KRAFT**

Embora quase toda a lignina Kraft seja queimada para geração de energia e recuperação de agentes químicos, uma pequena parte pode ser separada do licor por meios de filtração para então ser comercializada na forma de pequenas partículas (HERNÁNDEZ, 2007).

Métodos de precipitação ácida são normalmente utilizados para isolar a lignina Kraft do licor negro residual do processo de obtenção de polpa celulósica. O licor apresenta natureza alcalina em função dos agentes químicos utilizados para promover a deslignificação além de conter fragmentos da madeira como a lignina (HERNÁNDEZ, 2007).

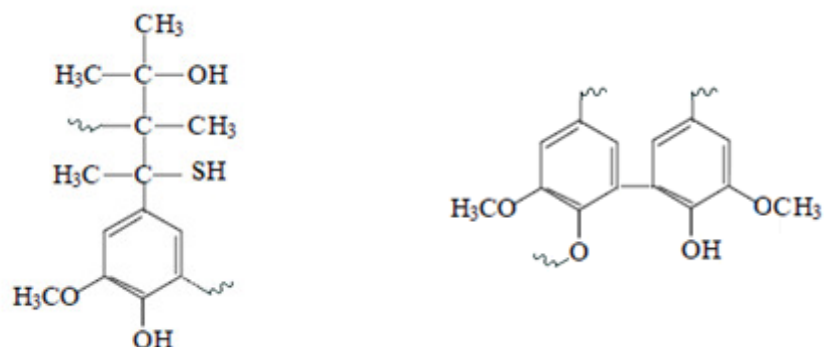
Os fragmentos de lignina dissolvidos como fenolato de sódio podem ser complexados mediante a utilização de substâncias que modifiquem o pH do licor negro residual (SJÖSTRÖM, 1981; LIN e DENCE, 1992).

A técnica de acidificação já foi amplamente utilizada em estudos que visavam à redução da carga de efluentes, como processo para obtenção de matéria-prima para composição de novos produtos e para obtenção de material combustível a partir do licor negro residual (FERNANDES *et al.*, 2006; HERNÁNDEZ, 2007; INNVENTIA, 2010).

Reações complexas de condensação entre os fragmentos de lignina ocorrem em função da redução do pH da solução, resultando na formação de um composto denominado lignina Kraft (FIGURA 10).

Este produto se apresenta em sua totalidade como lignina, porém profundamente modificada e não perfeitamente conhecida em comparação ao componente químico presente na madeira (HERNÁNDEZ, 2007).

FIGURA 10 – FRAGMENTOS DE LIGNINA KRAFT.



Onde:  $\sim$  = H ou outros fragmentos de Lignina Kraft

Fonte: O Autor, adaptado de Sigma-Aldrich 2010.

Alguns procedimentos podem ser dispensados visando aumentar o rendimento (GARCÍA *et al.*, 1984; NORTHEY, 1992; *apud* HERNÁNDEZ, 2007, NAGY *et al.*, 2010).

Gás carbônico pode ser borbulhado no licor negro quente a 80° C, até um pH de 8-9, recuperando grande proporção de lignina por filtração, o licor deve ser aquecido para facilitar a filtragem já que a baixa temperatura, colóides são formados e dificultam a filtragem. O filtrado se concentra por evaporação e se trata com ácido sulfúrico até um pH final de 2-3, recuperando mais uma porção de lignina (GARCÍA *et al.*, 1984; *apud* HERNÁNDEZ, 2007).

O processo tradicional de precipitação e separação de lignina Kraft de licor negro tende a apresentar problemas graves de obstrução parcial ou completa nos elementos filtrantes do processo, esta obstrução parcial pode resultar em níveis muito elevados de impurezas na lignina (INNVENTIA, 2010).



Numerosos estudos têm sido realizados para elucidar a natureza da lignina obtida do aproveitamento de licores residuais de processos de obtenção de polpa celulósica. Algumas das principais conclusões destes estudos sugerem grandes diferenciações na composição química e em relação aos grupos funcionais em função do grau de deslignificação dos processos de polpação e condições de acidificação e filtragem nos processos de obtenção das ligninas obtidas (FENGEL e WEGENER, 1984; LIN e DENCE, 1992).

### **3.5.3 USOS E APLICAÇÕES DAS LIGNINAS.**

As ligninas produzidas industrialmente têm sido utilizadas como agentes dispersantes em tintas, pesticidas, inseticidas, aditivos para tintas e vernizes, como agente para melhorar a viscosidade dos lodos na perfuração de poços petrolíferos e artesianos, como agente aglomerante ou de flutuação no tratamento de efluentes, aditivo para melhoramento e acondicionamento de solos, como agente de liberação lenta no solo (GARCÍA *et al.*, 1984; SENYO *et al.*, 1996; NAUCER *et al.*, 2003; SATOSHI *et al.*, 2004; *apud* HERNÁNDEZ, 2007).

A lignina ainda pode ser utilizada como matéria-prima para obtenção de outros produtos, tais como, fenóis, vanilina, agentes dispersantes, emulsificantes e quelantes, aditivos para concreto, carvão ativado, entre outros (GARGULAK e LEBO, 2000).

A lignina como aglomerante, apresenta uma textura pegajosa, permitindo que seja utilizada como aglomerante de partículas. Graças a esta propriedade, os licores negros têm sido utilizados como aditivos de asfalto para ruas e estradas (GARCÍA *et al.*, 1984; *apud* HERNÁNDEZ, 2007).

As ligninas têm sido utilizadas como dispersantes nas formulações de concreto para baixar significativamente a quantidade de água, resultando um produto mais resistente, de cura mais rápida e menos permeável. Outro uso é como dispersante para tintas (NAUCER *et al.*, 2003; *apud* HERNÁNDEZ, 2007).

A lignina pode ser utilizada como emulsificante e como estabilizador de emulsões (NORTHEY, 1992; *apud* HERNÁNDEZ, 2007). Esta propriedade apresenta especial interesse nas aplicações para asfaltos e tintas. Ligado a esta propriedade está o seu caráter tensoativo, na fabricação de detergentes e agentes de flutuação para tratamento de águas e na separação e purificação de metais na mineração (GARCÍA *et al.*, 1984; *apud* HERNÁNDEZ, 2007).

Lignina pode ser utilizada como agente complexante, devido a sua grande quantidade de grupos funcionais, permitindo seu uso na fabricação de resinas de troca iônica, e na imobilização de micronutrientes no solo (HU, 2002; HERNÁNDEZ, 2007).

A natureza orgânica da lignina permite obter, depois de uma primeira etapa de oxidação, material húmico. Esse pode ser transformado posteriormente, por amoniação, em adubo ou fertilizante húmico nitrogenado de lenta liberação, ou combinado com outro tipo de adubo comercial para melhorar o seu desempenho (HU, 2002; HERNÁNDEZ, 2007).

As ligninas podem ser incorporadas em uma grande variedade de adesivos poliméricos, como resinas fórmicas, epóxidos, poli-isocianatos, poli-acrilamidas e pesquisas recentes para poliuretanos (NIMZ, 1983; *apud* HERNÁNDEZ, 2007).

A relação entre o uso de ligninas e amidos também foi objeto de investigações por diversos autores (STEVEN *et al.*, 2010; VENGAL e SRIKUMAR, 2005; BAUMBERGER *et al.*, 1998). Estes conduziram seus estudos visando à utilização destas duas substâncias visando o desenvolvimento de novas matrizes e compósitos.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

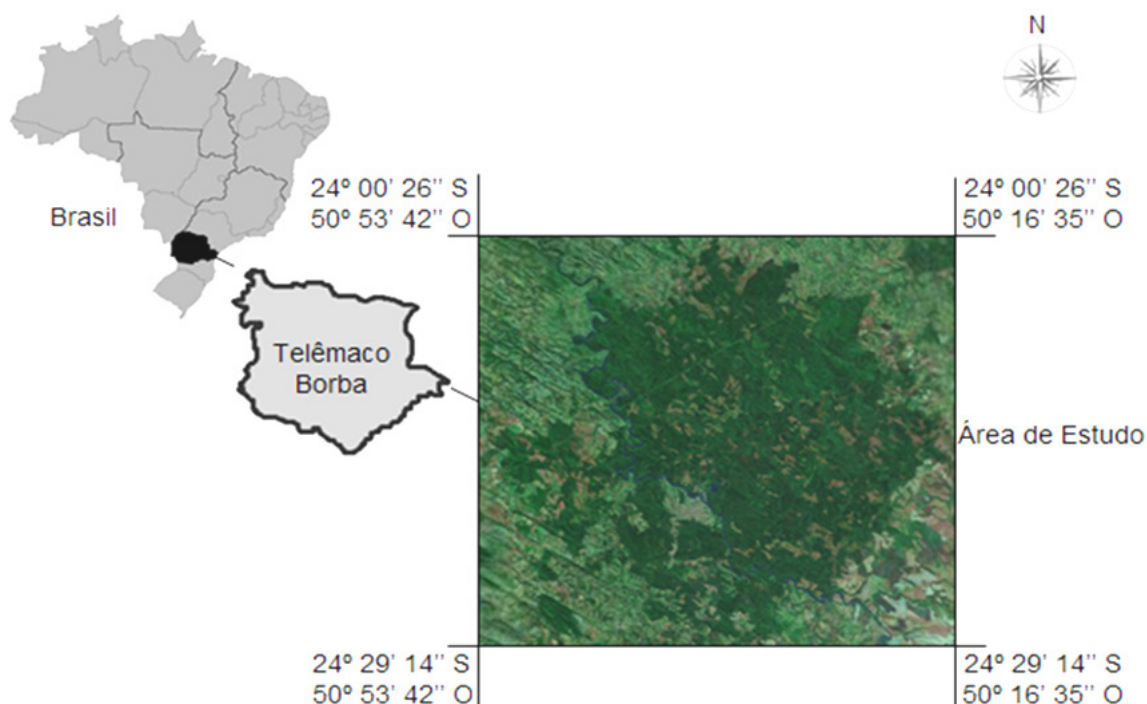
### 4.1 MATERIAIS

#### 4.1.1 ESPÉCIE ESTUDADA

O material utilizado neste estudo foi proveniente de áreas de plantios florestais da Fazenda Monte Alegre, pertencentes à empresa Klabin S.A., localizada no município de Telêmaco Borba, situado no Segundo Planalto Paranaense, na região Centro-Leste do Estado do Paraná (FIGURA 11). A empresa possui terras em municípios circunvizinhos, como Imbaú, Tibagi, Ortigueira, Reserva, Cândido de Abreu, Ventania, Rio Branco, Curiúva, Ipiranga, Rosário do Ivaí e Sapopema.

Na região, a empresa possui cerca de 120.000 hectares de plantios florestais, dos quais 55% são referentes a áreas com a espécie *Pinus taeda* L.

FIGURA 11 – LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE COLETA DE AMOSTRAS.



Fonte: O Autor, 2010.

Segundo a classificação de Köppen, o clima predominante na região é do tipo subtropical transicional para o temperado propriamente dito, úmido, mesotérmico, sem estação seca definida.

A amostragem para a coleta das árvores ocorreu no mês de janeiro de 2005 em plantios florestais de *Pinus taeda* L. em áreas que apresentavam altitude média de 800 metros em relação ao nível do mar.

Os plantios selecionados no sistema de cadastro florestal da empresa apresentavam mesmo grau de melhoramento genético e manejo, com 16 anos de idade.

Optou-se por realizar a amostragem abrangendo três classes de produtividade. As classes de produtividade se basearam em critérios que definiam o incremento volumétrico médio anual (Alta Produtividade - superior a 31,0 m<sup>3</sup>/ha/ano; Média Produtividade - entre 28,0 a 31,0 m<sup>3</sup>/ha/ano; Baixa Produtividade - inferior a 28,0 m<sup>3</sup>/ha/ano).

A escolha por realizar a amostragem sobre estas condições foi em razão de que este material é amplamente utilizado como matéria-prima na produção de polpa celulósica para conversão de papel e cartão destinado ao segmento de embalagens.

Os plantios florestais de onde as amostras foram coletas são apresentados na FIGURA 12, 13 e 14.

Procurou-se identificar mediante informações no sistema de cadastro florestal da empresa, talhões de grandes dimensões alocados em regiões que apresentavam pequena declividade.

FIGURA 12 – PLANTIO FLORESTAL. 16 ANOS – ALTA PRODUTIVIDADE.



FIGURA 13 – PLANTIO FLORESTAL. 16 ANOS – MÉDIA PRODUTIVIDADE.



FIGURA 14 – PLANTIO FLORESTAL. 16 ANOS – BAIXA PRODUTIVIDADE.



Fonte: O Autor, 2010.

Para cada classe de produtividade foram amostradas dez árvores, totalizando, trinta amostras (FIGURA 15 e 16). As árvores foram selecionadas respeitando a proporcionalidade da distribuição diamétrica de cada local amostrado. Foi seguida rigorosamente a metodologia de amostragem proposta por BARRICHELO *et al.* (2005) e KLOCK (2005).

FIGURA 15 – SELEÇÃO E COLHEITA DE UMA ÁRVORE DE *Pinus taeda* L. UTILIZADA NO ESTUDO.



Fonte: O Autor, 2010.

FIGURA 16 – REMOÇÃO DE GALHOS DO FUSTE DE UMA ÁRVORE DE *Pinus taeda* L. UTILIZADA NO ESTUDO.

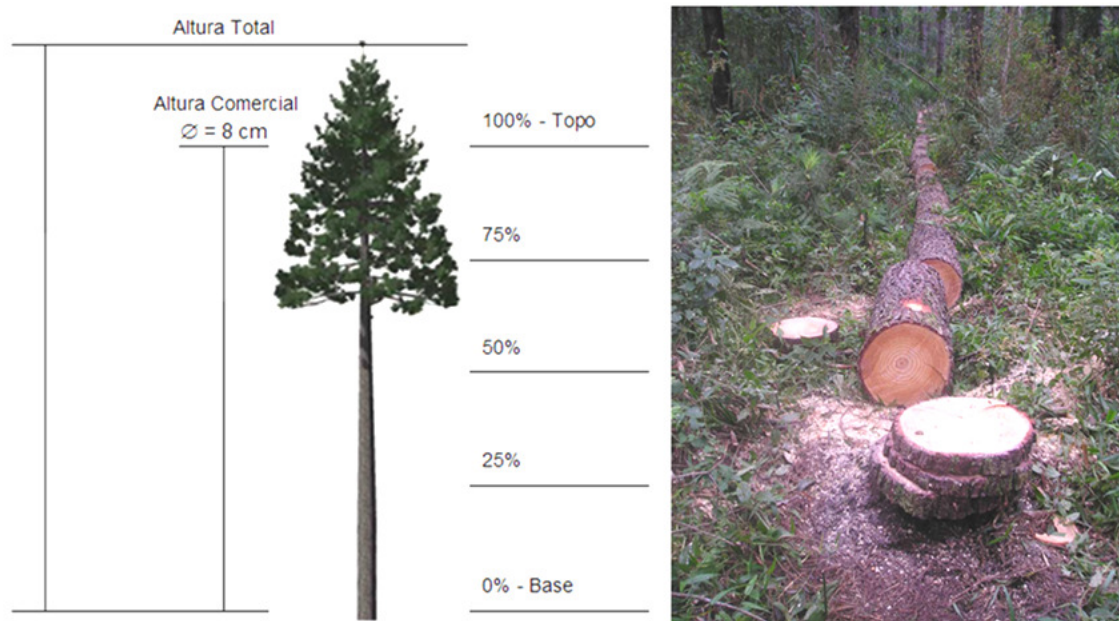


Fonte: O Autor, 2010.

De cada árvore colhida, foram coletados duas séries de cinco segmentos (discos) tomados nas posições de 0% (Base), 25%, 50%, 75% e 100% (Topo) da altura comercial definido pelo diâmetro igual a 8 cm (FIGURA 17).

Uma análise de inspeção visual constatou não haver a presença de lenhos de reação, bolsas de resina, presença de nós ou desvio significativo da medula central nos segmentos amostrados.

FIGURA 17 – ESQUEMA ILUSTRATIVO DA AMOSTRAGEM REALIZADA



Fonte: O Autor, 2010.

O material amostrado foi transportado ao Laboratório de Polpa e Papel, da Universidade Federal do Paraná para que este fosse convertido em cavacos.

Um conjunto de amostras contendo acículas e cones (FIGURA 18) foi recolhido em campo para identificação botânica. O material foi registrado sob o número 10034 no Herbário do Laboratório de Dendrologia da mesma instituição.

FIGURA 18 – MATERIAL BOTÂNICO IDENTIFICADO E REGISTRADO EM HERBÁRIO.



Fonte: O Autor, 2010.

Os cavacos foram produzidos a partir do processamento da primeira série dos segmentos de madeira amostrados nas diferentes alturas relativas. Os cavacos produzidos (FIGURA 19) foram misturados para, então, se compor a matéria-prima para a realização das avaliações do estudo.

A segunda série de segmentos amostrados recebeu tratamento superficial (lixamento) visando à realização dos procedimentos para determinação da porcentagem de lenho tardio presente na madeira.

FIGURA 19 – VISTA PARCIAL DOS CAVACOS UTILIZADOS NO ESTUDO.



Fonte: O Autor, 2010.



#### 4.1.2 MICROPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT

As micropartículas de Lignina Kraft utilizadas no estudo, foram obtidas mediante o processamento do licor negro residual do processo de obtenção de polpa celulósica, mediante a acidificação em faixas de pH controlados e posterior conversão mecânica. O detalhamento deste procedimento é apresentado no tópico metodologia descrita na sequência.

#### 4.1.3 AMIDO ANFÓTERO

O amido anfótero utilizado no estudo foi produzido através do processamento de fécula de mandioca. Este produto é comercializado pela empresa National Starch & Chemical Industrial Ltda. A ficha contendo as informações técnicas do produto pode ser visualizada no ANEXO 2.

### 4.2 MÉTODOS

#### 4.2.1 DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DA MADEIRA

##### 4.2.1.1 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA MADEIRA

As análises químicas foram realizadas seguindo recomendações das normas da TAPPI – *Technical Association of Pulp and Paper Industry* (TAPPI, 2004). Os procedimentos são descritos pelas normas indicadas na TABELA 1.

TABELA 1 – PROCEDIMENTOS UTILIZADOS NA AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA MADEIRA.

| Procedimento*                                   | Norma     |
|---|-----------|
| Amostragem e preparação da madeira para análise | T257–cm02 |
| Preparação da madeira para análise química      | T264–cm97 |
| Teor de holocelulose                            | T009–wm75 |
| Teor de lignina                                 | T222–om02 |
| Teor de extrativos totais                       | T204–cm97 |
| Teor de material inorgânico (Cinzas)            | T211–om02 |

\* Procedimentos da *Technical Association of Pulp and Paper Industry* – TAPPI.

Para a execução dos procedimentos químicos, aproximadamente 2,0 Kg de cavacos de madeira seguiram para conversão em serragem, por meio de moinhos tipo martelo e de facas. As amostras de serragem foram classificadas em conjunto de peneiras e acondicionadas em recipientes plásticos para realização das análises químicas em triplicata.

O teor de holocelulose da madeira foi determinado como produto final após remoção do conteúdo de extrativos e da lignina. Para a remoção seletiva do conteúdo de lignina, foi utilizada solução de clorito de sódio ( $\text{NaClO}_2$ ) com controle adequado do pH e temperatura da reação.

O teor de lignina da madeira foi obtido após remoção dos extrativos e degradação dos polissacarídeos (conteúdo de holocelulose) utilizando ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

A fração denominada por extrativos totais foi obtida mediante extrações consecutivas com solventes de diferentes polaridades. O procedimento é iniciado com a utilização do etanol-tolueno ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , proporção – 1:2), em seguida com etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) e finalizado com água ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

O material correspondente à fração residual inorgânica da madeira foi obtido mediante a combustão da serragem, em mufla a  $575^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$  até completa oxidação do material orgânico.

Todas as determinações descritas foram expressas em porcentagem.

#### **4.2.1.2 CARACTERÍSTICAS ANATÔMICAS DA MADEIRA**

Foi utilizado o equipamento L&W – STFI FIBERMASTER para a determinação das dimensões dos traqueóides (comprimento e largura, expressos em mm e  $\mu\text{m}$  respectivamente).

Uma solução diluída, contendo aproximadamente dois mil traqueóides, foi analisada pelo equipamento, onde os mesmos foram fotografados por câmera de vídeo de alta resolução enquanto fluíam através de um conjunto de placas paralelas. Um programa computacional de reconhecimento interpretou as imagens e realizou os cálculos para posterior geração dos resultados.

A determinação da espessura da parede celular dos traqueóides foi realizada utilizando microscópio com câmera digital e programa computacional para medição de dimensão em imagens.

A determinação do coarseness dos elementos fibrosos foi realizada utilizando o mesmo equipamento FIBERMASTER STFI-L&W, onde a quantidade de massa foi relacionada com o comprimento dos elementos anatômicos, sendo expresso em mg/100m.

Para a determinação da porcentagem de lenho tardio, foram realizadas medições com escala graduada primeiramente no maior diâmetro identificado e do seu correspondente perpendicular visando obter o diâmetro médio do segmento, de cada seção das diferentes alturas relativas (base, 25%, 50%, 75% e 100% da altura comercial), demarcando-se as faixas de lenho tardio. Somando-se as medidas das faixas de lenho tardio foi possível calcular a porcentagem em relação aos diâmetros totais de cada seção. Os valores obtidos para cada seção foram então ponderados em relação ao volume comercial do fuste para a obtenção do valor final.

#### **4.2.1.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DA MADEIRA**

Foram utilizados aproximadamente 2,0 Kg de cavacos de madeira para realização dos ensaios. A densidade básica e a umidade da madeira foram determinadas pela norma T258-om94.

A densidade básica da madeira foi obtida mediante a determinação da do volume saturado e a massa seca em estufa a  $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  do conjunto de cavacos. O volume em estado saturado dos mesmos cavacos foi determinado pelo método da pesagem. Este método de determinação de volume se baseia no princípio de que a água possui densidade muito próxima de  $1 \text{ g/cm}^3$  a  $20^{\circ}\text{C}$  ( $0,99821 \text{ g/cm}^3$ ). Assim, o volume em centímetros cúbicos ( $\text{cm}^3$ ) deslocado pela imersão do conjunto de cavacos será igual ao seu peso em gramas (g), que pode ser lido diretamente em uma balança de precisão. A densidade foi expressa em quilogramas por metro cúbico ( $\text{Kg/m}^3$ ).

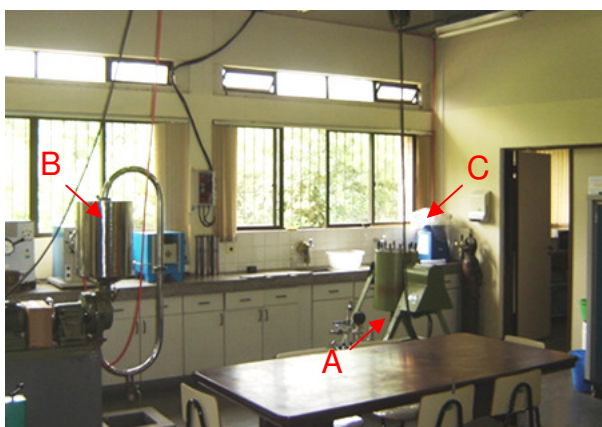
A umidade dos cavacos foi determinada em porcentagem (%), pela relação entre a quantidade de água existente nas amostras e a massa dos cavacos de madeira secos em estufa, a  $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.2.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA POLPA CELULÓSICA

Antes de proceder com o processo de obtenção da polpa celulósica, os cavacos de madeira foram classificados por meio de peneiras padronizadas. Desta forma, foram descartados os cavacos que ficaram retidos na peneira com abertura de malha de 45,0 mm e que ultrapassaram a peneira com abertura de malha de 3,0 mm, pois estas frações poderiam comprometer o processo de deslignificação como relatado por KOCUREK (1992) e MIMMS (1993). Estes autores ressaltam a importância do controle das dimensões dos cavacos; onde estes, se apresentarem dimensões muito grandes ou muito pequenas podem trazer problemas de impregnação, bem como dificultar a circulação dos agentes químicos, promovendo queda de rendimento, aumento do teor de rejeitos e variações na qualidade da polpa celulósica.

A obtenção da polpa celulósica foi realizada em digestor rotativo de aço inoxidável (FIGURA 20) composto por quatro cápsulas internas, aquecido eletricamente e dotado de sistema de controle de tempo e temperatura automático. Os parâmetros experimentais do processo de obtenção da polpa celulósica (Processo Kraft) utilizado no estudo são apresentados na TABELA 2.

FIGURA 20 – VISTA PARCIAL DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA OBTENÇÃO DA POLPA CELULÓSICA.



A – Digestor rotativo; B – Desfibrador de discos tipo Bauer; C – Classificador tipo Brecht & Holl  
Fonte: O Autor, 2010.

TABELA 2 – PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DA POLPA CELULÓSICA.

| Parâmetro de Controle                   | Condição                     |
|---|------------------------------|
| Quantidade de cavacos – Base massa seca | 250 g                        |
| Álcali Ativo *                          | Variável (14% - 20%)         |
| Sulfidez *                              | 25%                          |
| Hidromódulo (Relação licor-madeira)     | 4:1                          |
| Temperatura máxima                      | 170 °C                       |
| Tempo até a temperatura máxima          | 90 minutos                   |
| Tempo na temperatura máxima             | 40 minutos                   |
| Fator H                                 | 850                          |
| Número Kappa objetivo                   | Variável (60 – 80 – 100) ± 2 |

\* Calculados como Na<sub>2</sub>O

Os parâmetros experimentais do processo de obtenção de polpa celulósica foram estabelecidos mediante o levantamento das condições utilizadas em unidades industriais. Outro fator levado em consideração foi em relação à variação do número Kappa final das polpas celulósicas, pois estas deveriam ser enquadradas em três faixas distintas de deslignificação. Estas faixas são normalmente utilizadas por empresas produtoras de polpa celulósica destinada a conversão de papel e cartão empregados na manufatura de embalagens.

Foram seguidas as recomendações descritas na norma T624–cm00 visando à preparação e caracterização do licor branco utilizado nos processo de obtenção de polpa celulósica.

De cada um dos processos de obtenção de polpa celulósica, foram recolhidas amostra do licor negro residual para avaliação do teor de sólidos totais e álcali residual. Utilizou-se a norma T650–om89 para determinação gravimétrica do teor de sólidos totais e a norma T625–om89 para avaliação do álcali residual.

Após obtenção da polpa celulósica, o material foi desagregado e lavado em baixa consistência (0,05% - Base massa seca), utilizando desfibrador de discos tipo Bauer (FIGURA 20) até remoção completa do licor negro residual. Em seguida a polpa celulósica foi depurada em um classificador tipo Brecht & Holl (FIGURA 20), onde os rejeitos (conjunto de feixes fibrosos) foram separados dos elementos individualizados. Em seguida, o material considerado ideal foi centrifugado e acondicionada em recipientes plásticos para avaliação posterior.

As determinações do número Kappa e viscosidade intrínseca em solução de cuproetilenodiamina (CED) foram efetuadas nas polpas celulósicas depuradas. O método T236-om99 foi utilizado para avaliar o número Kappa e para a viscosidade intrínseca em solução de cuproetilenodiamina (CED) a norma T230-om99.

O procedimento de determinação do número Kappa corresponde ao processo de oxidação da lignina residual contida na polpa celulósica após reação de iodeto de potássio (KI) e permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) em solução acidificada por ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

A determinação da viscosidade foi realizada através de viscosímetro capilar em banho termostatizado. A determinação da viscosidade permite avaliar o grau médio de polimerização das cadeias de celulose. Desta forma, a propriedade que está relacionada com o tamanho e a configuração das moléculas, permite detectar a degradação da celulose resultante dos processos de obtenção de polpa celulósica e branqueamento.

#### **4.2.3 OBTENÇÃO DA LIGNINA KRAFT**

O licor negro residual proveniente do processo de polpação foi utilizado para se obter a lignina Kraft. Optou-se por processar de forma conjunta toda a fração obtida nos processos de obtenção das polpas celulósicas com diferentes níveis de deslignificação. Este procedimento foi adotado visando aumentar a quantidade de licor negro disponível para realização do estudo. O licor negro base foi caracterizado mediante sua fração orgânica e inorgânica. Após este procedimento o licor foi concentrado até uma faixa de 40% de sólidos. Este processo foi realizado em estufa de circulação forçada a uma temperatura de  $103^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ .

Após a etapa de concentração, o licor negro base foi acidificado mediante a utilização de ácido sulfúrico comercial ( $\text{H}_2\text{SO}_4 - 6\text{M}$ ). A acidificação do licor negro concentrado foi realizado em três diferentes níveis de pH visando a precipitação da lignina Kraft. Os níveis selecionados foram pH 2, pH 4 e pH 6, com o intuito de avaliar possíveis diferenças de rendimentos de recuperação bem como reatividade dos fragmentos condensados de lignina Kraft mediante a determinação dos grupos hidroxílicos.

A lignina Kraft condensada foi encaminhada para um sistema de filtragem através de placas sinterizadas microporosas ( $10 \mu\text{m}$ ). Este material foi purificada através de lavagens consecutivas. O material retido pelo sistema de filtragem e purificado foi então encaminhado para a estufa a  $103^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  para ser cristalizado.

#### **4.2.4 OBTENÇÃO DE MICROPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT**

O material seco e cristalizado foi tratado mecanicamente visando à obtenção de partículas com dimensões micrométricas. Este processo foi realizado manualmente utilizando componentes cerâmicos resistentes, entretanto, este processo poderia ser executado em sistemas dinâmicos apropriados, desde que existisse controle adequado da temperatura.

O material obtido seguiu para um sistema de classificação visando não permitir a presença de partículas com dimensões superiores ao padrão estabelecido para sistemas micrométricos.

As micropartículas de lignina Kraft foram armazenadas em recipientes plásticos, sendo posteriormente encaminhadas para os diversos processos de caracterização.

## 4.2.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MICROPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT

### 4.2.5.1 ANÁLISE COLORIMÉTRICA

Análise colorimétrica corresponde ao processo utilizado para medir e analisar a composição da cor de substâncias. Esta é uma técnica extremamente útil em diversos segmentos industriais.

A cor corresponde a característica de uma radiação eletromagnética visível, de comprimento de onda situado em um pequeno intervalo do espectro eletromagnético (380 nm a 780 nm). Identifica-se esta radiação como sendo a luz visível, ou simplesmente luz, estando esta faixa do espectro situada entre a radiação infravermelha e a ultravioleta.

O sistema CIE (Comission International de L'Eclairage ou Comissão Internacional de Iluminantes) é um método que define a sensação da cor baseado nos elementos de luminosidade ou intensidade ( $L^*$ ), saturação ou cromaticidade ( $C^*$ ) e tonalidade ou matiz ( $H^\circ$ ).

A luminosidade ou intensidade de uma cor é a característica que faz com que essa apareça mais clara do que uma outra, independente da sua saturação, definindo a escala cinza entre o branco e o preto. Pode ser representada, graficamente, por uma reta perpendicular a um círculo, passando pelo seu centro. É expressa pela variável " $L^*$ " e assume o valor 0 para o preto absoluto e 100 para o branco total.

A saturação ou cromaticidade de uma cor corresponde ao seu grau de pureza relacionando o seu desvio a partir do ponto correspondente ao cinza no eixo L. Uma cor é tanto mais saturada quanto menor for o seu conteúdo de branco ou cinza. Quanto mais distante do eixo, mais saturada será a cor. A saturação seria o raio do círculo de tonalidade, partindo do ponto cinza do eixo de luminosidade até a cor pura espectral localizada na extremidade do círculo. É expresso pela variável " $C^*$ " e varia de 0 a 100.



A tonalidade ou matiz corresponde fisicamente ao intervalo de longitude de onda entre o qual se pode escrever uma determinada cor. Na prática, é a característica que faz com que possa se reconhecer uma cor pois é expressa pelas cores vermelho, verde, amarelo e azul. É representada em forma de um círculo, onde em torno de sua borda, é possível visualizar todas as cores possíveis de forma saturada. Este eixo circular é conhecido como “H°”. As unidades estão sob a forma de um sistema de 360 graus (ou ângulos), variando de 0° (vermelho) e 90° (amarelo), 180° (verde), 270° (azul) completando o círculo de 360° ao se conectar ao ponto de 0°.

Estes três elementos definem o sistema conhecido como CIE L\*C\*H° amplamente utilizado na colorimetria. Este sistema pode ser melhor compreendido visualizando a FIGURA 21.

A determinação das cores foi realizada obedecendo aos critérios do sistema CIE L\*C\*H°. Para análise colorimétrica, utilizou-se um espectrofotocolorímetro (FIGURA 22) modelo CM-5 fabricado pela empresa Konica Minolta. As condições de aquisição corresponderam a utilização de iluminante C e ângulo de observador de 2°, em temperatura ambiente de 22°C e umidade relativa do ar de 60%. As medições foram feitas diretamente sobre as amostras de micropartículas de lignina Kraft, para obtenção dos valores dos dados colorimétricos em modo de reflectância representados pela luminosidade (L\*), saturação da cor (C\*) e tonalidade (H°).

FIGURA 21 – ESQUEMA ILUSTRATIVO DO SISTEMA CIE L\*C\*H°.

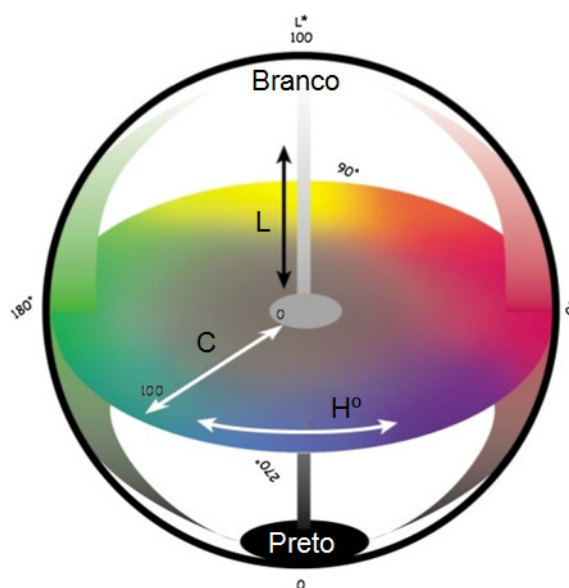


FIGURA 22 – EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA AVALIAÇÃO COLORIMÉTRICA DAS MICROPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT.



Fonte: KONICA MINOLTA, 2010.

#### 4.2.5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (Scanning Electron Microscopy-SEM) tem sido amplamente empregada na caracterização dos materiais. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons que são emitidos por um filamento capilar de tungstênio, mediante a aplicação de uma diferença de potencial.

As análises dimensionais foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná. Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura marca Jeol, modelo JSM – 6360LV Scanning Electron Microscope (300 mil X), (FIGURA 23). As análises das amostras foram executadas a 15 kV sendo obtidas imagens digitais.

No caso da análise das micropartículas de lignina Kraft, este procedimento foi utilizado para determinar as dimensões gerais das micropartículas.

Em relação às folhas de papel confeccionadas, estas foram avaliadas mediante a utilização da microscopia eletrônica de varredura para se observar as interações entre os agentes utilizados no estudo que promoveram ligação sobre os elementos fibrosos que compõem estrutura do papel.

#### **4.2.5.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MICROPARTÍCULAS LIGNINA KRAFT**

A avaliação da composição química das amostras de micropartículas de lignina Kraft foi realizada visando identificar a quantidade de substâncias contaminantes bem como a reatividade pela determinação da quantidade de grupos hidroxílicos. O conteúdo de lignina, carboidratos, material inorgânico, enxofre e grupos hidroxílicos totais, fenólicas e alifáticas foram determinados.

Para a determinação da pureza das amostras, foram realizadas hidrólises com ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 24N). A solução foi direcionada para filtros de placas sinterizadas microporosas, sendo o material residual insolúvel considerado como sendo efetivamente lignina.

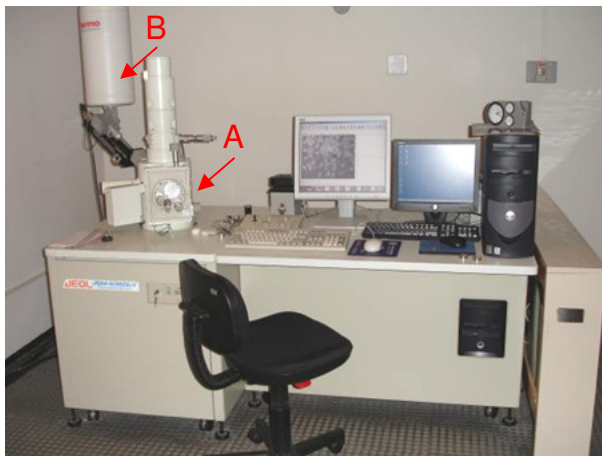
O filtrado do procedimento anterior foi armazenado, sendo seu pH ajustado a um valor igual a 7,2 mediante a utilização de solução de Hidróxido de Sódio ( $\text{NaOH}$  – 0,1N), a solução com pH ajustado foi deixado em repouso para posterior retenção dos carboidratos mediante a utilização de filtros de placas sinterizadas microporosas. A fração inorgânica foi obtida mediante a combustão da fração orgânica, em mufla a  $575^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$ . O teor de enxofre foi estimado pela técnica de espectroscopia por energia dispersiva, técnica esta apresentada na sequência.

#### **4.2.5.4 ESPECTROMETRIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)**

A análise elementar das amostras de ligninas foi realizada pela técnica EDS (Energy Dispersive X-ray Detector, EDS ou EDX). Quando o feixe de elétrons incide sobre um material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe ou em uma área estipulada, determinar quais os elementos químicos estão presentes mediante a análise dos espectros gerados através de programas computacionais.

O EDS da marca Thermo Noran e o programa computacional Noran System Six (FIGURA 23) foram utilizados para estimar a determinação do teor de enxofre presente nas ligninas Kraft estudadas.

FIGURA 23 – MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV) E SISTEMA DE DETECÇÃO DE ENERGIA DISPERSIVA POR RAIOS-X (EDS).



A - Microscópio eletrônico de varredura; B – Sistema de espectrometria por energia dispersiva

Fonte: Centro de Microscopia Eletrônica – CME-UFPR, 2010.

#### 4.2.5.5 DETERMINAÇÃO DOS GRUPOS HIDROXÍLICOS

A determinação do teor de hidroxilas totais foi realizada através da acetilização das ligninas mediante a utilização de mistura acilante composta por piridina e anidrido acético ( $C_5H_5N - (CH_3CO)_2O$ , proporção – 10:3) e posterior dosagem do ácido acético ( $CH_3COOH$ ) residual através da titulação com uma base ( $NaOH - 0,1N$ ). O teor de hidroxilas fenólicas foi determinado por titulação condutimétrica da lignina pelo hidróxido de lítio ( $LiOH - 0,01N$ ). As hidroxilas alifáticas foram determinadas pela diferença entre as hidroxilas totais e as hidroxilas fenólicas. Os métodos seguiram recomendações de SARKANEN e LUDWIG (1971), SOUZA (1994) e ZAKIS (1994). A FIGURA 24 mostra parte do procedimento empregado determinação do teor de grupos hidroxílicos nas ligninas.

FIGURA 24 – EQUIPAMENTOS E MATERIAIS EMPREGADOS PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GRUPOS HIDROXÍLICOS NAS LIGNINAS.



Fonte: O Autor, 2010.

Em função da análise dos resultados das determinações realizadas sobre as micropartículas de lignina Kraft nos três diferentes níveis de pH, foi identificado um ponto considerado ótimo que maximizou a quantidade de material recuperado e a reatividade das ligninas baseada nos grupos hidroxílicos.

Após a identificação do ponto ótimo, o processo foi conduzido visando a obtenção de micropartículas de lignina Kraft a serem utilizadas no prosseguimento do estudo.

#### **4.2.5.6 ESPECTROFOTOMETRIA POR INFRAVERMELHO (IRS)**

A radiação infravermelha corresponde à região do espectro eletromagnético situada entre a região do visível e a das microondas. Esta região é dividida basicamente em três faixas: a radiação no infravermelho próximo – NIR (Near Infrared) que compreende de 780 nm a 3.000 nm; a radiação no infravermelho médio – MIR (Middle Infrared) de 3.000 nm a 50.000 nm; e a radiação no infravermelho distante – FIR (Far Infrared) que compreende de 50.000 nm a 1.000.000 nm.

A espectrofotometria de infravermelho está fundamentada na absorção de radiação por moléculas orgânicas, principalmente as que possuem ligações C-H, O-H e N-H. Tal efeito ocorre quando os conteúdos energéticos da radiação infravermelha incidente e do campo elétrico gerado pelas ligações químicas são similares, sendo associado a comprimentos de onda específicos. A radiação infravermelha não é energética o suficiente para causar transições eletrônicas. Porém, para absorver esta radiação, as moléculas precisam sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional e rotacional.

As ligninas obtidas foram avaliadas em um equipamento Espectrômetro FTIR modelo: Tensor 37, fabricado pela empresa Bruker Optics (FIGURA 25). A análise das amostras correspondeu à região do espectro eletromagnético situada entre 2.500 nm a 20.000 nm – ( $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ ). Os espectros foram tomados em modo de 32 leituras (scans) com resolução de 2nm.

FIGURA 25 – EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA AVALIAÇÃO DAS LIGNINAS POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.



Fonte: O Autor, 2010.

#### 4.2.6 PROCESSO DE REFINAÇÃO DA POLPA CELULÓSICA

Após os processos de depuração e centrifugação, as polpas celulósicas obtidas passaram pelo processo de refinação em laboratório, mediante a utilização de moinho tipo Jokro (FIGURA 28), a 150 rpm e seguindo as recomendações da norma ISO 5264/3. Os parâmetros desta etapa são descritos na TABELA 3.

TABELA 3 –PARÂMETROS DE CONTROLE UTILIZADOS NO PROCESSO DE REFINAÇÃO DAS POLPAS CELULÓSICAS.

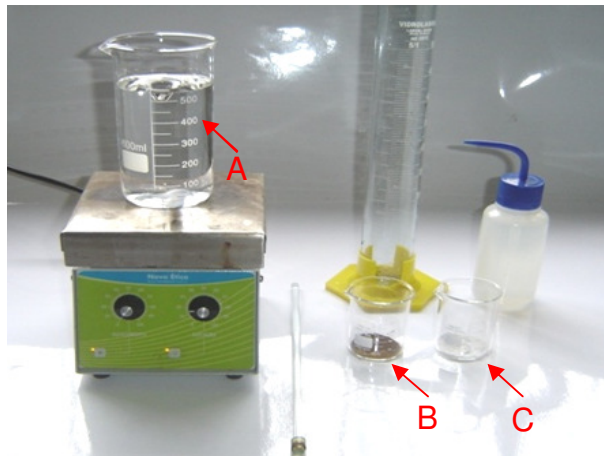
| Parâmetro de Controle          | Condição                   |
|--------------------------------|----------------------------|
| Consistência                   | 6%                         |
| pH                             | 7,2                        |
| Temperatura                    | 30°C                       |
| Tempo                          | Variável (80- 120 minutos) |
| Drenabilidade final            | 25° SR ± 2° SR             |
| Grau Schopper Riegler Objetivo |                            |

O processo de refinação foi conduzido visando obter polpas com grau de refino final de 25° SR. Este padrão foi estabelecido mediante as condições industriais normalmente utilizadas. A determinação da resistência à drenagem da polpa celulósica foi realizada em aparelho Schopper-Riegler (FIGURA 28) seguindo as recomendações da norma ISO 5267/1.

#### 4.2.7 PREPARAÇÃO DAS MICROPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT E AMIDO ANFÓTERO

Ambos os materiais utilizados no estudo, as micropartículas de lignina Kraft e o amido anfótero foram dispersos em solução aquosa em condições de concentrações de 1,0% (FIGURA 26).

FIGURA 26 – PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES CONTENDO OS AGENTES TESTADOS NO ESTUDO.



A – Água destilada; B – Micropartículas de lignina Kraft; C – Amido anfótero

Fonte: O Autor, 2010.

Posteriormente as soluções foram aquecidas a uma temperatura de 90°C durante 30 minutos com agitação constante (FIGURA 27). As soluções contendo as micropartículas de lignina Kraft e/ou amido anfótero foram adicionadas no tanque de preparação e homogeneização da polpa celulósica (FIGURA 28). Após estas operações, o material fibroso seguiu para a estação formadora de papel.

FIGURA 27 – AQUECIMENTO E AGITAÇÃO NA PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES CONTENDO LIGNINA KRAFT E/OU AMIDO ANFÓTERO.



Fonte: O Autor, 2010.

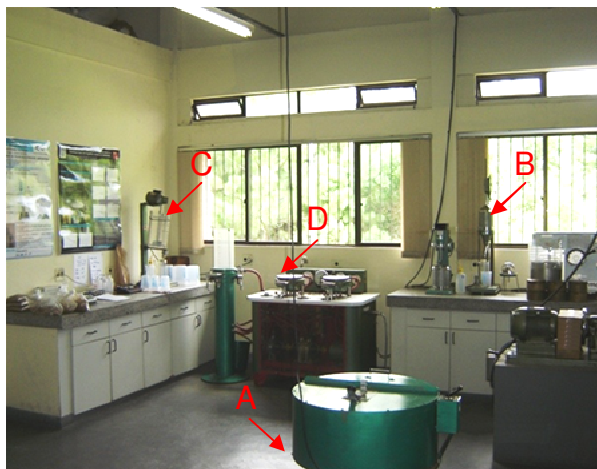


#### 4.2.8 CONFEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO PAPEL

Para a confecção das folhas de papel, seguiu-se um esquema fatorial considerando 3 níveis de deslignificação (número Kappa 60, 80 e 100), 3 níveis de adição de micropartículas de lignina Kraft (0%, 1% e 2% referente a quantidade de polpa celulósica necessária para formar uma folha de 60 g/m<sup>2</sup>) e 3 níveis de aplicação de amido anfótero (0%, 2% e 4% referente a quantidade de polpa celulósica necessária visando formar uma folha de 60 g/m<sup>2</sup>). Ao todo, foram avaliados 27 tratamentos em função da combinação destes fatores, sendo estes apresentados na TABELA 4.

Foi utilizada uma estação formadora tipo Rapid-Köethen (FIGURA 28) para a confecção das folhas de papel seguindo as recomendações da norma ISO 5269/2 e T205 sp-02. Foram formadas 7 folhas para cada tratamento, conforme as condições e parâmetros descritos na TABELA 5.

FIGURA 28 – VISTA PARCIAL DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA PRODUÇÃO DAS FOLHAS DE PAPEL.



A – Moinho tipo Jokro; B – Aparelho Schopper-Riegler;  
C – Tanque de homogeneização; D – Formadora tipo Rapid-Köethen

Fonte: O Autor, 2010.

TABELA 4 – ESQUEMA FATORIAL UTILIZADO NO ESTUDO PARA PRODUÇÃO DAS FOLHAS DE PAPEL.

| Tratamentos | N. Kappa* | MP.Lignina Kraft** | Amido Anfótero |
|-------------|-----------|--------------------|----------------|
| T1          | 60        | 0%                 | 0%             |
| T2          | 80        | 0%                 | 0%             |
| T3          | 100       | 0%                 | 0%             |
| T4          | 60        | 1%                 | 0%             |
| T5          | 80        | 1%                 | 0%             |
| T6          | 100       | 1%                 | 0%             |
| T7          | 60        | 2%                 | 0%             |
| T8          | 80        | 2%                 | 0%             |
| T9          | 100       | 2%                 | 0%             |
| T10         | 60        | 0%                 | 2%             |
| T11         | 80        | 0%                 | 2%             |
| T12         | 100       | 0%                 | 2%             |
| T13         | 60        | 1%                 | 2%             |
| T14         | 80        | 1%                 | 2%             |
| T15         | 100       | 1%                 | 2%             |
| T16         | 60        | 2%                 | 2%             |
| T17         | 80        | 2%                 | 2%             |
| T18         | 100       | 2%                 | 2%             |
| T19         | 60        | 0%                 | 4%             |
| T20         | 80        | 0%                 | 4%             |
| T21         | 100       | 0%                 | 4%             |
| T22         | 60        | 1%                 | 4%             |
| T23         | 80        | 1%                 | 4%             |
| T24         | 100       | 1%                 | 4%             |
| T25         | 60        | 2%                 | 4%             |
| T26         | 80        | 2%                 | 4%             |
| T27         | 100       | 2%                 | 4%             |

Onde:

\* - N. Kappa = Número Kappa

\* - MP.Lignina Kraft = Micropartículas de Lignina Kraft

As folhas de papel confeccionadas foram depositadas em ambiente climatizado, a uma temperatura de  $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  e  $50\% \pm 2\%$  de umidade relativa do ar seguindo recomendações da norma T402–om94.

TABELA 5 – PARÂMETROS DE CONTROLE UTILIZADOS NA CONFECÇÃO DAS FOLHAS DE PAPEL.

| Parâmetro de Controle                     | Condição                                 |
|---|--|
| Gramatura Objetivo (Tratamentos Controle) | 60 g/m <sup>2</sup> ± 2 g/m <sup>2</sup> |
| pH na Formação (Homogenizador)            | 7,2 ± 2                                  |
| Temperatura de Secagem                    | 95°C ± 2°C                               |
| Pressão Aplicada                          | 80 KPa                                   |
| Umidade Final                             | 8%                                       |

Após atingirem o equilíbrio com o ambiente, as folhas foram destinadas à realização de testes físicos, mecânicos e ópticos (FIGURA 29 e 30).

FIGURA 29 – VISTA PARCIAL 1 DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA REALIZACAO DOS ENSAIOS FISICOS, MECÂNICOS E ÓPTICOS.



Fonte: O Autor, 2010.

FIGURA 30 – VISTA PARCIAL 2 DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA REALIZACAO DOS ENSAIOS FISICOS, MECÂNICOS E ÓPTICOS.



Fonte: O Autor, 2010.

As normas utilizadas nos ensaios para a caracterização do papel confeccionado são apresentadas na TABELA 6.

TABELA 6 – PROCEDIMENTOS UTILIZADOS NA AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, DE RESISTÊNCIA MECÂNICA E ÓPTICAS DO PAPEL.

| Procedimento                                | Norma     |
|---|-----------|
| Propriedades Físicas:                       |           |
| Umidade                                     | T412–om02 |
| Gramatura                                   | T410–om02 |
| Espessura                                   | T411–om97 |
| Densidade Aparente e Volume Aparente        | T220–sp01 |
| Permeância a Passagem do Ar - Gurley        | T460–om02 |
| Absorção de Água - Teste Cobb <sub>60</sub> | T441–om98 |
| Propriedades de Resistência Mecânica:       |           |
| Resistência a Tração                        | T404–om92 |
| Resistência a Arrebatamento (Estouro)       | T403–om02 |
| Resistência ao Rasgo                        | T414–om98 |
| Resistência a Flexão (Rigidez)              | T489–om99 |
| Propriedades Ópticas:                       |           |
| Alvura                                      | T452–om02 |
| Opacidade                                   | T429–om01 |

#### 4.2.8.1 PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL

A umidade reflete a quantidade em porcentagem (%) de água contida no papel. A determinação da umidade contida nas folhas de papel pela norma T412–om02 foi realizada pesando-se as amostras em balança analítica de precisão em ambiente controlado (temperatura de  $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  e  $50\% \pm 2\%$  de umidade relativa), com secagem posterior até peso constante em estufa a  $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

A gramatura é expressa em gramas por metro quadrado ( $\text{g}/\text{m}^2$ ). Para a determinação da gramatura pela norma T410–om02, os corpos de prova foram pesados em balança analítica de precisão após ter sido determinada a área correspondente em metros quadrados dos mesmos.

A espessura do papel expressa em micrometros ( $\mu\text{m}$ ) foi determinada mediante a distância medida entre as faces das folhas de papel, sob a ação de uma carga específica. Foi utilizado o equipamento eletrônico para a determinação da espessura das folhas de papel pela norma T411–om88.

O volume aparente se apresenta como sendo o quociente entre a espessura e a gramatura do papel e é expresso em centímetros cúbicos por grama ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ). Foi utilizada a norma T220–om88 para a determinação da densidade e o volume aparente das folhas de papel. A densidade aparente compreende o quociente entre a gramatura e a espessura do papel e é expressa em gramas por centímetro cúbico ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

A permeância a passagem do ar (Gurley) foi determinada pela norma T460–om02 e refere-se a quantidade de tempo necessário para um determinado volume de ar atravessar uma amostra de papel. A informação pode ser expressa relacionando o tempo pelo volume de ar, por exemplo,  $\text{s}/100\text{cm}^3$ .

A absorção de água pelo método Cobb seguiu recomendações da norma T441–om98 e expressa a quantidade absorvida desde fluido sobre  $1\text{m}^2$  de papel em condições controladas. O tempo utilizado na execução do teste foi de 60s de exposição das amostras.

#### **4.2.8.2 PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DO PAPEL**

A resistência à tração foi expressa em quilonewtons por metro (KN/m) e seu índice foi calculado pela relação entre a resistência à tração pela gramatura sendo expresso em Newton metro por grama (N.m/g). Para a determinação da resistência a tração pela norma T404–om92 foi utilizado o equipamento dinamômetro. A resistência à tração corresponde a força máxima em quilonewtons (KN) desenvolvida por unidade de largura em metros (m) da amostra antes da ruptura.

A resistência ao arrebentamento foi expressa em quilopascal (KPa) e seu índice foi calculado pela relação entre a resistência ao arrebentamento pela gramatura expresso em quilopascal metro quadrado por grama ( $\text{Kpa.m}^2/\text{g}$ ). Para a determinação da resistência ao arrebentamento (estouro) pela norma T403–om02 foi utilizado equipamento apropriado. A resistência ao arrebentamento corresponde a pressão hidráulica em quilopascal (KPa) necessária para produzir o arrebentamento do material, quando um diafragma elástico aplica a força uniformemente crescente sobre uma folha de papel.

A resistência ao rasgo corresponde a força perpendicular em milinewtons (mN) ao plano do papel necessária para rasgar uma ou mais folhas, através de uma distância específica. Para a determinação da resistência ao rasgo pela norma T414–om88 foi utilizado o equipamento Pêndulo Elmendorf. A resistência ao rasgo foi expressa em milinewtons (mN) e seu índice foi calculado pela relação entre a resistência ao rasgo pela gramatura sendo expresso em milinewtons metro quadrado por grama ( $\text{mN.m}^2/\text{g}$ ).

A resistência à flexão, comumente chamada de rigidez, corresponde a medida em milinewtons, necessária para fletir um corpo de prova retangular, preso numa das suas extremidades, até formar um ângulo de flexão de  $15^\circ$ . Para a determinação da resistência a flexão (rigidez) pela norma T489–om99 foi utilizado o equipamento medidor de rigidez Taber. As informações obtidas por este equipamento foram convertidas para se equivalerem ao padrão Lorentz & Wettre (L&W) da norma T556 – om 95. O índice de rigidez foi calculado pela relação entre a resistência à rigidez pela gramatura das folhas sendo expresso em milinewtons metro a sexta por grama cúbica ( $\text{mNm}^6/\text{g}^3$ ).

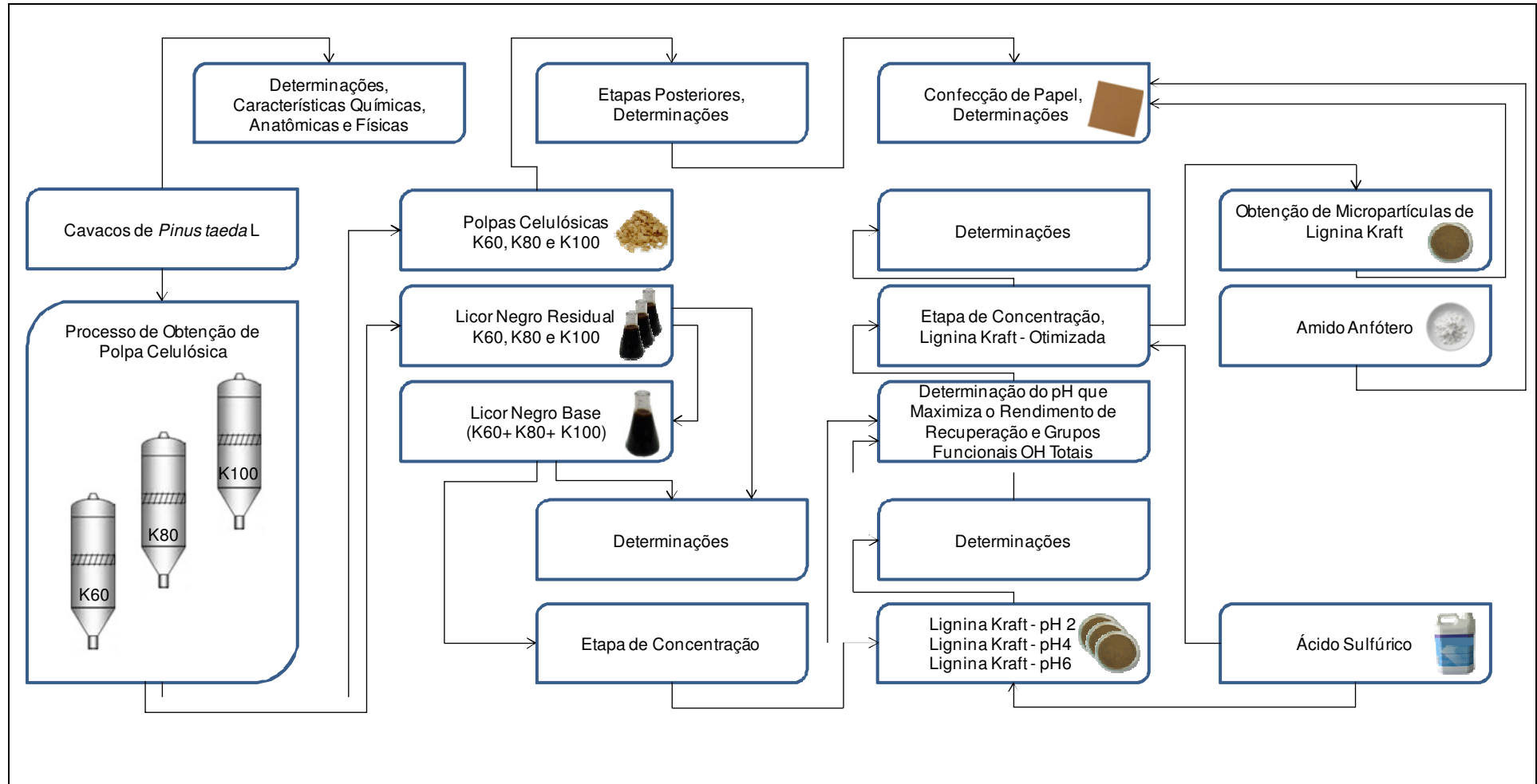
#### **4.2.8.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS DO PAPEL**

A alvura pode ser definida como a quantidade de energia na forma de luz refletida por um corpo de prova de papel após a incidência de um feixe. Sua determinação seguiu as recomendações da norma T452–om02 sendo expresso em porcentagem (%).

A opacidade é a propriedade do papel relacionada com a quantidade de luz transmitida através de um corpo de prova. Assim um papel perfeitamente opaco não permitiria a passagem de luz visível. Sua determinação seguiu recomendações da norma T429–om01 sendo expresso em porcentagem (%).

O entendimento de toda a metodologia proposta no estudo pode ser realizado ao visualizada no fluxograma apresentado na FIGURA 31.

FIGURA 31 – FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA PROPOSTA NA EXECUÇÃO DO ESTUDO.



Fonte: O Autor, 2010.



#### **4.2.9 ANÁLISE DE RETENÇÃO DOS AGREGADOS NO PAPEL**

A análise de retenção dos agregados inseridos no papel foi realizada mediante a execução de um balanço de massa entre a quantidade de agentes retidos em relação a massa total dos agregados disponíveis no momento da formação das folhas. Para isto, foi necessário determinar de maneira individual as massas, dos elementos fibrosos, dos finos não retidos na formação do papel, das micropartículas de lignina Kraft e do amido anfótero, para cada um dos tratamentos avaliados no estudo.

A massa dos elementos fibrosos foi determinada com base na diferença da quantidade utilizada para formar uma folha com gramatura objetiva de 60 g/m<sup>2</sup> (2,0 g) nos tratamentos T1, T2 e T3 (tratamentos referentes as polpas celulósicas de numero Kappa 60, 80 e 100, isentos da adição de micropartículas de lignina Kraft e amido anfótero) e a quantidade de finos não retidos durante a formação do papel. A quantidade de finos não retidos foi determinada para os tratamentos T1, T2 e T3, pela diferença entre a massa de 2,0 g e a massa retida na tela de formação representada pela folha de papel formada (isenta de umidade) para estes mesmos tratamentos. Este procedimento resultou em um valor de referência de finos não retidos em função da formação dos papéis pelas polpas celulósicas com número Kappa 60, 80 e 100. Estes valores foram adotados para todos os outros tratamentos que em sua composição apresentavam polpas celulósicas com número Kappa 60, 80 e 100.

As massas das micropartículas de lignina Kraft e do amido anfótero, foram determinadas em relação aos níveis de adição propostos no estudo, sendo estes 0%, 1% e 2% para a adição de micropartículas de lignina Kraft e 0%, 2% e 4% para adição do amido anfótero.

A quantidade de agentes retidos no papel foi determinada ao subtrair a massa seca das folhas confeccionadas da massa dos elementos fibrosos disponíveis calculados.

A massa total dos agregados disponíveis no momento da formação das folhas correspondeu a soma das massas calculadas dos finos não retidos, das micropartículas de lignina Kraft e do amido anfótero.

A retenção dos agentes no papel foi expressa em porcentagem (%).

### 4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Com o intuito de investigar se houve influência significativa dos fatores correspondentes ao número Kappa das polpas celulósicas, da incorporação das micropartículas de lignina Kraft e do amido anfótero bem como se houve interação entre estes fatores para os diversos níveis estudados, foi proposta a realização da análise de variância fatorial das propriedades investigadas neste estudo em um nível de 5% de significância, mediante a utilização do programa computacional Statistica© 7.0.

As hipóteses principais testadas neste estudo corresponderam a condição de não existir diferenças entre os efeitos dos fatores testados (variação do número Kappa das polpas celulósicas, adição de micropartículas de lignina Kraft e adição de amido anfótero) sobre as propriedades analisadas ( $H_0$ ) ou, a condição de que os resultados obtidos para as propriedades estudadas diferem significativamente em relação aos fatores ou combinações destes fatores, com base na teoria das probabilidades ( $H_1$ ).

Desta forma, somente será aceito a hipótese  $H_1$  quando o valor de  $p$  for menor que o nível de significância  $\alpha$  adotado, comprovando assim haver influência do fator ou combinação de fatores sobre a propriedade analisada. Caso a probabilidade estimada for maior que  $\alpha$ , será aceito a hipótese  $H_0$ .

Entretanto, antes de proceder a análise de variância fatorial realizou-se o teste Bartlett visando comprovar a homogeneidade de variâncias.

Após a execução da análise de variância fatorial, procederam-se os desdobramentos visando à identificação de grupos homogêneos pelo teste Tukey considerando uma significância de 5%.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERÍSTICAS DA MADEIRA

#### 5.1.1 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA MADEIRA

Considera-se de fundamental importância a avaliação dos componentes químicos da madeira, pois estes tendem a exercer influência sobre a utilização da mesma, restringindo o seu uso ou interferindo nos processos de conversão.

Os valores médios das análises<sup>1</sup> das características químicas avaliadas no estudo e seus respectivos desvios padrões são apresentados na TABELA 7

TABELA 7 – CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA MADEIRA.

| Parâmetro Estatístico | Holocelulose (%) | Lignina (%) | Extrativos Totais (%) | Material Inorgânico (%) |
|-----------------------|------------------|-------------|-----------------------|-------------------------|
| X                     | 72,1             | 26,3        | 2,2                   | 0,3                     |
| $\sigma$              | 0,3              | 0,3         | 0,2                   | 0,1                     |

Onde:

X = Média aritmética e  $\sigma$  = Desvio padrão

A análise da TABELA 7 mostra que a fração química majoritária da madeira correspondeu aos carboidratos representados pela holocelulose, seguido do valor do teor de lignina, extrativos totais e material inorgânico. Os valores dos componentes químicos da madeira utilizada no estudo se mostram estar dentro da dispersão natural, para a espécie *Pinus taeda*. Os resultados observados são semelhantes aos obtidos por outros pesquisadores que avaliaram materiais da mesma espécie e em idades semelhantes, plantadas em diversas regiões do Brasil (BORTOLETO JÚNIOR, 1999; KLOCK, 2000; RIGATTO *et al.*, 2004; MOCELIN, 2005; ANDRADE, 2006).

Diversos autores relatam associações entre os valores das características químicas da madeira; principalmente de holocelulose e lignina; e suas ligações diretas com o rendimento na obtenção de polpa celulósica. Outros autores relatam a interferência do teor de extrativos no consumo de reagentes químicos. Quanto à quantidade de material inorgânico, valores anormais podem comprometer a recuperação de químicos da unidade fabril (FOEKEL, 1978; HIGGINS, 1978; BARRICHELO *et al.*, 1983; D'ALMEIDA 1988; BIERMANN, 1996; GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000<sup>a</sup>).

<sup>1</sup> Tem-se, nesta situação, a chamada análise somativa, esta técnica tem por objetivo realizar a soma dos componentes da madeira determinados de forma individual. Em qualquer caso o objetivo de uma análise satisfatória seria a soma exatamente ou muito próxima de 100% para todos os componentes determinados. Entretanto, este objetivo é difícil de ser atingido ou obtido, especialmente se o número de análises individuais é extensa, causando lapsos ou sobrepondo resultados combinados com a adição de erros individuais. Desta forma, valores entre 98% e 102% são aceitáveis nesta técnica.

### 5.1.2 CARACTERÍSTICAS ANATÔMICAS DA MADEIRA

Da mesma forma que as características químicas, se considera importante a avaliação das características anatômicas dos elementos fibrosos contidos na madeira, as quais estão em estreita associação com a qualidade da polpa celulósica e as características do papel a ser produzido.

Os valores médios das análises das características anatômicas avaliadas no estudo e seus respectivos desvios padrões são apresentados na TABELA 8.

TABELA 8 – CARACTERÍSTICAS ANATÔMICAS DA MADEIRA.

| Parâmetro Estatístico | Comprimento (mm) | Largura ( $\mu\text{m}$ ) | Espessura ( $\mu\text{m}$ ) | Coarseness (mg/100m) | Lenho Tardio (%) |
|-----------------------|------------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------|------------------|
| X                     | 2,7              | 36,9                      | 5,17                        | 15,2                 | 21,3             |
| $\sigma$              | 1,2              | 4,3                       | 0,5                         | 0,3                  | 2,6              |

Onde:

X = Média aritmética e  $\sigma$  = Desvio padrão

A análise dos resultados contidos na TABELA 8 mostra que os valores das dimensões dos traqueóides foram menores quando comparados aos determinados por NISGOSKI (2005). Em seu estudo, a autora observou valores médios de 3,20 mm e 3,48 mm para o comprimento, 37,22  $\mu\text{m}$  a 40,42  $\mu\text{m}$  para a largura e 5,90  $\mu\text{m}$  a 6,67  $\mu\text{m}$  para a espessura de parede, para árvores de *Pinus taeda* plantadas na região de Três Barras - SC, com idades variando entre 10 e 17 anos. Entretanto, os valores encontrados neste estudo são próximos aos encontrados por outros autores, que estudaram a mesma espécie (KLOCK, 2000; HASSEGAWA, 2003; RIGATTO *et al.*, 2004).

Esta diferença pode ser atribuída à técnica empregada para se realizar as medições dos elementos anatômicos. Os autores anteriormente relatados utilizaram técnicas convencionais (microscópio óptico ou microscópio e câmera digital convencional), enquanto que o presente estudo utilizou sistema automático de alta precisão para a determinação das dimensões, onde foi avaliada uma quantidade superior (2.000) de traqueóides, inclusive elementos particionados que entraram na contagem e tenderam a compor uma média ligeiramente inferior aos valores relatados por estudos anteriores.

Em relação ao coarseness, o valor determinado está de acordo com valores já relatados para elementos fibrosos de coníferas. Esta é uma característica extremamente importante e que pode afetar as propriedades do papel como relatado por BASSA *et al.* (2007) e FOELKEL (2009).

Quanto a proporção de lenho tardio, esta informação também se encontra próximo aos valores relatados por outros autores (SCHILLING *et al.*, 1998; HASSEGAWA, 2003). Em relação a esta questão, se percebe que valores superiores a 15% demonstram possivelmente o início da formação de lenho adulto nas árvores estudadas.

A madeira, por possuir traqueóides com dimensões e proporções diferenciadas de lenhos, pode apresentar uma grande variação nas propriedades de ligação entre os elementos fibrosos. Contudo, a proporção ideal poderá depender de vários fatores como o uso final do papel.

Este tema já foi investigado por diversos autores, onde foi relatado alterações sobre as propriedades do papel produzido em função da utilização de madeira com diferentes quantidades de lenhos (WATSON e DADSWELL 1962, FOELKEL, 1976; D'ALMEIDA 1988).

### 5.1.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DA MADEIRA

A avaliação das características físicas da madeira, principalmente em relação à densidade básica e umidade, é considerada fundamental para uma adequada utilização da madeira no processo de obtenção de polpa celulósica.

Os valores médios das análises das características físicas e seus respectivos desvios padrões são apresentados na TABELA 9

TABELA 9 – CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DA MADEIRA.

| Parâmetro Estatístico | Densidade Básica (Kg/m <sup>3</sup> ) | Umidade (%) |
|-----------------------|---------------------------------------|-------------|
| X                     | 418,3                                 | 23,5        |
| $\sigma$              | 8,8                                   | 2,3         |

Onde:

X = Média aritmética e  $\sigma$  = Desvio padrão

Ao analisar os resultados apresentados na TABELA 9, pode-se enquadrar a madeira utilizada como pertencente a uma faixa de espécies de média densidade básica, isto por apresentar valor próximo a 400Kg/m<sup>3</sup>.

Em comparação com valores de densidade básica da madeira de outras coníferas, principalmente as que se desenvolveram em ambientes situados a grandes latitudes, percebe-se que a madeira analisada apresenta um valor de densidade básica inferior.

Esta diferenciação nos valores de densidade básica da madeira pode ser atribuída principalmente ao ritmo de crescimento desta espécie ao se desenvolver em ambientes diferenciados. Entretanto, o valor determinado está próximo aos valores apresentados por pesquisadores que trabalharam com esta mesma espécie plantada na região Sul do Brasil (RIGATTO *et al.*, 2004; BITTENCOURT, 2004; NISGOSKI, 2005).

Faixas ótimas de densidade da madeira foram propostas visando o processamento e conversão em polpa celulósica. O processamento de espécies que apresentam baixa densidade básica leva a um menor rendimento volumétrico em polpa celulósica durante o processamento. Enquanto que madeiras muito densas apresentam dificuldades de conversão das toras em cavacos bem como a impregnação destes durante o processo de polpação conseqüente geração de rejeitos.

Assim como a densidade básica, a umidade dos cavacos exerce influência sobre alguns processos, entre eles a conversão das toras em cavacos e principalmente na impregnação dos agentes químicos.

Porém neste estudo, não foram observadas variações na umidade do material estudado. Este comportamento ocorreu devido ao fato de todos os cavacos de madeira utilizados no estudo terem passado por um período de permanência em câmara climatizada. Desta forma, a umidade dos cavacos apresentou valor reduzido quando comparado com a da madeira recém colhida.

## 5.2 CARACTERÍSTICAS DA POLPA CELULÓSICA

Para se obter as polpas celulósicas propostas na metodologia, inicialmente foi necessário conduzir cozimentos preliminares para determinar as condições operacionais para se atingir os parâmetros fixados relativos às faixas de deslignificação (Número Kappa 60, 80 e 100). Desta forma, uma quantidade de cavacos de madeira foi processada em diferentes níveis de álcali ativo (AA) – (14%, 16%, 18% e 20%) até atingirem um Fator H de 850. As polpas celulósicas obtidas foram depuradas e caracterizadas quanto à quantidade de lignina residual. Os dados relativos ao álcali aplicado e ao número Kappa dos cozimentos preliminares foram inseridos em um programa computacional. Através do ajuste de uma função polinomial de segunda ordem, foram ajustados os álcalis ativos necessários para se atingir o padrão de número Kappa estabelecido na metodologia do estudo.

Os valores de álcali ativo utilizados para se obter polpas celulósicas com número Kappa 60, 80 e 100 foram respectivamente 19,5%, 16,4% e 14,8 a um fator H da ordem de 850. As propriedades das polpas celulósicas determinadas para as três faixas de deslignificação são mostrados na TABELA 10. O ANEXO 3 apresenta os resultados das análises de variância para as características das polpas celulósicas avaliadas.

TABELA 10 – CARACTERÍSTICAS DAS POLPAS CELULÓSICAS.

| Amostra          | AA*<br>(%) | Número  |          | Rendimento Depurado |          | Teor de Rejeitos |          | Viscosidade |          |
|------------------|------------|---------|----------|---------------------|----------|------------------|----------|-------------|----------|
|                  |            | Kappa   |          | (%)                 |          | (%)              |          | (mPa.s)     |          |
|                  |            | X       | $\sigma$ | X                   | $\sigma$ | X                | $\sigma$ | X           | $\sigma$ |
| K <sub>60</sub>  | 19,5       | 59,3 A  | 0,6      | 51,0 A              | 0,3      | 1,1 A            | 0,2      | 30,4 A      | 0,4      |
| K <sub>80</sub>  | 16,4       | 79,8 B  | 1,0      | 53,6 B              | 0,4      | 1,8 B            | 0,2      | 32,5 B      | 0,8      |
| K <sub>100</sub> | 14,8       | 101,2 C | 1,1      | 60,4 C              | 0,4      | 3,1 C            | 0,4      | 34,8 C      | 0,6      |

Onde:

X = Média aritmética e  $\sigma$  = Desvio padrão

\* - AA=Álcali Ativo

Letras distintas referem-se a tratamentos estatisticamente diferentes, por teste de Tukey a 95% de confiabilidade - (5% de significância)



Em função da análise dos dados da TABELA 10 pode-se visualizar que o rendimento depurado das polpas é diretamente proporcional a condição de deslignificação. Os dados mostram que a polpa celulósica obtida com um número Kappa 100 apresentou rendimento superior às com número Kappa 80 e 60. Estas variações podem ser explicadas devido às diferentes disponibilidades de álcali nos processos de obtenção das polpas celulósicas.

Assim, devido à maior disponibilidade de álcali ativo no processo que originou a polpa celulósica com número Kappa 60, houve em uma maior intensidade de reações e, conseqüentemente, maior remoção da lignina, bem como possivelmente uma maior degradação dos carboidratos presentes nos elementos fibrosos, isto quando comparado com processos onde foram obtidas polpas celulósicas com número Kappa maiores (80 e 100).

Quando avaliado os valores de teor de rejeitos, estes foram inferiores para as polpas celulósicas obtidas com números Kappa mais baixos. Isto ocorreu devido à variação da disponibilidade de álcali, pois uma avaliação criteriosa no início do processo não permitiu a entrada de cavacos defeituosos (nós ou bolsas de resina) nas cápsulas onde ocorreu o processo de polpação.

Avaliando os dados, pode-se visualizar que houve uma pequena diminuição da viscosidade das polpas celulósicas em função da redução do número Kappa, mesmo assim, estas se mostraram superiores a 30 mPa.s, demonstrando que mesmo havendo degradação de parte das cadeias celulósicas, esta não chegou a atingir o ponto de comprometer sua utilização, pois valores inferiores a 10 mPa.s inviabilizam a utilização da polpa celulósica ou reduzem de forma significativa as propriedades do papel a ser produzido.

Os valores de viscosidade determinados neste estudo são compatíveis aos encontrados por outros autores ao avaliarem as características da polpa celulósica do gênero *Pinus* em condições semelhantes (MOCELIN, 2005; SAMISTRARO, 2008).

### 5.3 CARACTERÍSTICAS DO LICOR NEGRO RESIDUAL

As características do licor negro residual merecem atenção, pois em função destas informações pode-se avaliar o comportamento dos processos de obtenção de polpa celulósica bem como interferir sobre a recuperação dos agentes químicos e produção de energia térmica em uma unidade fabril.

As características do licor negro residual, determinadas para as três faixas de deslignificação são mostradas na TABELA 11. O ANEXO 4 apresenta os resultados das análises de variância para as características dos licores negros avaliados.

TABELA 11 – CARACTERÍSTICAS DO LICOR NEGRO.

| Amostra          | Teor de Sólidos (%) |          | Fração Inorgânica (%) |          | Fração Orgânica (%) |          | Álcali Residual (g/L) |          |
|------------------|---------------------|----------|-----------------------|----------|---------------------|----------|-----------------------|----------|
|                  | X                   | $\sigma$ | X                     | $\sigma$ | X                   | $\sigma$ | X                     | $\sigma$ |
| K <sub>60</sub>  | 17,0 C              | 0,2      | 4,7 B                 | 0,2      | 12,3 B              | 0,3      | 12,5 B                | 0,3      |
| K <sub>80</sub>  | 15,8 B              | 0,2      | 4,0 A                 | 0,2      | 11,7 B              | 0,3      | 11,8 A                | 0,2      |
| K <sub>100</sub> | 13,9 A              | 0,1      | 3,6 A                 | 0,2      | 10,3 A              | 0,2      | 11,6 A                | 0,2      |

Onde:

X = Média aritmética e  $\sigma$  = Desvio padrão

Letras distintas referem-se a tratamentos estatisticamente diferentes, por teste de Tukey a 95% de confiabilidade - (5% de significância)

Considerou-se teor de sólidos, neste estudo, como sendo a fração residual após evaporação total da água contida no licor negro. Estes sólidos são compostos por uma fração residual inorgânica onde estão presentes os agentes químicos da deslignificação. Na outra fração, considerada orgânica, estão presentes os componentes dissolvidos da madeira durante o processo de polpação.

Segundo a TABELA 11, nota-se que os valores do teor de sólidos são maiores para os licores do processo de obtenção de polpa celulósica com números Kappa menores. Isto se deve ao fato de uma maior quantidade de compostos da madeira, como a lignina, ter sido removido durante o processo de polpação além da maior quantidade de álcali ativo disponibilizado neste processo.

A fração inorgânica do licor negro residual foi maior para o processo de polpação que obteve polpa celulósica com o menor número Kappa, isto se deve a maior proporção de álcali disponibilizado no início do processo de polpação.

Quanto ao álcali residual, valores maiores foram observados para licores residuais advindos de polpas celulósicas com menor número Kappa, isto pode ser explicado pela maior disponibilidade de álcali nestes processos. Porém, há de se ressaltar que todas as amostras de licor negro residual apresentaram valores superiores a 7g/L, pois assim se pode reduzir a possibilidade da condensação das frações de lignina sobre os elementos fibrosos obtidos no processo de polpação.

Conforme proposto em metodologia, após análise dos licores em separado, estes foram misturados para se formar o licor base para obtenção da lignina Kraft. As propriedades do licor base podem ser observadas na TABELA 12.

TABELA 12 – CARACTERÍSTICAS DO LICOR NEGRO BASE.

| Amostra    | Teor de Sólidos (%) |          | Fração Inorgânica (%) |          | Fração Orgânica (%) |          | Álcali Residual (g/L) |          |
|------------|---------------------|----------|-----------------------|----------|---------------------|----------|-----------------------|----------|
|            | X                   | $\sigma$ | X                     | $\sigma$ | X                   | $\sigma$ | X                     | $\sigma$ |
| Licor Base | 15,3                | 0,1      | 4,2                   | 0,2      | 11,1                | 0,2      | 11,6                  | 0,2      |

Onde:

X = Média aritmética e  $\sigma$  = Desvio padrão

Ao avaliar os dados da TABELA 12, percebe-se que todos os valores das propriedades do licor base se encontram dentro da dispersão dos licores negros analisados anteriormente.

As informações presentes na TABELA 12 são apresentadas na forma gráfica (GRÁFICO 1 e 2) na sequência.

GRÁFICO 1 – PROPORÇÃO DOS CONSTITUINTES DO LICOR NEGRO RESIDUAL UTILIZADO NO ESTUDO.

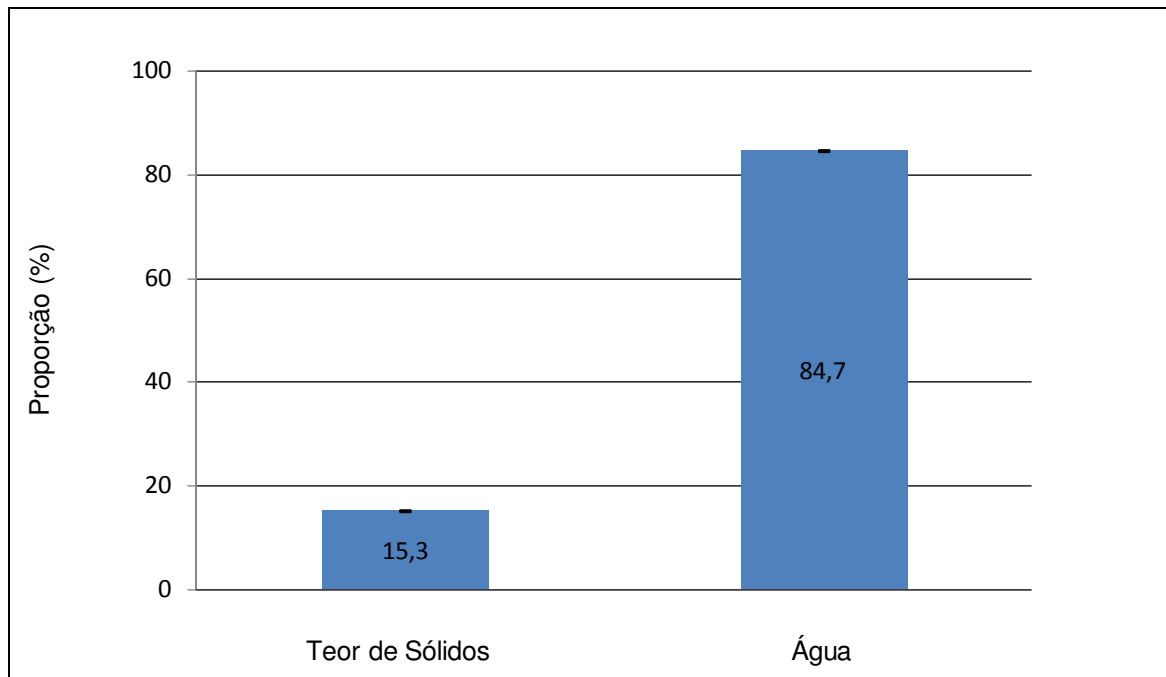
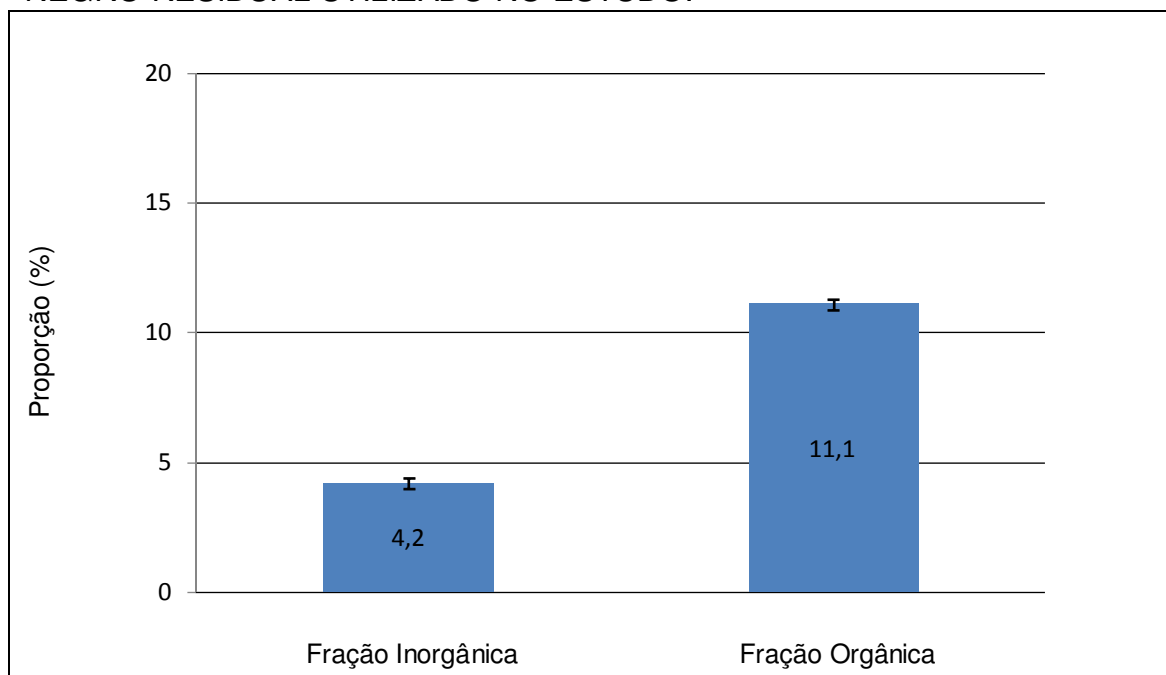


GRÁFICO 2 – FRAÇÕES PRESENTES NO TEOR DE SÓLIDOS DO LICOR NEGRO RESIDUAL UTILIZADO NO ESTUDO.



Analisando as informações do GRÁFICO 1 e 2, percebe-se que a o licor negro base foi composto, como era de se esperar, de forma majoritária pela fração correspondente a água, resultando assim em uma solução de baixa consistência, logo, baixo teor de sólidos. A água é o veículo que transporta os agentes deslignificantes do processo de polpação, bem como mantém os materiais dissolvidos neste processo em suspensão.

Calculando a razão de substâncias orgânicas e inorgânicas em relação à fração total de sólidos do licor, chega-se a valores respectivamente de 27,4% e 72,6%. Estes valores estão de acordo com os valores normalmente praticados em unidades industriais relatados por CARDOSO *et al.* (2000).

Os processos convencionais atualmente empregados na obtenção de polpa celulósica apresentam valores de licor negro, normalmente, oscilando entre 12% a 18% de sólidos totais, isto dependendo da tecnologia empregada e das condições operacionais de processamento.

Em unidades industriais, o licor negro residual, por apresentar grande quantidade de água é encaminhado para sistemas concentradores. Este procedimento tem por objetivo elevar seu teor de sólidos a valores entre 60% a 80%, para então serem queimados visando à produção de energia térmica bem como o reaproveitamento dos agentes químicos.

Mediante a análise do licor base, constata-se que a porção de sólidos é composta por duas frações, uma inorgânica e a outra orgânica. Sendo a fração inorgânica referente aos agentes adicionados no início do processo de polpação (constituída por compostos de sódio e outros elementos químicos que por ventura foram removidos ou dissolvidos no processo de polpação da madeira) e fração orgânica da qual é composta em sua grande maioria por fragmentos de lignina dissolvidos durante o processo de polpação, além de outros constituintes como as hemiceluloses e os extrativos solubilizados neste mesmo processo.

## 5.4 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MICROPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT EM DIFERENTES FAIXAS DE PH

### 5.4.1 ANÁLISE COLORIMÉTRICA

As micropartículas de lignina Kraft obtidas em diferentes níveis pH foram inicialmente caracterizadas quanto aos seus dados colorimétricos.

A lignina Kraft normalmente apresenta aspecto muito distinto quanto à cor, quando comparado com a estrutura da lignina nativa, presente na madeira, isto ocorre em função de modificações químicas estruturais em função dos processos de obtenção. No caso das ligninas Kraft, as modificações são função dos agentes químicos de deslignificação e da alta temperatura do processo de obtenção da polpa celulósica.

Em função da análise colorimétrica, foi possível identificar diferenças significativas entre os dados colorimétricos representados pela luminosidade ( $L^*$ ), saturação da cor ( $C^*$ ), tonalidade ( $H^\circ$ ), sendo possível afirmar que as ligninas obtidas apresentaram colorações distintas, isto pode ser melhor compreendido analisando a FIGURA 32 e a TABELA 13.

FIGURA 32 – LIGNINAS OBTIDAS EM DIFERENTES FAIXAS DE pH.



Fonte: O Autor, 2010.

TABELA 13 – DADOS COLORIMÉTRICOS DAS LIGNINAS OBTIDAS EM DIFERENTES FAIXAS DE pH.

| Amostra | pH  | Luminosidade<br>$L^*$ |          | Saturação<br>$C^*$ |          | Tonalidade<br>$H^\circ$ |          |
|---------|-----|-----------------------|----------|--------------------|----------|-------------------------|----------|
|         |     | X                     | $\sigma$ | X                  | $\sigma$ | X                       | $\sigma$ |
| LK2     | 2,0 | 42,5 C                | 0,5      | 21,8 A             | 0,7      | 66,6 C                  | 0,4      |
| LK4     | 4,0 | 40,1 B                | 0,8      | 21,3 A             | 0,4      | 64,8 B                  | 0,6      |
| LK6     | 6,0 | 37,7 A                | 0,8      | 20,2 A             | 0,8      | 63,6 A                  | 0,4      |

Onde:

X = Média aritmética e  $\sigma$  = Desvio padrão

Letras distintas referem-se a tratamentos estatisticamente diferentes, por teste de Tukey a 95% de confiabilidade - (5% de significância)

Analisando os dados contidos na TABELA 13, se percebe que a lignina obtida em faixa mais ácida (pH=2,0) apresentou valores superiores para a luminosidade, saturação e tonalidade, enquanto que estes foram gradativamente sendo reduzidos a medida que houve um aumento da faixa de pH de obtenção das ligninas (pH=4,0 e pH=6,0). Estas informações indicam que a precipitação da lignina em faixas mais baixas de pH deve contribuir para destruição ou modificação dos grupamentos cromóforos (quinonas, ácidos carboxílicos, grupos carbonila) que promovem a coloração na lignina Kraft.

Os dados indicam que quanto menor for o pH de obtenção das lignina Kraft, estas tenderão a se aproximar mais próximas do branco total, enquanto que o aumento do pH tende a aproximá-las do preto absoluto.

A análise da saturação indica que as cores se apresentam altamente saturadas, distantes das cores puras.

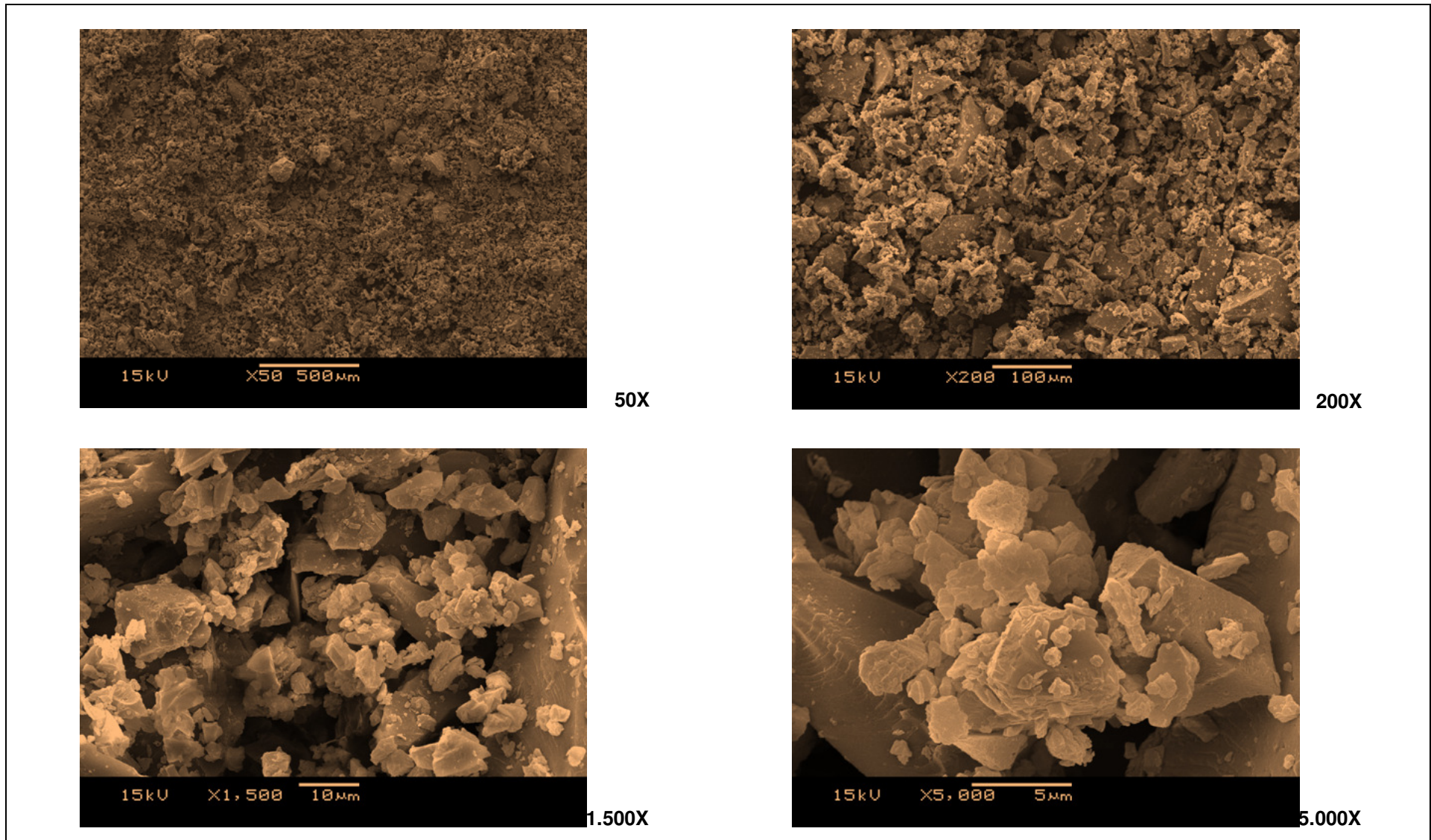
Enquanto que, com relação à tonalidade, independentemente do pH de obtenção, as amostras se apresentaram entre a cor vermelha (0º) e o amarelo (90º), indicando uma cor marrom que tende ser mais próxima do vermelho.

A cor e sua homogeneidade são importantes fatores quando se trata de substâncias que irão ser utilizados na preparação e produção do papel. Isto ocorre ao avaliar o segmento de papel e cartão utilizados em embalagens, bem como para os segmentos de escrita, impressão e para fins sanitários.

#### **5.4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

São apresentadas na FIGURA 33, 34 e 35 micrografias em diferentes aproximações utilizando o microscópio eletrônico de varredura.

FIGURA 33 – CONJUNTO DE MICROGRAFIAS – MICROPARTÍCULAS DE LIGNINA OBTIDA EM PH=2,0.



Fonte: O Autor, 2010.



FIGURA 34 – CONJUNTO DE MICROGRAFIAS – MICROPARTÍCULAS DE LIGNINA OBTIDA EM pH=4,0.

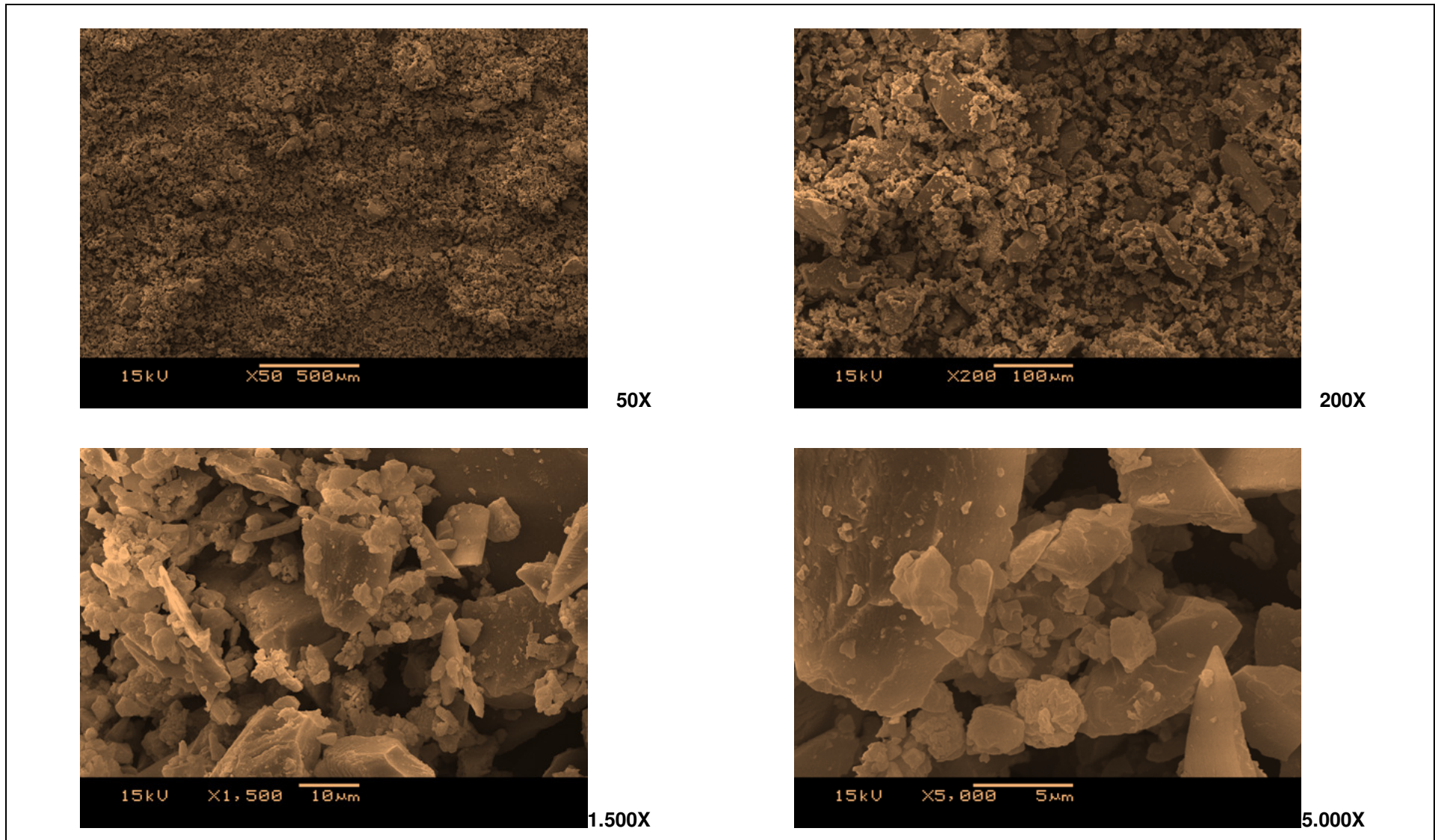
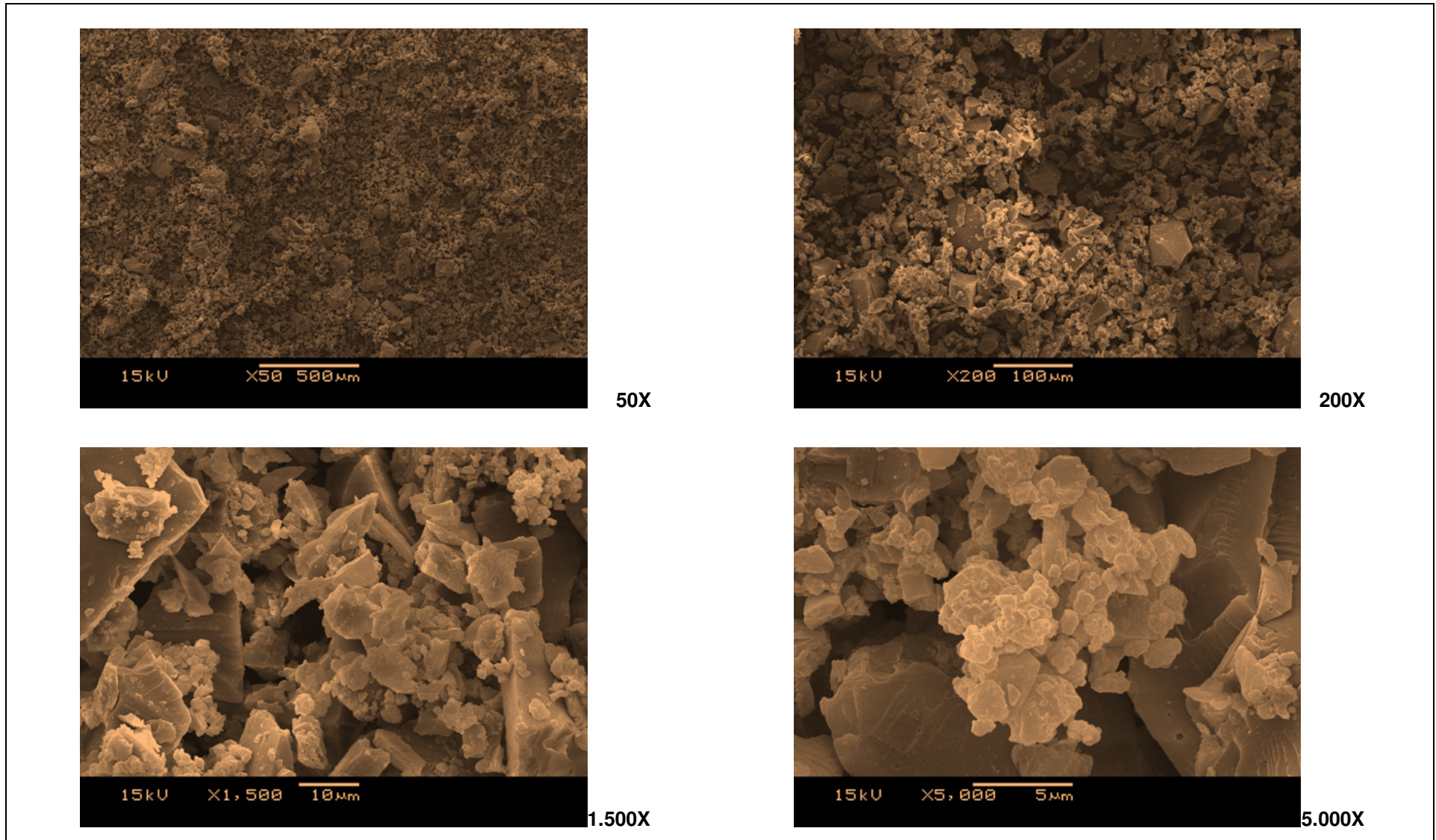


FIGURA 35 – CONJUNTO DE MICROGRAFIAS – MICROPARTÍCULAS DE LIGNINA OBTIDA EM pH=6,0.



As micrografias apresentadas na FIGURA 33, 34 e 35 mostram grande heterogeneidade nas dimensões e formato das micropartículas de lignina Kraft obtidas.

As micropartículas de lignina Kraft, independentemente do seu pH de obtenção, apresentaram formatos difusos e com tamanhos que variam entre 1  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ .

Uma análise mais detalhada das figuras, demonstra haver pequenos fragmentos inferiores a 1  $\mu\text{m}$ .

Isto ocorreu, sem dúvida, em função do sistema de classificação adotado no estudo, assim, partículas de dimensões superiores a 100  $\mu\text{m}$  não foram observadas nesta análise.

#### **5.4.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E GRUPOS HIDROXÍLICOS**

Os valores determinados para o rendimento de recuperação, composição química das ligninas bem como a análise dos grupos funcionais hidroxílicos são descritos na TABELA 14 e TABELA 15. Os ANEXOS 5, 6 e 7 apresentam os resultados das análises de variância para as propriedades avaliadas das ligninas Kraft.

TABELA 14 – RENDIMENTO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS LIGNINAS EM FUNÇÃO DA FAIXA DE pH DE RECUPERAÇÃO.

| Amostra | pH  | Rendimento de Recuperação |          | Material Inorgânico |          | Lignina |          | Carboidratos |          | Enxofre |          |
|---------|-----|---------------------------|----------|---------------------|----------|---------|----------|--------------|----------|---------|----------|
|         |     | (%)                       | (%)      | (%)                 | (%)      | (%)     | (%)      | (%)          | (%)      | (%)     | (%)      |
|         |     | X                         | $\sigma$ | X                   | $\sigma$ | X       | $\sigma$ | X            | $\sigma$ | X       | $\sigma$ |
| LK2     | 2,0 | 52,3 C                    | 0,6      | 1,2 A               | 0,1      | 93,1 C  | 0,4      | 1,3 A        | 0,2      | 1,82 A  | 0,12     |
| LK4     | 4,0 | 45,4 B                    | 0,8      | 1,4 A               | 0,2      | 87,6 B  | 0,3      | 1,9 B        | 0,2      | 1,74 A  | 0,16     |
| LK6     | 6,0 | 28,6 A                    | 1,8      | 1,9 B               | 0,2      | 85,5 A  | 0,3      | 2,3 B        | 0,3      | 1,61 A  | 0,13     |

Onde:

X = Média aritmética e  $\sigma$  = Desvio padrão

Letras distintas referem-se a tratamentos estatisticamente diferentes, por teste de Tukey a 95% de confiabilidade - (5% de significância)

TABELA 15 – GRUPOS FUNCIONAIS HIDROXÍLICOS DAS LIGNINAS EM FUNÇÃO DA FAIXA DE pH DE RECUPERAÇÃO.

| Amostra | pH  | OH Totais |          | OH Fenólicos |          | OH Alifáticos |          |
|---------|-----|-----------|----------|--------------|----------|---------------|----------|
|         |     | (%)       | (%)      | (%)          | (%)      | (%)           | (%)      |
|         |     | X         | $\sigma$ | X            | $\sigma$ | X             | $\sigma$ |
| LK2     | 2,0 | 6,5 A     | 0,4      | 2,5 A        | 0,2      | 4,0 A         | 0,6      |
| LK4     | 4,0 | 8,2 B     | 0,4      | 3,4 B        | 0,2      | 4,8 AB        | 0,5      |
| LK6     | 6,0 | 9,3 C     | 0,5      | 3,7 B        | 0,3      | 5,6 B         | 0,6      |

Onde:

X = Média aritmética e  $\sigma$  = Desvio padrão

Letras distintas referem-se a tratamentos estatisticamente diferentes, por teste de Tukey a 95% de confiabilidade - (5% de significância)

Em função da análise dos dados contidos na TABELA 14, nota-se que o valor do rendimento de recuperação da lignina Kraft sofreu forte influência em relação à faixa de pH testados. Os valores de rendimento de recuperação obtidos demonstram que são superiores em função da redução do pH. Esta variação pode ser explicada em função da condensação dos fragmentos de lignina, pois os fenolatos que se apresentam dispersos e suspensos nas soluções alcalinas tenderam a ser complexados em fragmentos e cadeias maiores à medida que houve a acidificação da solução. Assim, os fragmentos condensados na faixa de pH=6,0 se apresentavam extremamente pequenos para serem retidos pelo sistema de filtragem, enquanto que, a acidificação a um patamar de pH=2,0, pode promover a formação de fragmentos grandes e complexos a ponto de serem retidos de maneira mais eficiente no sistema de filtragem.

A análise da composição química mostrou que houve influência direta do pH de obtenção sobre a quantidade de material inorgânico presente nas ligninas Kraft, sendo este valor superior no material obtido em faixa de pH=6,0. A baixa quantidade de material inorgânico presente na lignina Kraft obtida em pH=2,0 foi devido ao fato da maior adição de ácido sulfúrico, que promoveu a neutralização e decomposição dos sais de sódio presentes no licor negro base utilizado para obtenção da lignina Kraft.

A quantidade de material inorgânico é um importante parâmetro de qualidade da lignina obtida. Valores inferiores a 3% são considerados normais para ligninas comerciais.

Quanto a pureza do material, percebe-se que a maior quantidade de lignina foi observada para o material obtido na faixa de pH=2,0 e a menor quantidade na faixa de pH=6,0. Esta proporção menor em termos de lignina presente é explicada pelas contaminações de material inorgânico e carboidratos presentes, assim quanto maior a proporção destes dois últimos, menor será a proporção de lignina e conseqüentemente, sua pureza.

Em relação ao teor de carboidratos, pode-se observar diferenças entre as faixas de pH de obtenção das ligninas Kraft, sendo o menor valor determinado para o ponto mais ácido (pH=2,0), enquanto que o maior nível de contaminação se deu no pH=6,0. Esta tendência de redução da contaminação por carboidratos pode ser explicada pela quantidade de ácido utilizado para estabelecer as faixas de pH, onde para faixas mais ácidas, se demandou uma maior quantidade de ácido sulfúrico, proporcionando uma hidrólise de frações de cadeias de carboidratos residuais do processo de polpação ainda presentes no material retido.

Os valores de teor de enxofre não se mostraram diferentes em função da faixa de pH de obtenção, porém, estes se mostram baixos e dentro dos valores normais para ligninas Kraft de pureza elevada.

A lignina Kraft ou qualquer outra lignina obtida por outros processos apresentam grupos funcionais característicos, como os já mencionados anteriormente na revisão bibliográfica. Entretanto, devido ao direcionamento da lignina Kraft para sua possível combinação com um amido funcional e incorporação no papel, optou-se por avaliar somente os grupos funcionais hidroxílicos, pois estes possivelmente podem ser grupos funcionais importantes para a formação ligações intermoleculares para a formação do papel.

Os dados da TABELA 15 mostram os valores dos grupos hidroxílicos determinados por via convencional, baseada na titulação condutimétrica das amostras de lignina Kraft.

Pode-se observar que houve diferenças significativas em termos de grupos hidroxílicos totais nas ligninas Kraft obtidas em diferentes faixas de pH. Os resultados mostram que a reatividade da lignina Kraft baseada na determinação destes grupos foi menor em função da redução do pH de obtenção. Este comportamento foi observado também para os grupos hidroxílicos fenólicos e alifáticos.

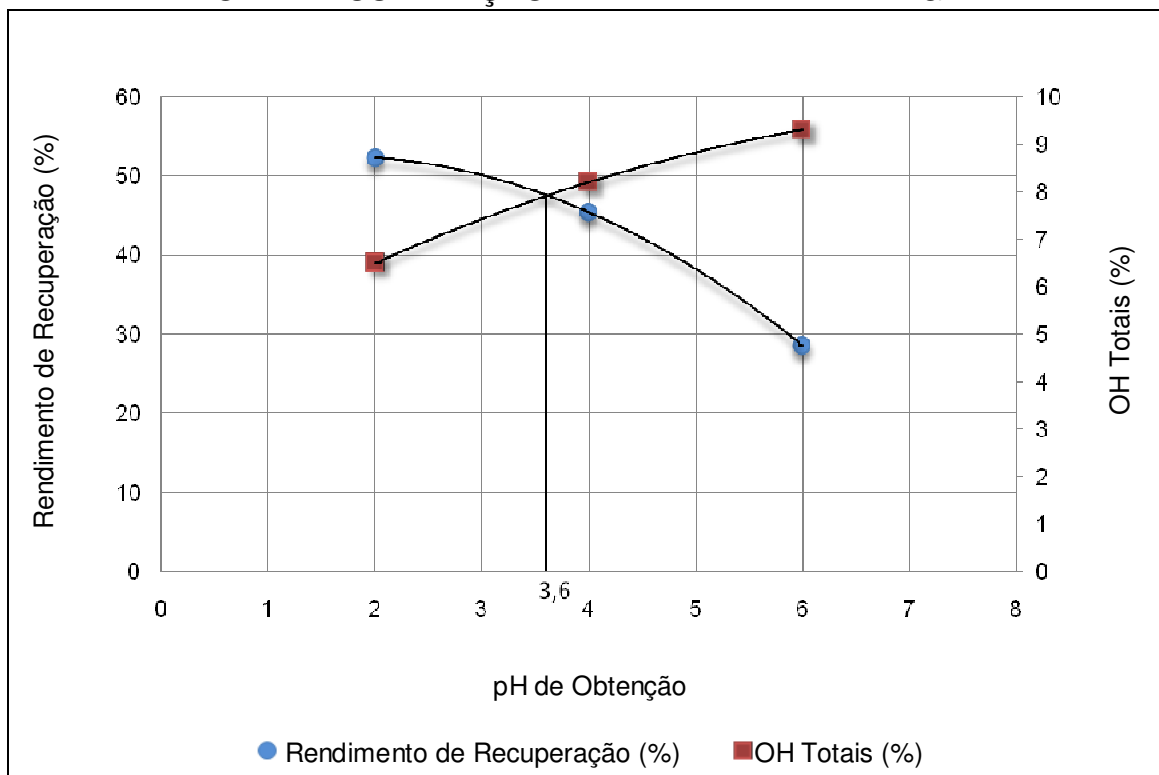
A alteração da quantidade de grupos funcionais das ligninas pode ser associada à atividade iônica da solução do licor negro base. Nesta solução coexistem substâncias detentoras de íons  $H^+$  e  $OH^-$ . Assim, ao se controlar a faixa de pH da solução do licor que continha lignina Kraft, isto em função da adição do ácido sulfúrico, íons  $H^+$  foram disponibilizados na reação, promovendo a condensação dos fragmentos de lignina, conseqüentemente, a quantidade de íons  $OH^-$  foi, gradativamente, sendo reduzido. Com esta modificação na atividade iônica da solução base, foi possível formar fragmentos contendo diferentes proporções de grupos funcionais hidroxílicos.

## **5.5 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MICROPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT UTILIZADAS COMO AGENTE**

Em função da análise dos resultados do rendimento de obtenção e reatividade das micropartículas de lignina Kraft, foi construído um Gráfico que relaciona estas duas informações. Com os dados ordenados, foram ajustadas duas funções polinomiais de segunda ordem para cada conjunto de dados, com o objetivo de se determinar um ponto ótimo que relacionasse o maior rendimento de obtenção com a maior reatividade em termos de grupos hidroxílicos totais.

O GRÁFICO 3, mostra o ajuste das linhas de tendência bem como a determinação do ponto ótimo em relação ao rendimento de recuperação e reatividade da lignina Kraft.

GRÁFICO 3 – DETERMINAÇÃO DO PONTO QUE MAXIMIZA O RENDIMENTO DE RECUPERAÇÃO E A REATIVIDADE DA LIGNINA KRAFT.



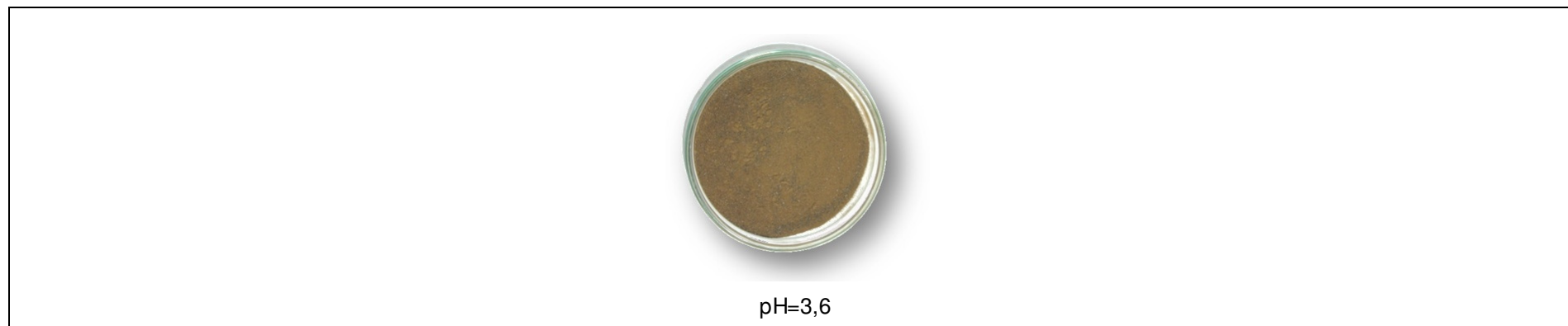
Em função da análise do GRÁFICO 3, pode-se observar o ponto onde as duas linhas de tendência se cruzaram. Este ponto foi considerado como sendo a região onde se conseguiria maximizar o rendimento de recuperação e a reatividade da lignina Kraft. O pH igual a 3,6 foi o ponto estimado onde as duas linhas se cruzaram.

Após a identificação da condição de pH que maximiza o rendimento de recuperação e a reatividade em termos de grupos hidroxílicos totais, uma quantidade considerável de licor foi processado na faixa de pH 3,6 visando sua conversão em micropartículas de lignina Kraft (FIGURA 36 e FIGURA 37) para serem utilizadas na continuidade do estudo.

As informações referentes a análise colorimétrica, rendimento de recuperação, composição química e grupos funcionais hidroxílicos são apresentadas nas TABELAS 16, 17 e 18.



FIGURA 36 – LIGNINA KRAFT OBTIDA EM pH=3,6.



Fonte: O Autor, 2010.

TABELA 16 – DADOS COLORIMÉTRICOS DA LIGNINA OBTIDA EM pH=3,6.

| Amostra                 | pH  | Luminosidade |          | Saturação |          | Tonalidade |          |
|-------------------------|-----|--------------|----------|-----------|----------|------------|----------|
|                         |     | L*           |          | C*        |          | H°         |          |
|                         |     | X            | $\sigma$ | X         | $\sigma$ | X          | $\sigma$ |
| LK <sub>Utilizada</sub> | 3,6 | 40,4         | 0,3      | 21,1      | 0,1      | 65,0       | 0,2      |

Onde:

X = Média aritmética e  $\sigma$  = Desvio padrão

FIGURA 37 – CONJUNTO DE MICROGRAFIAS – MICROPARTÍCULAS DE LIGNINA OBTIDA EM pH=3,6.

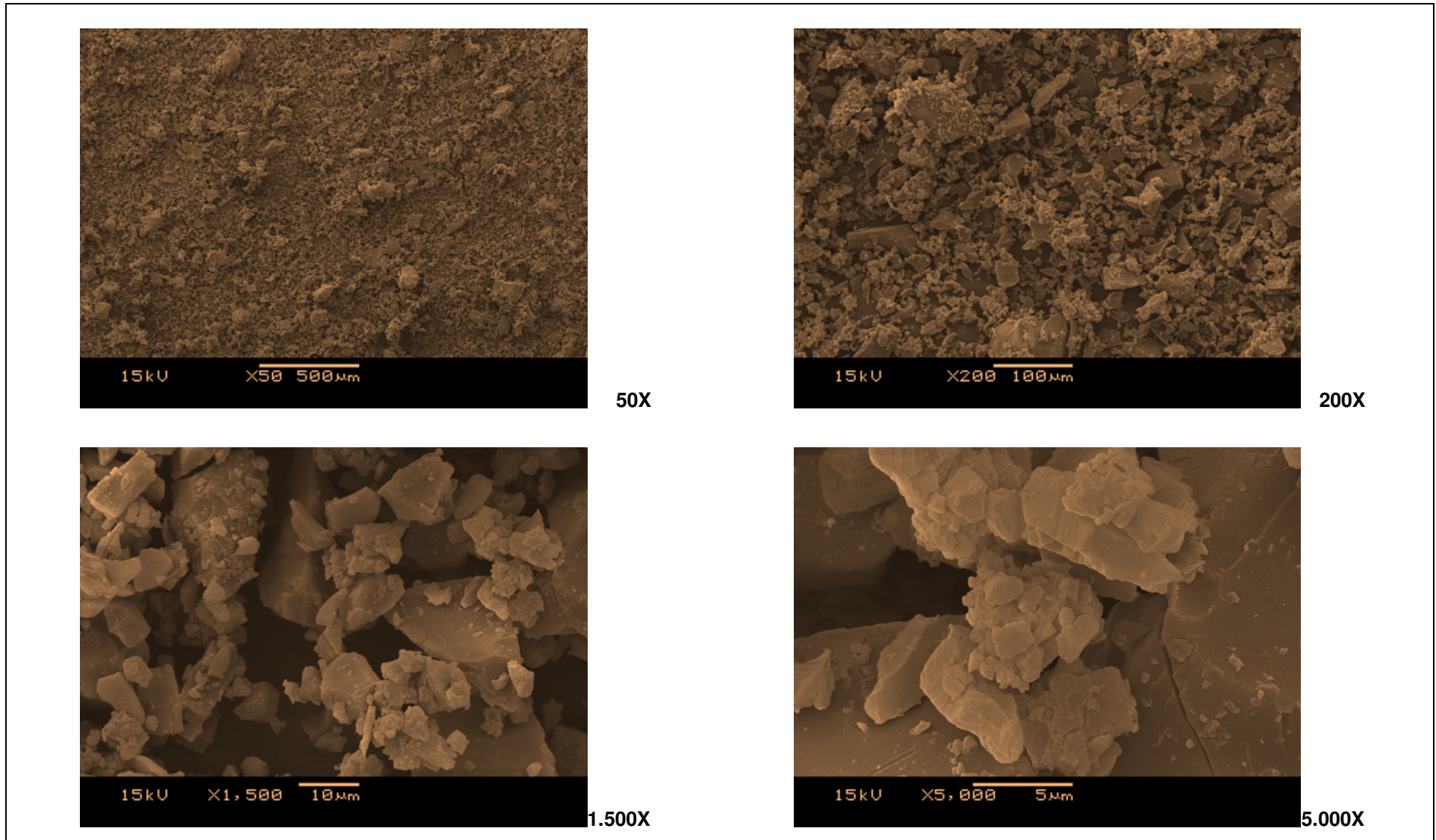


TABELA 17 – RENDIMENTO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LIGNINA OBTIDA EM pH=3,6.

| Amostra                 | pH  | Rendimento de Recuperação |          | Material Inorgânico |          | Lignina |          | Carboidratos |          | Enxofre |          |
|-------------------------|-----|---------------------------|----------|---------------------|----------|---------|----------|--------------|----------|---------|----------|
|                         |     | (%)                       |          | (%)                 |          | (%)     |          | (%)          |          | (%)     |          |
|                         |     | X                         | $\sigma$ | X                   | $\sigma$ | X       | $\sigma$ | X            | $\sigma$ | X       | $\sigma$ |
| LK <sub>Utilizada</sub> | 3,6 | 49,4                      | 0,5      | 1,3                 | 0,1      | 89,4    | 0,3      | 3,1          | 0,3      | 1,7     | 0,13     |

Onde:

X = Média aritmética e  $\sigma$  = Desvio padrão

TABELA 18 – GRUPOS FUNCIONAIS HIDROXÍLICOS DA LIGNINA OBTIDA EM pH=3,6.

| Amostra                 | pH  | OH totais |          | OH fenólicos |          | OH alifáticos |          |
|-------------------------|-----|-----------|----------|--------------|----------|---------------|----------|
|                         |     | (%)       |          | (%)          |          | (%)           |          |
|                         |     | X         | $\sigma$ | X            | $\sigma$ | X             | $\sigma$ |
| LK <sub>Utilizada</sub> | 3,6 | 7,8       | 0,3      | 3,2          | 0,2      | 4,6           | 0,4      |

Onde:

X = Média aritmética e  $\sigma$  = Desvio padrão

Avaliando os dados contidos na TABELA 16, é possível observar que a lignina obtida no pH=3,6 apresentou dados colorimétricos intermediários ao pH=2,0 e pH=4,0. Os dados indicam que as micropartículas de lignina Kraft utilizadas para a combinação com o amido anfótero tendem a possuir uma luminosidade mais próxima do preto absoluto. A análise da saturação indica que a cor se apresenta distantes da cor pura, e em relação à tonalidade, a amostra tendeu a apresentar coloração marrom.

A análise das micrografias (FIGURA 37) mostra que se obteve sistemas micrométricos entre 1  $\mu\text{m}$  a 1000  $\mu\text{m}$ , caracterizando assim, a formação de micropartículas, sendo esta padronização proposta por THIES (1996).

Esta mesma figura, mostra que as micropartículas de lignina Kraft obtida no pH=3,6 apresentaram formas irregulares, difusas e heterogêneas quanto a dispersão e tamanho, porém sendo muito semelhante às micropartículas obtidas nos patamares de pH anteriormente analisados.

Com relação ao rendimento de recuperação, a TABELA 17 mostra que a lignina obtida no pH=3,6 apresentou valor muito próximo a 50% estando este valor um pouco superior ao que foi estimado pela linha de tendência ajustada na projeção, entretanto, este patamar está condizente com os valores de rendimento descritos por LIN e DENCE (1992).

Quanto à composição química a TABELA 17 indica que os valores referentes ao material inorgânico, lignina e teor de enxofre se apresentaram dentro do esperado. Entretanto, quanto ao teor de carboidratos, este se mostrou superior ao esperado, ou seja, superior a faixa de pH=4,0. Esta pequena contaminação pode ter sido a responsável pelo rendimento superior ao esperado. Provavelmente, esta contaminação se deu por alguma deficiência no momento da purificação da lignina em uma das etapas de lavagem do material retido pelo sistema de filtragem.

Quanto à reatividade do material, baseado no conteúdo de grupos hidroxílicos apresentados na TABELA 18, este se apresentou condizente com os valores relatados por outros autores (LIN e DENCE, 1992; ZAKIS, 1994; NAGY *et al.*, 2010) para ligninas obtidas através do processamento de licores industriais e de experimentos que utilizaram madeiras de espécies coníferas.

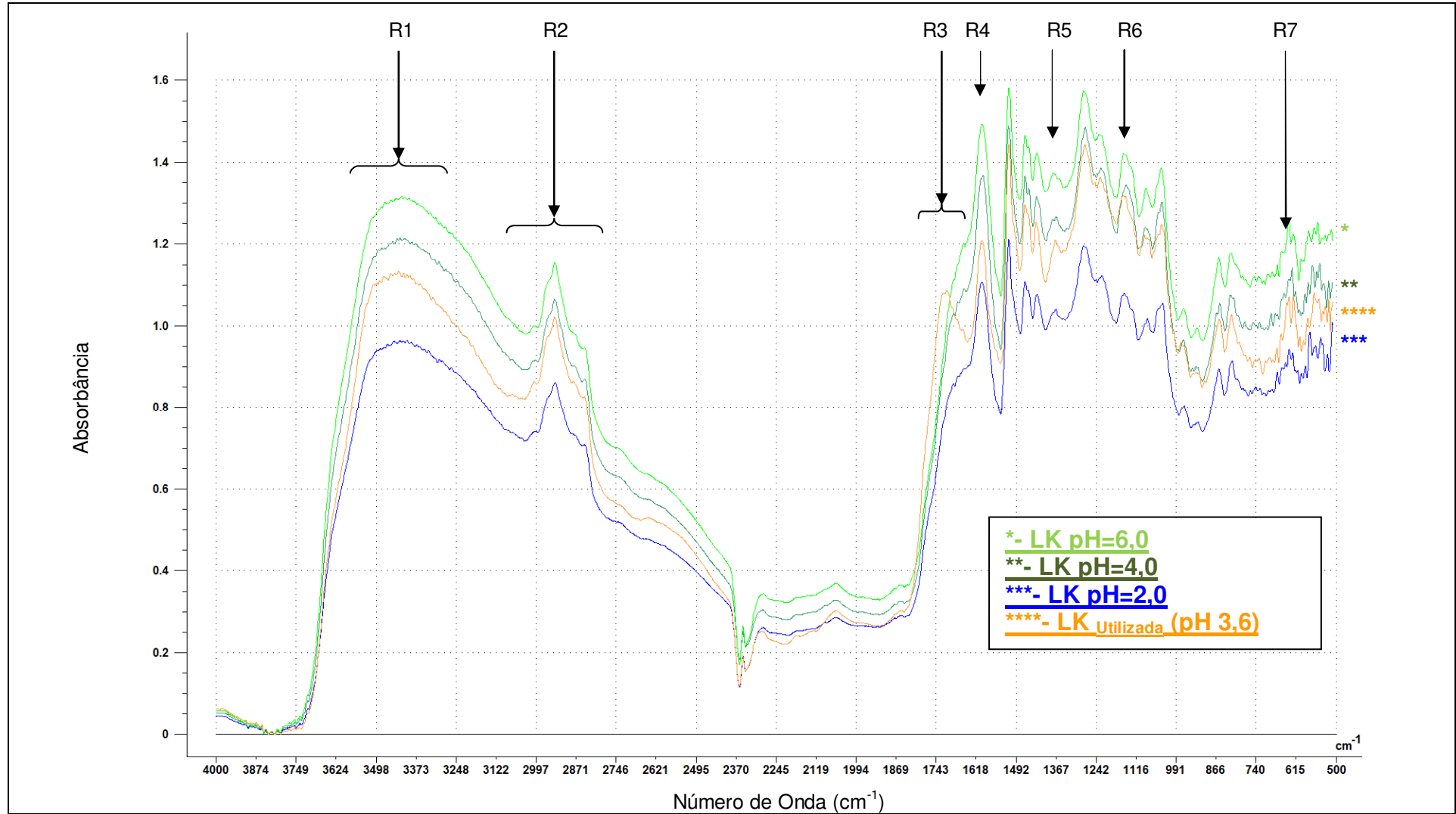
## 5.6 ESPECTROFOTOMETRIA POR INFRAVERMELHO (IRS)

Todas as ligninas Kraft obtidas no estudo foram analisadas por meio da técnica de espectrometria no infravermelho médio. Esta técnica tem sido utilizada para a caracterização dos constituintes de cadeia polimérica, pois, permite determinar diversos tipos de ligações e grupos funcionais.

Os espectros no infravermelho das amostras obtidas foram registrados na região entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $500\text{ cm}^{-1}$  devido ser esta a região de maior utilidade para o estudo de moléculas orgânicas. Os espectros podem ser visualizados na FIGURA 38. Cada um destes reflete a média de três leituras realizadas de cada uma das amostras analisadas.

A análise dos espectros, mostra a existência de diferenças entre as ligninas obtidas nos vários patamares de pH. Diversas regiões apresentaram absorções diferenciadas e assim é correto afirmar que há a existência de diferenças significativas na estrutura das ligninas. Para efeito de análise neste estudo, sete regiões de interesse foram identificadas e chamadas de R1, R2, R3, R4, R5, R6 e R7 sendo estas descritas na sequência.

FIGURA 38 – ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DAS LIGNINAS ESTUDADAS.



Fonte: O Autor, 2010.

Conforme destacado na FIGURA 38, a região denominada de R1, correspondente a banda entre  $3412\text{ cm}^{-1}$  a  $3460\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída aos grupos OH nas ligninas. A análise desta região apresenta uma intensidade maior de absorção para a lignina obtida no pH=6,0, sendo a intensidade da banda diminuída de forma gradativamente à medida que o pH de obtenção das ligninas foi sendo acidificado. As informações de absorbância nesta região confirmam os valores determinados pela via convencional, onde, ligninas obtidas a uma faixa de pH superior apresentaram maior quantidade de grupos funcionais hidroxílicos.

A região R2, compreendendo a faixa entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  a  $2842\text{ cm}^{-1}$ , pode corresponder a diversos grupos funcionais. Especificamente, em  $3000\text{ cm}^{-1}$ , ao estiramento C-H aromático,  $2936\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  ao estiramento C-H alifático em grupos metila e metileno. Estas bandas podem ser atribuídas aos grupos metoxila, onde segundo a análise convencional, se mostraram substancialmente mais elevadas para as ligninas obtidas em faixas inferiores de pH.

Já a região R3, correspondeu à faixa entre  $1743\text{ cm}^{-1}$  e  $1675\text{ cm}^{-1}$ . Neste intervalo, pode ser observado ligações C=O de cetonas não conjugadas, grupos carbonilas e éster, aldeídos conjugados e ácidos carboxílicos. Os grupos carbonilas observados nesta região tendem a ser advindos de contaminações por carboidratos. Comparando os resultados da composição química das ligninas com os espectros gerados, observou-se um valor superior em termos de carboidratos presentes na lignina Kraft obtida no pH=3,6. A região que identificada a contaminação por carboidratos pode ser observada facilmente na FIGURA 38, isto por apresentar uma absorção diferenciada quando comparada aos outros espectros das ligninas obtidas no pH=2,0, 4,0 e 6,0.

A região R4, próxima a  $1600\text{ cm}^{-1}$  destacada na FIGURA 38, tende a representar a absorção da estrutura aromática presente na lignina, região esta característica deste componente químico da madeira.

A região R5, situada entre  $1365\text{ cm}^{-1}$  e  $1370\text{ cm}^{-1}$ , indica a presença de ligação de Carbono alifático com Hidrogênio (C-H) em  $\text{CH}_3$  e Grupos hidroxílicos fenólicos. Mais uma vez as avaliações das absorvâncias dos espectros confirmam os valores determinados por via convencional, onde as ligninas obtidas em pH mais elevados apresentaram valores superiores de grupos hidroxílicos fenólicos.

A região R6 localizada próxima a  $1140\text{ cm}^{-1}$  está associada com a deformação no plano da ligação entre carbono aromático e hidrogênio, ligações típicas para unidades guaiacil predominantes em ligninas de coníferas.

A literatura relata possíveis associações do elemento enxofre na estrutura da lignina na região R7 em  $620\text{ cm}^{-1}$ .

Todas as regiões descritas anteriormente estão de acordo com as regiões observadas na análise de ligninas Kraft em estudos anteriormente desenvolvidos por LIN e DENCE (1992).

## **5.7 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE DO PAPEL**

As figuras apresentadas na sequência (FIGURA 40, 41 e 42) retratam a superfície do papel confeccionado mediante a utilização da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Visando facilitar a compreensão das figuras, foi proposta a utilização de uma codificação representada pelo número Kappa (K) das polpas celulósicas, da carga adicionada de micropartículas de lignina Kraft (LK) e da carga de amido anfótero (AF).

A identificação das micropartículas de lignina Kraft se deu em função da utilização da técnica espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Assim, em função da comparação da composição química, foi possível indicar a localização deste agente. Com relação à identificação do amido anfótero, este foi associado às porções de massas desuniformes compostas por conjuntos de pequenos fragmentos de elementos fibrosos (finos).



As micrografias contidas na FIGURA 39 apresentam, em diversos graus de magnitude, a superfície formada em função da utilização de polpas celulósicas com diferentes graus de deslignificação. Nestas, é possível perceber diferenças sobre a topografia das folhas em função da acomodação dos elementos fibrosos.

A FIGURA 40 apresenta detalhes da incorporação das micropartículas de lignina Kraft e da ação da utilização do amido anfótero sobre os elementos fibrosos. Nestas figuras é possível observar, em destaque por meio de setas indicadoras, as micropartículas de lignina Kraft aderidas sobre os elementos fibrosos, bem como a de agregados constituídos de finos.

A FIGURA 41 retrata a combinação dos dois agentes, micropartículas de lignina Kraft e amido anfótero sobre os elementos fibrosos. Nestas micrografias, pode-se perceber, mediante o acompanhamento das setas indicadoras, um aumento significativo da fixação em função da combinação dos dois agentes.

A FIGURA 42 apresenta em detalhes o efeito do processo de refinação sobre os elementos fibrosos, bem como a interação dos conjuntos de fibrilas que auxiliam na fixação dos agentes utilizados no estudo. Outro ponto a ser destacado nestas micrografias corresponde as regiões onde ocorreram a fixação dos agentes.

FIGURA 39 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS FOLHAS DE PAPEL.

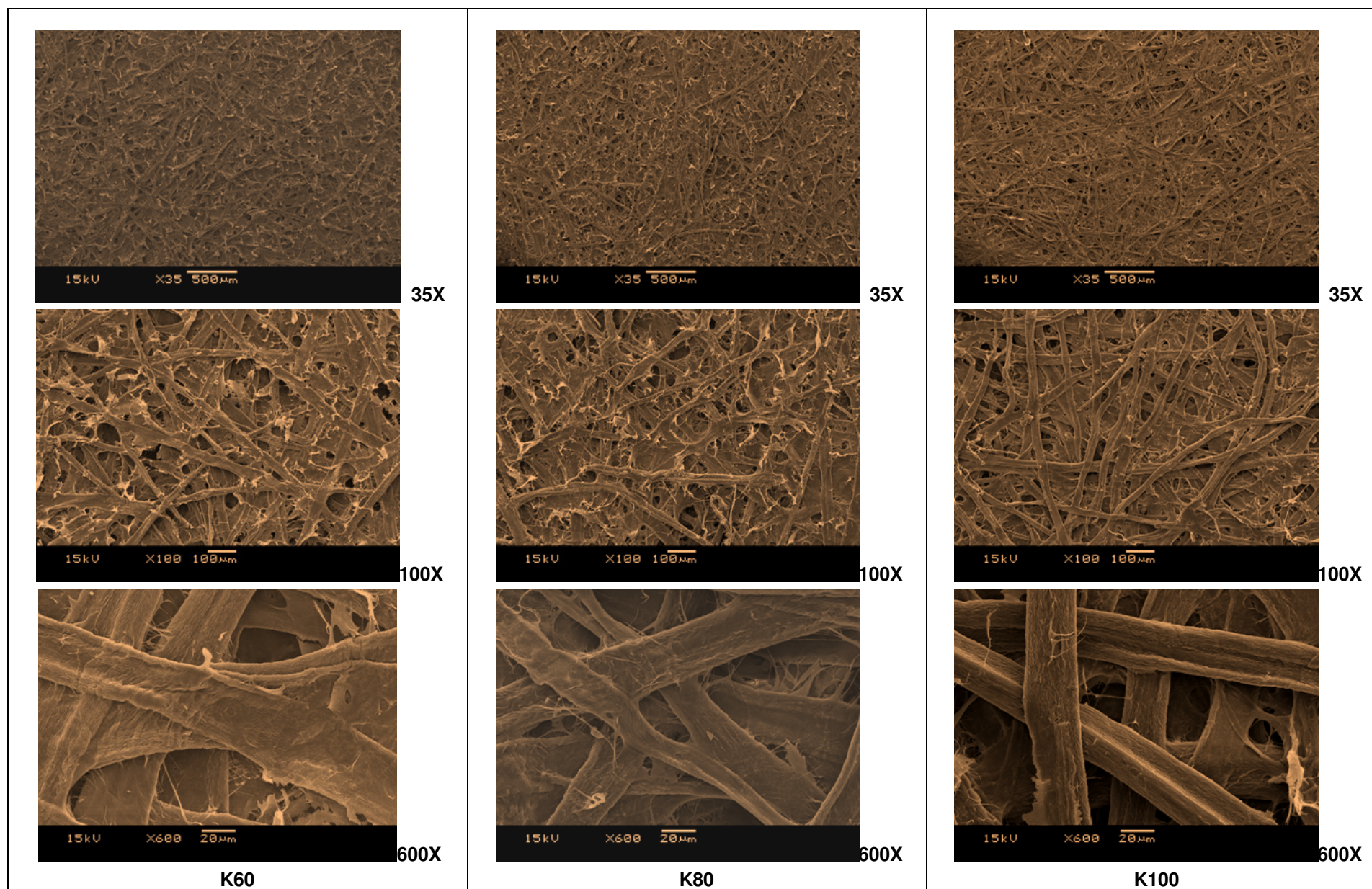


FIGURA 40 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS FOLHAS DE PAPEL.

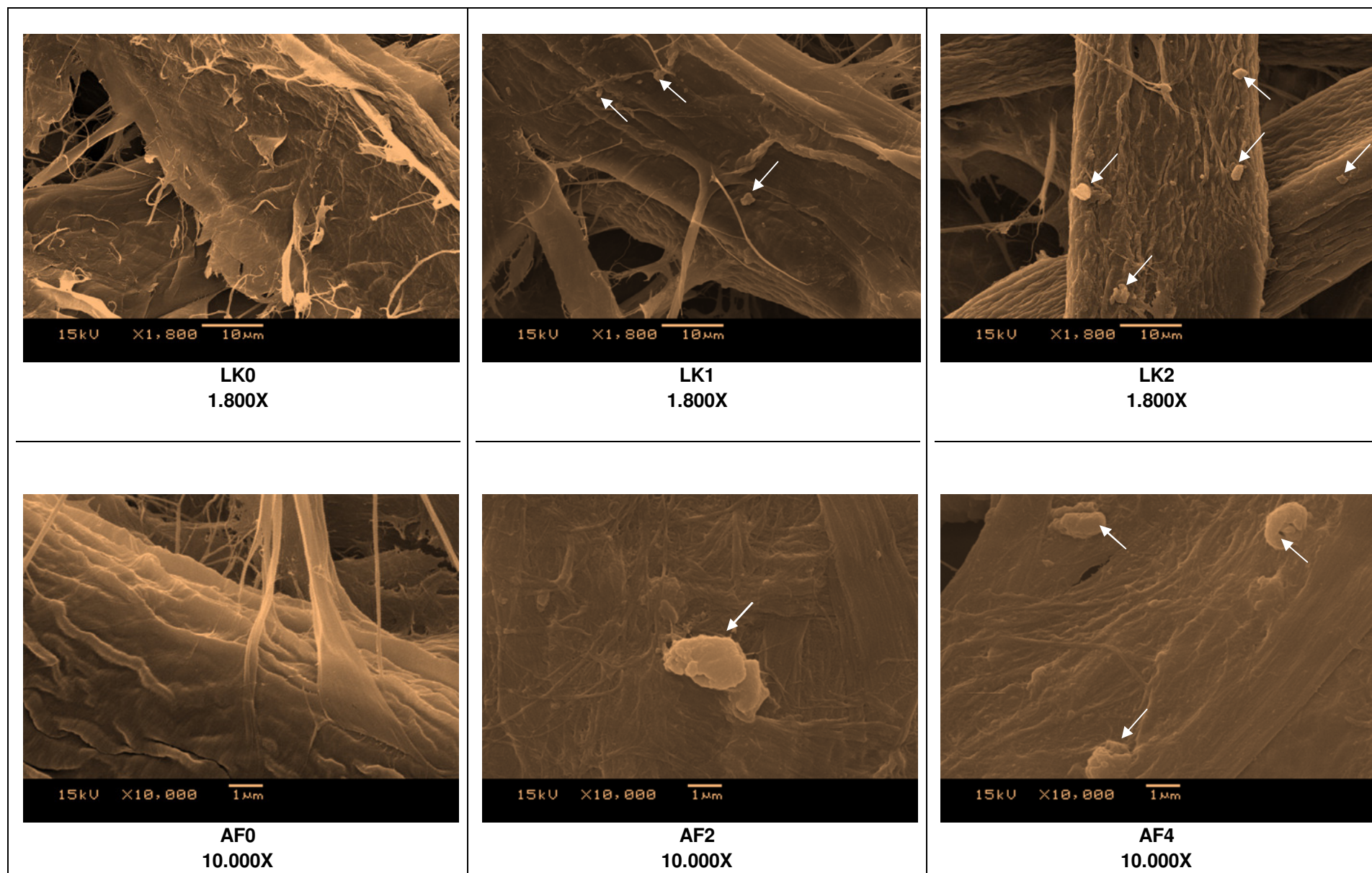


FIGURA 41 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS FOLHAS DE PAPEL.

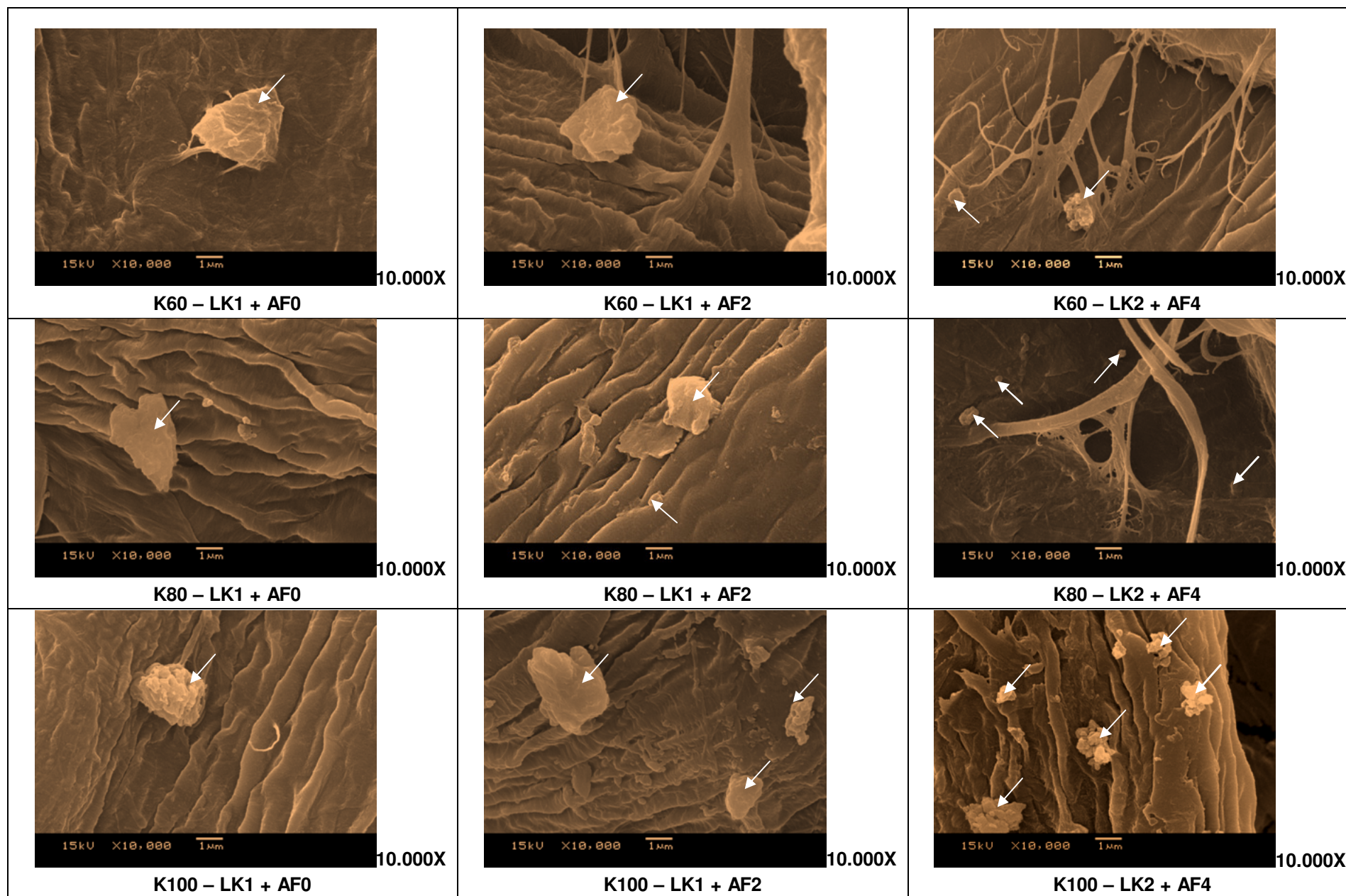
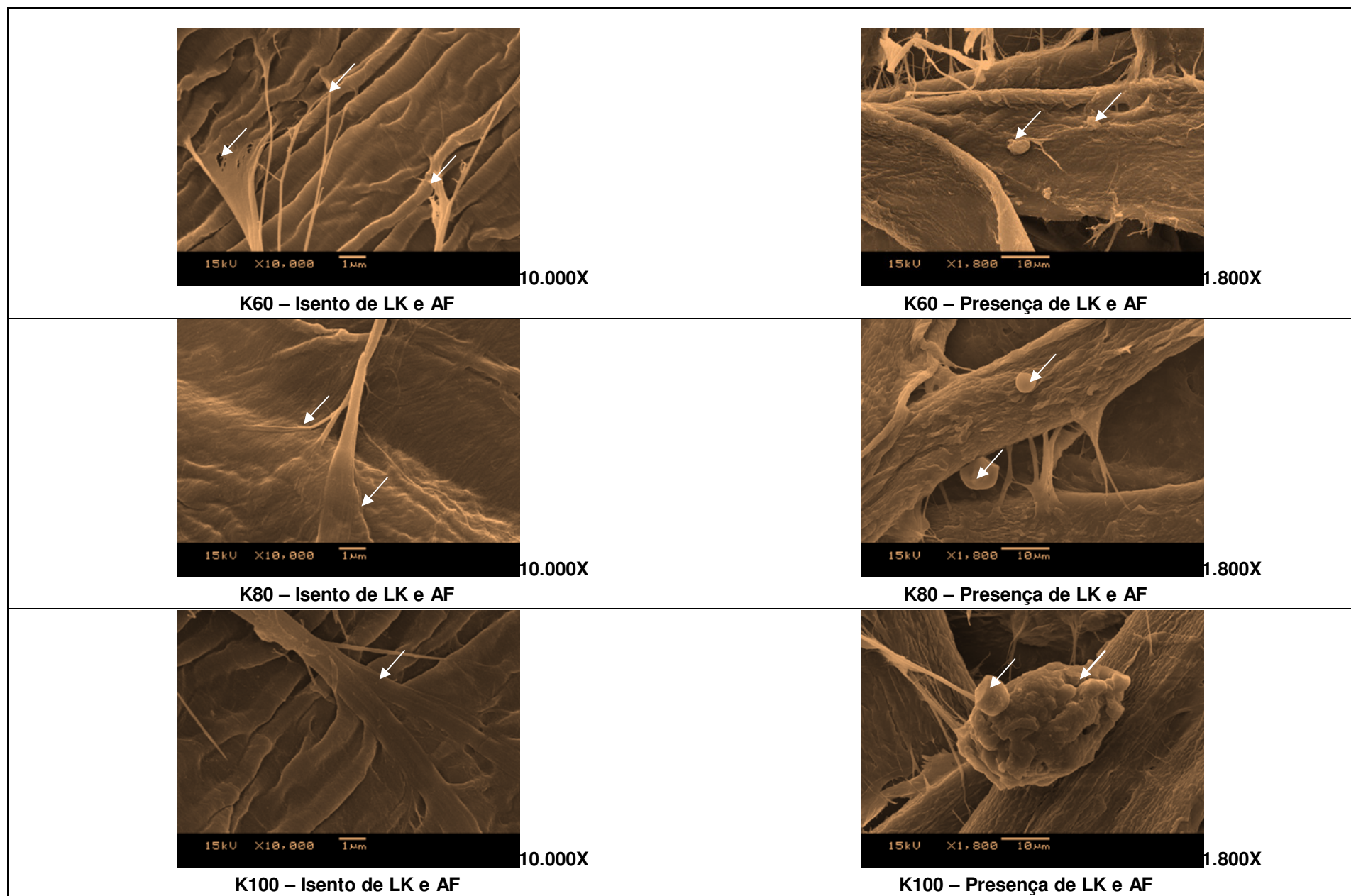


FIGURA 42 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS FOLHAS DE PAPEL.



Considerando o que foi observado nas micrografias, pode-se notar a existência de diferenças na estrutura do papel, formada pelo conjunto dos elementos fibrosos.

Em função destas, pode-se propor possíveis mecanismos de interação entre as substâncias utilizadas no estudo e os elementos fibrosos.

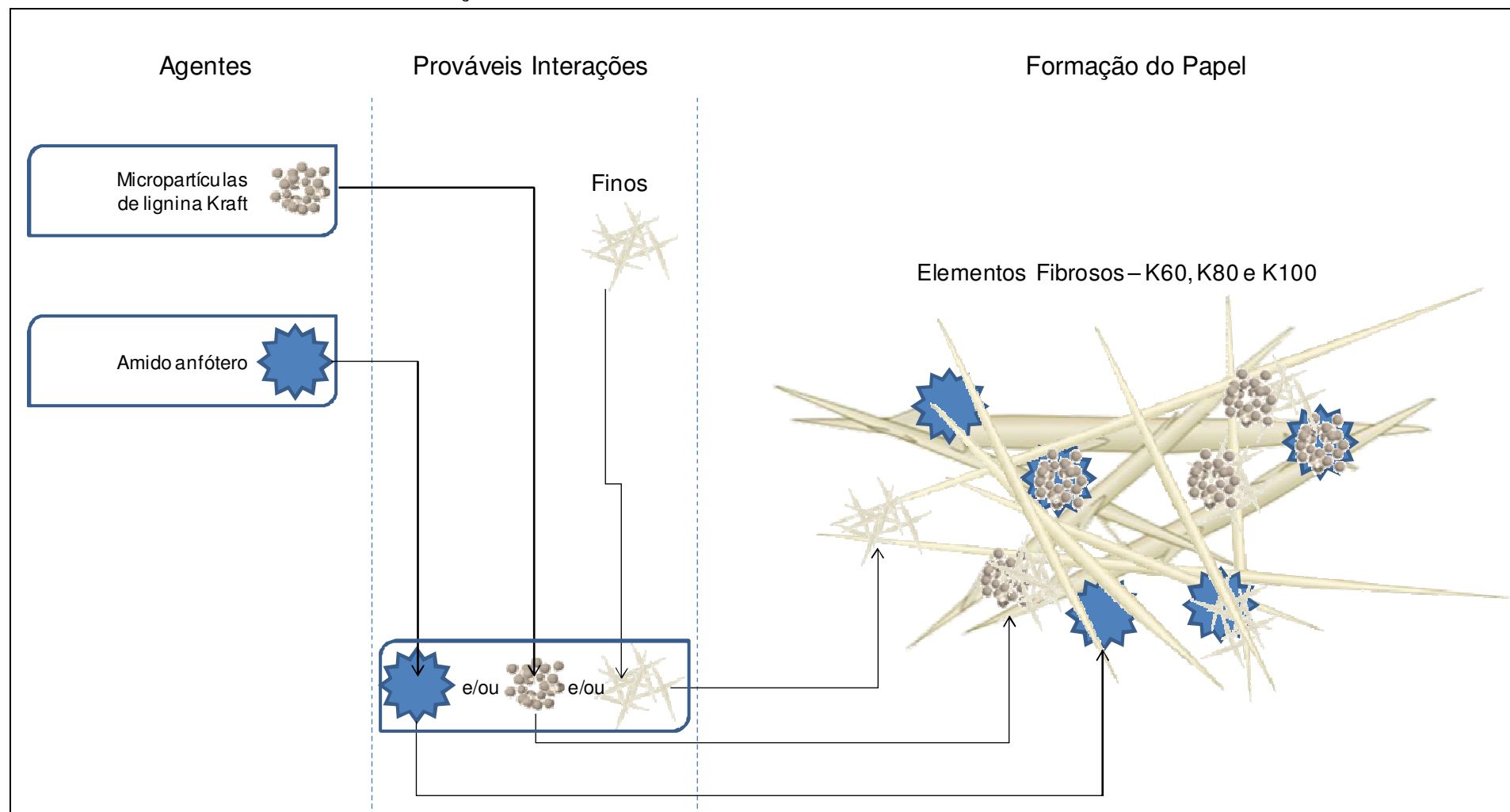
Os mecanismos de fixação propostos estão baseados principalmente em função da interação química entre os agentes e a superfície dos elementos fibrosos, porém, o ancoramento físico é um fator possivelmente responsável pela fixação dos agentes.

A ação individual de cada um dos agentes, bem como a interação destes, pode a princípio, aumentar a quantidade de ligações inter e intrafibras e assim aumentar a capacidade do conjunto dos elementos fibrosos suportarem um nível maior de esforços e solicitações.

Além dos mecanismos citados anteriormente, acredita-se que interações de menor ordem também ocorreram como, por exemplo, a deposição por formação de filmes e películas muito finas não facilmente observáveis.

Os mecanismos de fixação propostos são apresentados de forma esquemática na FIGURA 43.

FIGURA 43 – PROVÁVEIS MECANISMOS DE INTERAÇÕES ENTRE OS AGENTES UTILIZADOS NO ESTUDO E OS ELEMENTOS FIBROSOS NA FORMAÇÃO DO PAPEL.



Fonte: O Autor, 2010.

## **5.8 PROPRIEDADES DO PAPEL**

Sabe-se que as propriedades do papel podem ser influenciadas pela ação de diversos fatores, dentre os principais o grau de refino da polpa celulósica utilizada. Porém, este fator, conforme proposto na metodologia do trabalho, foi controlado e serviu de base para se estabelecer uma correta comparação e avaliação das propriedades do papel confeccionado em laboratório. Para efeitos de conhecimento, as polpas celulósicas utilizadas para confecção do papel apresentaram um grau de refinação que variou de 24,5°SR a 25,8°SR, estando estes valores dentro do padrão estabelecido.

Os resultados referentes as propriedades do papel são apresentados na seqüência em forma de TABELAS e GRÁFICOS.

### **5.8.1 PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL**

A TABELA 19 apresenta os resultados médios e seus respectivos desvios-padrão determinados no levantamento das propriedades físicas do papel confeccionado para o estudo.



TABELA 19 – PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL CONFECCIONADO NO ESTUDO.

| Tratamento | N. Kappa* | MP.Lignina Kraft** (%) | Amido Anfótero (%) | Umidade (%) |     | Espessura (μm) |     | Gramatura (g/m <sup>2</sup> ) |     | Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> ) |       | Volume Aparente (cm <sup>3</sup> /g) |       | Permeância (s/100cm <sup>3</sup> ) |     | Absorção (g/m <sup>2</sup> ) |     |
|------------|-----------|------------------------|--------------------|-------------|-----|----------------|-----|-------------------------------|-----|---|-------|--------------------------------------|-------|------------------------------------|-----|------------------------------|-----|
|            |           |                        |                    | X           | σ   | X              | σ   | X                             | σ   | X                                       | σ     | X                                    | σ     | X                                  | σ   | X                            | σ   |
| T1         | 60        | 0                      | 0                  | 8,1         | 0,2 | 124,8          | 0,5 | 59,8                          | 0,4 | 0,479                                   | 0,001 | 2,087                                | 0,006 | 5,8                                | 0,1 | 139,4                        | 2,9 |
| T2         | 80        | 0                      | 0                  | 8,1         | 0,2 | 127,1          | 0,5 | 58,7                          | 0,3 | 0,462                                   | 0,001 | 2,165                                | 0,007 | 5,6                                | 0,1 | 131,3                        | 2,9 |
| T3         | 100       | 0                      | 0                  | 8,0         | 0,2 | 128,7          | 1,0 | 57,4                          | 0,3 | 0,446                                   | 0,002 | 2,243                                | 0,011 | 5,6                                | 0,1 | 124,9                        | 3,3 |
| T4         | 60        | 1                      | 0                  | 8,1         | 0,2 | 124,9          | 0,6 | 59,9                          | 0,4 | 0,479                                   | 0,001 | 2,086                                | 0,004 | 6,1                                | 0,1 | 134,1                        | 3,0 |
| T5         | 80        | 1                      | 0                  | 8,2         | 0,2 | 127,2          | 0,7 | 58,8                          | 0,3 | 0,462                                   | 0,002 | 2,164                                | 0,011 | 6,0                                | 0,1 | 126,5                        | 3,0 |
| T6         | 100       | 1                      | 0                  | 8,1         | 0,3 | 128,9          | 1,0 | 57,5                          | 0,3 | 0,446                                   | 0,001 | 2,241                                | 0,007 | 5,9                                | 0,0 | 120,8                        | 2,8 |
| T7         | 60        | 2                      | 0                  | 8,0         | 0,3 | 125,0          | 0,6 | 60,1                          | 0,4 | 0,481                                   | 0,001 | 2,080                                | 0,004 | 6,5                                | 0,1 | 131,1                        | 2,8 |
| T8         | 80        | 2                      | 0                  | 8,0         | 0,3 | 127,3          | 0,6 | 59,0                          | 0,3 | 0,463                                   | 0,002 | 2,158                                | 0,007 | 6,4                                | 0,1 | 121,3                        | 3,3 |
| T9         | 100       | 2                      | 0                  | 8,1         | 0,3 | 128,9          | 1,1 | 57,6                          | 0,2 | 0,447                                   | 0,004 | 2,239                                | 0,018 | 6,2                                | 0,1 | 114,4                        | 2,7 |
| T10        | 60        | 0                      | 2                  | 8,1         | 0,2 | 124,9          | 0,8 | 60,8                          | 0,3 | 0,487                                   | 0,001 | 2,054                                | 0,006 | 6,6                                | 0,1 | 143,7                        | 2,8 |
| T11        | 80        | 0                      | 2                  | 8,0         | 0,1 | 127,2          | 0,6 | 59,5                          | 0,4 | 0,468                                   | 0,001 | 2,138                                | 0,007 | 6,5                                | 0,1 | 135,4                        | 2,9 |
| T12        | 100       | 0                      | 2                  | 8,1         | 0,2 | 128,9          | 1,1 | 58,1                          | 0,2 | 0,451                                   | 0,002 | 2,219                                | 0,011 | 6,3                                | 0,1 | 129,0                        | 3,2 |
| T13        | 60        | 1                      | 2                  | 8,1         | 0,2 | 125,0          | 0,7 | 61,3                          | 0,3 | 0,490                                   | 0,001 | 2,039                                | 0,004 | 6,9                                | 0,1 | 138,5                        | 3,0 |
| T14        | 80        | 1                      | 2                  | 8,1         | 0,2 | 127,4          | 0,6 | 59,8                          | 0,3 | 0,469                                   | 0,002 | 2,130                                | 0,009 | 6,8                                | 0,1 | 130,8                        | 2,8 |
| T15        | 100       | 1                      | 2                  | 7,9         | 0,3 | 129,1          | 1,0 | 58,3                          | 0,2 | 0,452                                   | 0,002 | 2,214                                | 0,011 | 6,6                                | 0,1 | 125,0                        | 2,9 |
| T16        | 60        | 2                      | 2                  | 8,1         | 0,3 | 125,0          | 0,7 | 61,8                          | 0,3 | 0,494                                   | 0,001 | 2,023                                | 0,003 | 7,3                                | 0,1 | 135,4                        | 2,8 |
| T17        | 80        | 2                      | 2                  | 8,0         | 0,2 | 127,5          | 0,6 | 60,2                          | 0,4 | 0,472                                   | 0,002 | 2,118                                | 0,007 | 7,2                                | 0,1 | 125,6                        | 3,2 |
| T18        | 100       | 2                      | 2                  | 8,1         | 0,3 | 129,2          | 1,2 | 58,7                          | 0,3 | 0,454                                   | 0,003 | 2,202                                | 0,012 | 7,0                                | 0,1 | 118,6                        | 2,9 |
| T19        | 60        | 0                      | 4                  | 8,2         | 0,2 | 125,1          | 0,9 | 61,9                          | 0,3 | 0,495                                   | 0,001 | 2,021                                | 0,005 | 7,3                                | 0,1 | 146,2                        | 3,0 |
| T20        | 80        | 0                      | 4                  | 8,0         | 0,3 | 127,3          | 1,0 | 60,6                          | 0,2 | 0,476                                   | 0,003 | 2,100                                | 0,014 | 7,2                                | 0,1 | 138,0                        | 2,8 |
| T21        | 100       | 0                      | 4                  | 8,3         | 0,1 | 129,3          | 0,9 | 59,1                          | 0,4 | 0,457                                   | 0,001 | 2,187                                | 0,005 | 7,0                                | 0,1 | 131,5                        | 3,1 |
| T22        | 60        | 1                      | 4                  | 8,1         | 0,2 | 125,1          | 0,5 | 62,5                          | 0,3 | 0,500                                   | 0,001 | 2,001                                | 0,006 | 7,7                                | 0,1 | 140,9                        | 3,1 |
| T23        | 80        | 1                      | 4                  | 8,1         | 0,2 | 127,5          | 0,7 | 61,1                          | 0,3 | 0,479                                   | 0,001 | 2,086                                | 0,006 | 7,5                                | 0,1 | 133,2                        | 3,2 |
| T24        | 100       | 1                      | 4                  | 8,1         | 0,3 | 129,2          | 1,2 | 59,6                          | 0,4 | 0,461                                   | 0,002 | 2,169                                | 0,011 | 7,4                                | 0,1 | 127,6                        | 2,6 |
| T25        | 60        | 2                      | 4                  | 8,0         | 0,3 | 125,1          | 0,7 | 63,2                          | 0,5 | 0,505                                   | 0,002 | 1,980                                | 0,008 | 8,0                                | 0,1 | 137,9                        | 2,8 |
| T26        | 80        | 2                      | 4                  | 8,1         | 0,2 | 127,4          | 0,8 | 61,6                          | 0,3 | 0,483                                   | 0,001 | 2,068                                | 0,006 | 8,0                                | 0,1 | 128,1                        | 3,3 |
| T27        | 100       | 2                      | 4                  | 8,1         | 0,2 | 129,3          | 1,1 | 60,1                          | 0,3 | 0,465                                   | 0,003 | 2,151                                | 0,012 | 7,9                                | 0,1 | 121,2                        | 2,8 |

Onde:

\* - N. Kappa = Número Kappa

\* - MP.Lignina Kraft = Micropartículas de Lignina Kraft

X = Média aritmética e  $\sigma$  = Desvio padrão

Analisando os resultados apresentados na TABELA 19, pode-se visualizar que as amostras apresentaram uma pequena variação em termos de valores de umidade. Os valores observados variaram entre 7,9 % e 8,3 %.

Avaliando os resultados médios de espessura do papel, estes se mostraram bem heterogêneos variando de 124,8  $\mu\text{m}$  a 129,3  $\mu\text{m}$ . Os menores valores de espessura foram observados para as folhas confeccionadas com polpas celulósicas com número Kappa 60. Este mesmo comportamento foi observado para tratamentos que apresentavam ausência de adição de micropartículas de lignina Kraft e amido anfótero em sua composição. Estes valores foram gradativamente aumentados em função do aumento do número Kappa da polpa celulósica e em função da incorporação das micropartículas de lignina Kraft e amido anfótero. Este comportamento foi igualmente observado para o volume aparente das folhas de papel, que tiveram variação entre 1,980  $\text{cm}^3/\text{g}$  a 2,243  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

A gramatura das folhas de papel apresentou variação entre 57,4  $\text{g}/\text{m}^2$  e 63,2 $\text{g}/\text{m}^2$ . Os menores valores foram observados para os tratamentos compostos por polpa celulósica com número Kappa 100 e ausência de adição de micropartículas de lignina Kraft e amido anfótero em sua composição. Estes valores foram gradativamente se tornando maiores a medida que houve uma redução do número Kappa das polpas celulósicas e a adição das micropartículas de lignina Kraft e do amido anfótero. Este mesmo comportamento foi observado para as características de densidade aparente, permeância e absorção, apresentando variações respectivamente de 0,446  $\text{g}/\text{cm}^3$  a 0,505  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 5,6  $\text{s}/100\text{cm}^3$  a 8,0  $\text{s}/100\text{cm}^3$  e 114,4  $\text{g}/\text{m}^2$  a 146,2  $\text{g}/\text{m}^2$ .

Para uma melhor compreensão dos resultados da TABELA 19, os GRÁFICOS 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 são apresentados visando identificar as tendências e variações observadas sobre as propriedades físicas do papel. Estes gráficos e todos os seguintes apresentam em seus eixos das abscissas (eixos x) codificação representada pelo número do tratamento (T), grau de deslignificação da polpa celulósica expresso pelo número Kappa (K), carga adicionada de micropartículas de lignina Kraft (LK) e carga de amido anfótero (AF).

GRÁFICO 4 – VALORES MÉDIOS DE UMIDADE DOS TRATAMENTOS AVALIADOS NO ESTUDO.

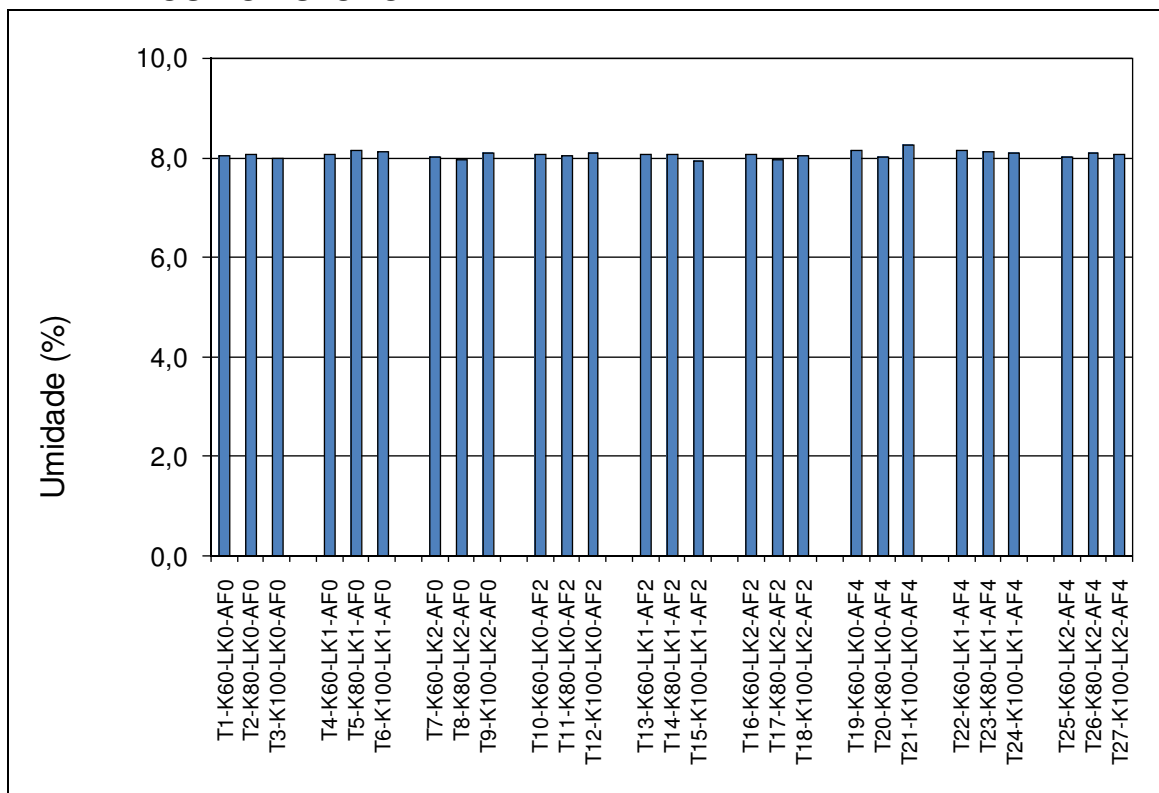


GRÁFICO 5 – VALORES MÉDIOS DE ESPESSURA DOS TRATAMENTOS AVALIADOS NO ESTUDO.

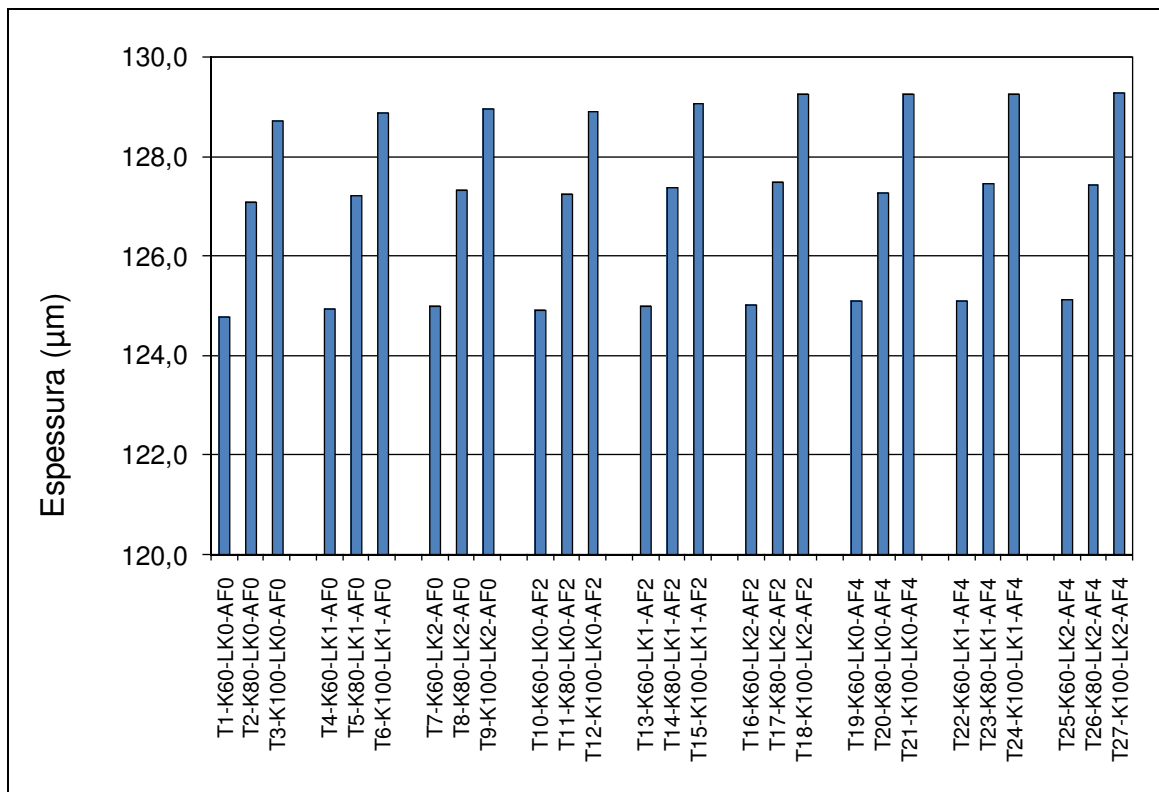


GRÁFICO 6 – VALORES MÉDIOS DE GRAMATURA DOS TRATAMENTOS AVALIADOS NO ESTUDO.

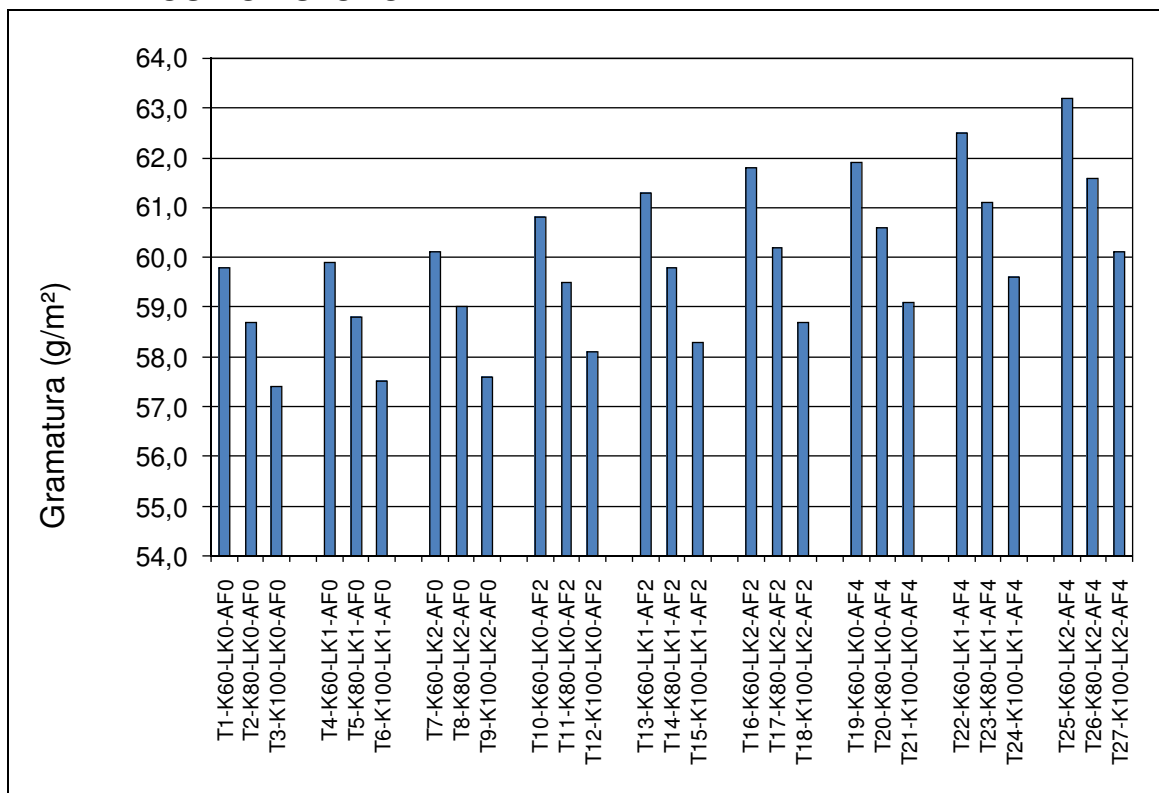


GRÁFICO 7 – VALORES MÉDIOS DE DENSIDADE APARENTE DOS TRATAMENTOS AVALIADOS NO ESTUDO.

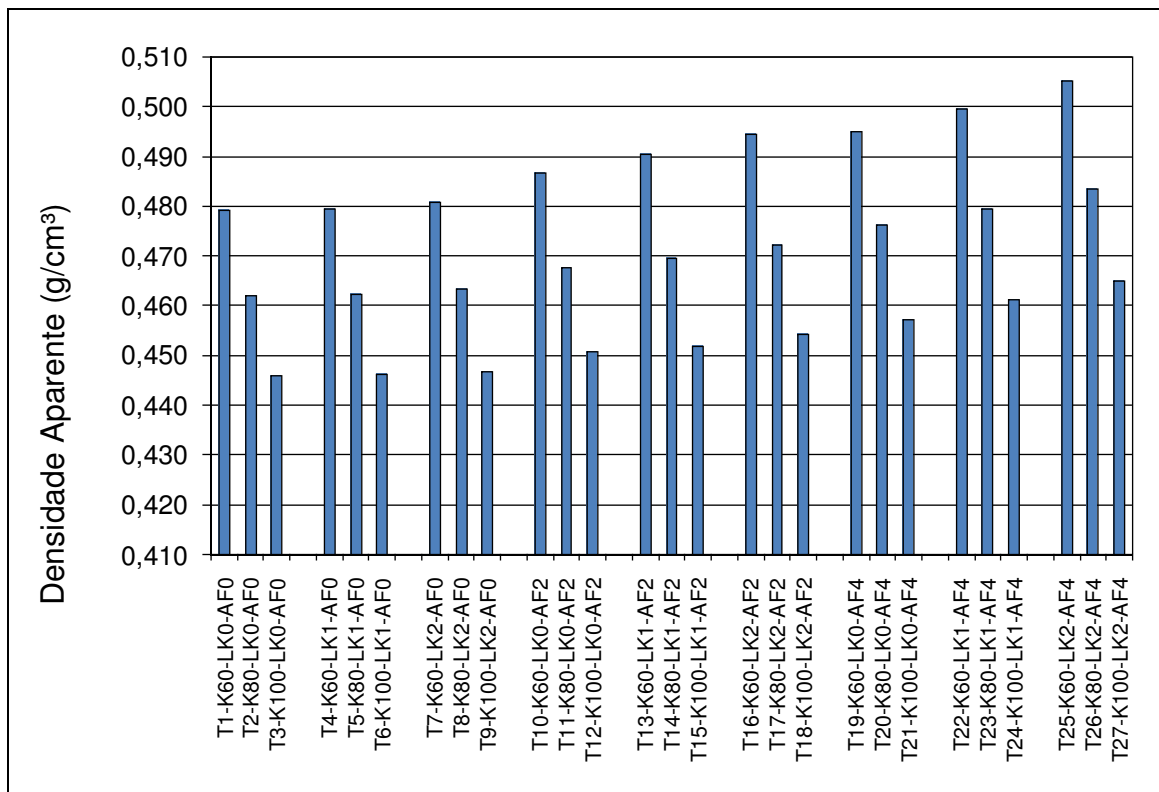


GRÁFICO 8 – VALORES MÉDIOS DE VOLUME APARENTE DOS TRATAMENTOS AVALIADOS NO ESTUDO.

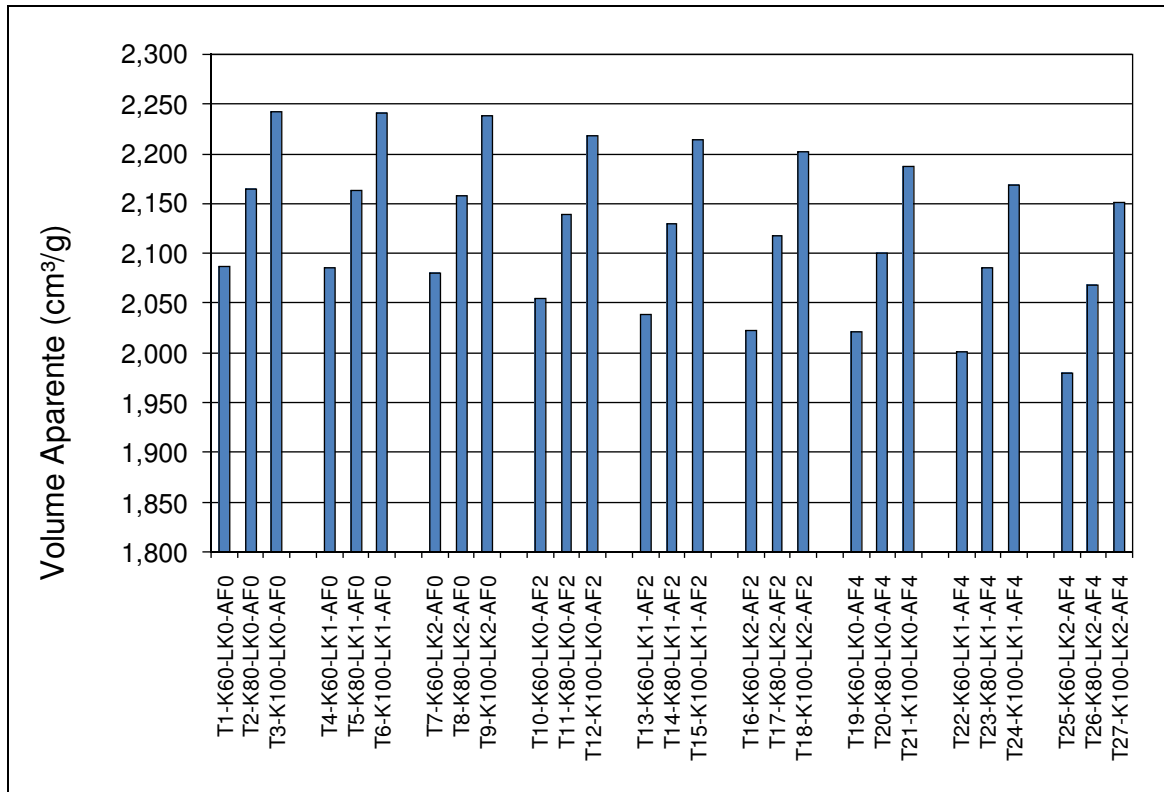


GRÁFICO 9 – VALORES MÉDIOS DE PERMEÂNCIA DOS TRATAMENTOS AVALIADOS NO ESTUDO.

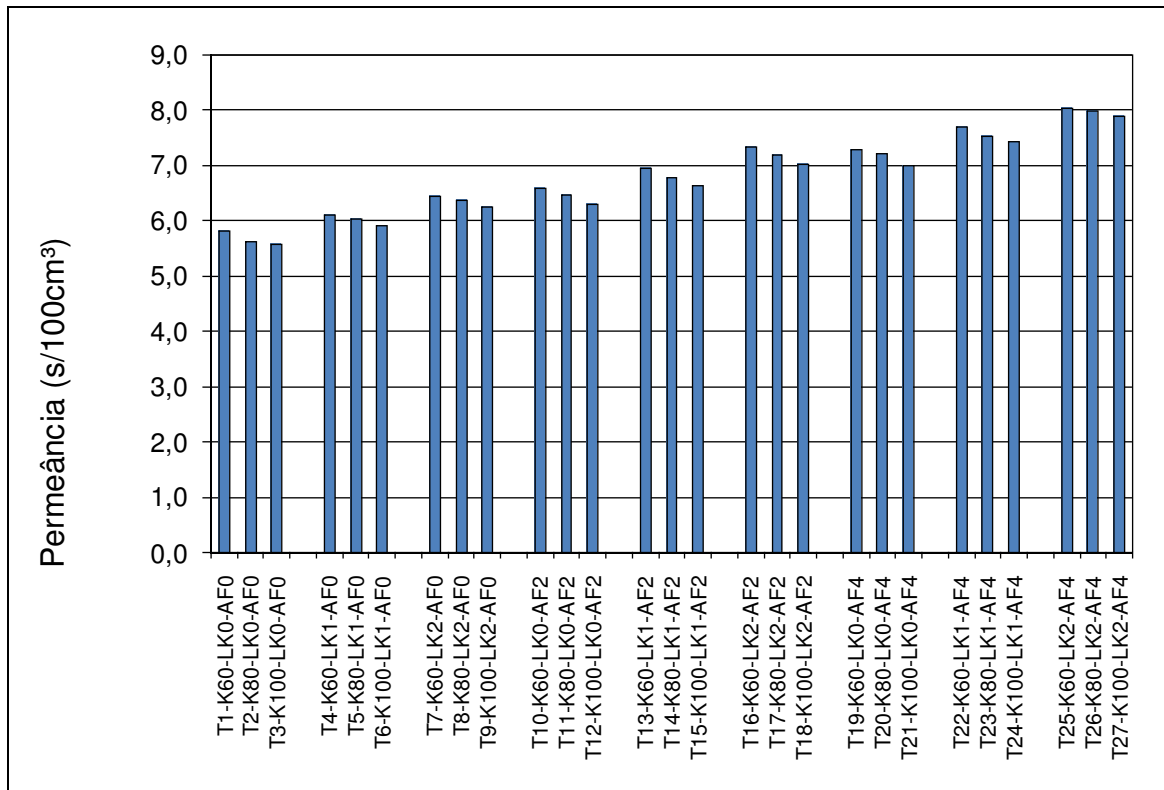
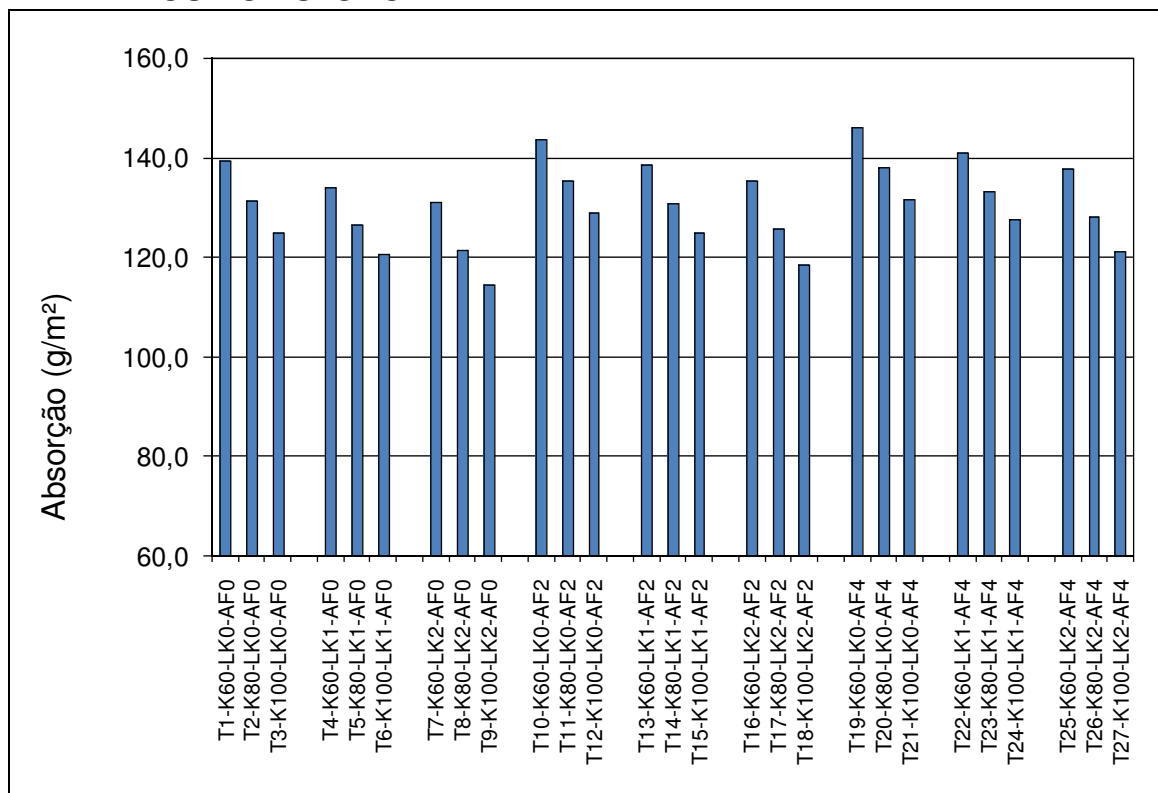


GRÁFICO 10 – VALORES MÉDIOS DE ABSORÇÃO DOS TRATAMENTOS AVALIADOS NO ESTUDO.



As informações referentes às propriedades físicas do papel que não receberam a adição dos agentes testados neste estudo, se encontram próximos aos valores obtidos por outros autores que desenvolveram estudos direcionados para avaliação do papel confeccionados com polpa celulósica produzida a partir da espécie *Pinus taeda* com grau de refinação semelhante a este estudo (KLOCK, 2000; HASSEGAWA, 2003; BITTENCOURT, 2004; NISGOSKI, 2005).

Porém, os resultados destes mesmos autores se apresentam inferiores quando comparados com os tratamentos que apresentaram a adição das micropartículas de lignina Kraft combinadas com o amido anfótero.

Conforme proposto em metodologia, constatou-se por meio do Teste de Bartlett a homogeneidade das variâncias de todos os conjuntos de dados utilizados no experimento. Esta condição era considerada fundamental antes de se proceder as análises estatísticas visando à identificação da influência dos ou efeito dos fatores estudados sobre as propriedades do papel.

A TABELA 20 apresenta o resumo das análises de variância fatorial das propriedades físicas do papel confeccionados e ensaiados no estudo.

Para simplificar o modo de apresentação do conjunto das análises estatísticas, optou-se em listar apenas o valor de  $p$  que corresponde ao menor nível de significância que pode ser assumido para se rejeitar a hipótese nulidade ( $H_0$ ).

Neste estudo, como descrito em metodologia, optou-se por realizar as análises com um nível de significância de 5% ( $\alpha=0,0500$  em escala absoluta). Assim, quando o valor de  $p$  apresentado nas tabelas for inferior ao valor limite da significância requerida, pode-se constatar que este fator ou combinação de fatores exerceu influência significativa sobre a propriedade em questão, podendo ser aceito a hipótese  $H_1$ . As análises completas de variância para todas as propriedades físicas do papel podem ser visualizadas no ANEXO 8.

Com o objetivo de visualizar o efeito dos fatores estudados, os GRÁFICOS 11, 12, 13, 14, 15, 16 e 17 apresentam os desdobramentos das análises de variância fatorial mediante a comparação das médias das propriedades físicas do papel pelo teste de Tukey a 5% de significância. Nestes gráficos são apresentados os resultados das propriedades em função dos fatores testados neste estudo, de forma individual, bem como suas combinações.

As análises detalhadas dos desdobramentos pelo teste de Tukey para as propriedades físicas podem ser visualizadas no ANEXO 11.

TABELA 20 – RESUMO DAS ANÁLISES DE VARIÂNCIA FATORIAL DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL.

| ANOVA   | Umidade              | Espessura            | Gramatura            | Densidade<br>Aparente | Volume<br>Aparente   | Permeância           | Absorção             |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|   | <i>p</i>             | <i>p</i>             | <i>p</i>             | <i>p</i>              | <i>p</i>             | <i>p</i>             | <i>p</i>             |
| Fatores Analisados                            |                      |                      |                      |                       |                      |                      |                      |
| N. Kappa                                      | 0,8316 <sup>NS</sup> | 0,0001 <sup>*</sup>  | 0,0001 <sup>*</sup>  | 0,0001 <sup>*</sup>   | 0,0001 <sup>*</sup>  | 0,0001 <sup>*</sup>  | 0,0001 <sup>*</sup>  |
| MP. Lignina Kraft                             | 0,4464 <sup>NS</sup> | 0,5277 <sup>NS</sup> | 0,0001 <sup>*</sup>  | 0,0001 <sup>*</sup>   | 0,0001 <sup>*</sup>  | 0,0001 <sup>*</sup>  | 0,0001 <sup>*</sup>  |
| Amido Anfótero                                | 0,3092 <sup>NS</sup> | 0,2557 <sup>NS</sup> | 0,0001 <sup>*</sup>  | 0,0001 <sup>*</sup>   | 0,0001 <sup>*</sup>  | 0,0001 <sup>*</sup>  | 0,0001 <sup>*</sup>  |
| Interações Analisadas                         |                      |                      |                      |                       |                      |                      |                      |
| N. Kappa x MP. Lignina Kraft                  | 0,8090 <sup>NS</sup> | 0,9994 <sup>NS</sup> | 0,5113 <sup>NS</sup> | 0,0801 <sup>NS</sup>  | 0,4421 <sup>NS</sup> | 0,3079 <sup>NS</sup> | 0,1900 <sup>NS</sup> |
| N. Kappa x Amido Anfótero                     | 0,9424 <sup>NS</sup> | 0,9661 <sup>NS</sup> | 0,0061 <sup>*</sup>  | 0,0001 <sup>*</sup>   | 0,0026 <sup>*</sup>  | 0,0489 <sup>*</sup>  | 1,0000 <sup>NS</sup> |
| Lignina Kraft x Amido Anfótero                | 0,8207 <sup>NS</sup> | 0,9951 <sup>NS</sup> | 0,0001 <sup>*</sup>  | 0,0001 <sup>*</sup>   | 0,0001 <sup>*</sup>  | 0,0376 <sup>*</sup>  | 1,0000 <sup>NS</sup> |
| N. Kappa x MP. Lignina Kraft x Amido Anfótero | 0,8386 <sup>NS</sup> | 1,0000 <sup>NS</sup> | 0,9940 <sup>NS</sup> | 0,8656 <sup>NS</sup>  | 0,9408 <sup>NS</sup> | 0,6640 <sup>NS</sup> | 1,0000 <sup>NS</sup> |

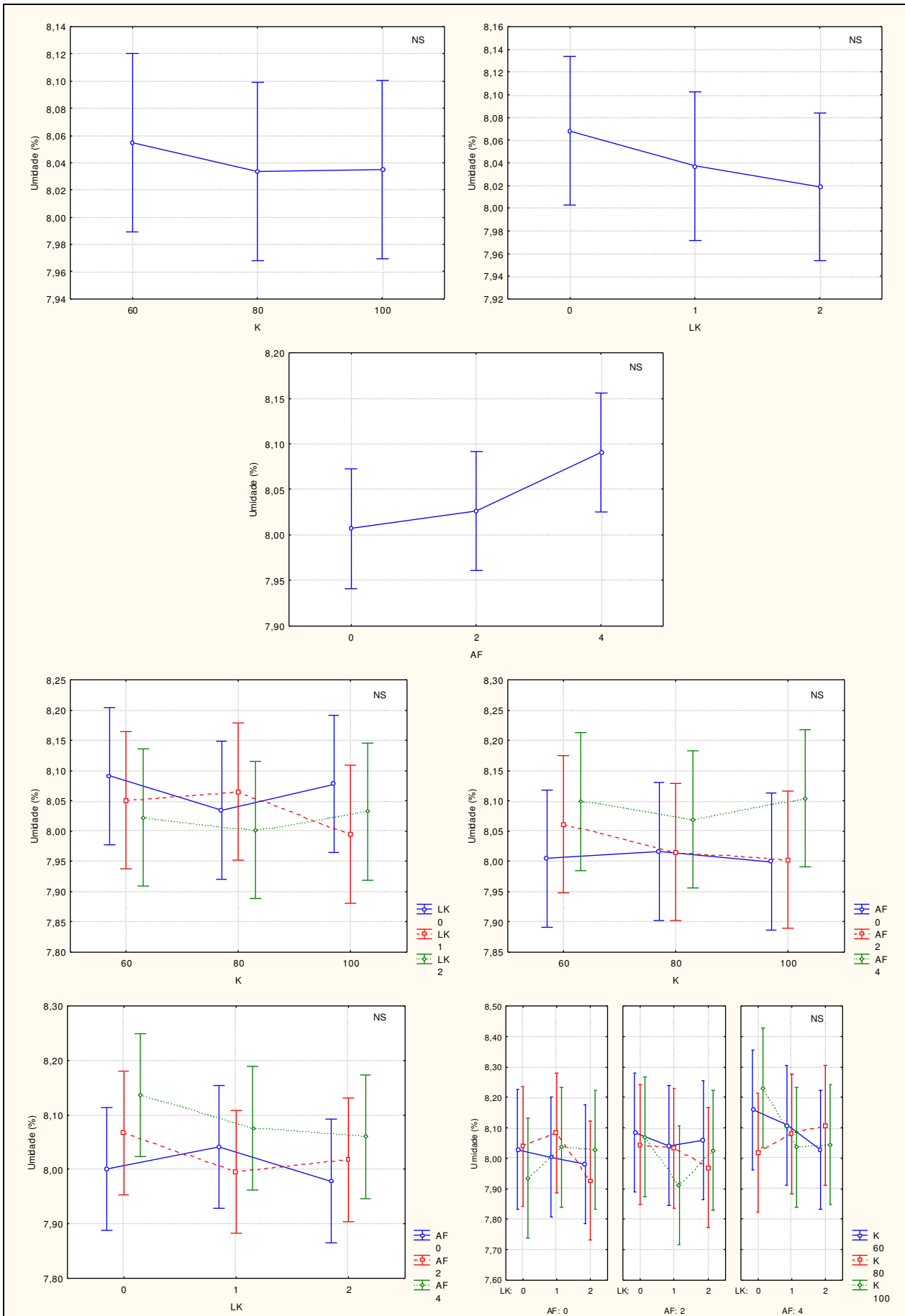
Onde:

\* – Significativo a 95% de confiabilidade ou (5% de significância)

<sup>NS</sup> – Não significativo

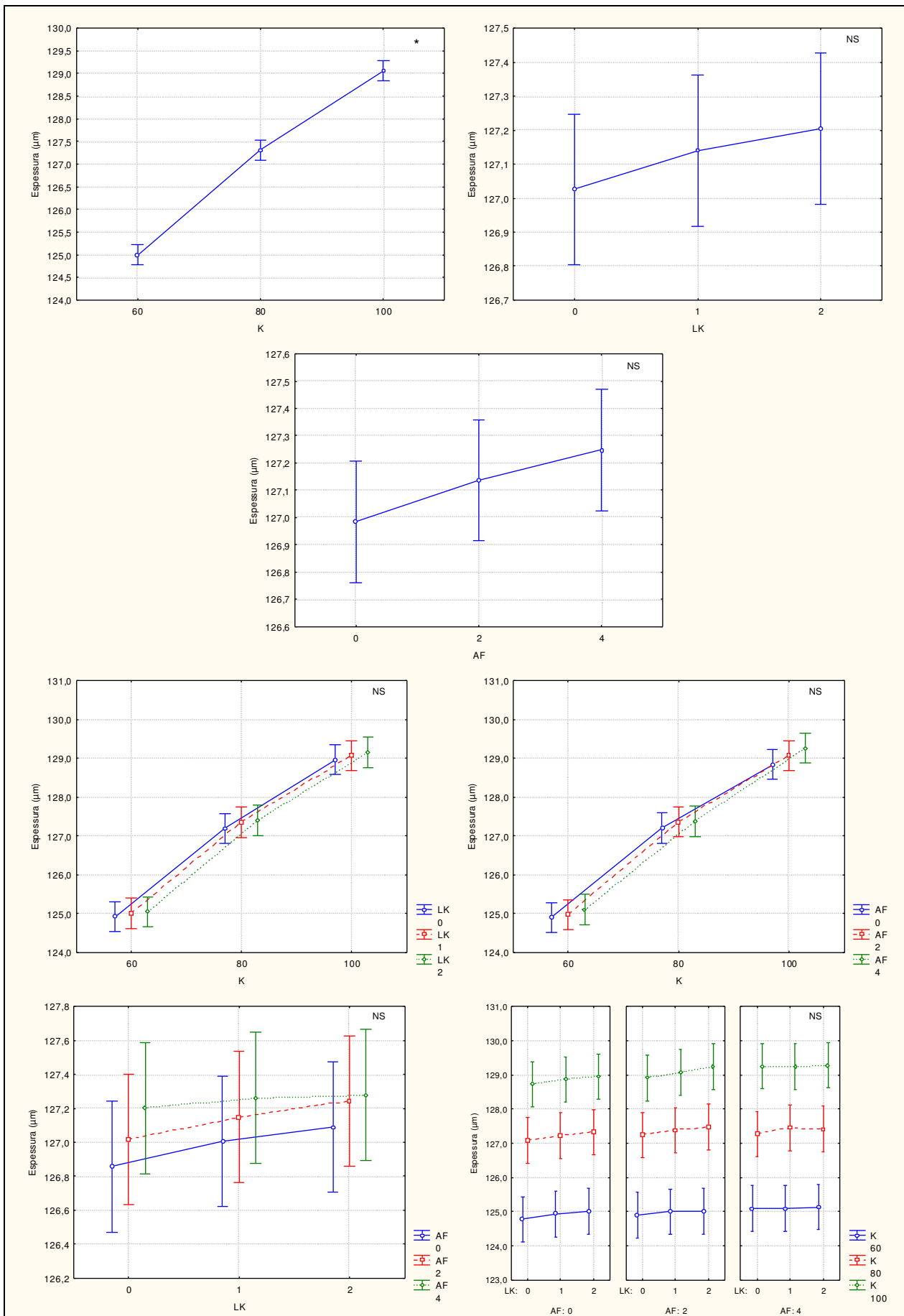


GRÁFICO 11 – COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE UMIDADE DO PAPEL PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE SIGNIFICÂNCIA.



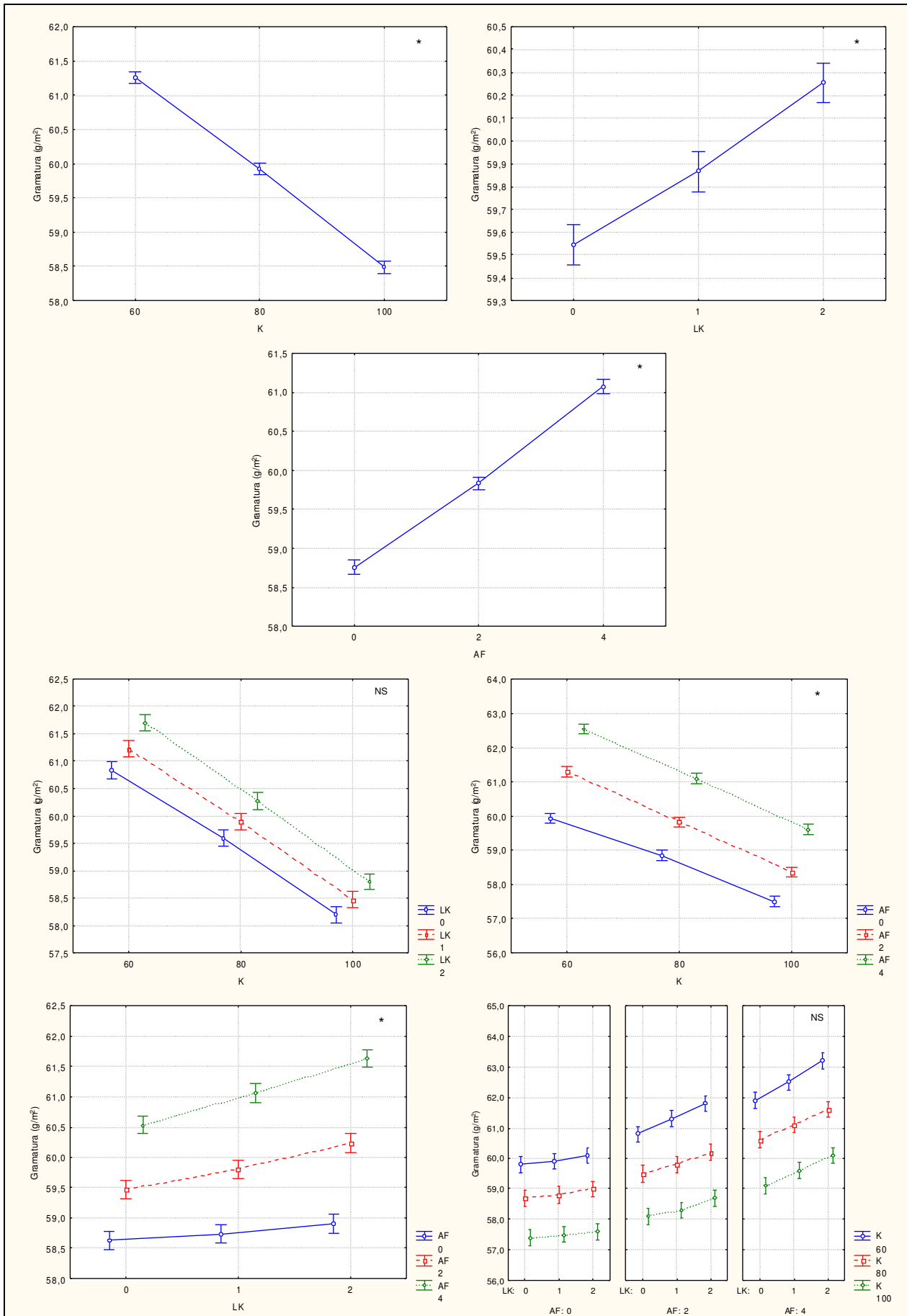
Onde: \* – Significativo a 95% de confiabilidade (5% de significância) e NS – Não significativo

GRÁFICO 12 – COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE ESPESSURA DO PAPEL PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE SIGNIFICÂNCIA.



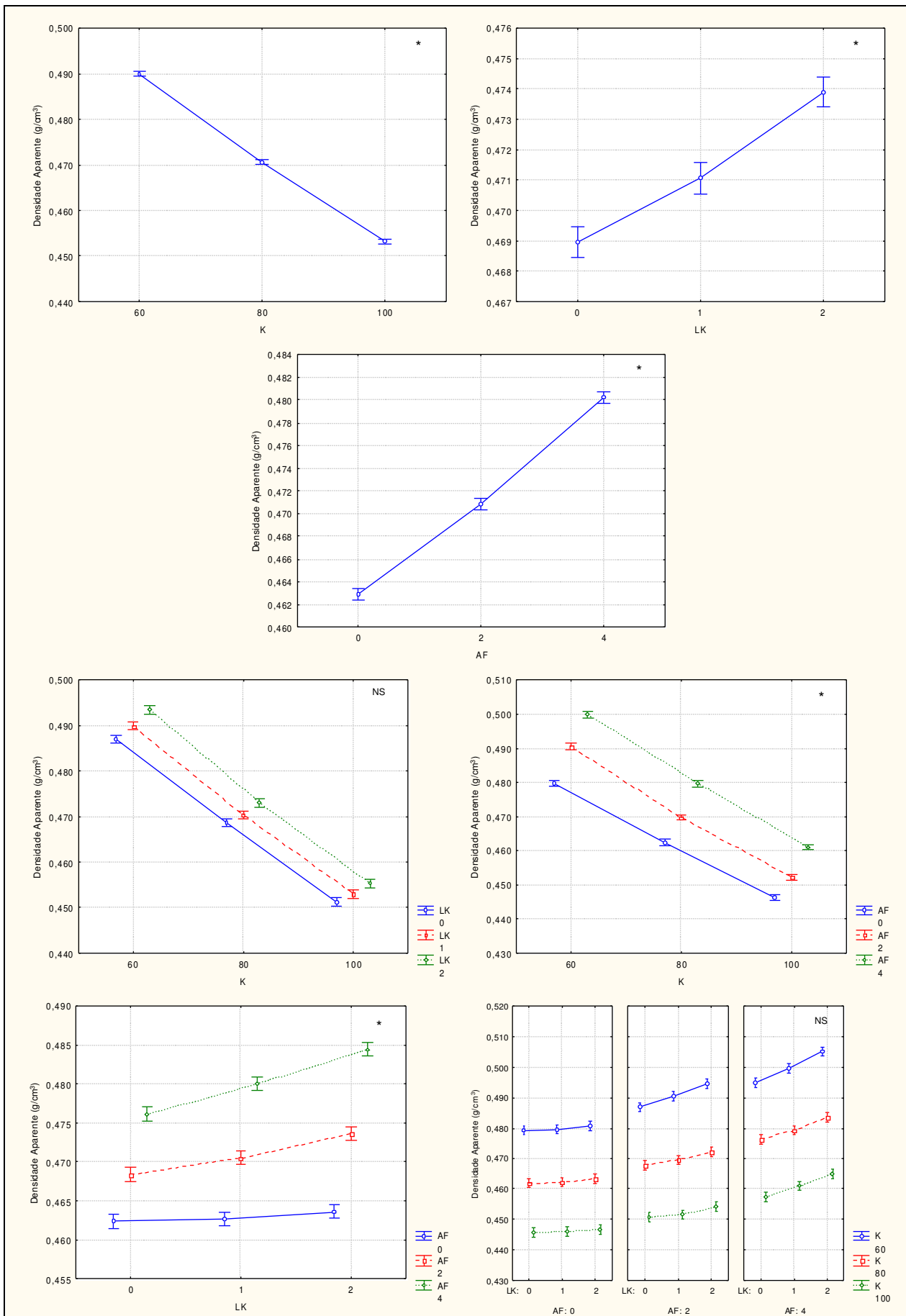
Onde: \* – Significativo a 95% de confiabilidade (5% de significância) e <sup>NS</sup> – Não significativo

GRÁFICO 13 – COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE GRAMATURA DO PAPEL PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE SIGNIFICÂNCIA.



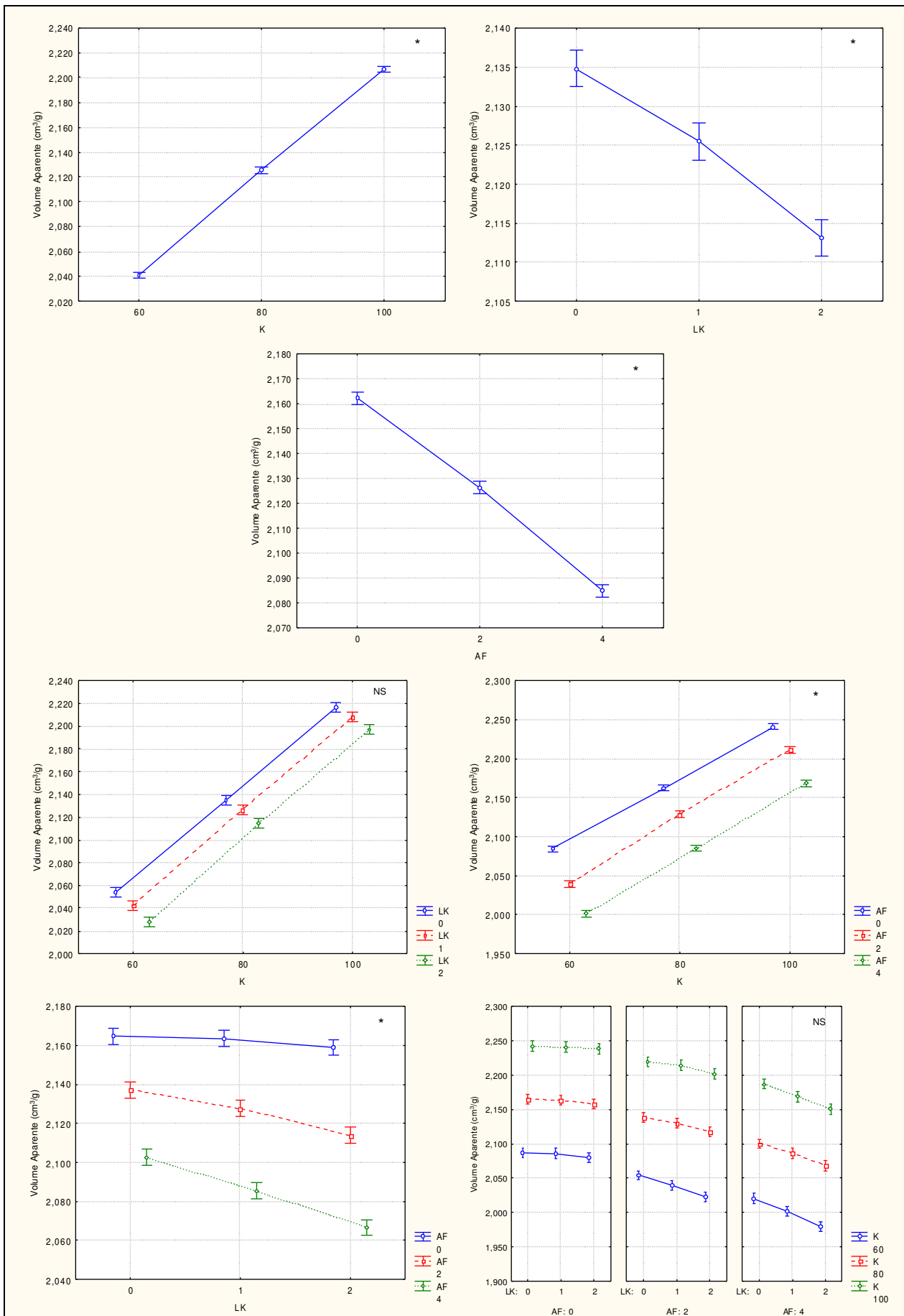
Onde: \* – Significativo a 95% de confiabilidade (5% de significância) e NS – Não significativo

GRÁFICO 14 – COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE DENSIDADE APARENTE DO PAPEL PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE SIGNIFICÂNCIA.



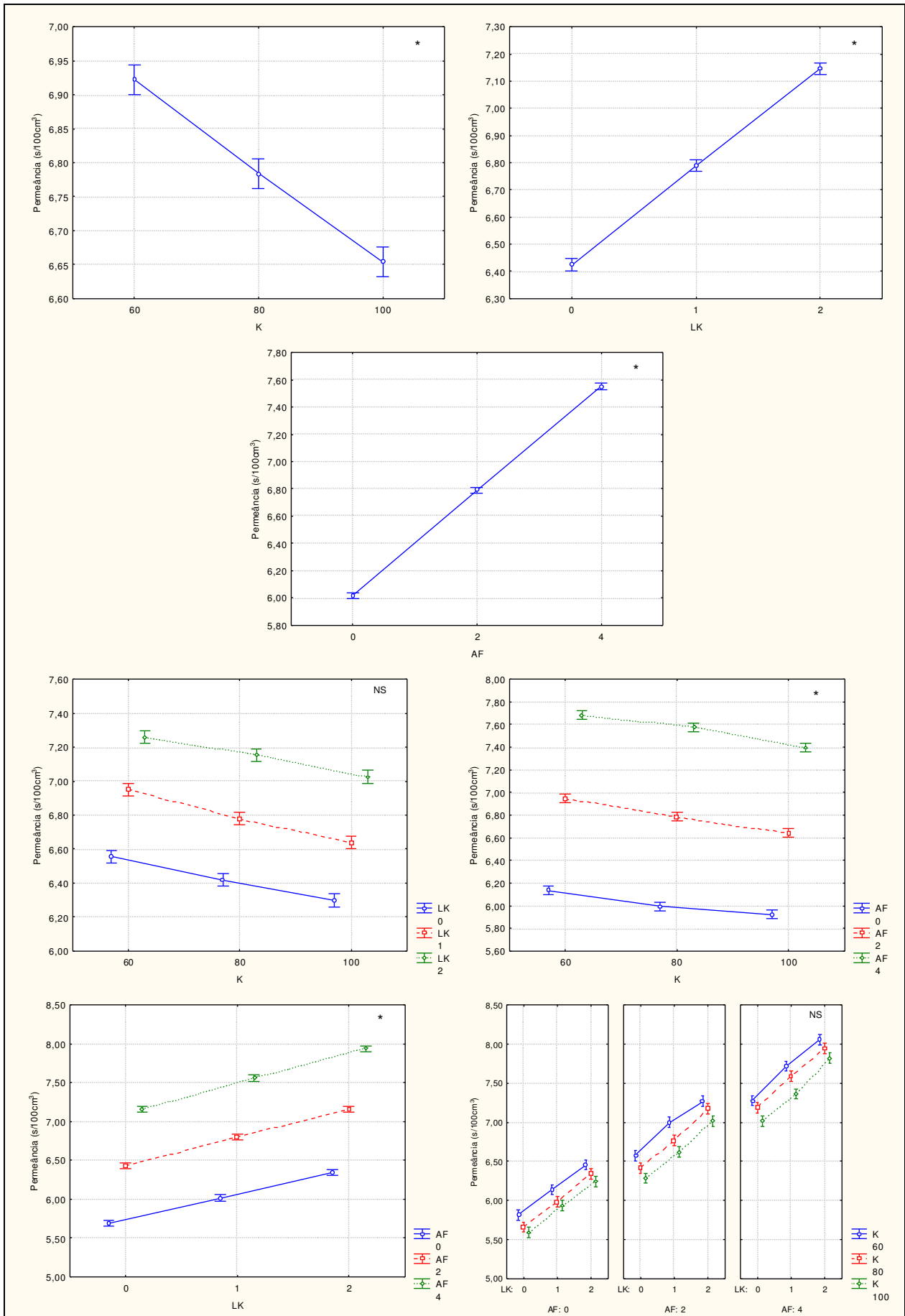
Onde: \* – Significativo a 95% de confiabilidade (5% de significância) e <sup>NS</sup> – Não significativo

GRÁFICO 15 – COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE VOLUME APARENTE DO PAPEL PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE SIGNIFICÂNCIA.



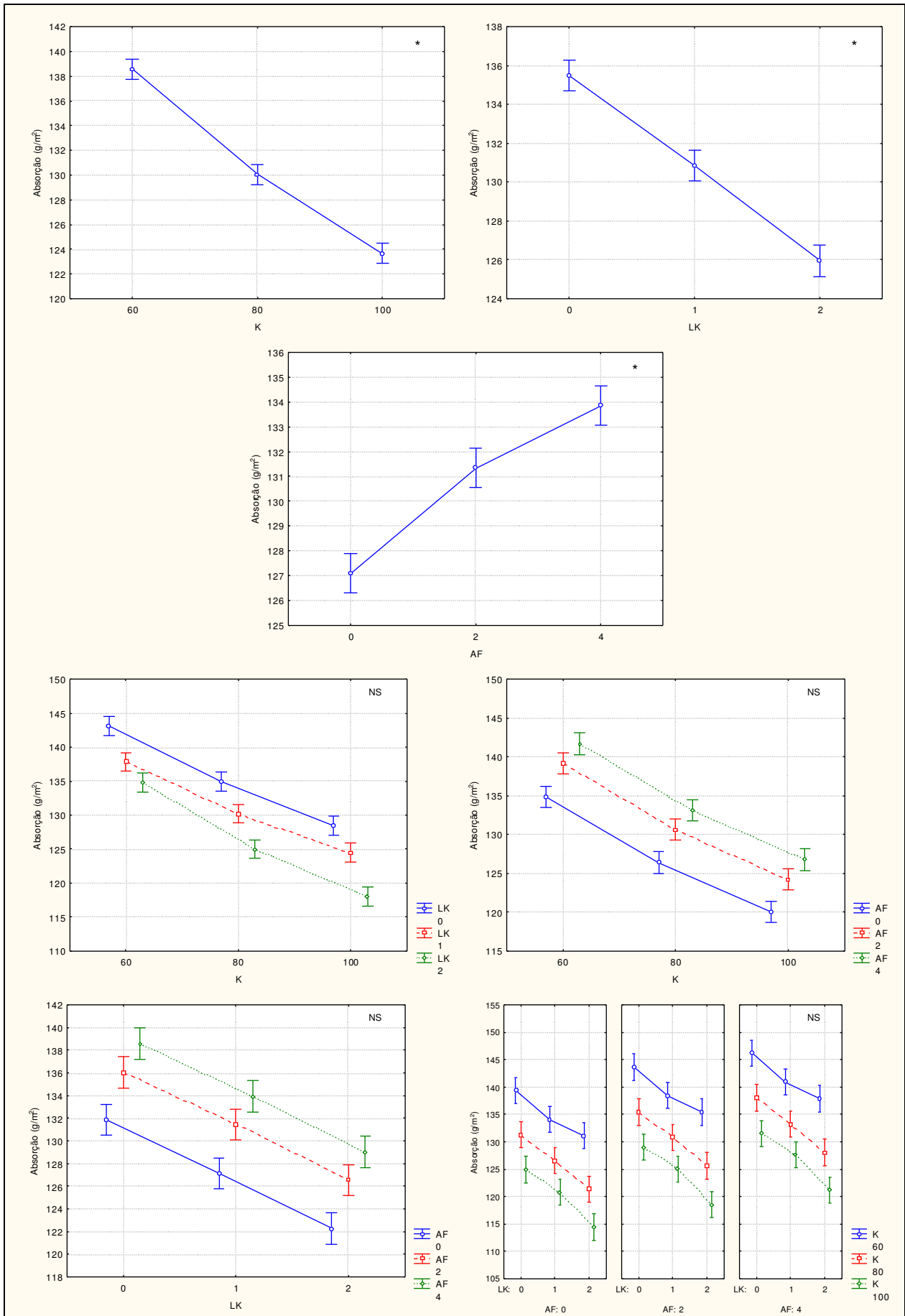
Onde: \* – Significativo a 95% de confiabilidade (5% de significância) e NS – Não significativo

GRÁFICO 16 – COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE PERMEÂNCIA DO PAPEL PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE SIGNIFICÂNCIA.



Onde: \* – Significativo a 95% de confiabilidade (5% de significância) e NS – Não significativo

GRÁFICO 17 – COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE ABSORÇÃO DO PAPEL PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE SIGNIFICÂNCIA.



Onde: \* – Significativo a 95% de confiabilidade (5% de significância) e NS – Não significativo

Analisando os resultados apresentados na TABELA 20 e no GRÁFICO 11, é possível identificar que nenhum dos fatores, de forma individual ou combinados, analisados no estudo exerceram influência significativa sobre a umidade de equilíbrio das amostras de papel. Esta conclusão pode parecer óbvia devido ao fato das amostras terem sido acondicionadas em ambiente climatizado, mas somente em função desta confirmação pode-se ter certeza de estabelecer uma condição correta para comparação e avaliação de todas as outras propriedades analisadas, pois a umidade tende a afetar diretamente a maioria das propriedades do papel, principalmente as físicas e as de resistência mecânica.

Em relação à espessura, pode-se observar na TABELA 20 que apenas o número Kappa das polpas celulósicas exerceu influência significativa sobre esta característica do papel. A análise desta mesma tabela informa que os fatores avaliados neste estudo podem ser considerados independentes, pois nenhuma interação foi observada entre os parâmetros analisados. Assim, a ação de um fator não tendeu a potencializar ou inibir a ação de outro fator. Este comportamento é mostrado no GRÁFICO 12.

Neste gráfico, é possível observar a formação de três grupos distintos quanto à espessura para o efeito do número Kappa das polpas celulósicas. As folhas de papel confeccionadas com polpas celulósicas com número Kappa 60 apresentaram espessuras estatisticamente inferiores quando comparadas com o papel com número Kappa 80, sendo estas também inferiores para as folhas confeccionadas com polpa celulósica de número Kappa 100. Isto se deve, principalmente, em razão da quantidade de lignina residual presente nos elementos fibrosos bem como dos resultados diferenciados obtidos no processo de refinação.



Devido ao fato das polpas celulósicas terem sido obtidas pelo processamento de uma mesma matéria-prima, não haveria a possibilidade da diferença na espessura do papel ter sido influenciada pelas dimensões anatômicas dos elementos fibrosos como, por exemplo, a largura do lúmen ou a espessura da parede celular. Assim as diferenças podem ser atribuídas diretamente ao fato dos elementos fibrosos mais flexíveis serem mais passíveis de serem compactados e tenderem a apresentar uma melhor acomodação no momento da formação do papel, retornando folhas de menor espessura. Já as folhas mais espessas, foram obtidas com fibras mais rígidas, ou seja, folhas de papel confeccionadas com polpas com número Kappa 80 e 100. Estas considerações envolvendo a flexibilidade e rigidez das polpas celulósicas pode ser melhor compreendida ao se analisar as micrografias presentes na FIGURA 39.

A FIGURA 39 mostra a forma como os elementos fibrosos se acomodaram para formar a rede aleatória que compõem as folhas de papel. Na aproximação de 600X consegue-se visualizar as diferenças em cada papel formado por polpas celulósicas com diferentes números Kappa, onde a superfície do papel formada com polpa celulósica com número Kappa inferior tende a se apresentar mais homogênea quando comparada ao papel que demandou polpa celulósica com maior número Kappa que se apresenta nitidamente mais grosseira.

Em relação às micropartículas de lignina Kraft e o amido anfótero, observa-se que a adição destes agentes não promoveram um aumento significativo sobre a espessura do papel. Desta forma, pode-se supor que estes, por possuírem dimensões extremamente diminutas, acabaram ocupando os espaços vazios na rede formada pelos elementos fibrosos que compõem a folha de papel.

O GRÁFICO 12 apresenta os grupos homogêneos formados pelas interações dos fatores analisados no estudo, porém estas não serão discutidas devido ao fato de estas não serem significativas. Desta forma, é possível inferir que o efeito de um fator não alterou ou interferiu a ação de outro para a propriedade analisada, ou seja, as ordens dos fatores analisados se mantiveram inalterados bem como a magnitude das diferenças. Pois, para que uma interação seja considerada significativa, deve haver o aumento ou a redução significativa das diferenças ou mesmo uma alteração da ordem de um dos fatores analisados.

Em relação à gramatura, pode-se observar na TABELA 20 que, de forma individual, os fatores número Kappa, adição das micropartículas de lignina Kraft e adição de amido anfótero exerceram influência significativa sobre esta propriedade. Além destas, pode-se observar duas interações significativas, uma entre os fatores número Kappa e amido anfótero e outra entre a lignina Kraft e o amido anfótero. Mostrando haver a interferência na ação de um fator em função da modificação de outro fator.

Analisando o GRAFICO 13 visualiza-se a formação de três grupos estatisticamente distintos para a gramatura em função do número Kappa, onde valores maiores foram observados para o número Kappa 60, enquanto que gramaturas menores foram observadas em tratamentos compostos por polpas celulósicas que apresentavam número Kappa 100. Isto está relacionado diretamente com as características da fibrilação e da quantidade de finos gerados durante o processo de refinação. Assim, foi possível perceber, que a polpa celulósica de número Kappa 60, tendeu a apresentar uma maior exposição de conjuntos de fibrilas ancoradas sobre as paredes celulares dos elementos fibrosos e uma baixa quantidade de finos livres.

Quando analisado o papel produzido com polpas celulósicas com número Kappa 100, visualizou-se uma quantidade consideravelmente menor de exposição de conjuntos de fibrilas aderidas sobre a superfície dos elementos fibrosos. Assim, devido a formação de uma grande quantidade de finos gerados durante o processo de refinação; estes tenderam a percolar a tela utilizada na estação de formação do papel, resultando na formação de folhas com gramaturas inferiores.

Devido a estas duas condições, foi possível obter folhas com gramaturas diferenciadas. Estas considerações podem ser constadas ao se visualizar a FIGURA 41 nos aumentos de 100X e 600X, onde se pode notar claramente as diferenças na proporção das delaminações e exposições de conjuntos de fibrilas sobre as paredes celulares dos elementos fibrosos.

Em relação ao efeito das micropartículas de lignina Kraft, pode-se supor que, devido a retenção de parte destas, houve um aumento significativo da massa das folhas do papel, elevando o valor da gramatura. Esta retenção pode ter ocorrido devido ao ancoramento físico das micropartículas e em função da interação química pela formação de ligações de hidrogênio entre as micropartículas de lignina Kraft e a superfície dos elementos fibrosos. A fixação das micropartículas sobre os elementos fibrosos pode ser constatada na FIGURA 40.

Quanto à adição do amido anfótero, foi constatado que a ação deste agente proporcionou uma maior capacidade de retenção dos finos gerados durante o processo de refinação na formação do papel, o que, conseqüentemente, promoveu um aumento da massa total da folha, refletindo um aumento sobre a propriedade gramatura. A fixação pode ser associada a formação de ligações inter e intrafibras entre os complexos formados por finos e o amido anfótero com a superfície dos elementos fibrosos. A fixação dos fragmentos sobre os elementos fibrosos pode ser constatada ao observar a FIGURA 40.

A análise dos dados mostrou que houve duas interações significativas, uma entre o número Kappa e a adição do amido anfótero e outra entre as micropartículas de lignina Kraft e o amido anfótero.

A primeira interação reforça a indicação da retenção de finos, mostrando que, devido à grande formação de finos no processo de refinação das polpas celulósicas com números Kappa mais elevados, estes puderam ser capturados pela ação do amido anfótero e fixados na rede formada pelos elementos fibrosos que compõem o papel. Assim, pode-se afirmar que houve uma potencialização da quantidade de finos fixados em função de existir uma maior disponibilidade do agente de retenção. Outra condição observada nesta interação foi em relação à maior retenção do agente amido anfótero em função da grande disponibilidade de conjuntos de fibrilas aderidas a superfície dos elementos fibrosos que apresentavam as polpas celulósicas de menor número Kappa. O GRÁFICO 13 apresenta estas considerações de forma detalhada.

A segunda interação indica que as micropartículas de lignina Kraft apresentaram afinidade química e física com o amido anfótero, a ponto de serem fixadas na rede formada pelos elementos fibrosos. Desta forma, pode-se perceber no GRÁFICO 13 que houve um aumento expressivo da fixação das micropartículas de lignina Kraft devido ao aumento da carga adicionada do amido anfótero.

Em relação à densidade aparente do papel, pode-se observar na TABELA 20 que, tanto o número Kappa quanto à adição das micropartículas de lignina Kraft e do amido anfótero, exerceram influência significativa sobre a referida propriedade. Além disso, é possível observar, duas interações na análise estatística. A primeira interação ocorreu entre os fatores número Kappa e amido anfótero e a segunda entre os fatores lignina Kraft e amido anfótero.

Analisando o GRÁFICO 14, visualiza-se a formação de três grupos estatisticamente distintos para o efeito do número Kappa sobre a densidade aparente do papel. Desta forma, valores maiores de densidade aparente do papel foram observados quando utilizado polpa celulósica que apresentou número Kappa 60, enquanto que valores menores de densidade aparente foram observados para polpas celulósicas que apresentavam número Kappa 100.

Este comportamento pode ser explicado pelo fato dos elementos fibrosos contidos nas polpas celulósicas apresentarem características de flexibilidade e rigidez diferenciadas, devido à quantidade presente de lignina residual, expresso pelo número Kappa. Assim, as diferentes polpas celulósicas apresentaram comportamentos distintos, em razão da sua acomodação e principalmente sobre a compactação dos elementos fibrosos que formaram a rede que compõem o papel. Este fato pode ser reforçado ao se rever os dados referentes às espessuras dos papéis, bem como ao se visualizar a FIGURA 39 no aumento de 600X, onde se percebe as diferenças na topografia e na acomodação dos elementos fibrosos.

Quanto ao efeito das micropartículas de lignina Kraft, pode-se supor que em função da retenção destas entre e sobre os elementos fibrosos, houve um aumento significativo da massa total das folhas de papel. Combinado ao fato de que as folhas apresentavam espessuras diferenciadas, foi possível detectar no GRÁFICO 14 três grupos distintos quanto a densidade aparente do papel. Sendo observados valores maiores em função do aumento da carga de micropartículas de lignina Kraft.

Em relação à adição do amido anfótero, constata-se no GRÁFICO 14 a formação de três grupos distintos quanto à variação da densidade aparente do papel. Onde maiores valores foram observados em função do aumento na adição da carga de amido anfótero, enquanto que menores valores desta propriedade foram observados quando se foi reduzido a carga deste agente. Isto ocorreu em função do aumento na capacidade de retenção pela adição direta do amido anfótero durante a formação do papel. Como resultado, os conjuntos de finos tenderam a ocupar espaços existentes entre os elementos fibrosos, sendo possível notar um reflexo no aumento da massa total da folhas confeccionadas.

As observações referentes a adição das micropartículas de lignina Kraft, bem como a adição do amido anfótero, podem ser visualizadas ao se visualizar a FIGURA 42 no aumento de 1800X, onde é possível visualizar porções de micropartículas de lignina Kraft e complexos formados por finos retidos, ocupando regiões entre e sobre os elementos fibrosos, promovendo assim um aumento na massa total das folhas.

A análise dos dados mostrou que houve duas interações duplas significativas, uma entre o número Kappa e o amido anfótero e outra entre as micropartículas de lignina Kraft e o amido anfótero, podendo estas ser vistas em função da análise do GRÁFICO 14.

A primeira interação reitera mais uma vez a suposição da retenção de finos, mostrando que devido à grande formação destes fragmentos no processo de refinação das polpas celulósicas com números Kappa mais elevados, estes puderam ser capturados pela ação do amido anfótero e fixados na rede de elementos fibrosos. A captura dos finos pode ser explicada em função do amido anfótero apresentar em sua composição cadeias laterais que possuem grande capacidade de se ligarem aos pequenos fragmentos dos elementos fibrosos por interação molecular.

Enquanto que a segunda interação reforça a indicação de que as micropartículas de lignina Kraft, apresentaram afinidade com o amido anfótero, a ponto de serem fixadas na rede formada pelos elementos fibrosos. Desta forma o amido anfótero serviu como ponte de ligação entre as micropartículas de amido anfótero e a superfície dos elementos fibrosos. Este mecanismo, possivelmente, se apresenta idêntico ao que ocorre entre os finos e o amido anfótero.

Em função da análise detalhada dos resultados apresentados para as duas interações significativas pode-se perceber que houve uma potencialização da fixação das micropartículas de lignina Kraft e dos finos, respectivamente devido ao aumento da carga de adição do amido anfótero.

Em relação ao volume aparente do papel, pode-se observar na TABELA 20 que os três fatores, número Kappa, adição das micropartículas de lignina Kraft e adição do amido anfótero exerceram influência significativa sobre esta característica. Além disso, foi possível observar duas interações, as mesmas observadas na análise da densidade aparente do papel.

Analisando o GRÁFICO 15, foram constatadas diferenças significativas para a propriedade que descreve o volume aparente do papel, porém, um comportamento inverso ao descrito anteriormente na análise da densidade aparente do papel. Em razão das propriedades de densidade aparente e volume aparente do papel serem consideradas propriedades suplementares, devido ao fato de uma representar a quantidade de matéria por unidade de volume enquanto que a outra representa o volume ocupado por unidade de matéria, não será dado destaque nesta seção, isto porque as considerações sobre o aumento ou redução de uma propriedade exercem influência direta sobre o comportamento da outra.

Avaliando os resultados de permeância a passagem do ar no papel, pode-se observar na TABELA 20 que os fatores número Kappa das polpas celulósicas analisadas, a adição das micropartículas de lignina Kraft e o amido anfótero exerceram influência significativa de forma individual sobre a propriedade em questão. Outro aspecto foi o fato de ter sido observado duas interações significativas entre os fatores avaliados. Assim, pode-se relatar que a ação de um fator tendeu a alterar a ação de outro fator de forma positiva ou negativa.

Vale ressaltar, neste momento, que a permeabilidade a passagem do ar, está diretamente relacionada com a porosidade do papel. Assim, amostras de folhas de papel que apresentaram valores superiores de tempos em função da passagem de um volume preestabelecido de ar, podem ser consideradas como amostras com baixa porosidade, pois estas apresentam grande resistência ao escoamento do ar.

Analisando o GRÁFICO 16, visualiza-se a formação de três grupos estatisticamente distintos para o efeito do grau de deslignificação das polpas celulósicas sobre a permeância a passagem do ar no papel. Onde, maiores valores de permeância a passagem do ar foram observados quando utilizada polpa celulósica que apresentava número Kappa 60, enquanto que os menores valores desta propriedade foram observados para as que apresentavam número Kappa 100.

Este comportamento pode ser explicado pelo fato das diferentes polpas celulósicas apresentarem distintas razões de acomodação e compactação dos elementos fibrosos, isto por apresentarem diferenças quanto a sua flexibilidade e rigidez. Outra hipótese a ser considerada é quanto à diferente condição de fibrilação dos elementos fibrosos que compõem o papel. Este fato pode ser evidenciado ao se visualizar a FIGURA 39 nos aumentos de 35X, 100X e 600X, onde se percebe as diferenças na acomodação e topografia dos elementos fibrosos.

Em relação ao efeito das micropartículas de lignina Kraft, foram identificados três grupos estaticamente distintos no GRÁFICO 16. A análise mostra que a aplicação de níveis diferenciados de micropartículas de lignina Kraft foi suficiente para promover uma modificação da permeância quando comparado com os tratamentos que não receberam a adição deste agente. Desta forma, parte das micropartículas entre os elementos fibrosos tenderam a ocupar espaços antes vazios e, assim, passaram a oferecer maior resistência ao escoamento do ar, alterando assim esta propriedade.

Em relação à adição do amido anfótero, constatou-se no GRÁFICO 16 a formação de três grupos distintos quanto à variação da permeância a passagem do ar no papel. Foram observados valores maiores desta propriedade em função do aumento da adição da carga de amido anfótero, enquanto que valores menores desta propriedade foram observados quando foi reduzida a quantidade deste agente. Este comportamento está relacionado a condição do aumento da fixação de pequenos fragmentos de elementos fibroso (finos) gerados no processo de refinação pela adição direta do amido anfótero durante a fase de formação do papel. Como resultado, os finos ocuparam parte dos espaços existentes entre os elementos fibrosos que compõem a folha de papel.

O GRÁFICO 16 apresenta as duas interações significativas detectadas pela análise estatística, uma entre o número Kappa da polpa celulósica e o amido anfótero e outra entre as micropartículas de lignina Kraft e o amido anfótero.



A primeira interação mostra que a permeância do papel foi reduzida em função da fixação dos finos pela adição do amido anfótero e conseqüente obstrução de espaços vazios, sendo este efeito potencializado em polpas de número Kappa superior e que possuíam maior disponibilidade de finos.

A segunda interação indica que as micropartículas de lignina Kraft foram fixadas a uma taxa superior em função do aumento da carga de amido anfótero, resultando na formação de amostras de papel que apresentaram uma maior resistência ao escoamento do ar.

Em relação à absorção de água pelo teste de Cobb<sub>60</sub>, pode-se observar na TABELA 20, que os três fatores, de forma individual, exerceram influência significativa sobre esta propriedade. Entretanto a ação destes fatores de forma combinada não promoveu interações significativas.

Analisando o GRÁFICO 17, visualiza-se a formação de três grupos estatisticamente distintos para o efeito do grau de deslignificação das polpas celulósicas sobre a capacidade de absorção das amostras, onde valores superiores foram observados para o número Kappa 60, enquanto que absorções mais baixas foram observadas em tratamentos compostos por polpas celulósicas que apresentavam número Kappa 80 e 100.

Esta diferença pode ser atribuída à característica impermeável que a lignina (caráter hidrofóbico) confere aos elementos fibrosos. Assim, polpas com alto grau de lignina residual se comportam de maneira mais impermeável quando comparadas com polpas que apresentam baixa quantidade de lignina residual.

Em relação ao efeito das micropartículas de lignina Kraft, a análise mostra que este fator promoveu modificações sobre a capacidade de absorção de água das folhas de papel. Foram identificados três grupos estaticamente distintos. Pode-se atribuir este comportamento em função da fixação das micropartículas e pelo fato destas serem praticamente insolúveis em água (hidrofóbicas), logo impermeáveis. Assim, a capacidade de absorção das folhas de papel foi reduzida em função do aumento da quantidade aplicada de micropartículas.

Em relação à adição do amido anfótero, constatou-se a formação de três grupos distintos quanto à variação da capacidade de absorção de água no papel. Foram observados valores maiores desta propriedade em função do aumento da adição da carga de amido anfótero, enquanto que valores menores foram observados quando foi reduzida a carga deste agente. Este comportamento é observado em razão do aumento da fixação de finos. Pois, sendo compostos por conjuntos de microfibrilas que apresentam grande superfície de contato com grande reatividade com as moléculas de água tendem a facilitar a absorção de água.

Deve-se ressaltar, neste momento, que parte da água absorvida fica alocada internamente no lúmen dos elementos anatômicos enquanto que outra parte passa a estar intimamente associada (higroscópica) aos constituintes dos elementos fibrosos.

A análise estatística dos dados mostrou que não houve interações significativas para os fatores analisados no estudo para a absorção, isto pode estar associado em razão de alguns dos fatores apresentam ou exerceram características hidrofóbicas sobre o papel enquanto que outros tendem a um caráter hidrofílico. Assim quando estes são analisados em conjunto, a ação de um fator pode ter inibido por completo a ação de outro ao ponto de se equivalerem.

### **5.8.2 PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DO PAPEL**

Uma folha de papel ou cartão destinado a conversão de embalagens deve apresentar propriedades mínimas para exercer de forma segura sua função de recipiente armazenador e assim suportar as mais diversas requisições impostas sobre a rede formada pelos elementos fibrosos que os compõem.

Estas exigências são função direta de critérios como a sua finalidade, as suas dimensões, bem como as possíveis cargas impostas sobre sua estrutura.

As propriedades de resistência mecânica do papel podem ser entendidas como a reação aos esforços resultantes da aplicação de uma carga sobre um corpo de prova, sob condições controladas. Este, irá suportar as requisições, se deformará, até o ponto onde poderá ocorrer a ruptura ou até o momento em que a solicitação seja cessada.

Ressalta-se, neste momento, o fato de que as propriedades do papel tendem a serem fortemente influenciadas por fatores intrínsecos, como as características da matéria-prima e ao processo de fabricação entre outros.

A TABELA 21 apresenta os resultados médios e seus respectivos desvios-padrão determinados no levantamento das propriedades de resistência mecânica do papel confeccionado para o estudo.

TABELA 21 – PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DO PAPEL CONFECCIONADO NO ESTUDO.

| Tratamento | Número Kappa* | MP.Lignina Kraft** (%) | Amido Anfótero (%) | Índice de Tração (N.m/g) |          | Índice de Arrebentamento (KPa.m <sup>2</sup> /g) |          | Índice de Rasgo (mN.m <sup>2</sup> /g) |          | Índice de Rigidez (mN.m <sup>6</sup> /g <sup>3</sup> ) |          |
|------------|---------------|------------------------|--------------------|--------------------------|----------|--|----------|--|----------|--|----------|
|            |               |                        |                    | X                        | $\sigma$ | X  | $\sigma$ | X                                      | $\sigma$ | X  | $\sigma$ |
| T1         | 60            | 0                      | 0                  | 48,9                     | 1,9      | 5,2  | 0,2      | 8,7                                    | 0,6      | 2,1  | 0,6      |
| T2         | 80            | 0                      | 0                  | 45,5                     | 1,5      | 4,8  | 0,3      | 8,5                                    | 1,0      | 2,7  | 0,5      |
| T3         | 100           | 0                      | 0                  | 39,8                     | 1,7      | 4,5  | 0,2      | 8,2                                    | 1,1      | 2,9  | 1,0      |
| T4         | 60            | 1                      | 0                  | 47,6                     | 3,1      | 4,9  | 0,4      | 8,9                                    | 1,1      | 2,2  | 0,7      |
| T5         | 80            | 1                      | 0                  | 43,6                     | 2,4      | 4,6  | 0,3      | 8,7                                    | 0,6      | 2,8  | 0,9      |
| T6         | 100           | 1                      | 0                  | 37,6                     | 2,0      | 4,3  | 0,2      | 8,5                                    | 0,5      | 3,1  | 1,2      |
| T7         | 60            | 2                      | 0                  | 46,2                     | 3,1      | 4,8  | 0,3      | 9,2                                    | 0,4      | 2,4  | 0,8      |
| T8         | 80            | 2                      | 0                  | 42,0                     | 2,3      | 4,4  | 0,2      | 8,9                                    | 0,5      | 3,0  | 0,9      |
| T9         | 100           | 2                      | 0                  | 35,6                     | 2,0      | 4,2  | 0,1      | 8,6                                    | 0,7      | 3,2  | 1,2      |
| T10        | 60            | 0                      | 2                  | 58,4                     | 1,2      | 6,4  | 0,1      | 10,3                                   | 1,2      | 2,5  | 1,2      |
| T11        | 80            | 0                      | 2                  | 54,7                     | 1,1      | 5,9  | 0,1      | 10,1                                   | 1,0      | 3,0  | 0,3      |
| T12        | 100           | 0                      | 2                  | 51,2                     | 1,9      | 5,3  | 0,3      | 9,8                                    | 0,9      | 3,3  | 0,5      |
| T13        | 60            | 1                      | 2                  | 59,6                     | 1,2      | 6,5  | 0,1      | 10,4                                   | 0,9      | 2,5  | 0,9      |
| T14        | 80            | 1                      | 2                  | 56,3                     | 1,0      | 6,0  | 0,1      | 10,3                                   | 1,6      | 3,1  | 0,4      |
| T15        | 100           | 1                      | 2                  | 52,4                     | 1,9      | 5,4  | 0,3      | 9,9                                    | 1,0      | 3,6  | 0,6      |
| T16        | 60            | 2                      | 2                  | 61,1                     | 2,2      | 6,7  | 0,3      | 10,5                                   | 1,0      | 2,8  | 0,8      |
| T17        | 80            | 2                      | 2                  | 57,9                     | 2,3      | 6,1  | 0,2      | 10,3                                   | 0,9      | 3,4  | 0,6      |
| T18        | 100           | 2                      | 2                  | 54,6                     | 3,4      | 5,5  | 0,4      | 10,0                                   | 0,5      | 3,8  | 0,5      |
| T19        | 60            | 0                      | 4                  | 66,9                     | 2,1      | 7,6  | 0,2      | 11,7                                   | 0,7      | 2,8  | 1,1      |
| T20        | 80            | 0                      | 4                  | 61,6                     | 2,1      | 7,1  | 0,2      | 11,4                                   | 0,6      | 3,4  | 1,3      |
| T21        | 100           | 0                      | 4                  | 57,5                     | 2,0      | 6,3  | 0,2      | 11,1                                   | 0,7      | 3,8  | 1,3      |
| T22        | 60            | 1                      | 4                  | 67,7                     | 2,8      | 7,8  | 0,3      | 11,8                                   | 1,2      | 2,9  | 1,1      |
| T23        | 80            | 1                      | 4                  | 62,6                     | 2,7      | 7,3  | 0,3      | 11,5                                   | 1,1      | 3,7  | 1,3      |
| T24        | 100           | 1                      | 4                  | 58,4                     | 2,7      | 6,5  | 0,3      | 11,2                                   | 0,3      | 4,1  | 1,5      |
| T25        | 60            | 2                      | 4                  | 69,5                     | 3,1      | 8,0  | 0,3      | 12,0                                   | 1,5      | 3,2  | 1,3      |
| T26        | 80            | 2                      | 4                  | 64,3                     | 3,0      | 7,4  | 0,3      | 11,7                                   | 1,0      | 3,8  | 1,3      |
| T27        | 100           | 2                      | 4                  | 60,1                     | 3,0      | 6,6  | 0,4      | 11,4                                   | 0,7      | 4,3  | 1,5      |

Onde:

\* - N. Kappa = Número Kappa

\* - MP.Lignina Kraft = Micropartículas de Lignina Kraft

X = Média aritmética e  $\sigma$  = Desvio padrão

Avaliando os resultados médios das propriedades de resistência mecânica do papel, estes se mostraram bem heterogêneos.

O índice de tração apresentou variação entre 35,6 N.m/g e 69,5 N.m/g. Sendo os maiores valores deste índice observados para as folhas confeccionadas com polpas celulósicas com número Kappa 60. Este mesmo comportamento foi observado para tratamentos que apresentavam adição de micropartículas de lignina Kraft bem como a adição de amido anfótero em sua composição. Estes valores foram alterados em função da redução do número Kappa da polpa celulósica e em função da ausência da incorporação das micropartículas de lignina Kraft e amido anfótero nos tratamentos. Este comportamento foi igualmente observado para o índice de arrebentamento das folhas de papel, que tiveram variação entre 4,2 KPa.m<sup>2</sup>/g a 8,0 KPa.m<sup>2</sup>/g.

Quanto aos resultados para o índice de rasgo, constatou-se que este índice apresentou variação entre 8,2 mN.m<sup>2</sup>/g a até 12,0 mN.m<sup>2</sup>/g. Sendo os maiores valores observados para as folhas de papel que foram produzidas com polpa celulósica que apresentavam número Kappa 60. Este mesmo comportamento foi observado quando as folhas de papel receberam a adição de micropartículas de lignina Kraft e amido anfótero.

O índice de rigidez das folhas de papel apresentou variação entre 2,1 mN.m<sup>6</sup>/g<sup>3</sup> a 4,3 mN.m<sup>6</sup>/g<sup>3</sup>. Os maiores valores foram observados para os tratamentos compostos por polpa celulósica com número Kappa 100, bem como devido à inserção das micropartículas de lignina Kraft e amido anfótero em sua composição. Os valores foram inferiores à medida que houve a redução do grau de deslignificação da polpa celulósica e também em função da redução da proporção de micropartículas de lignina Kraft e do amido anfótero.

Visando uma melhor compreensão dos resultados da TABELA 21, os GRÁFICOS 18, 19, 20 e 21 foram construídos visando apresentar as variações observadas para as propriedades de resistência mecânica do papel.

GRÁFICO 18 – VALORES MÉDIOS DE ÍNDICE DE TRAÇÃO DOS TRATAMENTOS AVALIADOS NO ESTUDO.

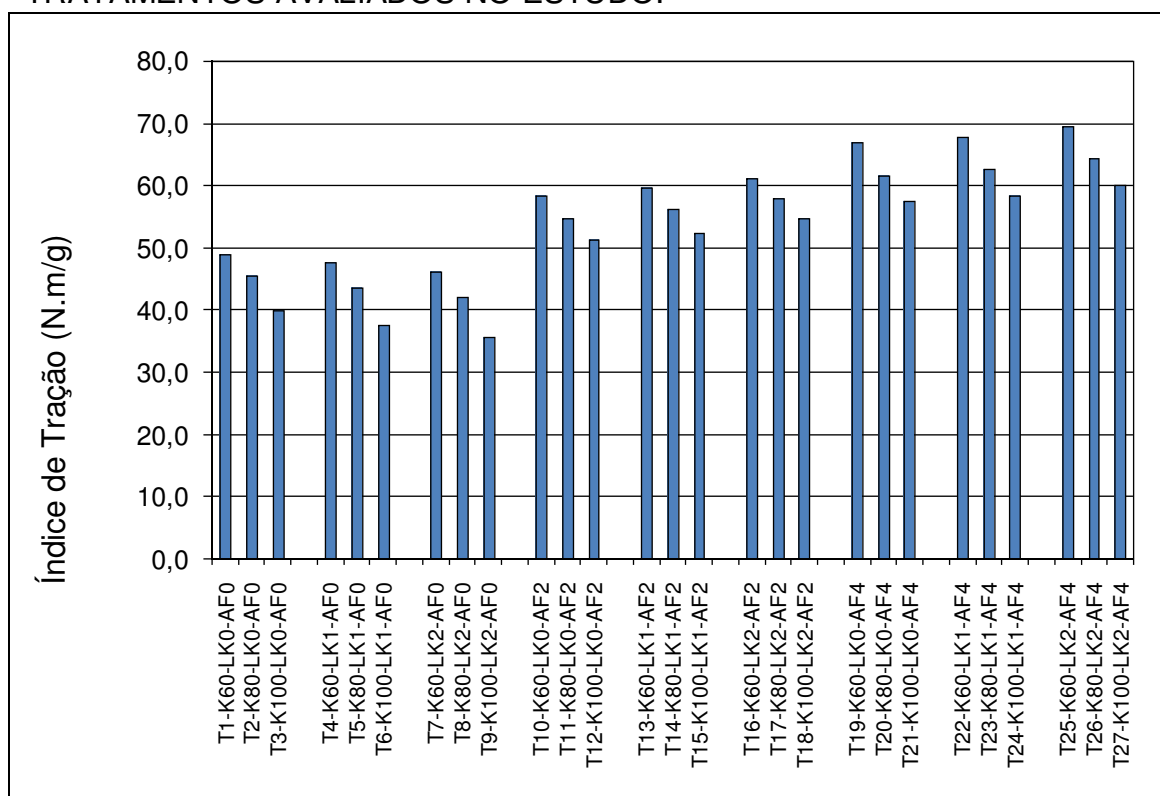


GRÁFICO 19 – VALORES MÉDIOS DE ÍNDICE DE ARREBENTAMENTO DOS TRATAMENTOS AVALIADOS NO ESTUDO.

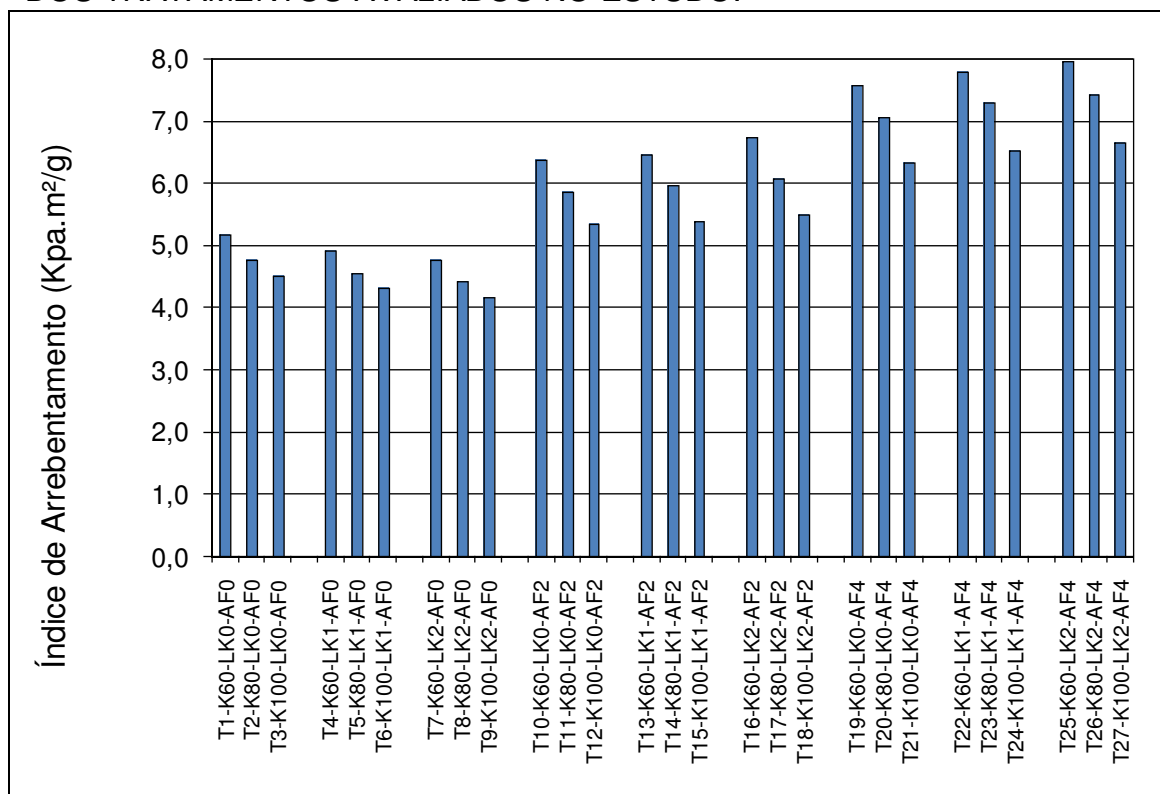


GRÁFICO 20 – VALORES MÉDIOS DE ÍNDICE DE RASGO DOS TRATAMENTOS AVALIADOS NO ESTUDO.

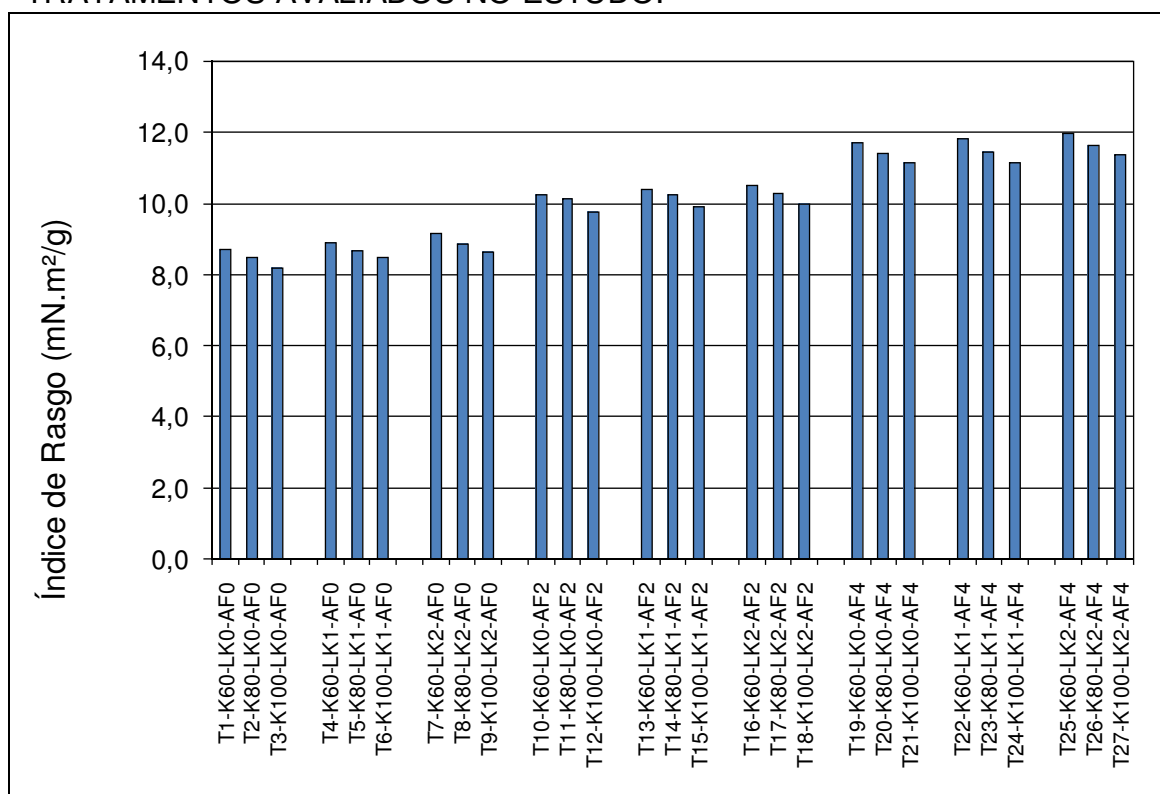
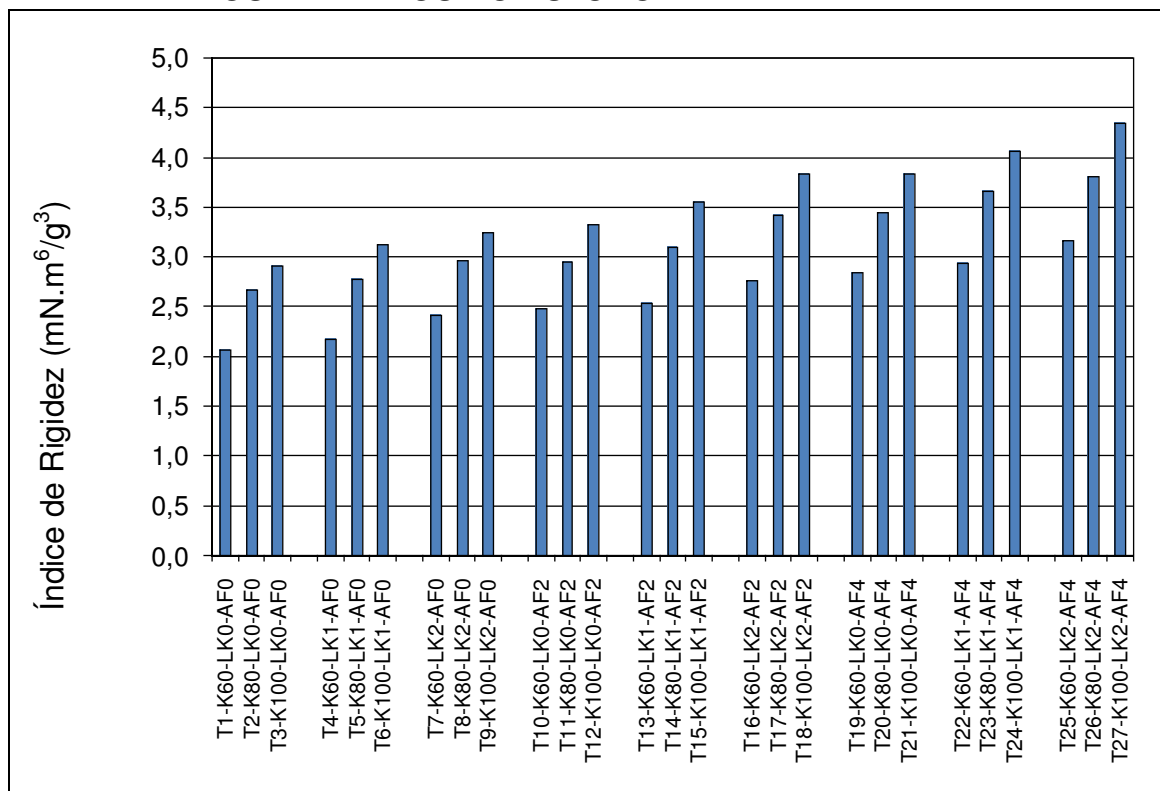


GRÁFICO 21 – VALORES MÉDIOS DE ÍNDICE DE RIGIDEZ DOS TRATAMENTOS AVALIADOS NO ESTUDO.



Os valores referentes às propriedades de resistência mecânica do papel isentos de adição das micropartículas de lignina Kraft e amido anfótero se encontram próximos aos resultados obtidos por outros autores que desenvolveram estudos direcionados para avaliação do papel confeccionados com polpa celulósica produzida a partir da espécie *Pinus taeda* (KLOCK, 2000; HASSEGAWA, 2003; BITTENCOURT, 2004).

Entretanto, os resultados destes mesmos autores são significativamente inferiores quando comparados com os resultados dos papéis que apresentaram em sua composição a micropartículas de lignina Kraft combinadas com o amido anfótero.

Outros estudos, porém, apresentam valores mais altos para as propriedades de resistência mecânica do papel (NISGOSKI, 2005). Esta variação entre os valores das propriedades é explicada pelas diferenças existentes entre os elementos fibrosos, condições diferenciadas nos processos de obtenção de polpa celulósica e produção do papel.

Em razão da necessidade de identificar possíveis influências dos agentes testados no estudo sobre as propriedades de resistência mecânica, é apresentada na sequência, a TABELA 22, correspondente ao resumo das análises de variância fatorial.



TABELA 22 – RESUMO DAS ANÁLISES DE VARIÂNCIA DAS PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DO PAPEL.

| ANOVA   | Índice de Tração<br><i>p</i> | Índice de Arrebentamento<br><i>p</i> | Índice de Rasgo<br><i>p</i> | Índice de Rigidez<br><i>p</i> |
|---|------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Fatores Analisados                            |                              |                                      |                             |                               |
| N. Kappa                                      | 0,0001 *                     | 0,0001 *                             | 0,0112 *                    | 0,0001 *                      |
| MP. Lignina Kraft                             | 0,1769 <sup>NS</sup>         | 0,2565 <sup>NS</sup>                 | 0,2627 <sup>NS</sup>        | 0,1408 <sup>NS</sup>          |
| Amido Anfótero                                | 0,0001 *                     | 0,0001 *                             | 0,0001 *                    | 0,0001 *                      |
| Interações Analisadas                         |                              |                                      |                             |                               |
| N. Kappa x MP. Lignina Kraft                  | 0,9981 <sup>NS</sup>         | 0,9657 <sup>NS</sup>                 | 0,9999 <sup>NS</sup>        | 0,9983 <sup>NS</sup>          |
| N. Kappa x Amido Anfótero                     | 0,0284 *                     | 0,0001 *                             | 0,9953 <sup>NS</sup>        | 0,9912 <sup>NS</sup>          |
| Lignina Kraft x Amido Anfótero                | 0,0001 *                     | 0,0001 *                             | 0,9865 <sup>NS</sup>        | 0,9996 <sup>NS</sup>          |
| N. Kappa x MP. Lignina Kraft x Amido Anfótero | 0,9992 <sup>NS</sup>         | 0,9973 <sup>NS</sup>                 | 1,0000 <sup>NS</sup>        | 1,0000 <sup>NS</sup>          |

Onde:

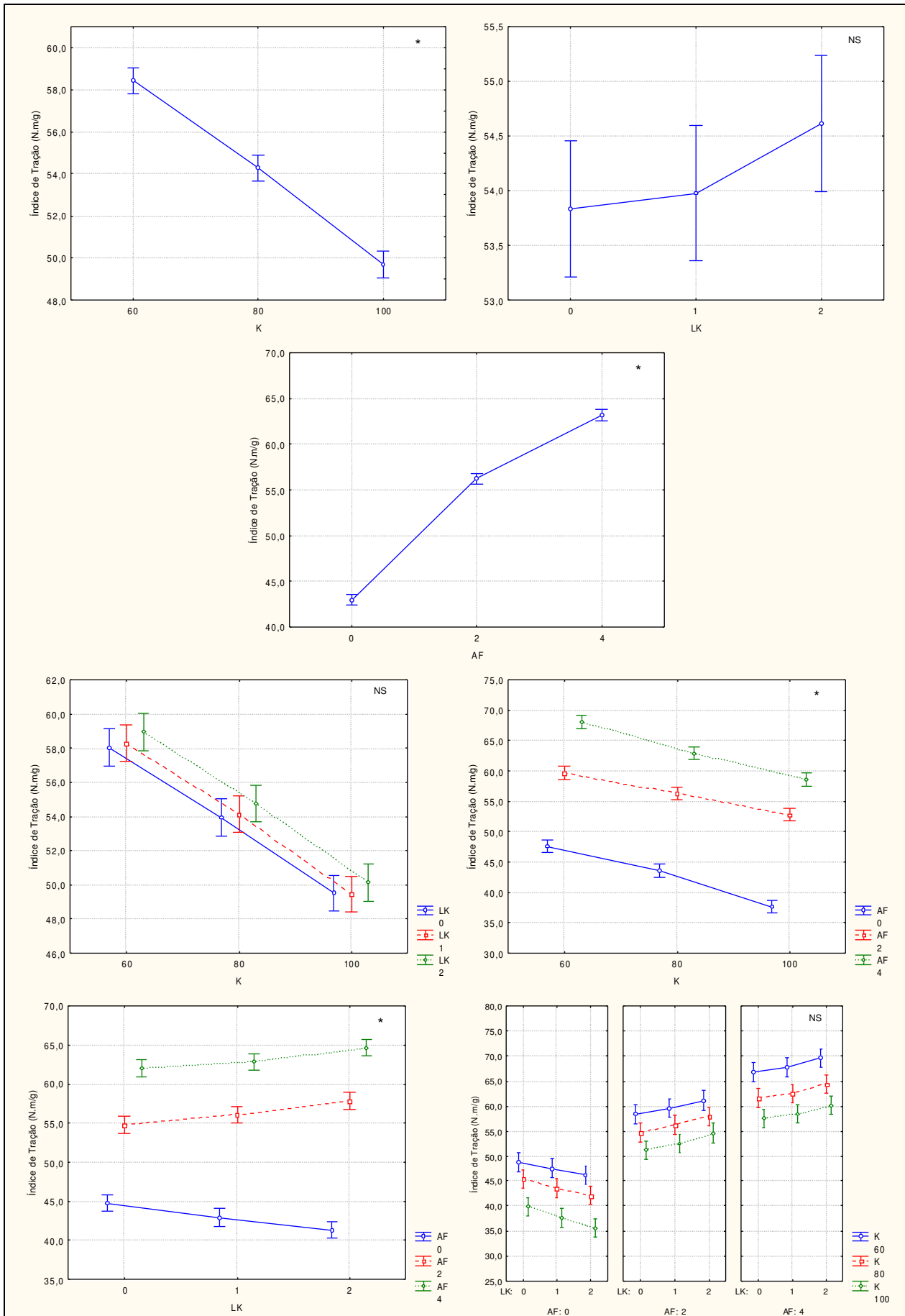
\* – Significativo a 95% de confiabilidade ou (5% de significância)

<sup>NS</sup> – Não significativo

Com o objetivo de visualizar o efeito dos fatores estudados, os GRÁFICOS 22, 23, 24 e 25 apresentam os desdobramentos das análises de variância fatorial mediante a comparação das médias das propriedades de resistência mecânica do papel pelo teste de Tukey a 5% de significância. Nestes gráficos são apresentados os resultados das propriedades em função dos fatores testados neste estudo de forma individual bem como suas combinações.

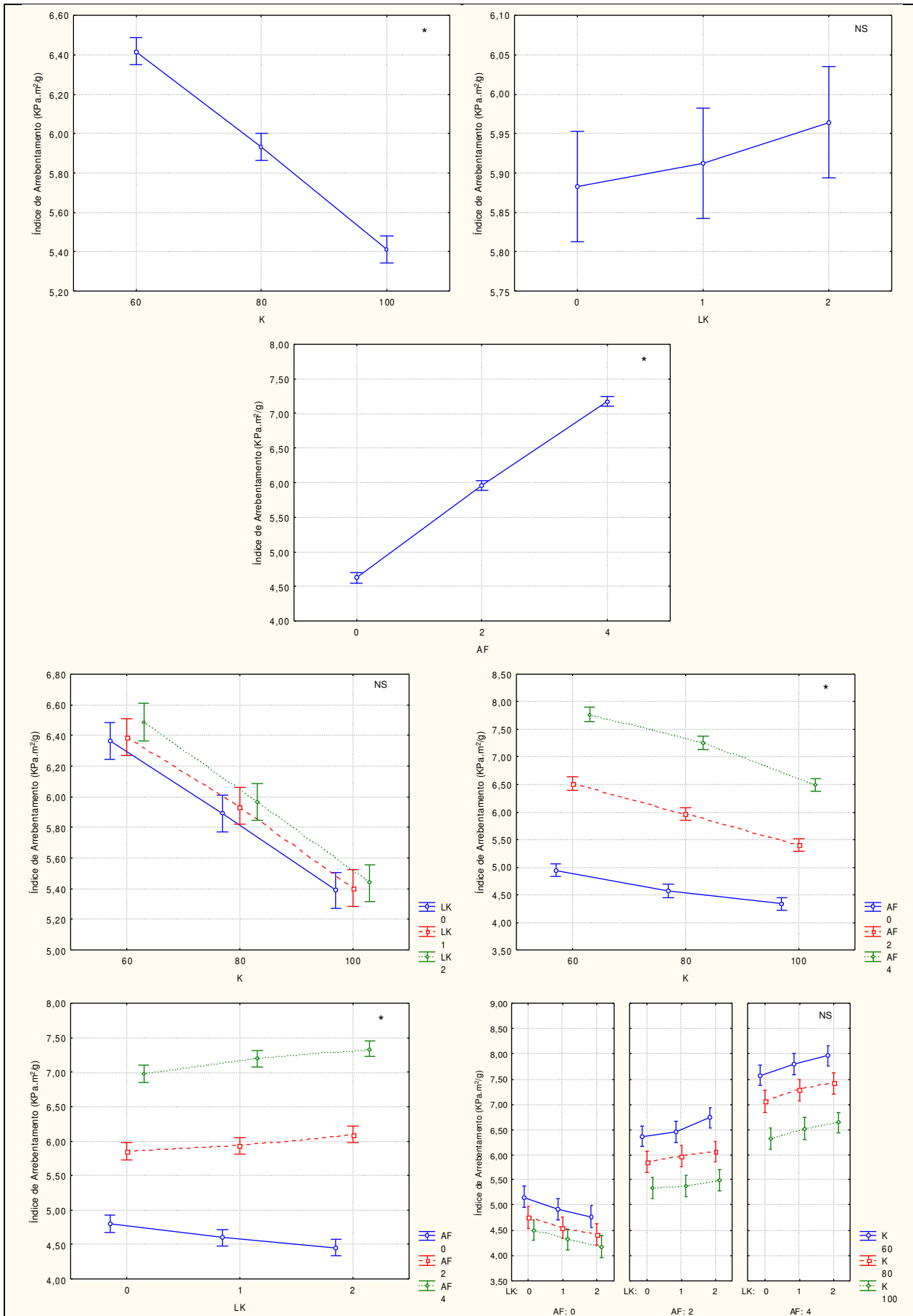
As análises completas de variância para as propriedades de resistência mecânica do papel podem ser visualizadas no ANEXO 9.

GRÁFICO 22 – COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE ÍNDICE DE TRAÇÃO DO PAPEL PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE SIGNIFICÂNCIA.



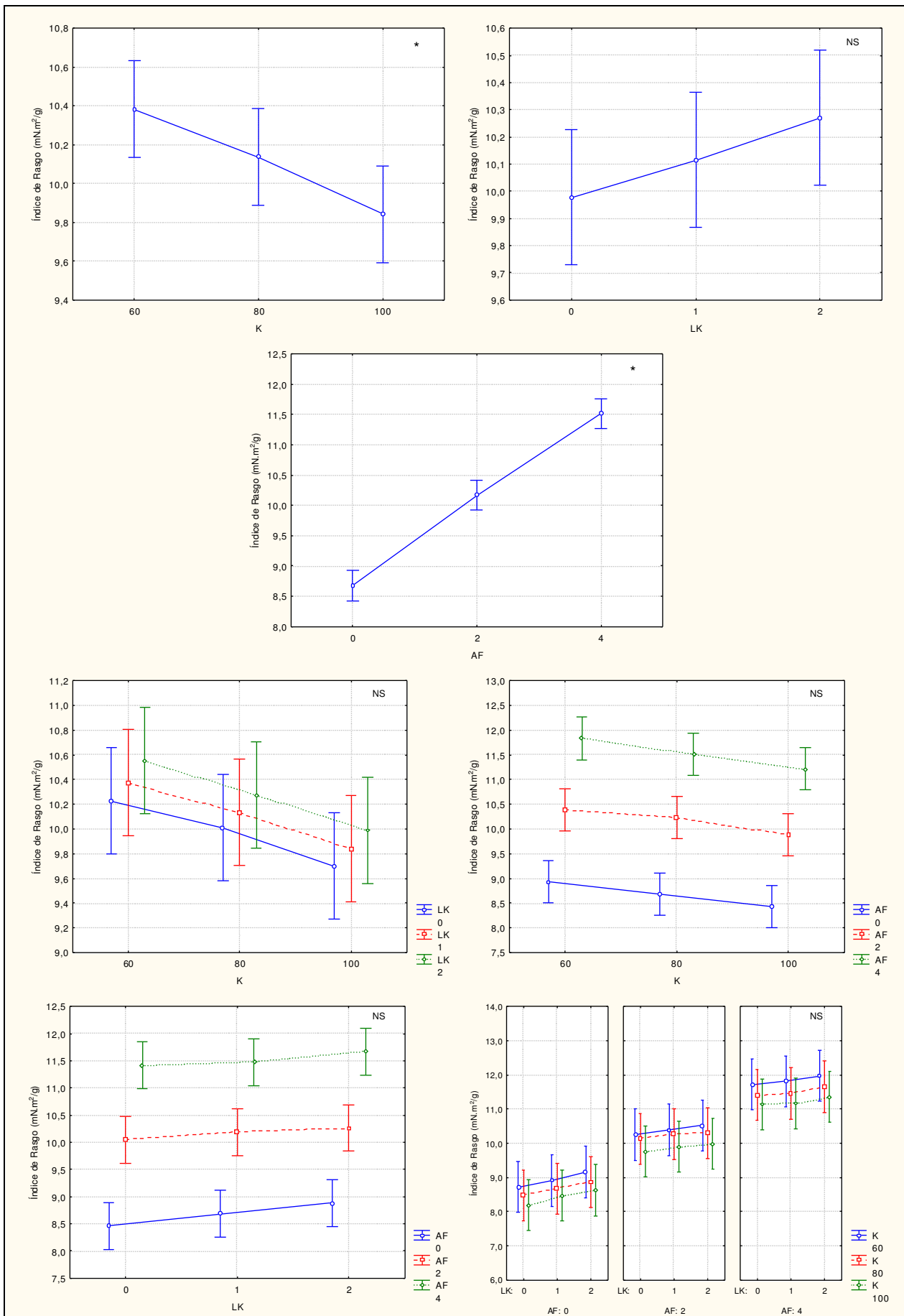
Onde: \* – Significativo a 95% de confiabilidade (5% de significância) e NS – Não significativo

GRÁFICO 23 – COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE ÍNDICE DE ARREBENTAMENTO DO PAPEL PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE SIGNIFICÂNCIA.



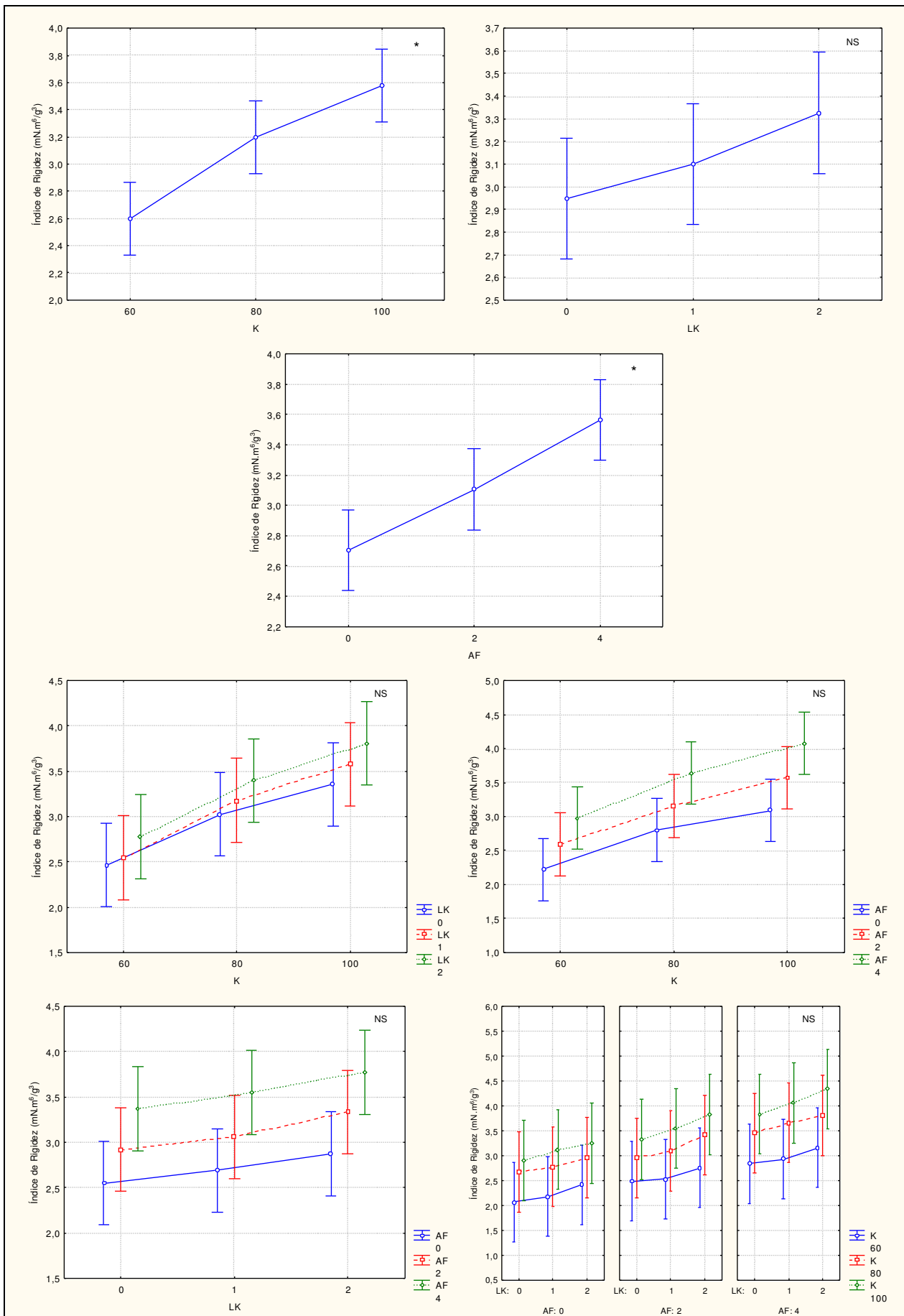
Onde: \* – Significativo a 95% de confiabilidade (5% de significância) e NS – Não significativo

GRÁFICO 24 – COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE ÍNDICE DE RASGO DO PAPEL PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE SIGNIFICÂNCIA.



Onde: \* – Significativo a 95% de confiabilidade (5% de significância) e <sup>NS</sup> – Não significativo

GRÁFICO 25 – COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE ÍNDICE DE RIGIDEZ DO PAPEL PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE SIGNIFICÂNCIA.



Onde: \* – Significativo a 95% de confiabilidade (5% de significância) e <sup>NS</sup> – Não significativo

As análises detalhadas dos desdobramentos pelo teste de Tukey para as propriedades de resistência mecânica podem ser visualizadas no ANEXO 12.

Analisando os resultados apresentados na TABELA 22, é possível notar que cada um dos três fatores de forma individual analisados neste estudo exerceu influência significativa sobre o índice de tração.

A análise desta mesma tabela mostra que os fatores avaliados neste estudo para esta propriedade não podem ser considerados independentes, pois duas interações foram observadas entre os fatores. A primeira interação detectada ocorreu entre o número Kappa e o amido anfótero e a segunda entre a adição das micropartículas de lignina Kraft e o amido anfótero.

Ao analisar o GRÁFICO 22, pode-se visualizar em relação ao número Kappa a formação de três grupos distintos quanto ao índice de tração. As folhas de papel confeccionadas com polpas celulósicas com número Kappa 60 apresentou índice de tração estatisticamente maior quando comparada com o papel de número Kappa 80, sendo estes também superiores, para as folhas confeccionadas com polpa celulósica de número Kappa 100.

Este comportamento é explicado em razão das polpas celulósicas apresentarem características diferenciadas de fibrilação e flexibilidade. Condição esta já discutida em itens anteriores. Entretanto, pode-se reiterar a condição observada para polpas celulósicas de número Kappa 60, que ao apresentarem quantidades superiores de conjuntos de fibrilas; estas proporcionam uma maior quantidade de ligações; além disso, sendo mais flexíveis, tendem a facilitar a acomodação e aumentar o contato superficial dos elementos fibrosos. De forma direta, estas condições contribuíram para o aumento da quantidade de ligações entre os elementos fibrosos e, assim, as folhas de papel passaram a ter maior capacidade de suportar esforços, como a de tração.

Quanto à ação individual da adição das micropartículas de lignina Kraft, a análise estatística mostra que não houve a identificação de reflexos sobre a modificação do índice de tração das folhas de papel.

Entretanto, a análise do GRÁFICO 22, mostra que em função da adição do amido anfótero, houve a promoção da formação de classes distintas estatisticamente sobre o índice de tração. A análise mostra, que devido o aumento da adição de carga deste agente, houve um aumento significativo nesta propriedade. Assim, pode-se supor que este agente promoveu uma maior quantidade de ligações eletrostáticas e físicas entre os elementos fibrosos, resultando em um aumento no índice de tração do papel.

As duas interações detectadas, uma primeira entre o numero Kappa e a adição do amido anfótero e a segunda em relação à adição de micropartículas de lignina Kraft e o amido anfótero; refletem, mais uma vez, a capacidade do amido anfótero de promover um aumento significativo da quantidade de uniões formadas entre os elementos fibrosos; isto em função da sua combinação com os finos e as micropartículas de lignina Kraft; possibilitando um maior número de pontos de ligações.

A análise dos resultados apresentados na TABELA 22 mostra um comportamento idêntico para o índice de arrebentamento quando comparado aos resultados observados para o índice de tração. Isto ocorreu, tanto em relação ao efeito individual quanto em relação ao efeito combinado dos fatores. Mesmo havendo distinção entre as classes de solicitação entre os ensaios de tração e arrebentamento, pode-se explicar o comportamento do índice de arrebentamento considerando as mesmas relatadas anteriormente para o índice de tração. O GRÁFICO 23 mostra a formação dos grupos homogêneos entre os fatores avaliados no estudo.

Em relação ao comportamento dos índices de rasgo e rigidez, a TABELA 22 mostra efeitos semelhantes dos fatores sobre estes índices. A análise estatística mostrou existir efeito individual, apenas para os fatores número Kappa e adição do amido anfótero. Porém, um ponto que merece destaque é quanto ao fato de não ter sido observado interações entre os fatores analisados neste estudo para estes índices.

Ao avaliar as informações contidas no GRÁFICO 24, pode-se observar a formação de dois grupos homogêneos para o índice de rasgo. Sendo os maiores valores observados para os tratamentos compostos por polpas celulósicas de número Kappa 60, enquanto que valores menores foram observados para tratamentos que apresentaram número Kappa 100. Assim, parte do material, por apresentar elementos fibrosos mais flexíveis, tenderam a se deformar mais, antes de serem rompidos, retornando valores superiores para este índice.

Quanto à adição do amido anfótero, verifica-se pela análise estatística, que o aumento da carga deste agente promoveu ganhos significativos sobre o índice de rasgo, pois, em função do fato de este índice, refletir diretamente a resistência de um corpo de prova frente a um esforço cisalhante, pode-se supor que, a resistência individual dos elementos fibrosos, bem como a quantidade de ligações formadas entre estes elementos exercem influência sobre este índice.

Analisando o GRÁFICO 25, é possível observar a formação de dois grupos homogêneos para o índice de rigidez, quando avaliado o efeito do número Kappa sobre este índice. A tabela mostra valores maiores e estatisticamente diferentes entre as polpas de número Kappa 100 e 80 quando comparados com a de número Kappa 60. Assim, a redução do grau de deslignificação interferiu de forma significativa sobre a resistência a flexão do papel.

A rigidez é uma característica extremamente importante para o segmento de embalagens, pois, estes devem manter sua forma, mesmo havendo uma carga incidindo sobre sua estrutura.

A análise ainda mostra haver a formação de grupos distintos para o efeito da adição do amido anfótero, assim pode-se supor que a ação direta do amido tendeu a aumentar a rigidez dos elementos fibrosos, podendo ser associado à condição de formação de um maior número de ligações bem como possivelmente a formação de superfícies rígidas sobre os elementos após a secagem do amido em solução.



De uma forma geral, para todos os índices de resistência mecânica determinados, pode-se supor que mesmo havendo um aumento ou melhoria da interação entre os elementos fibrosos, a diferenciação dos valores obtidos está relacionada ao tipo de esforço incidindo sobre o papel.

Outro ponto a ser destacado neste momento, é o fato de que algumas propriedades de resistência mecânica do papel tendem a estar intimamente associadas à quantidade de ligações formadas entre os elementos fibrosos, enquanto que outras propriedades tendem a estar mais associadas à resistência individual dos elementos fibrosos que compõem o papel.

### **5.8.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS DO PAPEL**

Além das propriedades físicas e de resistência mecânica, uma folha de papel ou cartão, apresenta diversas propriedades ópticas. Estas propriedades são extremamente importantes, sob o aspecto de poderem interferir em processos de impressão, escrita e conseqüentemente a aparência final de diversos produtos confeccionados após sua conversão. Desta forma, dependendo da sua utilização, o papel deve apresentar características específicas em função da incidência da luz.

Em função da incidência de um feixe de luz sobre uma amostra de papel, há diversos processos de interação entre o feixe e a superfície. Entre os principais, podemos destacar a absorção, a refração e a reflexão.

Os agentes adicionados na formação do papel possuem conformações extremamente distintas, bem como possuem relações diferentes entre as partículas que os compõem e como estes se associam com o material fibroso da polpa celulósica. O modo como esta relação é processada tende a influenciar a conformação e a estrutura do papel e, naturalmente pode-se traduzir diferentes aspectos quanto à sua qualidade.

A TABELA 23 apresenta os resultados médios e seus respectivos desvios-padrão determinados no levantamento das propriedades ópticas do papel confeccionado para o estudo.

TABELA 23 – PROPRIEDADES ÓPTICAS DO PAPEL CONFECCIONADO NO ESTUDO.

| Tratamento | N.<br>Kappa* | MP.Lignina<br>Kraft**<br>(%) | Amido<br>Anfótero<br>(%) | Alvura<br>(%) |          | Opacidade<br>(%) |          |
|------------|--------------|------------------------------|--------------------------|---------------|----------|------------------|----------|
|            |              |                              |                          | X             | $\sigma$ | X                | $\sigma$ |
| T1         | 60           | 0                            | 0                        | 29,2          | 0,2      | 90,7             | 0,1      |
| T2         | 80           | 0                            | 0                        | 27,3          | 0,4      | 92,3             | 0,1      |
| T3         | 100          | 0                            | 0                        | 26,2          | 0,3      | 93,4             | 0,1      |
| T4         | 60           | 1                            | 0                        | 28,0          | 0,2      | 91,1             | 0,1      |
| T5         | 80           | 1                            | 0                        | 26,4          | 0,3      | 92,6             | 0,1      |
| T6         | 100          | 1                            | 0                        | 25,5          | 0,4      | 93,5             | 0,1      |
| T7         | 60           | 2                            | 0                        | 26,7          | 0,1      | 91,6             | 0,2      |
| T8         | 80           | 2                            | 0                        | 25,7          | 0,1      | 92,9             | 0,2      |
| T9         | 100          | 2                            | 0                        | 24,9          | 0,2      | 93,9             | 0,1      |
| T10        | 60           | 0                            | 2                        | 29,4          | 0,3      | 91,2             | 0,1      |
| T11        | 80           | 0                            | 2                        | 27,7          | 0,2      | 92,8             | 0,1      |
| T12        | 100          | 0                            | 2                        | 26,4          | 0,1      | 94,3             | 0,2      |
| T13        | 60           | 1                            | 2                        | 27,9          | 0,2      | 91,9             | 0,1      |
| T14        | 80           | 1                            | 2                        | 26,4          | 0,3      | 93,4             | 0,1      |
| T15        | 100          | 1                            | 2                        | 25,4          | 0,2      | 94,7             | 0,1      |
| T16        | 60           | 2                            | 2                        | 26,6          | 0,3      | 92,6             | 0,1      |
| T17        | 80           | 2                            | 2                        | 25,4          | 0,2      | 94,0             | 0,1      |
| T18        | 100          | 2                            | 2                        | 24,7          | 0,4      | 95,2             | 0,1      |
| T19        | 60           | 0                            | 4                        | 30,0          | 0,5      | 91,8             | 0,2      |
| T20        | 80           | 0                            | 4                        | 28,1          | 0,3      | 93,4             | 0,1      |
| T21        | 100          | 0                            | 4                        | 26,7          | 0,5      | 95,1             | 0,2      |
| T22        | 60           | 1                            | 4                        | 27,8          | 0,3      | 92,5             | 0,1      |
| T23        | 80           | 1                            | 4                        | 26,1          | 0,4      | 94,0             | 0,1      |
| T24        | 100          | 1                            | 4                        | 25,1          | 0,3      | 95,4             | 0,1      |
| T25        | 60           | 2                            | 4                        | 26,4          | 0,2      | 93,2             | 0,1      |
| T26        | 80           | 2                            | 4                        | 25,3          | 0,2      | 94,6             | 0,1      |
| T27        | 100          | 2                            | 4                        | 24,8          | 0,2      | 95,9             | 0,1      |

Onde:

\* - N. Kappa = Número Kappa

\* - MP.Lignina Kraft = Micropartículas de Lignina Kraft

X = Média aritmética e  $\sigma$  = Desvio padrão

GRÁFICO 26 – VALORES MÉDIOS DE ALVURA DOS TRATAMENTOS AVALIADOS NO ESTUDO.

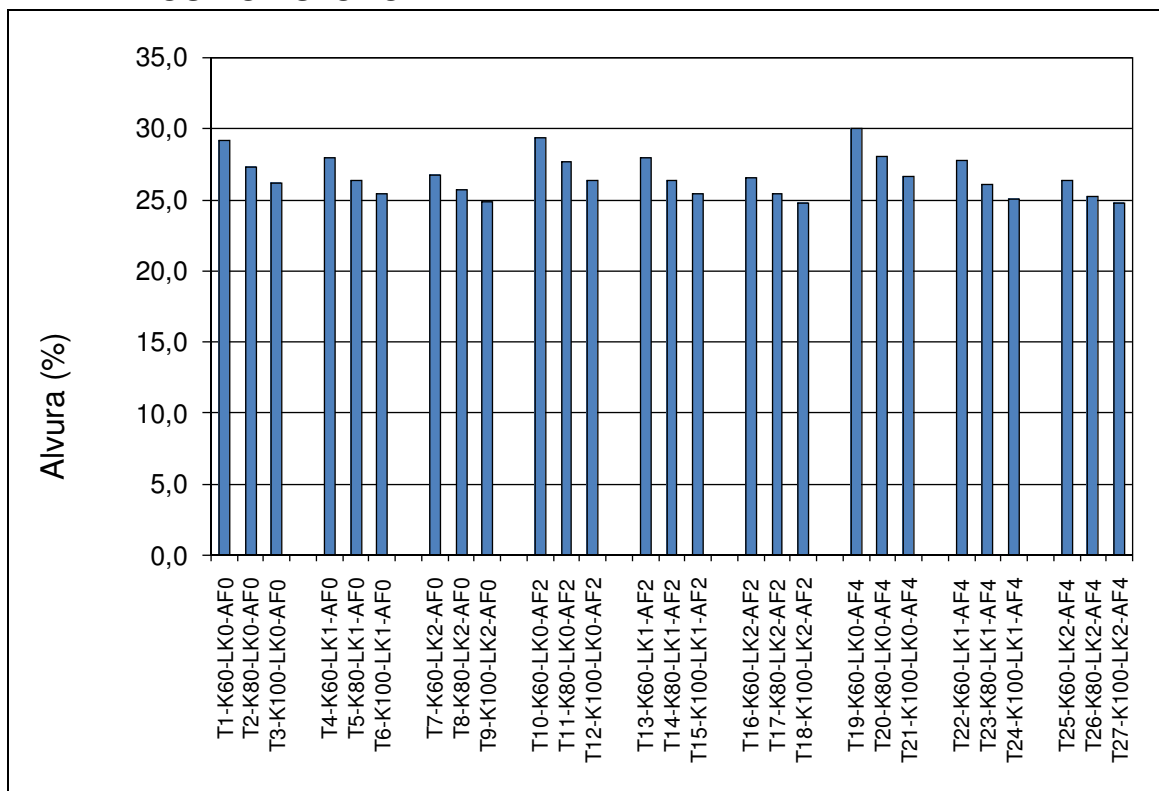
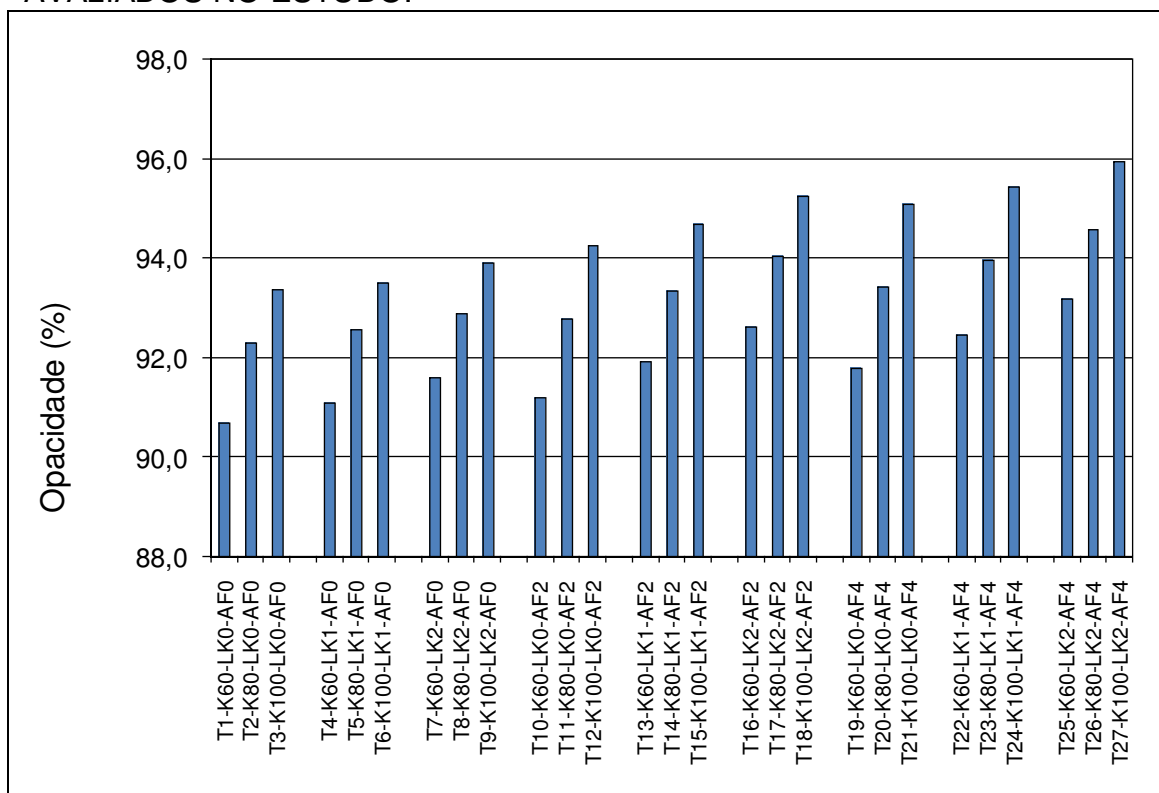


GRÁFICO 27 – VALORES MÉDIOS DE OPACIDADE DOS TRATAMENTOS AVALIADOS NO ESTUDO.



Avaliando os resultados médios das propriedades ópticas do papel estudadas, estes tenderam a apresentar no geral baixos valores de alvura e altos para a opacidade.

Em relação aos valores de alvura, estes apresentaram variação entre 24,7% e 30,0%. Sendo os maiores valores observados para as folhas confeccionadas com polpas celulósicas com número Kappa 60. Assim, valores baixos de alvura foram observados para tratamentos compostos por polpas celulósicas com número Kappa 100. Este comportamento de redução de alvura também foi observado para os tratamentos que apresentavam maior adição de micropartículas de lignina Kraft. Um comportamento sutil observado foi em relação a um pequeno aumento da alvura em função da adição de amido anfótero na composição das folhas de papel.

Quanto aos resultados da propriedade opacidade, constatou-se que esta apresentou variação entre 90,7% a 95,9%. Sendo os maiores valores observados para as folhas de papel que foram produzidas com polpa celulósica que apresentavam número Kappa 100. Este mesmo comportamento foi observado quando as folhas de papel receberam a adição de micropartículas de lignina Kraft e de amido anfótero.

Visando identificar a influência dos fatores analisados no estudo, a TABELA 24 mostra o resumo das análises de variância fatorial das propriedades ópticas do papel confeccionados e ensaiados no estudo.

TABELA 24 – RESUMO DAS ANÁLISES DE VARIÂNCIA DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DO PAPEL.

| ANOVA   | Alvura<br><i>p</i>   | Opacidade<br><i>p</i> |
|---|----------------------|-----------------------|
| Fatores Analisados                            |                      |                       |
| N. Kappa                                      | 0,0001 *             | 0,0001 *              |
| MP. Lignina Kraft                             | 0,0001 *             | 0,0001 *              |
| Amido Anfótero                                | 0,7913 <sup>NS</sup> | 0,0001 *              |
| Interações Analisadas                         |                      |                       |
| N. Kappa x MP. Lignina Kraft                  | 0,0001 *             | 0,0001 *              |
| N. Kappa x Amido Anfótero                     | 0,9408 <sup>NS</sup> | 0,0001 *              |
| Lignina Kraft x Amido Anfótero                | 0,0001 *             | 0,0001 *              |
| N. Kappa x MP. Lignina Kraft x Amido Anfótero | 0,6887 <sup>NS</sup> | 0,7033 <sup>NS</sup>  |

Onde:

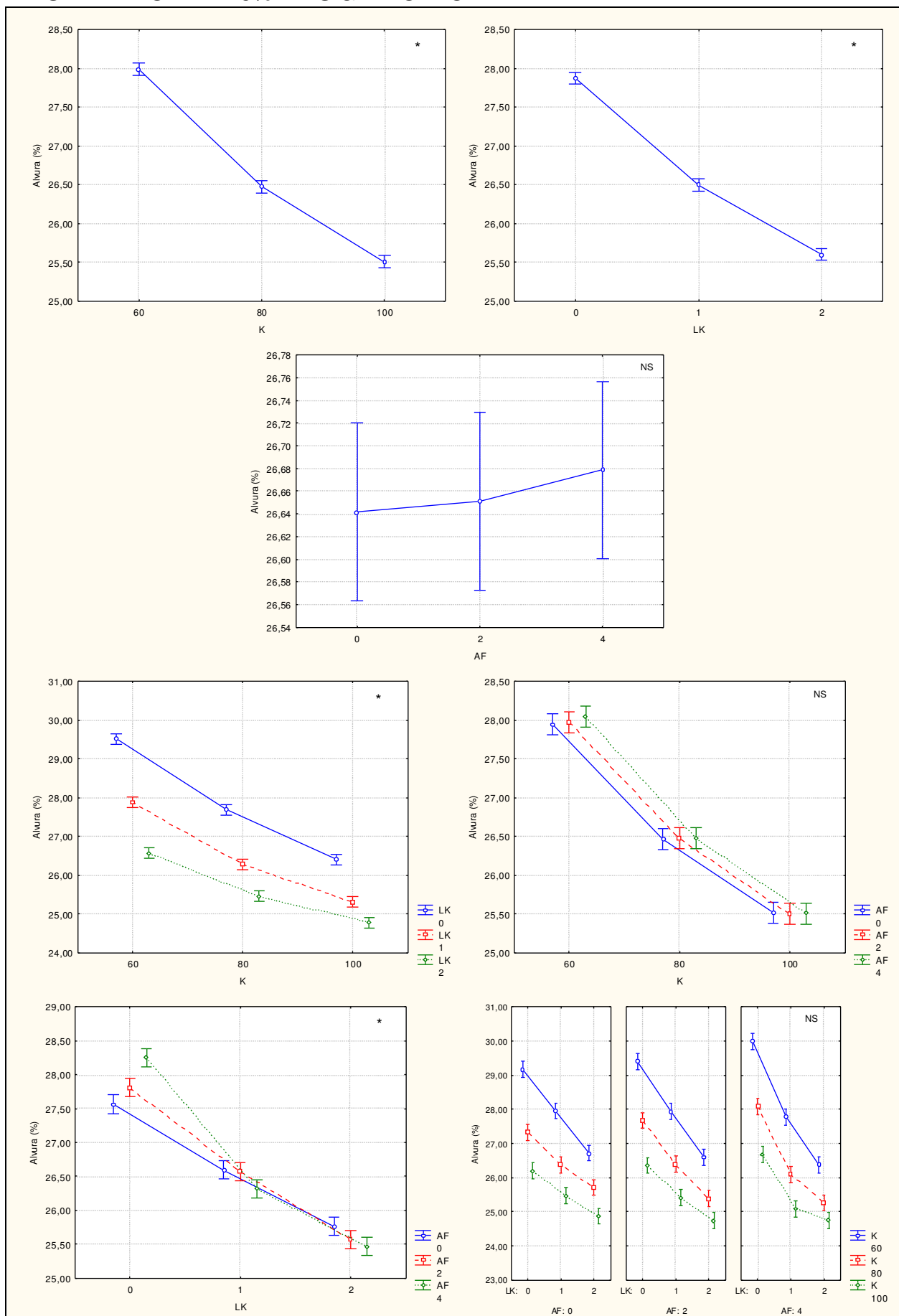
\* – Significativo a 95% de confiabilidade ou (5% de significância)

<sup>NS</sup> – Não significativo

Com o objetivo de visualizar o efeito dos fatores estudados, são apresentados os GRÁFICOS 28 e 29, onde é possível observar os desdobramentos das análises de variância fatorial mediante a comparação das médias das propriedades ópticas do papel pelo teste de Tukey a 5% de significância. Nestes gráficos são apresentados os resultados das propriedades em função dos fatores testados neste estudo de forma individual bem como suas combinações.

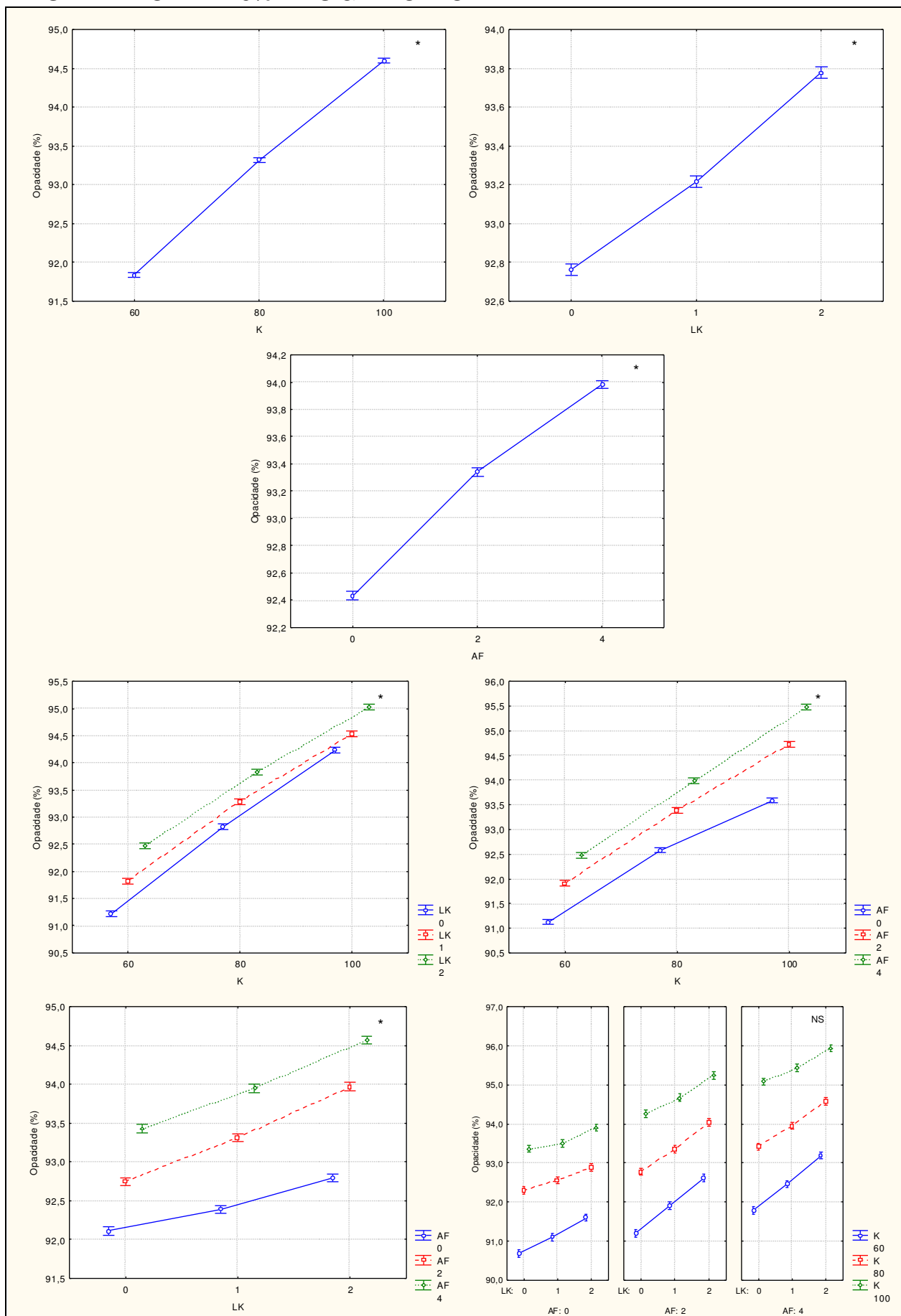
As análises completas de variância para as propriedades ópticas do papel podem ser visualizadas no ANEXO 10.

GRÁFICO 28 – COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE ALVURA DO PAPEL PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE SIGNIFICÂNCIA.



Onde: \* – Significativo a 95% de confiabilidade (5% de significância) e NS – Não significativo

GRÁFICO 29 – COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE OPACIDADE DO PAPEL PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE SIGNIFICÂNCIA.



Onde: \* – Significativo a 95% de confiabilidade (5% de significância) e <sup>NS</sup> – Não significativo

Avaliando os resultados de alvura do papel, pode-se observar na TABELA 24 que os fatores número Kappa das polpas celulósicas analisadas e a adição das micropartículas de lignina Kraft exerceram influência significativa de forma individual sobre a propriedade em questão. Outro aspecto que deve ser observado é quanto às duas interações significativas entre os fatores avaliados. Uma relacionando os fatores número Kappa das polpas celulósicas e a adição das micropartículas de lignina Kraft e outra em razão da adição das micropartículas de lignina Kraft e o amido anfótero.

Com o auxílio do GRÁFICO 28, pode-se visualizar a formação de três grupos estatisticamente distintos para o efeito do grau de deslignificação das polpas celulósicas sobre a alvura do papel. Onde, os maiores valores de alvura foram observados quando o papel foi confeccionado com polpas celulósicas que apresentava número Kappa 60, enquanto que, valores menores foram observados para polpas celulósicas de maior número Kappa (80 e 100).

Esta diferença é explicada em razão das polpas celulósicas apresentarem faixas distintas de deslignificação. Assim, papéis confeccionados com polpas celulósicas que apresentaram maiores valores de número Kappa, apresentaram menores valores de alvura. Este comportamento está diretamente associado à condição da lignina residual ser altamente modificada em função dos agentes químicos e a ação térmica durante a obtenção de polpa celulósica, e conseqüente formação de grupamentos cromóforos na lignina residual que acabam exercem efeito significativo sobre a alvura do papel.

Observando os resultados, referentes a análise estatística sobre a opacidade do papel disponível na TABELA 24, é possível notar, que todos os fatores de forma individual exerceram influência significativa sobre esta propriedade. Outro aspecto importante foi o fato de todas as combinações duplas entre os fatores serem também significativas.



Com o auxílio do GRÁFICO 29, é possível visualizar a formação de três grupos estatisticamente distintos para os efeitos do número Kappa das polpas celulósicas, da adição das micropartículas de lignina Kraft e da adição do amido anfótero. Onde, maiores valores de opacidade foram observados quando o papel foi confeccionado com polpas celulósicas que apresentavam números Kappa superiores, bem como para os tratamentos com maiores cargas adicionados de micropartículas de lignina Kraft e amido anfótero.

Quanto à variação da opacidade do papel em função do número Kappa, este comportamento pode ser explicado em função das diferentes quantidades de lignina residual presentes nas polpas celulósicas. Assim, folhas confeccionadas com polpas celulósicas de número Kappa 100; por apresentarem maior quantidade lignina residual; apresentam elementos fibrosos mais escuros. Em função desta condição, houve a possibilidade de promover uma maior atenuação sobre a passagem do feixe de luz, refletindo um aumento significativo sobre a opacidade.

Outra condição que tendeu a alterar a opacidade do papel foi em razão da quantidade de micropartículas de lignina Kraft. Assim, devido à condição destas apresentarem coloração escura, as micropartículas retidas tenderam a absorver parte da luz incidida sobre a superfície do papel, promovendo o aumento da sua opacidade.

Além dos dois mecanismos citados anteriormente, foi visualizado a ação direta do amido anfótero sobre a opacidade. Isto ocorreu em função do preenchimento parcial dos espaços existentes entre os elementos fibrosos, pela fixação de parte dos finos. Assim, em função do preenchimento parcial, foi possível reduzir a capacidade da passagem da luz, que resultou em folhas de papel com maior valor de opacidade.

A primeira interação significativa observada ocorreu entre o número Kappa e a adição das micropartículas de lignina Kraft. Esta interação reitera a ocorrência da maior capacidade de retenção das micropartículas no papel composto por polpa celulósica de número Kappa 60. Desta forma, é possível perceber que as micropartículas de lignina Kraft são fixadas a uma maior proporção em razão das características de fibrilação dos elementos fibrosos.

A segunda interação significativa correspondeu ao efeito combinado do número Kappa e da adição do amido anfótero. Esta interação mostra haver maior ação de retenção dos finos em faixas mais elevadas de número Kappa. Assim, desde que existam finos livres, e havendo maior disponibilidade de agente de retenção, estes são fixados na rede formada pelos elementos fibrosos, resultando em um aumento significativo sobre a opacidade do papel.

A última interação detectada relaciona os fatores correspondentes à adição das micropartículas de lignina Kraft e do amido anfótero. Esta interação associa o aumento da opacidade em função da maior facilidade de fixação das micropartículas de lignina Kraft em função do aumento da carga de amido anfótero.

De uma forma geral, é possível observar que a maior fixação das micropartículas de lignina Kraft e do amido anfótero entre os elementos constituintes do papel, tende a alterar os valores de alvura e da opacidade do papel, isto em função da capacidade destas substâncias tenderem a alterar o caminho óptico ao absorverem parte da luz durante os ensaios realizados.

## **5.9 ANÁLISE DE RETENÇÃO DOS AGREGADOS NO PAPEL**

Foi possível, mediante um balanço de massa, determinar a porcentagem de fixação dos agregados no papel em cada um dos tratamentos testados no estudo.

A TABELA 25 apresenta os resultados médios das massas necessárias para o cálculo da porcentagem de fixação dos agregados inseridos no papel.

TABELA 25 – RESUMO DAS ANÁLISES DE VARIÂNCIA DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DO PAPEL.

| Tratamento | N.<br>Kappa* | MP.Lignina<br>Kraft**<br>(%) | Amido<br>Anfótero<br>(%) | MTP <sup>1</sup> | MFP <sup>2</sup> | MFD <sup>3</sup> | MEFD <sup>4</sup> | MMPLKD <sup>5</sup> | MAFD <sup>6</sup> | MAR <sup>7</sup> | MTAD <sup>8</sup> | PAR <sup>9</sup> |     |     |          |
|------------|--------------|------------------------------|--------------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|---------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-----|-----|----------|
|            |              |                              |                          | (g)              | (g)              | (g)              | (g)               | (g)                 | (g)               | (g)              | (g)               | (g)              | (g) | (g) | (g)      |
|            |              |                              |                          | A                | B                | C                | D=B-C             | E                   | F                 | G=B-D            | H=C+E+F           | I=(G/H)*100      |     |     | $\sigma$ |
|            |              |                              |                          | X                | X                | X                | X                 | X                   | X                 | X                | X                 | X                | X   |     |          |
| T1         | 60           | 0                            | 0                        | 2,000            | 1,834            | 0,166            | 1,834             | 0,000               | 0,000             | 0,000            | 0,166             | 0,0              | 0,0 |     |          |
| T2         | 80           | 0                            | 0                        | 2,000            | 1,800            | 0,200            | 1,800             | 0,000               | 0,000             | 0,000            | 0,200             | 0,0              | 0,0 |     |          |
| T3         | 100          | 0                            | 0                        | 2,000            | 1,760            | 0,240            | 1,760             | 0,000               | 0,000             | 0,000            | 0,240             | 0,0              | 0,0 |     |          |
| T4         | 60           | 1                            | 0                        | 2,000            | 1,837            | 0,166            | 1,834             | 0,020               | 0,000             | 0,003            | 0,186             | 1,6              | 0,3 |     |          |
| T5         | 80           | 1                            | 0                        | 2,000            | 1,803            | 0,200            | 1,800             | 0,020               | 0,000             | 0,003            | 0,220             | 1,4              | 0,2 |     |          |
| T6         | 100          | 1                            | 0                        | 2,000            | 1,763            | 0,240            | 1,760             | 0,020               | 0,000             | 0,003            | 0,260             | 1,2              | 0,3 |     |          |
| T7         | 60           | 2                            | 0                        | 2,000            | 1,843            | 0,166            | 1,834             | 0,040               | 0,000             | 0,009            | 0,206             | 4,5              | 0,3 |     |          |
| T8         | 80           | 2                            | 0                        | 2,000            | 1,809            | 0,200            | 1,800             | 0,040               | 0,000             | 0,009            | 0,240             | 3,8              | 0,3 |     |          |
| T9         | 100          | 2                            | 0                        | 2,000            | 1,766            | 0,240            | 1,760             | 0,040               | 0,000             | 0,006            | 0,280             | 2,2              | 0,3 |     |          |
| T10        | 60           | 0                            | 2                        | 2,000            | 1,864            | 0,166            | 1,834             | 0,000               | 0,040             | 0,031            | 0,206             | 14,9             | 0,3 |     |          |
| T11        | 80           | 0                            | 2                        | 2,000            | 1,824            | 0,200            | 1,800             | 0,000               | 0,040             | 0,025            | 0,240             | 10,2             | 0,3 |     |          |
| T12        | 100          | 0                            | 2                        | 2,000            | 1,782            | 0,240            | 1,760             | 0,000               | 0,040             | 0,021            | 0,280             | 7,7              | 0,2 |     |          |
| T13        | 60           | 1                            | 2                        | 2,000            | 1,880            | 0,166            | 1,834             | 0,020               | 0,040             | 0,046            | 0,226             | 20,3             | 0,3 |     |          |
| T14        | 80           | 1                            | 2                        | 2,000            | 1,834            | 0,200            | 1,800             | 0,020               | 0,040             | 0,034            | 0,260             | 13,0             | 0,3 |     |          |
| T15        | 100          | 1                            | 2                        | 2,000            | 1,788            | 0,240            | 1,760             | 0,020               | 0,040             | 0,028            | 0,300             | 9,2              | 0,2 |     |          |
| T16        | 60           | 2                            | 2                        | 2,000            | 1,895            | 0,166            | 1,834             | 0,040               | 0,040             | 0,061            | 0,246             | 24,9             | 0,3 |     |          |
| T17        | 80           | 2                            | 2                        | 2,000            | 1,846            | 0,200            | 1,800             | 0,040               | 0,040             | 0,046            | 0,280             | 16,4             | 0,3 |     |          |
| T18        | 100          | 2                            | 2                        | 2,000            | 1,800            | 0,240            | 1,760             | 0,040               | 0,040             | 0,040            | 0,320             | 12,5             | 0,2 |     |          |
| T19        | 60           | 0                            | 4                        | 2,000            | 1,898            | 0,166            | 1,834             | 0,000               | 0,080             | 0,064            | 0,246             | 26,1             | 0,2 |     |          |
| T20        | 80           | 0                            | 4                        | 2,000            | 1,858            | 0,200            | 1,800             | 0,000               | 0,080             | 0,058            | 0,280             | 20,8             | 0,3 |     |          |
| T21        | 100          | 0                            | 4                        | 2,000            | 1,812            | 0,240            | 1,760             | 0,000               | 0,080             | 0,052            | 0,320             | 16,3             | 0,3 |     |          |
| T22        | 60           | 1                            | 4                        | 2,000            | 1,916            | 0,166            | 1,834             | 0,020               | 0,080             | 0,083            | 0,266             | 31,1             | 0,2 |     |          |
| T23        | 80           | 1                            | 4                        | 2,000            | 1,874            | 0,200            | 1,800             | 0,020               | 0,080             | 0,074            | 0,300             | 24,5             | 0,2 |     |          |
| T24        | 100          | 1                            | 4                        | 2,000            | 1,828            | 0,240            | 1,760             | 0,020               | 0,080             | 0,067            | 0,340             | 19,8             | 0,3 |     |          |
| T25        | 60           | 2                            | 4                        | 2,000            | 1,938            | 0,166            | 1,834             | 0,040               | 0,080             | 0,104            | 0,286             | 36,4             | 0,4 |     |          |
| T26        | 80           | 2                            | 4                        | 2,000            | 1,889            | 0,200            | 1,800             | 0,040               | 0,080             | 0,089            | 0,320             | 27,8             | 0,3 |     |          |
| T27        | 100          | 2                            | 4                        | 2,000            | 1,843            | 0,240            | 1,760             | 0,040               | 0,080             | 0,083            | 0,360             | 23,0             | 0,3 |     |          |

Onde:

\* - N. Kappa = Número Kappa

\* - MP.Lignina Kraft = Micropartículas de Lignina Kraft

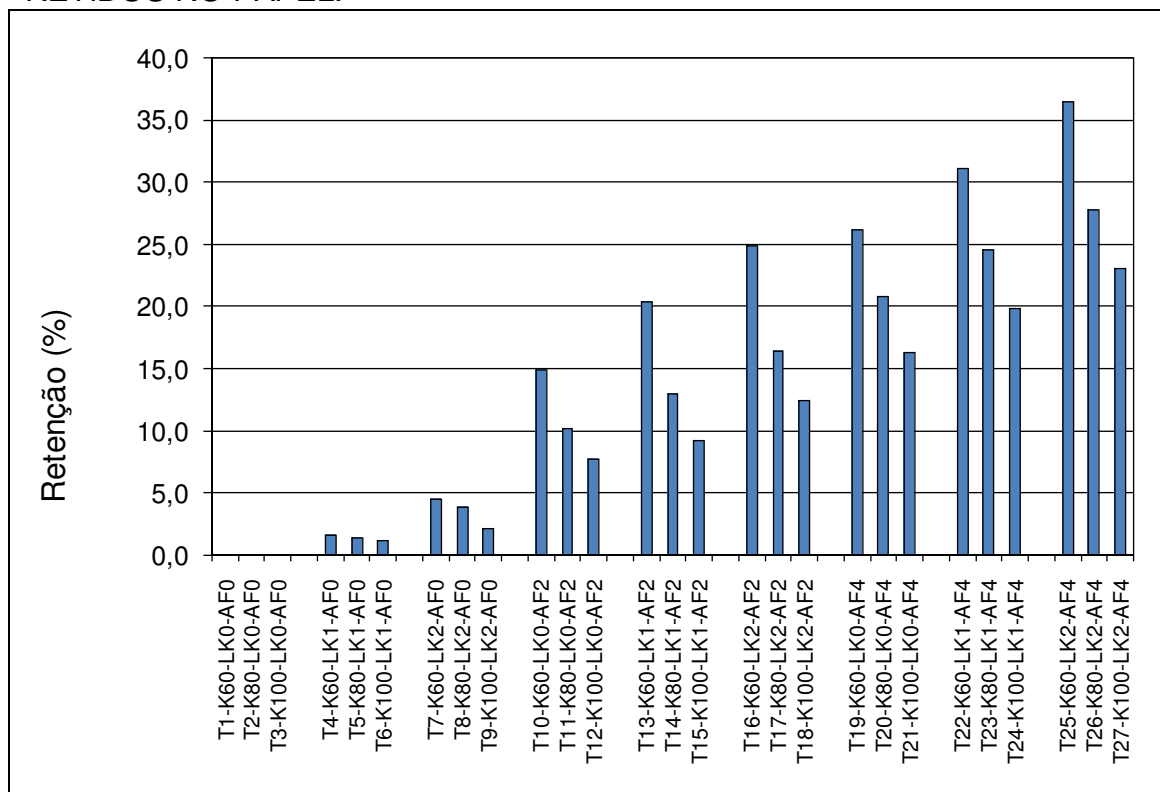
X = Média aritmética e  $\sigma$  = Desvio padrão1 = Massa total disponível para formar uma folha de papel com gramatura objetiva de 60 g/m<sup>2</sup>; 2 = Massa final das folhas de papel; 3 = Massa de finos disponível;

4 = Massa de elementos fibrosos disponível; 5 = Massa de micropartículas de lignina Kraft disponível; 6 = Massa de amido anfótero disponível;

7 = Massa de agregados retidos no papel; 8 = Massa total de agregados disponível; 9 = Porcentagem de agregados retidos.

Visando uma melhor compreensão dos resultados da TABELA 25, é apresentado o GRÁFICO 30 onde é possível identificar as tendências e variações observadas para o cálculo da porcentagem dos agregados retidos no papel.

GRÁFICO 30 – VALORES MÉDIOS DE PORCENTAGEM DOS AGREGADOS RETIDOS NO PAPEL.



Em razão da análise das informações apresentadas na TABELA 25 e no GRÁFICO 30, é possível visualizar grandes diferenças sobre a capacidade de retenção dos agregados sobre os papéis confeccionados.

Os dados indicaram baixos valores de retenção para os tratamentos que apresentavam apenas a adição das micropartículas de lignina Kraft, reforçando a condição que estas possuem baixa afinidade com os elementos fibrosos.

Entretanto, em função da adição do amido anfótero, foi detectado ganhos significativos sobre a capacidade de retenção dos agregados disponíveis.

Assim, é possível inferir que o amido anfótero criou uma interface entre as micropartículas de lignina Kraft e os elementos fibrosos, contribuindo para um aumento expressivo da retenção dos agregados no papel.

## 6 CONCLUSÕES

Em razão dos resultados obtidos e das análises realizadas no estudo, as seguintes conclusões podem ser apresentadas:

- As características que refletem a qualidade da madeira da espécie *Pinus taeda* estudada, se mostraram condizentes para a produção de polpa celulósica e papéis de qualidade.
- As polpas celulósicas obtidas em faixas distintas de número Kappa apresentaram diferenças significativas quanto as suas características.
- O processo proposto possibilitou a conformação de partículas de tamanho micrométrico (micropartículas de lignina Kraft).
- A variação dos níveis de pH testados, exerceram influência sobre o rendimento de recuperação e as características das micropartículas de lignina Kraft.
- As propriedades físicas, de resistência mecânica e ópticas do papel foram influenciadas em diferentes graus quanto a ação individual e combinada dos fatores analisados no estudo.
- Quanto ao efeito individual do fator número Kappa das polpas celulósicas, este exerceu influência sobre as propriedades de espessura, gramatura, densidade aparente, volume aparente, permeância, absorção, índice de tração, índice de arrebatamento, índice de rasgo, índice de rigidez, alvura e opacidade.
- Quanto ao efeito individual da adição das micropartículas de lignina Kraft, este exerceu influência sobre as propriedades de gramatura, densidade aparente, volume aparente, permeância, absorção, alvura e opacidade.
- Quanto ao efeito individual da adição do amido anfótero, este exerceu influência sobre as propriedades de gramatura, densidade aparente, volume aparente, permeância, absorção, índice de tração, índice de arrebatamento, índice de rasgo, índice de rigidez e opacidade.
- Quanto ao efeito combinado do fator número Kappa das polpas celulósicas e das micropartículas de lignina Kraft, estes exerceram influência sobre as propriedades de alvura e opacidade.

- Quanto ao efeito combinado do fator número Kappa das polpas celulósicas e da adição do amido anfótero, estes exerceram influência sobre as propriedades de gramatura, densidade aparente, volume aparente, permeância, índice de tração, índice de arrebatamento e opacidade.
- Quanto ao efeito combinado das micropartículas de lignina Kraft e da adição do amido anfótero, estes exerceram influência sobre as propriedades de gramatura, densidade aparente, volume aparente, permeância, índice de tração, índice de arrebatamento, alvura e opacidade.
- Não foi observado interações entre os três fatores analisados sobre as propriedades analisadas no estudo.
- Não foi observado uma melhoria do processo de fixação das micropartículas de lignina Kraft em função de uma maior quantidade de lignina residual presente nos elementos fibrosos.
- As micropartículas de lignina Kraft tenderam a atuar apenas como material de enchimento, pois sua simples retenção não exerceu reflexos sobre a resistência do papel.
- Os finos presentes nas polpas celulósicas exerceram papel importante sobre a alteração das propriedades do papel.
- Os resultados das propriedades do papel indicam que houve uma sinergia das substâncias testadas. Comprovando a criação de uma interface entre as micropartículas de lignina Kraft e amido anfótero sobre os elementos fibrosos.
- A utilização combinada das duas substâncias apresentou viabilidade tecnológica para promover melhorias sobre o papel destinado a conversão de embalagens.

As informações geradas neste estudo poderão servir de base para o desenvolvimento de novos produtos que melhorem as propriedades do papel a partir de um recurso amplamente disponível, bem como propor uma alternativa às empresas produtoras de polpa celulósica e papel que utilizam substâncias sintéticas de alto custo.

## 7 RECOMENDAÇÕES

Em função dos resultados e conclusões obtidas neste estudo, as seguintes recomendações são sugeridas:

- Propor estudos direcionados a investigar o efeito da forma e tamanho das micropartículas de lignina Kraft sobre as propriedades do papel.
- Realizar modificações químicas que promovam maior reatividade das micropartículas de lignina Kraft visando aumentar sua interação com os elementos fibrosos ou agentes de retenção.
- Desenvolver processos que visem redução da coloração escura das micropartículas de lignina Kraft podendo assim estas ser direcionadas para outros segmentos produtos de papel.
- Investigar a formação de possíveis depósitos nas linhas e partes componentes de processos bem como o aumento de carga orgânica nos efluentes em decorrência da utilização das micropartículas de lignina Kraft na produção de papel.
- Propor a avaliação econômica da produção e utilização de micropartículas de lignina Kraft combinadas com amidos funcionais.
- Avaliar o impacto no balanço de massa e energia dos processos devido o direcionamento de parte do licor negro para a produção de micropartículas de lignina Kraft.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAM – Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca. “**A Árvore do Amido**”. Disponível em: <http://www.abam.com.br> . Acesso em: 20/06/2010.
- ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. **Curso de refinação da pasta celulósica**. Guaíba. Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 68p. 1999.
- ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. **Curso sobre refinação da pasta celulósica**. São Paulo. Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 87p. 2001. ABTCP, 2001.
- ADLER, E. Lignin chemistry: Past, present and future. **Wood Sci. Technol.** n.11, p.169-218. 1977.
- ALMEIDA, A. M.; PINHEIRO, A.; ALEXANDRE, G.; SILVA, R.; CARNEIRO, R.; MELO, P. H. **Influência da viscosidade no amido/cola no processo fabricação de papel e papelão ondulado**. Faculdade de Telêmaco Borba. Curso de Engenharia Química. Telêmaco Borba. 2007.
- ANDRADE, A. S. **Qualidade da madeira, celulose e papel em *Pinus taeda* L.: influência da idade e classe de produtividade**. 107p. Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal (Dissertação de Mestrado). 2006.
- ARAÚJO, M. E. **Apresentação da Etnobotânica e etnofarmacologia**. 2008. 15p. Material de Aula da Disciplina Produtos Naturais Medicinais. Faculdade de Lisboa. Departamento de Química e Bioquímica. Disponível em: [www.dqb.fc.ul.pt/cup/441156/1-Apresent\\_09\\_10.ppt](http://www.dqb.fc.ul.pt/cup/441156/1-Apresent_09_10.ppt). Acesso em: 14/02/2010.
- BALLARIN, A. W.; PALMA, H. A. L. Propriedades de resistência e rigidez da madeira juvenil e adulta de *Pinus taeda* L. **Revista Árvore**. Viçosa. v.27, n.3, p.371-380. 2003.
- BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O. A utilização da madeira na produção de celulose. Circular **Técnica IPEF**. Piracicaba. n.86. 12p. 1979.
- BARRICHELO, L. G. B.; BRITO, J. O.; SILVA, F. G. **Instruções para coleta de amostras de madeira destinadas a processos de análises químicas laboratoriais**. Disponível em: <http://www.ipef.br/tecprodutos/coleta.asp>. Acesso em 02/01/2005.
- BASSA, A. G. M. C.; SILVA JUNIOR, F. G.; SACON, V. M. Misturas de madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Pinus taeda* para produção de celulose Kraft através do processo Lo-Solids®. **Ciência Florestal**, Piracicaba, n. 75, p. 19-29, set. 2007



- BAUMBERGER, S., LAPIERRE, C., MONTIES, B. Utilization of pine Kraft lignin in starch composites: impact of structural heterogeneity. **J. Agric. Food Chem.**, 46 (6), p2234–2240. 1998
- BENDTSEN, B. **Properties of wood from improved and intensively managed trees**. Forest products journal, v.28, n.10, p.61-72, 1978.
- BERGER, R. **Crescimento e qualidade da madeira de um clone de *Eucalyptus saligna* Smith. sob o efeito do espaçamento e da fertilização**. Santa Maria. 2000. 110p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Maria.
- BIERMANN, C. J., **Handbook of Pulping and Papermaking**. San Diego. Academic Press. ed.2, 754p. 1996.
- BODIG, J. **Mechanics of wood and wood composites**. New York. Van Nostrand Reinhold. 712p. 1993.
- BORTOLETTO JÚNIOR, G. **Estudo da qualidade da madeira de *Pinus taeda* L. proveniente de árvores adultas atingidas por incêndio florestal**. Curitiba. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná. 173p. 1999.
- BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel. **Setor de Celulose e Papel - 2009**. 15p. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/bra/estatisticas/pdf/booklet/booklet.pdf>. Acesso em: 05/01/2010.
- BURGER, L. M.; RICHTER, H. G. **Anatomia da madeira**. São Paulo. Livraria Nobel S.A. 154p. 1991.
- CARDOSO, M.; GONÇALVES, C. R. S.; OLIVEIRA, E. D.; PASSOS, M. L. A. Caracterização do licor negro de eucalipto de indústrias brasileiras. In: **CIADICYP, 2000 - Congreso. Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel**. Iguazú. v.1. 2000.
- CASEY, J. P. **Pulpa y papel, química e tecnología química**. México. Editorial Limusa S.A. ed.1, v.3, 659p. 1991.
- CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Prog. Polym. Sci.**, New York, v. 23, p. 1273-1335, 1998.
- DUEÑAS, R. S. **Obtención de pulpas y propiedades de las fibras para papel**. Guadalajara. Universidad de Guadalajara. ed.1, 293p. 1997.
- EKA - Eka Chemicals do Brasil. Paper Chemicals - **Químicos para Papel**. Jundiaí. Disponível em: <http://www.ekachemicals.com.br/papel.asp>. Acesso em: 10/07/2010.
- FARDIM<sup>a</sup>, P. Papel e química de superfície: Parte I – A superfície da fibra – A superfície da fibra e a química da parte úmida. **O Papel**. p97-107. Abril 2002.

- FARDIM<sup>b</sup>, P. Papel e química de superfície: Parte II – Revestimento e printabilidade. **O Papel**. p.75-83. Maio 2002.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood. Chemistry: Ultrastructure: Reactions**. Berlin. Walter de Gruyter. 1989.
- FERNANDES, M.; MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C. **Influência do ph na precipitação da lignina obtida por polpação soda do bagaço de malte**. Anais do X Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VI Encontro Latino Americano de Pós Graduação. UNIVAP. p.372-376. São José dos Campos. 2006.
- FERREIRA; F. G. D. **Fotodegradação e efeito combinado da radiação gama/ biodegradação em blendas polietileno/amido**. Universidade Federal de Pernambuco. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Dissertação de Mestrado. Recife. 2007.
- FESTUCCI-BUSELLI, R. A.; OTONI, W. C.; JOSHI, C. P. Structure, organization, and functions of cellulose synthase complexes in higher plants. **Braz. J. Plant Physiol. [online]**. 2007, vol.19, n.1, pp. 1-13. ISSN 1677-0420.
- FOELKEL, C. E. B.; BARRICHELO, L. E. G. **Tecnologia de Celulose e Papel**. ESALQ/USP. Piracicaba. 1975.
- FOELKEL, C. E. B.; BARRICHELO, L. E. G., GARCIA, W.; BRITO, J. O. Celulose Kraft de madeiras juvenil e adulta de *Pinus elliottii*. **IPEF**. Piracicaba. n.12, p.127-142. 1976.
- FOELKEL, C. E. B. Madeira de eucalipto: da floresta ao digestor. In: **CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL**, 11, São Paulo, 1978. **Boletim IPEF**, Piracicaba, v. 6, n. 20, p. E1-E25, 1978.
- FOELKEL, C. E. B. **Propriedades Papeleiras das Árvores, Madeiras e Fibras Celulósicas dos Eucaliptos**. Eucalyptus Online Book. 2009.
- GARCÍA, H. F.; MARTÍN, J. F.; RODRÍGUEZ, J. J. Posibilidades de aprovechamiento de la lignina en la industria química. **Ingeniería Química**, Octubre, p.249-254, 1984.
- GARGULAK, J. D.; LEBO, S.E. **Commercial use of lignin-based materials**. In: GLASSER, W.G.; NORTHEY, R.A.; SCHULTZ, T.P. Lignin: historical, biological, and materials prespectives. ACS Symposium Series. Washington: American Chemical Society, 2000, pp.305-320.
- GIERER, J. **Chemical aspects of Kraft pulping**. Wood Science and Technology, v.14, p.241-266, 1980
- GONÇALVES, A. R.; BENAR, P. Hydroxymethylation and oxidation of Organosolv lignins and utilization of the products. **Bioresource Technology**, 79, 103-111, 2001.

- GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H.<sup>a</sup> **Papermaking science and technology. chemical pulping.** OyHelsinki: Fapet Oy, 2000. Livro 6.
- GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H.<sup>b</sup> **Papermaking science and technology. forest products chemistry.** OyHelsinki: Fapet Oy, 2000. Livro 3.
- GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H.<sup>c</sup> **Papermaking science and technology. papermaking part 1, stock preparation and wet end.** OyHelsinki: Fapet Oy, 2000. Livro 8.
- GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H.<sup>d</sup> **Papermaking science and technology. paper physics.** OyHelsinki: Fapet Oy, 2000. Livro 16.
- GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H.<sup>e</sup> **Papermaking science and technology. Papermaking Chemistr.** OyHelsinki: Fapet Oy, 2000. Livro 4.
- GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H.<sup>f</sup> **Papermaking science and technology. paper and paperboard converting.** OyHelsinki: Fapet Oy, 2000. Livro 12.
- GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H.<sup>g</sup> **Papermaking science and technology. pulp and paper testing.** OyHelsinki: Fapet Oy, 2000. Livro 17.
- HANLON, J. F.; KELSEY, R. J.; FORCINIO, H. E. **Handbook of package engineering.** CRC Press. ed.3, 680p. 1998.
- HASSEGAWA, M. **Qualidade da madeira de *Pinus taeda* L. de procedência da África do Sul.** Universidade Federal do Paraná. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Dissertação de Mestrado. Curitiba. 107p. 2003.
- HERNÁNDEZ, J. A. **Lignina Organosolv de *Eucalyptus dunnii* maiden, alternativa para a síntese de adesivos de poliuretano para madeira.** Universidade Federal do Paraná. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Tese de Doutorado. Curitiba. 2007.
- HON, D. N. S.; SHIRAIISHI, N. **Wood and cellulosic chemistry.** Marcel Dekker. ed.2, 928p. 2000.
- HU, T. Q.: **Chemical modification, properties, and usage of lignin.** Plenum Press, New York. 291p. 2002.
- HUNTER, D. **Papermaking, The history and technique of an ancient Kraft.** Courier Dove Publications. 672p. 1978.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Pulps: Determination of drainability - Part 1: Schopper-Riegler method.** 1999. 7 p. (ISO 5267-1:1999).
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Pulps: laboratory beating. Part 3: Jokro mill method.** 1979. 10 p. (ISO 5264-3:1979).

- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Pulps: Preparation of laboratory sheets for physical testing - Part 2: Rapid-Koethen method.** 1980. 7 p. (ISO 5269-2:1980).
- INNVENTIA - **LignoBoost Technology.** Stockholm. Disponível em: [http://www.innventia.com/templates/STFIPage\\_\\_\\_\\_8692.aspx](http://www.innventia.com/templates/STFIPage____8692.aspx). Capturado em agosto de 2010.
- D'ALMEIDA, M. L.<sup>a</sup>. **Celulose e Papel.** São Paulo. Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo. v.1, 2<sup>a</sup> Edição. 1988.
- D'ALMEIDA, M. L.<sup>b</sup>. **Celulose e Papel.** São Paulo. Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo. v.2, 2<sup>a</sup> Edição. 1988.
- KLING, J. E. **Paper and paperboard, manufacturing and converting fundamentals.** San Francisco. ed.2, 245p. 1991.
- KLOCK, U. **Amostragem e preparo da madeira para análise química.** Nota de Aula do Curso de Engenharia Industrial Madeireira. Curitiba. Disponível em: <http://www.madeira.ufpr.br/UmbertoKlock/>. Capturado em janeiro de 2005.
- KLOCK, U. **Qualidade da madeira juvenil de *Pinus maximinoi* H. E. Morre.** Curitiba. 297p. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná. 2000.
- KLOCK, U.; MUNIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da Madeira.** 3<sup>a</sup> Edição revisada. 2005. Curitiba. 86p.
- KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; VENSON, I.; BITTENCOURT, E.; ANDRADE, A. S.; MOCELIN, E. Z. Densidade básica da madeira ao longo do fuste e entre classes diamétricas de *Pinus taeda*. **VIII Encontro Brasileiro em Madeiras e Estruturas de Madeira.** Uberlândia. v.1, p.10-20. 2002.
- KOCUREK, M. J. **Mill control and control systems: quality and testing, environmental corrosion, electrical.** Atlanta. TAPPI. ed.3, vol.9, 430p. 1992.
- KOLLMANN, F. F. P. **Tecnología de la madera y sus aplicaciones.** Madrid. Tomo I. Instituto Forestal de Investigaciones y Experiencias y Servicio de la Madera. 647p. 1959.
- LARSON, P. R.; KRETSCHMANN, D. E.; CLARK III, A.; ISEBRANDS, J. G. Formation and properties of juvenile wood in southern pines. **USDA – Forest Products Laboratory.** General Technical report FPL-GTR-129. 42p. 2001.
- LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in Lignin Chemistry.** New York: Springer-Verlag. 578p. 1992.
- MARK, R.E.; HABEGER, C.C.; BORCH, J. **Handbook of physical testing of paper.** Marcel Dekker. v.1, ed.2, 1040p. 2001.

- MARRA, A. A. **Technology of wood bonding**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. 453 p.
- MIMMS, A. **Kraft pulping, a compilation of notes**. Atlanta. TAPPI PRESS. ed.2, 181p. 1993.
- MOCELIN, E. Z. **Antraquinona e Surfactante para otimizar o do processo Kraft com *Pinus spp***. Curitiba. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. 2005.
- MONTEIRO, J. V. **Colagem alcalina de papéis produzidos com polpa ECF e TCF de eucalipto**. Viçosa, MG: UFV, 2001, 92p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, 2001.
- MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da madeira do *Pinus oocarpa* - Parte II – Caracterização estrutural da lignina de madeira. **Revista Árvore**. v.29, n.3., p.471-478. Viçosa. 2005
- MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**. v.29, n.3, p.461-470. Viçosa. 2005
- MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**. v. 16, n. 5, p. 435-948, 1993.
- MORESCHI, J. C. **Levantamento da qualidade da madeira em plantações artificiais de *Pinus elliottii* nos Estados do Sul do Brasil**. Curitiba. 162p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. 1975.
- MUÑIZ, G. I. B. **Caracterização e desenvolvimento de modelos para estimar as propriedades e o comportamento na secagem da madeira de *Pinus elliottii* Engelm. e *Pinus taeda* L.** 235p. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 1993.
- NAGY, M.; KOSA, M.; THELIANDER, H.; RAGAUSKAS, A. J. Characterization of CO<sub>2</sub> precipitated Kraft lignin to promote its utilization. **Green Chemistry**. Vol. 12, n.1. p31-34. 2010.
- NACEUR MOHAMED BELGACEM, ANNE BLAYO, ALESSANDRO GANDINI. Organosolv lignin a filler in inks, varnishes and paints”. **Industrial Crops and Products**. pág. 145-153, 2004.
- NETO, A. O. Qualidade de cavacos de eucalipto para obtenção de celulose Kraft. **Congresso Iberoamericano de investigación em celulosa y papel - CIADICYP**. Campinas. 2002.
- NISGOSKI, S. **Espectroscopia no infravermelho próximo no estudo de características da madeira e papel de *Pinus taeda* L.** Curitiba. 2005. 160p. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná.

- NORTHEY, R. A. Low cost uses of lignin in materials and chemicals from biomass. **American Chemistry Society**. Symposium Series nº 476, 146-175, 1988.
- OLIVEIRA, E. Correlações entre parâmetros de qualidade da madeira e do carvão de *Eucalyptus grandis* (W.Hill ex-Maiden). **Boletim Técnico SIF**, n. 2, p.1-9, 1990.
- PAINE, F.A.; PAINE, H.Y. **A handbook of food packaging**. Springer. ed.2, 516p. 1993.
- PANSHIN, A. J.; DE ZEEUW, C. **Text book of wood technology**. 4.ed. New York: Mc Graw Hill, 1980. 722p.
- PIMENTEL, R. J. **Apostila: Propriedades do Amido**. Corn Products Brasil. 2003.
- POZZOBOM, A. P. B. **Estudo e padronização do teste de edge soaking**. Florianópolis. 2006. 108p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina.
- PUNCHES, J. **Tree growth, forest management, and their implications for wood quality**. Oregon State University. 8p. 2004.
- RALPH, J; BRUNOW, G; BOERJAN, W. **Lignins**. Encyclopedia of Life Sciences. John Wiley & Sons. 10p. 2007.
- RIGATTO, P. A.; DEDECEK, R. A.; MATOS, J. L. M. Influência dos atributos do solo sobre a qualidade da madeira de *Pinus taeda* para produção de celulose Kraft. **Revista Árvore**. Viçosa. v.28, n.2, p.267-273. 2004.
- ROZENBERG, P.; CAHALAN, C. Spruce and wood quality: Genetic aspects (A Review). **Silvae Genetica**. v.46, n.5, p.270-274. 1997.
- SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILO-VELOSO, D. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Cienc. Rural [online]**. 2001, vol.31, n.5, pp. 917-928. ISSN 0103-8478.
- SAMISTRARO, G. **Propriedades químicas e físicas da polpa e papel Kraft por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)**. 115f. Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal (Dissertação de Mestrado). 2008.
- SANTOSHI K.; JOHN F. K. Poly(Ethylene Oxide)/Organosolv Lignin Blends: Relationship between Thermal Properties, Chemical Structure, and Blend Behavior. **Macromolecules**. 37(18):6904–6911., 2004.
- SARKANEN, K.V.; LUDWIG, C.H. **Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions**, John Wiley, New York 1971.

- SENYO, W. C.; CREAMER, A. W.; WU, C. F.; LORA, J. H. "The use of organosolv lignin to reduce press vent formaldehyde emissions in the manufacture of wood composites". **Forest Products Journal**, 46 (6) 73-77, 1996.
- SCOTT, G. **Polymer and the Environment**. The Royal Society of Chemistry. Letchworth, UK, cap.5, p.93. 1995.
- SCHILLING, A. C.; SCHNEIDER, P. R.; HASELEIN, C. R.; FINGER, C. A. G. Influência de diferentes intensidades de desrama sobre a porcentagem de lenho tardio e quantidade de nós da madeira de primeiro desbaste de *Pinus elliottii* Engelman. **Ciência Florestal**. Santa Maria, v. 8, n. 1, p. 115 - 127, 1998.
- SILVA, M. A. C. R. **Isolamento e Caracterização dos Polissacarídeos das Paredes Celulares da Azeitona**. Universidade de Aveiro. Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Bioquímica. (Tese de Doutorado). Aveiro. 1993.
- SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. **Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking**. Berlin: Springer-Verlag, 1998. 316 p.
- SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry fundamentals and applications**. New York. Academic Press. 223p. 1981.
- SMOOK, G.A. **Handbook for pulp and paper technologists**. Atlanta. TAPPI. 419p. 1989.
- SOUZA, J. A. **Utilização de lignina para obtenção de formulação e liberação controlada do ácido 2,4-diclofenoxiacético**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. Campinas. 1994.
- STEVEN, E. S., KLAMCZYNSKI, A. 2, GLENN, G. M. Starch-lignin foams. **eXPRESS Polymer Letters** Vol.4, No.5 p311-320. 2010
- TAMEZAVA, J. **Influência de alguns aditivos nas propriedades de papeis kraft de *Pinus strobes* var. *chiapensis* e de *Eucalyptus grandis***. Universidade Federal de Viçosa. Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal. (Dissertação de Mestrado). Viçosa. 1981.
- TAPARELLI, J. R. **Modificação química do amido de mandioca e estudo de sua aplicação em revestimento couché**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química. Campinas. 2005.
- TAPPI. T 204-om97. **Solvent extractives of wood and pulp**. In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004. 4 p.
- TAPPI. T 205-om02. **Forming handsheets for physical tests of pulp**. In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004. 9 p.

- TAPPI. T 211-om02. **Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C.** In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004. 5 p.
- TAPPI. T 220-om01. **Physical testing of pulp handsheets.** In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004. 6 p.
- TAPPI. T 222-om02. **Acid-insoluble lignin in wood and pulp.** In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004. 5 p.
- TAPPI. T 257-om02. **Sampling and preparing wood for analysis.** In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004. 5 p.
- TAPPI. T 264-om97. **Preparation of wood for chemical analysis.** In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004. 3 p.
- TAPPI. T 410-om2002. **Grammage of paper and paperboard.** In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004. 5 p.
- TAPPI. T 411-om97. **Thickness of paper, paperboard, and combined board.** In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004. 4 p.
- TAPPI. T 412-om02. **Moisture In Pulp, Paper and Paperboard.** In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004. 3 p.
- TAPPI. T 414-om98. **Internal tearing resistance of paper (Elmendorf-type method).** In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004. 7 p.
- TAPPI. T 489-om99. **Bending resistance (stiffness) of paper and paperboard (Taber-type tester in basic configuration).** In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004. 6 p.
- TAPPI. T 494-om01. **Tensile properties of paper and paperboard.** In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004. 9 p.
- TAPPI. T 807-om03. **Bursting strength of paperboard and linerboard.** In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004. 4 p.
- THIES, C.A. Survey of **Microencapsulation Processes en: Microencapsulation: Methods and Industrial Applications** (S. BENITA, ed), Marcel Dekker, New York, 1996. p.1-19.
- UNB – Universidade Federal de Brasília. **Biomoléculas.** Disponível em: [http://ftp.unb.br/pub/UNB/cbsp/Download/Imagens/300\\_dpis/Biomoleculas-300/carboidratos/](http://ftp.unb.br/pub/UNB/cbsp/Download/Imagens/300_dpis/Biomoleculas-300/carboidratos/). Capturado em fevereiro de 2010.
- VENGAL, J.C.; SRIKUMAR, M. Processing and Study of Novel Lignin-Starch and Lignin-Gelatin Biodegradable Polymeric Films. **Trends Biomater. Artif. Organs**, Vol 18 (2), p237-241. 2005.
- WANG, X.L.; YANG, K.K.; WANG, Y.Z. - J. Macromol. **Sc.-Polym.** 43, p.385. 2003.



- WENGER, K.F. **Forestry handbook**. Wiley-IEEE. ed.2, 1984. 1360p.
- ZAKIS, G. F. **Functional analysis of lignin and their derivatives**. Tappi Press, Atlanta, USA. 94p. 1994.
- ZHANG, M.; ZHANG, S.; JU, B.; YANG, J. A Review of Amphoteric Starches in Preparation and Applications. **Proceedings of the 3rd International Conference on Functional Molecules**. ICFM. 2005.
- ZOBEL, B. J. Inherent differences affecting wood quality in fast-grown plantations. In: **IUFRO Conference**, Oxford/IUFRO. p.169-188. 1980.
- ZOBEL, B.J.; BUIJTENEN, J.P. **Wood variation: Its causes and control**. New York. Springer-Verlag. 363p. 1989.

**ANEXOS**



## ANEXO 2 - FICHA DE IDENTIFICAÇÃO PRODUTO - AMIDO UTILIZADO NO ESTUDO.



Av. José Aves de Oliveira, 1000  
Distrito Industrial – SP – CEP 13213-105  
Jundiaí – São Paulo – Brasil  
Tel.: (55) 11 3378-1956 Fax.: (55) 11 3378-1941  
e-mail: sac.brasil@nstarch.com

### HALOCAT<sup>®</sup> A32

|   |   |   |
|---|---|---|
| <b>Fill Number</b>                        | 52-3474p  |   |
| <b>Descrição</b>                          | <p>Fécula de mandioca modificada de caráter anfótero, desenvolvida para aplicação na preparação de massa para fabricação de papel.</p> <p>O HALOCAT A 32 foi desenvolvido especificamente para sistema dual de preparação de massa, sendo utilizado em combinação com sílica coloidal, agentes de retenção catiônicos ou aniônicos, com função co-adjuvante para otimização de Retenção Total, Testes Físicos e Formação da Folha de Papel.</p> |   |
| <b>Especificações</b>                     | <p>Forma física</p> <p>Umidade</p> <p>pH</p> <p>Grau de Substituição</p> <p>Fósforo</p> <p>Viscosidade Brookfield</p>   | <p><b>Pó branco</b></p> <p><b>Máx. 14%</b> (estufa a 130 °C por 4 horas)</p> <p><b>5 a 7</b> (suspensão a 20% em água destilada)</p> <p><b>0,030 a 0,035 mol/mol</b></p> <p><b>Min. 0,46%</b></p> <p><b>1.000 a 2.000 cP</b> (RVT, 4%, 37 °C, 20 rpm)</p> |
| <b>Armazenagem</b>                        | <p>Estocar em local seco e fresco (temperatura inferior a 35 °C)<br/>Recomendado manter a embalagem fechada.</p>  |   |
| <b>Validade</b>                           | 02 anos (embalagem fechada)   |   |
| <b>Embalagem</b>                          | Sacos de 25 kg ou Big Bag   |   |
| <b>Preparação</b>                         | <p>Cozimento em batelada:</p> <p>Cozimento em Jet Cooker:</p> <p>Não é necessário controle de temperatura na estocagem.</p>   | <p>90 a 95 °C por 20 a 30 minutos em agitação leve</p> <p>Dispersão de amido cru: Máximo 8%</p> <p>Estocagem: Máximo 4%</p> <p>105 a 115 °C</p> <p>Dispersão de amido cru: Máximo 11%</p> <p>Estocagem: Máximo 4%</p>                                     |
| <b>Aplicação</b>                          | <p>A adição do produto poderá ocorrer na alta e/ou na baixa consistência, considerando-se cada configuração de processo, os demais aditivos e os resultados desejados. Recomenda-se utilização de bombas de dosagem de baixo cisalhamento. O HALOCAT A 32 é compatível com sistemas de preparação de massa ácido, neutro e alcalino.</p>  |   |
| <b>Segurança e Informações comerciais</b> | <p>Antes de manusear este material, ler sua Ficha Técnica de Segurança (MSDS) para informações sobre saúde, segurança e meio ambiente.<br/>O HALOCAT A32 tem aprovação para uso no FDA 21CFR 178.3520.</p>  |   |

As informações contidas no boletim e as recomendações aqui efetuadas estão baseadas em nossas pesquisas. Recomendamos aos compradores que antes de utilizarem qualquer produto em escala industrial, executem testes preliminares para determinar se o produto é adequado às necessidades específicas de seu processo de trabalho. Nenhuma das informações aqui contidas poderá ser utilizada sem permissão do proprietário da patente.



ANEXO 3 - ANÁLISES DE VARIÂNCIA (ANOVA ONE-WAY) DAS PROPRIEDADES DAS POLPAS CELULÓSICAS AVALIADAS NO ESTUDO.

| NÚMERO KAPPA |         |    |         |         |          |
|--------------|---------|----|---------|---------|----------|
|              | SS      | GL | QM      | F       | <i>p</i> |
| AMOSTRAS     | 2633,82 | 2  | 1316,91 | 1537,25 | 0,0001   |
| ERRO         | 5,14    | 6  | 0,86    |         |          |

| RENDIMENTO DEPURADO |        |    |       |        |          |
|---------------------|--------|----|-------|--------|----------|
|                     | SS     | GL | QM    | F      | <i>p</i> |
| AMOSTRAS            | 141,36 | 2  | 70,68 | 517,20 | 0,0001   |
| ERRO                | 0,82   | 6  | 0,14  |        |          |

| TEOR DE REJEITOS |      |    |      |       |          |
|------------------|------|----|------|-------|----------|
|                  | SS   | GL | QM   | F     | <i>p</i> |
| AMOSTRAS         | 6,18 | 2  | 3,09 | 38,62 | 0,0003   |
| ERRO             | 0,48 | 6  | 0,08 |       |          |

| VISCOSIDADE |       |    |       |       |          |
|-------------|-------|----|-------|-------|----------|
|             | SS    | GL | QM    | F     | <i>p</i> |
| AMOSTRAS    | 29,06 | 2  | 14,53 | 37,58 | 0,0004   |
| ERRO        | 2,32  | 6  | 0,39  |       |          |

Teste ANOVA - 95% de confiabilidade (5% de significância)

ANEXO 4 - ANÁLISES DE VARIÂNCIA (ANOVA ONE-WAY) DAS PROPRIEDADES DOS LICORES AVALIADOS NO ESTUDO.

| TEOR DE SÓLIDOS |       |    |      |        |          |
|-----------------|-------|----|------|--------|----------|
|                 | SS    | GL | QM   | F      | <i>p</i> |
| AMOSTRAS        | 14,66 | 2  | 7,33 | 244,33 | 0,0001   |
| ERRO            | 0,18  | 6  | 0,03 |        |          |

| FRAÇÃO INORGÂNICA |      |    |      |       |          |
|-------------------|------|----|------|-------|----------|
|                   | SS   | GL | QM   | F     | <i>p</i> |
| AMOSTRAS          | 1,86 | 2  | 0,93 | 23,25 | 0,0015   |
| ERRO              | 0,24 | 6  | 0,04 |       |          |

| FRAÇÃO ORGÂNICA |      |    |      |       |          |
|-----------------|------|----|------|-------|----------|
|                 | SS   | GL | QM   | F     | <i>p</i> |
| AMOSTRAS        | 6,32 | 2  | 3,16 | 43,09 | 0,0003   |
| ERRO            | 0,44 | 6  | 0,07 |       |          |

| ÁLCALI RESIDUAL |      |    |      |       |          |
|-----------------|------|----|------|-------|----------|
|                 | SS   | GL | QM   | F     | <i>p</i> |
| AMOSTRAS        | 1,34 | 2  | 0,67 | 11,82 | 0,0082   |
| ERRO            | 0,34 | 6  | 0,06 |       |          |

Teste ANOVA - 95% de confiabilidade (5% de significância)

ANEXO 5 - ANÁLISES DE VARIÂNCIA (ANOVA ONE-WAY) DAS PROPRIEDADES DAS LIGNINAS KRAFT AVALIADAS NO ESTUDO - DADOS COLORIMÉTRICOS

| LUMINOSIDADE |       |    |       |       |          |
|--------------|-------|----|-------|-------|----------|
|              | SS    | GL | QM    | F     | <i>p</i> |
| AMOSTRAS     | 34,56 | 2  | 17,28 | 33,88 | 0,0005   |
| ERRO         | 3,06  | 6  | 0,51  |       |          |

| SATURAÇÃO |      |    |      |      |          |
|-----------|------|----|------|------|----------|
|           | SS   | GL | QM   | F    | <i>p</i> |
| AMOSTRAS  | 4,02 | 2  | 2,01 | 4,67 | 0,0597   |
| ERRO      | 2,58 | 6  | 0,43 |      |          |

| TONALIDADE |       |    |      |       |          |
|------------|-------|----|------|-------|----------|
|            | SS    | GL | QM   | F     | <i>p</i> |
| AMOSTRAS   | 13,68 | 2  | 6,84 | 30,20 | 0,0007   |
| ERRO       | 1,36  | 6  | 0,23 |       |          |

| BRILHO   |      |    |      |        |          |
|----------|------|----|------|--------|----------|
|          | SS   | GL | QM   | F      | <i>p</i> |
| AMOSTRAS | 4,34 | 2  | 2,17 | 108,50 | 0,0001   |
| ERRO     | 0,12 | 6  | 0,02 |        |          |

Teste ANOVA - 95% de confiabilidade (5% de significância)

ANEXO 6 - ANÁLISES DE VARIÂNCIA (ANOVA ONE-WAY) DAS PROPRIEDADES DAS LIGNINAS KRAFT AVALIADAS NO ESTUDO - RENDIMENTO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA

| RENDIMENTO DE RECUPERAÇÃO |        |    |        |        |          |
|---------------------------|--------|----|--------|--------|----------|
|                           | SS     | GL | QM     | F      | <i>p</i> |
| AMOSTRAS                  | 891,54 | 2  | 445,77 | 315,40 | 0,0001   |
| ERRO                      | 8,48   | 6  | 1,41   |        |          |

| MATERIAL INORGÂNICO |      |    |      |       |          |
|---------------------|------|----|------|-------|----------|
|                     | SS   | GL | QM   | F     | <i>p</i> |
| AMOSTRAS            | 0,78 | 2  | 0,39 | 13,00 | 0,0066   |
| ERRO                | 0,18 | 6  | 0,03 |       |          |

| LIGNINA  |       |    |       |        |          |
|----------|-------|----|-------|--------|----------|
|          | SS    | GL | QM    | F      | <i>p</i> |
| AMOSTRAS | 92,42 | 2  | 46,21 | 407,70 | 0,0001   |
| ERRO     | 0,68  | 6  | 0,11  |        |          |

| CARBOIDRATOS |      |    |      |       |          |
|--------------|------|----|------|-------|----------|
|              | SS   | GL | QM   | F     | <i>p</i> |
| AMOSTRAS     | 1,52 | 2  | 0,76 | 13,41 | 0,0061   |
| ERRO         | 0,34 | 6  | 0,06 |       |          |

| ENXOFRE  |      |    |      |      |          |
|----------|------|----|------|------|----------|
|          | SS   | GL | QM   | F    | <i>p</i> |
| AMOSTRAS | 0,07 | 2  | 0,03 | 1,77 | 0,2477   |
| ERRO     | 0,11 | 6  | 0,02 |      |          |

Teste ANOVA - 95% de confiabilidade (5% de significância)



ANEXO 7 - ANÁLISES DE VARIÂNCIA (ANOVA ONE-WAY) DAS PROPRIEDADES DAS LIGNINAS KRAFT AVALIADAS NO ESTUDO - GRUPOS FUNCIONAIS HIDROXÍLICOS

| OH TOTAIS |       |    |      |       |          |
|-----------|-------|----|------|-------|----------|
|           | SS    | GL | QM   | F     | <i>p</i> |
| AMOSTRAS  | 11,94 | 2  | 5,97 | 31,42 | 0,0007   |
| ERRO      | 1,14  | 6  | 0,19 |       |          |

| OH FENÓLICOS |      |    |      |       |          |
|--------------|------|----|------|-------|----------|
|              | SS   | GL | QM   | F     | <i>p</i> |
| AMOSTRAS     | 2,34 | 2  | 1,17 | 20,65 | 0,0020   |
| ERRO         | 0,34 | 6  | 0,06 |       |          |

| OH ALIFÁTICOS |      |    |      |      |          |
|---------------|------|----|------|------|----------|
|               | SS   | GL | QM   | F    | <i>p</i> |
| AMOSTRAS      | 3,84 | 2  | 1,92 | 5,94 | 0,0378   |
| ERRO          | 1,94 | 6  | 0,32 |      |          |

Teste ANOVA - 95% de confiabilidade (5% de significância)

ANEXO 8 - ANÁLISES DE VARIÂNCIA (ANOVA FATORIAL) DAS PROPRIEDADES DO PAPEL AVALIADAS NO ESTUDO - PROPRIEDADES FÍSICAS

| UMIDADE                                       |      |     |      |     |          |
|---|------|-----|------|-----|----------|
| FATOR   | SS   | GL  | QM   | F   | <i>p</i> |
| N. KAPPA                                      | 0,02 | 2   | 0,01 | 0,1 | 0,8791   |
| MP. LIGNINA KRAFT                             | 0,07 | 2   | 0,03 | 0,6 | 0,5714   |
| AMIDO ANFÓTERO                                | 0,21 | 2   | 0,10 | 1,7 | 0,1779   |
| N. KAPPA X MP. LIGNINA KRAFT                  | 0,08 | 4   | 0,02 | 0,3 | 0,8642   |
| N. KAPPA X AMIDO ANFÓTERO                     | 0,04 | 4   | 0,01 | 0,1 | 0,9634   |
| LIGNINA KRAFT X AMIDO ANFÓTERO                | 0,08 | 4   | 0,02 | 0,3 | 0,8630   |
| N. KAPPA X MP. LIGNINA KRAFT X AMIDO ANFÓTERO | 0,23 | 8   | 0,03 | 0,5 | 0,8603   |
| ERRO  | 8,00 | 135 | 0,06 |     |          |

| ESPESSURA                                     |        |     |        |        |          |
|---|--------|-----|--------|--------|----------|
| FATOR   | SS     | GL  | QM     | F      | <i>p</i> |
| N. KAPPA                                      | 449,50 | 2   | 224,75 | 328,27 | 0,0001   |
| MP. LIGNINA KRAFT                             | 0,88   | 2   | 0,44   | 0,64   | 0,5277   |
| AMIDO ANFÓTERO                                | 1,89   | 2   | 0,94   | 1,38   | 0,2557   |
| N. KAPPA X MP. LIGNINA KRAFT                  | 0,05   | 4   | 0,01   | 0,02   | 0,9994   |
| N. KAPPA X AMIDO ANFÓTERO                     | 0,39   | 4   | 0,10   | 0,14   | 0,9661   |
| LIGNINA KRAFT X AMIDO ANFÓTERO                | 0,14   | 4   | 0,04   | 0,05   | 0,9951   |
| N. KAPPA X MP. LIGNINA KRAFT X AMIDO ANFÓTERO | 0,11   | 8   | 0,01   | 0,02   | 1,0000   |
| ERRO  | 92,43  | 135 | 0,68   |        |          |

| GRAMATURA                                     |        |     |        |        |          |
|---|--------|-----|--------|--------|----------|
| FATOR   | SS     | GL  | QM     | F      | <i>p</i> |
| N. KAPPA                                      | 206,76 | 2   | 103,38 | 984,41 | 0,0001   |
| MP. LIGNINA KRAFT                             | 13,69  | 2   | 6,85   | 65,20  | 0,0001   |
| AMIDO ANFÓTERO                                | 145,85 | 2   | 72,93  | 694,42 | 0,0001   |
| N. KAPPA X MP. LIGNINA KRAFT                  | 0,35   | 4   | 0,09   | 0,83   | 0,5113   |
| N. KAPPA X AMIDO ANFÓTERO                     | 1,59   | 4   | 0,40   | 3,78   | 0,0061   |
| LIGNINA KRAFT X AMIDO ANFÓTERO                | 3,17   | 4   | 0,79   | 7,55   | 0,0001   |
| N. KAPPA X MP. LIGNINA KRAFT X AMIDO ANFÓTERO | 0,15   | 8   | 0,02   | 0,17   | 0,9940   |
| ERRO  | 14,18  | 135 | 0,11   |        |          |

| DENSIDADE APARENTE                            |      |     |      |         |          |
|---|------|-----|------|---------|----------|
| FATOR   | SS   | GL  | QM   | F       | <i>p</i> |
| N. KAPPA                                      | 0,04 | 2   | 0,02 | 5120,06 | 0,0001   |
| MP. LIGNINA KRAFT                             | 0,01 | 2   | 0,01 | 92,93   | 0,0001   |
| AMIDO ANFÓTERO                                | 0,01 | 2   | 0,01 | 1132,97 | 0,0001   |
| N. KAPPA X MP. LIGNINA KRAFT                  | 0,01 | 4   | 0,01 | 2,13    | 0,0801   |
| N. KAPPA X AMIDO ANFÓTERO                     | 0,01 | 4   | 0,01 | 10,97   | 0,0001   |
| LIGNINA KRAFT X AMIDO ANFÓTERO                | 0,01 | 4   | 0,01 | 15,92   | 0,0001   |
| N. KAPPA X MP. LIGNINA KRAFT X AMIDO ANFÓTERO | 0,01 | 8   | 0,01 | 0,48    | 0,8656   |
| ERRO  | 0,01 | 135 | 0,01 |         |          |

Teste ANOVA - 95% de confiabilidade (5% de significância)

ANEXO 8 – CONTINUAÇÃO - ANÁLISES DE VARIÂNCIA (ANOVA FATORIAL) DAS PROPRIEDADES DO PAPEL AVALIADAS NO ESTUDO - PROPRIEDADES FÍSICAS

| VOLUME APARENTE                               |      |     |      |         |          |
|---|------|-----|------|---------|----------|
| FATOR   | SS   | GL  | QM   | F       | <i>p</i> |
| N. KAPPA                                      | 0,74 | 2   | 0,37 | 4771,67 | 0,0001   |
| MP. LIGNINA KRAFT                             | 0,01 | 2   | 0,01 | 82,08   | 0,0001   |
| AMIDO ANFÓTERO                                | 0,16 | 2   | 0,08 | 1043,99 | 0,0001   |
| N. KAPPA X MP. LIGNINA KRAFT                  | 0,01 | 4   | 0,01 | 0,94    | 0,4421   |
| N. KAPPA X AMIDO ANFÓTERO                     | 0,01 | 4   | 0,01 | 4,30    | 0,0026   |
| LIGNINA KRAFT X AMIDO ANFÓTERO                | 0,01 | 4   | 0,01 | 13,40   | 0,0001   |
| N. KAPPA X MP. LIGNINA KRAFT X AMIDO ANFÓTERO | 0,01 | 8   | 0,01 | 0,36    | 0,9408   |
| ERRO  | 0,01 | 135 | 0,01 |         |          |

| PERMEÂNCIA                                    |       |     |       |         |          |
|---|-------|-----|-------|---------|----------|
| FATOR   | SS    | GL  | QM    | F       | <i>p</i> |
| N. KAPPA                                      | 1,94  | 2   | 0,97  | 145,37  | 0,0001   |
| MP. LIGNINA KRAFT                             | 14,06 | 2   | 7,03  | 1050,98 | 0,0001   |
| AMIDO ANFÓTERO                                | 63,59 | 2   | 31,79 | 4754,26 | 0,0001   |
| N. KAPPA X MP. LIGNINA KRAFT                  | 0,03  | 4   | 0,01  | 1,21    | 0,3079   |
| N. KAPPA X AMIDO ANFÓTERO                     | 0,07  | 4   | 0,02  | 2,45    | 0,0489   |
| LIGNINA KRAFT X AMIDO ANFÓTERO                | 0,07  | 4   | 0,02  | 2,62    | 0,0376   |
| N. KAPPA X MP. LIGNINA KRAFT X AMIDO ANFÓTERO | 0,04  | 8   | 0,01  | 0,73    | 0,6640   |
| ERRO  | 0,90  | 135 | 0,01  |         |          |

| PERMEÂNCIA                                    |        |     |        |       |          |
|---|--------|-----|--------|-------|----------|
| FATOR   | SS     | GL  | QM     | F     | <i>p</i> |
| N. KAPPA                                      | 6043,5 | 2   | 3021,7 | 344,8 | 0,0001   |
| MP. LIGNINA KRAFT                             | 2461,4 | 2   | 1230,7 | 140,4 | 0,0001   |
| AMIDO ANFÓTERO                                | 1262,5 | 2   | 631,3  | 72,00 | 0,0001   |
| N. KAPPA X MP. LIGNINA KRAFT                  | 54,50  | 4   | 13,6   | 1,60  | 0,1900   |
| N. KAPPA X AMIDO ANFÓTERO                     | 0,10   | 4   | 0,01   | 0,01  | 1,0000   |
| LIGNINA KRAFT X AMIDO ANFÓTERO                | 0,10   | 4   | 0,01   | 0,01  | 1,0000   |
| N. KAPPA X MP. LIGNINA KRAFT X AMIDO ANFÓTERO | 0,10   | 8   | 0,01   | 0,01  | 1,0000   |
| ERRO  | 1183,1 | 135 | 8,80   |       |          |

Teste ANOVA - 95% de confiabilidade (5% de significância)

ANEXO 9 - ANÁLISES DE VARIÂNCIA (ANOVA FATORIAL) DAS PROPRIEDADES DO PAPEL AVALIADAS NO ESTUDO - PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA MECÂNICA

| ÍNDICE DE TRAÇÃO                              |        |     |      |         |          |
|---|--------|-----|------|---------|----------|
| FATOR   | SS     | GL  | QM   | F       | <i>p</i> |
| N. KAPPA                                      | 2059   | 2   | 1030 | 192,98  | 0,0001   |
| MP. LIGNINA KRAFT                             | 18,72  | 2   | 9,36 | 1,75    | 0,1769   |
| AMIDO ANFÓTERO                                | 11395  | 2   | 5698 | 1067,93 | 0,0001   |
| N. KAPPA X MP. LIGNINA KRAFT                  | 0,68   | 4   | 0,17 | 0,03    | 0,9981   |
| N. KAPPA X AMIDO ANFÓTERO                     | 59,77  | 4   | 14,9 | 2,80    | 0,0284   |
| LIGNINA KRAFT X AMIDO ANFÓTERO                | 242,5  | 4   | 60,6 | 11,36   | 0,0001   |
| N. KAPPA X MP. LIGNINA KRAFT X AMIDO ANFÓTERO | 4,22   | 8   | 0,53 | 0,10    | 0,9992   |
| ERRO  | 720,26 | 135 | 5,34 |         |          |

| ÍNDICE DE ARREBENTAMENTO                      |        |     |       |        |          |
|---|--------|-----|-------|--------|----------|
| FATOR   | SS     | GL  | QM    | F      | <i>p</i> |
| N. KAPPA                                      | 27,22  | 2   | 13,61 | 202,57 | 0,0001   |
| MP. LIGNINA KRAFT                             | 0,18   | 2   | 0,09  | 1,37   | 0,2565   |
| AMIDO ANFÓTERO                                | 176,36 | 2   | 88,18 | 1312,4 | 0,0001   |
| N. KAPPA X MP. LIGNINA KRAFT                  | 0,04   | 4   | 0,01  | 0,14   | 0,9657   |
| N. KAPPA X AMIDO ANFÓTERO                     | 2,35   | 4   | 0,59  | 8,75   | 0,0001   |
| LIGNINA KRAFT X AMIDO ANFÓTERO                | 2,65   | 4   | 0,66  | 9,87   | 0,0001   |
| N. KAPPA X MP. LIGNINA KRAFT X AMIDO ANFÓTERO | 0,07   | 8   | 0,01  | 0,14   | 0,9973   |
| ERRO  | 9,07   | 135 | 0,07  |        |          |

| ÍNDICE DE RASGO                               |        |     |        |        |          |
|---|--------|-----|--------|--------|----------|
| FATOR   | SS     | GL  | QM     | F      | <i>p</i> |
| N. KAPPA                                      | 7,91   | 2   | 3,96   | 4,64   | 0,0112   |
| MP. LIGNINA KRAFT                             | 2,30   | 2   | 1,15   | 1,35   | 0,2627   |
| AMIDO ANFÓTERO                                | 218,05 | 2   | 109,03 | 127,95 | 0,0001   |
| N. KAPPA X MP. LIGNINA KRAFT                  | 0,02   | 4   | 0,00   | 0,01   | 0,9999   |
| N. KAPPA X AMIDO ANFÓTERO                     | 0,17   | 4   | 0,04   | 0,05   | 0,9953   |
| LIGNINA KRAFT X AMIDO ANFÓTERO                | 0,29   | 4   | 0,07   | 0,09   | 0,9865   |
| N. KAPPA X MP. LIGNINA KRAFT X AMIDO ANFÓTERO | 0,04   | 8   | 0,00   | 0,01   | 1,0000   |
| ERRO  | 115,03 | 135 | 0,85   |        |          |

| ÍNDICE DE RIGIDEZ                             |        |     |       |       |          |
|---|--------|-----|-------|-------|----------|
| FATOR   | SS     | GL  | QM    | F     | <i>p</i> |
| N. KAPPA                                      | 26,58  | 2   | 13,29 | 13,51 | 0,0001   |
| MP. LIGNINA KRAFT                             | 3,91   | 2   | 1,96  | 1,99  | 0,1408   |
| AMIDO ANFÓTERO                                | 20,01  | 2   | 10,00 | 10,17 | 0,0001   |
| N. KAPPA X MP. LIGNINA KRAFT                  | 0,12   | 4   | 0,03  | 0,03  | 0,9983   |
| N. KAPPA X AMIDO ANFÓTERO                     | 0,27   | 4   | 0,07  | 0,07  | 0,9912   |
| LIGNINA KRAFT X AMIDO ANFÓTERO                | 0,05   | 4   | 0,01  | 0,01  | 0,9996   |
| N. KAPPA X MP. LIGNINA KRAFT X AMIDO ANFÓTERO | 0,09   | 8   | 0,01  | 0,01  | 1,0000   |
| ERRO  | 132,83 | 135 | 0,98  |       |          |

Teste ANOVA - 95% de confiabilidade (5% de significância)

ANEXO 10 - ANÁLISES DE VARIÂNCIA (ANOVA FATORIAL) DAS PROPRIEDADES DO PAPEL AVALIADAS NO ESTUDO - PROPRIEDADES ÓPTICAS

| ALVURA  |        |     |       |        |          |
|---|--------|-----|-------|--------|----------|
| FATOR   | SS     | GL  | QM    | F      | <i>p</i> |
| N. KAPPA                                      | 168,87 | 2   | 84,44 | 996,35 | 0,0001   |
| MP. LIGNINA KRAFT                             | 141,57 | 2   | 70,78 | 835,25 | 0,0001   |
| AMIDO ANFÓTERO                                | 0,04   | 2   | 0,02  | 0,23   | 0,7913   |
| N. KAPPA X MP. LIGNINA KRAFT                  | 8,02   | 4   | 2,00  | 23,65  | 0,0001   |
| N. KAPPA X AMIDO ANFÓTERO                     | 0,07   | 4   | 0,02  | 0,19   | 0,9408   |
| LIGNINA KRAFT X AMIDO ANFÓTERO                | 6,08   | 4   | 1,52  | 17,93  | 0,0001   |
| N. KAPPA X MP. LIGNINA KRAFT X AMIDO ANFÓTERO | 0,48   | 8   | 0,06  | 0,70   | 0,6887   |
| ERRO  | 11,44  | 135 | 0,08  |        |          |

| OPACIDADE                                     |        |     |        |         |          |
|---|--------|-----|--------|---------|----------|
| FATOR   | SS     | GL  | QM     | F       | <i>p</i> |
| N. KAPPA                                      | 206,04 | 2   | 103,02 | 7851,19 | 0,0001   |
| MP. LIGNINA KRAFT                             | 27,95  | 2   | 13,98  | 1065,10 | 0,0001   |
| AMIDO ANFÓTERO                                | 65,56  | 2   | 32,78  | 2498,20 | 0,0001   |
| N. KAPPA X MP. LIGNINA KRAFT                  | 0,98   | 4   | 0,25   | 18,70   | 0,0001   |
| N. KAPPA X AMIDO ANFÓTERO                     | 1,67   | 4   | 0,42   | 31,76   | 0,0001   |
| LIGNINA KRAFT X AMIDO ANFÓTERO                | 1,53   | 4   | 0,38   | 29,07   | 0,0001   |
| N. KAPPA X MP. LIGNINA KRAFT X AMIDO ANFÓTERO | 0,07   | 8   | 0,01   | 0,69    | 0,7033   |
| ERRO  | 1,77   | 135 | 0,01   |         |          |

Teste ANOVA - 95% de confiabilidade (5% de significância)

ANEXO 11 – PROPRIEDADES FÍSICAS - COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE UMIDADE DO PAPEL PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE SIGNIFICÂNCIA.

| N. Kappa   | Lignina Kraft | Amido Anfótero | N. Kappa x Lignina Kraft | N. Kappa x Amido Anfótero | Lignina Kraft x Amido Anfótero | N. Kappa x Lignina Kraft x Amido Anfótero |
|------------|---------------|----------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|---|
| K60 8,1 A  | LK0 8,1 A     | AF0 8,0 A      | K60 LK0 8,1 A            | K60 AF0 8,0 A             | LK0 AF0 8,0 A                  | K60 LK0 AF0 8,0 A                         |
| K80 8,0 A  | LK1 8,0 A     | AF2 8,0 A      | K60 LK1 8,1 A            | K60 AF2 8,1 A             | LK0 AF2 8,1 A                  | K60 LK0 AF2 8,1 A                         |
| K100 8,0 A | LK2 8,0 A     | AF4 8,1 A      | K60 LK2 8,0 A            | K60 AF4 8,1 A             | LK0 AF4 8,1 A                  | K60 LK0 AF4 8,2 A                         |
|            |               |                | K80 LK0 8,0 A            | K80 AF0 8,0 A             | LK1 AF0 8,0 A                  | K60 LK1 AF0 8,0 A                         |
|            |               |                | K80 LK1 8,1 A            | K80 AF2 8,0 A             | LK1 AF2 8,0 A                  | K60 LK1 AF2 8,0 A                         |
|            |               |                | K80 LK2 8,0 A            | K80 AF4 8,1 A             | LK1 AF4 8,1 A                  | K60 LK1 AF4 8,1 A                         |
|            |               |                | K100 LK0 8,1 A           | K100 AF0 8,0 A            | LK2 AF0 8,0 A                  | K60 LK2 AF0 8,0 A                         |
|            |               |                | K100 LK1 8,0 A           | K100 AF2 8,0 A            | LK2 AF2 8,0 A                  | K60 LK2 AF2 8,1 A                         |
|            |               |                | K100 LK2 8,0 A           | K100 AF4 8,1 A            | LK2 AF4 8,1 A                  | K60 LK2 AF4 8,0 A                         |
|            |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF0 8,0 A                         |
|            |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF2 8,0 A                         |
|            |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF4 8,0 A                         |
|            |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF0 8,1 A                         |
|            |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF2 8,0 A                         |
|            |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF4 8,1 A                         |
|            |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF0 7,9 A                         |
|            |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF2 8,0 A                         |
|            |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF4 8,1 A                         |
|            |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF0 7,9 A                        |
|            |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF2 8,1 A                        |
|            |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF4 8,2 A                        |
|            |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF0 8,0 A                        |
|            |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF2 7,9 A                        |
|            |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF4 8,0 A                        |
|            |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF0 8,0 A                        |
|            |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF2 8,0 A                        |
|            |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF4 8,0 A                        |

ANEXO 11 – PROPRIEDADES FÍSICAS - CONTINUAÇÃO -COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE ESPESSURA DO PAPEL PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE SIGNIFICÂNCIA.

| N. Kappa                                   | Lignina Kraft                             | Amido Anfótero                            | N. Kappa x Lignina Kraft   | N. Kappa x Amido Anfótero  | Lignina Kraft x Amido Anfótero  | N. Kappa x Lignina Kraft x Amido Anfótero  |
|--|---|---|--|--|---|--|
| K60 125,0 A<br>K80 127,3 B<br>K100 129,1 C | LK0 127,0 A<br>LK1 127,1 A<br>LK2 127,2 A | AF0 127,0 A<br>AF2 127,1 A<br>AF4 127,2 A | K60 LK0 124,9 A<br>K60 LK1 125,0 A<br>K60 LK2 125,1 A<br>K80 LK0 127,2 B<br>K80 LK1 127,4 B<br>K80 LK2 127,4 B<br>K100 LK0 129,0 C<br>K100 LK1 129,1 C<br>K100 LK2 129,2 C | K60 AF0 124,9 A<br>K60 AF2 125,0 A<br>K60 AF4 125,1 A<br>K80 AF0 127,2 B<br>K80 AF2 127,4 B<br>K80 AF4 127,4 B<br>K100 AF0 128,8 C<br>K100 AF2 129,1 C<br>K100 AF4 129,3 C | LK0 AF0 126,9 A<br>LK0 AF2 127,0 A<br>LK0 AF4 127,2 A<br>LK1 AF0 127,0 A<br>LK1 AF2 127,1 A<br>LK1 AF4 127,3 A<br>LK2 AF0 127,1 A<br>LK2 AF2 127,2 A<br>LK2 AF4 127,3 A | K60 LK0 AF0 124,8 A<br>K60 LK0 AF2 124,9 A<br>K60 LK0 AF4 125,1 A<br>K60 LK1 AF0 124,9 A<br>K60 LK1 AF2 125,0 A<br>K60 LK1 AF4 125,1 A<br>K60 LK2 AF0 125,0 A<br>K60 LK2 AF2 125,0 A<br>K60 LK2 AF4 125,1 A<br>K80 LK0 AF0 127,1 B<br>K80 LK0 AF2 127,2 BC<br>K80 LK0 AF4 127,3 BC<br>K80 LK1 AF0 127,2 BC<br>K80 LK1 AF2 127,4 BCD<br>K80 LK1 AF4 127,5 BCD<br>K80 LK2 AF0 127,3 BCD<br>K80 LK2 AF2 127,5 BCDE<br>K80 LK2 AF4 127,4 BCD<br>K100 LK0 AF0 128,7 BCDEF<br>K100 LK0 AF2 128,9 CDEF<br>K100 LK0 AF4 129,3 F<br>K100 LK1 AF0 128,9 CDEF<br>K100 LK1 AF2 129,1 DEF<br>K100 LK1 AF4 129,2 F<br>K100 LK2 AF0 128,9 CDEF<br>K100 LK2 AF2 129,2 EF<br>K100 LK2 AF4 129,3 F |

ANEXO 11 – PROPRIEDADES FÍSICAS - CONTINUAÇÃO - COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE GRAMATURA DO PAPEL PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE SIGNIFICÂNCIA.

| N. Kappa    | Lignina Kraft | Amido Anfótero | N. Kappa x Lignina Kraft | N. Kappa x Amido Anfótero | Lignina Kraft x Amido Anfótero | N. Kappa x Lignina Kraft x Amido Anfótero |
|-------------|---------------|----------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|---|
| K60 61,3 C  | LK0 59,5 A    | AF0 58,8 A     | K60 LK0 60,8 E           | K60 AF0 59,9 D            | LK0 AF0 58,6                   | K60 LK0 AF0 59,8 GH                       |
| K80 59,9 B  | LK1 59,9 B    | AF2 59,8 B     | K60 LK1 61,2 F           | K60 AF2 61,3 E            | LK0 AF2 59,5 A                 | K60 LK0 AF2 60,8 JKL                      |
| K100 58,5 A | LK2 60,3 C    | AF4 61,1 C     | K60 LK2 61,7 G           | K60 AF4 62,5 F            | LK0 AF4 60,5 B                 | K60 LK0 AF4 61,9 NO                       |
|             |               |                | K80 LK0 59,6 C           | K80 AF0 58,8 C            | LK1 AF0 58,7 C                 | K60 LK1 AF0 59,9 GH                       |
|             |               |                | K80 LK1 59,9 C           | K80 AF2 59,8 D            | LK1 AF2 59,8 A                 | K60 LK1 AF2 61,3 LMN                      |
|             |               |                | K80 LK2 60,3 D           | K80 AF4 61,1 E            | LK1 AF4 61,1 B                 | K60 LK1 AF4 62,5 O                        |
|             |               |                | K100 LK0 58,2 A          | K100 AF0 57,5 A           | LK2 AF0 58,9 D                 | K60 LK2 AF0 60,1 GHI                      |
|             |               |                | K100 LK1 58,5 AB         | K100 AF2 58,4 B           | LK2 AF2 60,2 A                 | K60 LK2 AF2 61,8 N                        |
|             |               |                | K100 LK2 58,8 B          | K100 AF4 59,6 D           | LK2 AF4 61,6 C                 | K60 LK2 AF4 63,2 P                        |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF0 58,7 CDE                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF2 59,5 FG                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF4 60,6 IJK                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF0 58,8 DE                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF2 59,8 GH                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF4 61,1 KLM                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF0 59,0 EF                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF2 60,2 HIJ                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF4 61,6 MN                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF0 57,4 A                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF2 58,1 BC                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF4 59,1 EF                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF0 57,5 AB                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF2 58,3 CD                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF4 59,6 FGH                     |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF0 57,6 AB                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF2 58,7 CDE                     |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF4 60,1 GHI                     |



ANEXO 11 – PROPRIEDADES FÍSICAS - CONTINUAÇÃO - COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE DENSIDADE APARENTE DO PAPEL PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE SIGNIFICÂNCIA.

| N. Kappa     | Lignina Kraft | Amido Anfótero | N. Kappa x Lignina Kraft | N. Kappa x Amido Anfótero | Lignina Kraft x Amido Anfótero | N. Kappa x Lignina Kraft x Amido Anfótero |
|--------------|---------------|----------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|---|
| K60 0,490 C  | LK0 0,469 A   | AF0 0,463 A    | K60 LK0 0,487 E          | K60 AF0 0,480 E           | LK0 AF0 0,462 A                | K60 LK0 AF0 0,479 KL                      |
| K80 0,471 B  | LK1 0,471 B   | AF2 0,471 B    | K60 LK1 0,490 F          | K60 AF2 0,491 F           | LK0 AF2 0,468 B                | K60 LK0 AF2 0,487 NO                      |
| K100 0,453 A | LK2 0,474 C   | AF4 0,480 C    | K60 LK2 0,493 G          | K60 AF4 0,500 G           | LK0 AF4 0,476 E                | K60 LK0 AF4 0,495 Q                       |
|              |               |                | K80 LK0 0,469 C          | K80 AF0 0,463 C           | LK1 AF0 0,463 A                | K60 LK1 AF0 0,479 KLM                     |
|              |               |                | K80 LK1 0,470 C          | K80 AF2 0,470 D           | LK1 AF2 0,471 C                | K60 LK1 AF2 0,490 OP                      |
|              |               |                | K80 LK2 0,473 D          | K80 AF4 0,480 E           | LK1 AF4 0,480 F                | K60 LK1 AF4 0,500 R                       |
|              |               |                | K100 LK0 0,451 A         | K100 AF0 0,446 A          | LK2 AF0 0,464 A                | K60 LK2 AF0 0,481 LM                      |
|              |               |                | K100 LK1 0,453 A         | K100 AF2 0,452 B          | LK2 AF2 0,474 D                | K60 LK2 AF2 0,494 PQ                      |
|              |               |                | K100 LK2 0,455 B         | K100 AF4 0,461 C          | LK2 AF4 0,484 G                | K60 LK2 AF4 0,505 S                       |
|              |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF0 0,462 F                       |
|              |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF2 0,468 GH                      |
|              |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF4 0,476 JK                      |
|              |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF0 0,462 F                       |
|              |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF2 0,469 HI                      |
|              |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF4 0,479 KL                      |
|              |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF0 0,463 F                       |
|              |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF2 0,472 IJ                      |
|              |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF4 0,483 MN                      |
|              |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF0 0,446 A                      |
|              |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF2 0,451 BC                     |
|              |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF4 0,457 DE                     |
|              |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF0 0,446 A                      |
|              |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF2 0,452 C                      |
|              |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF4 0,461 EF                     |
|              |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF0 0,447 AB                     |
|              |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF2 0,454 CD                     |
|              |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF4 0,465 FG                     |

ANEXO 11 – PROPRIEDADES FÍSICAS - CONTINUAÇÃO - COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE VOLUME APARENTE DO PAPEL PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE SIGNIFICÂNCIA.

| N. Kappa     | Lignina Kraft | Amido Anfótero | N. Kappa x Lignina Kraft | N. Kappa x Amido Anfótero | Lignina Kraft x Amido Anfótero | N. Kappa x Lignina Kraft x Amido Anfótero |
|--------------|---------------|----------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|---|
| K60 2,041 A  | LK0 2,135 C   | AF0 2,162 C    | K60 LK0 2,054 C          | K60 AF0 2,084 C           | LK0 AF0 2,165 G                | K60 LK0 AF0 2,087 FG                      |
| K80 2,125 B  | LK1 2,126 B   | AF2 2,126 B    | K60 LK1 2,042 B          | K60 AF2 2,039 B           | LK0 AF2 2,137 F                | K60 LK0 AF2 2,054 DE                      |
| K100 2,207 C | LK2 2,113 A   | AF4 2,085 A    | K60 LK2 2,028 A          | K60 AF4 2,001 A           | LK0 AF4 2,103 C                | K60 LK0 AF4 2,021 C                       |
|              |               |                | K80 LK0 2,134 E          | K80 AF0 2,162 E           | LK1 AF0 2,163 G                | K60 LK1 AF0 2,086 FG                      |
|              |               |                | K80 LK1 2,127 E          | K80 AF2 2,129 D           | LK1 AF2 2,128 E                | K60 LK1 AF2 2,039 CD                      |
|              |               |                | K80 LK2 2,115 D          | K80 AF4 2,085 C           | LK1 AF4 2,085 B                | K60 LK1 AF4 2,001 B                       |
|              |               |                | K100 LK0 2,216 G         | K100 AF0 2,241 G          | LK2 AF0 2,159 G                | K60 LK2 AF0 2,080 F                       |
|              |               |                | K100 LK1 2,208 G         | K100 AF2 2,211 F          | LK2 AF2 2,114 D                | K60 LK2 AF2 2,023 C                       |
|              |               |                | K100 LK2 2,197 F         | K100 AF4 2,169 E          | LK2 AF4 2,067 A                | K60 LK2 AF4 1,980 A                       |
|              |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF0 2,165 L                       |
|              |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF2 2,138 JK                      |
|              |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF4 2,100 GH                      |
|              |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF0 2,164 L                       |
|              |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF2 2,130 IJ                      |
|              |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF4 2,086 FG                      |
|              |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF0 2,158 L                       |
|              |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF2 2,118 HI                      |
|              |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF4 2,068 EF                      |
|              |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF0 2,243 P                      |
|              |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF2 2,219 O                      |
|              |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF4 2,187 MN                     |
|              |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF0 2,241 P                      |
|              |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF2 2,214 O                      |
|              |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF4 2,169 LM                     |
|              |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF0 2,239 P                      |
|              |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF2 2,202 NO                     |
|              |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF4 2,151 KL                     |

ANEXO 11 – PROPRIEDADES FÍSICAS - CONTINUAÇÃO - COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE PERMEÂNCIA DO PAPEL PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE SIGNIFICÂNCIA.

| N. Kappa   | Lignina Kraft | Amido Anfótero | N. Kappa x Lignina Kraft | N. Kappa x Amido Anfótero | Lignina Kraft x Amido Anfótero | N. Kappa x Lignina Kraft x Amido Anfótero |
|------------|---------------|----------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|---|
| K60 6,9 C  | LK0 6,4 A     | AF0 6,0 A      | K60 LK0 6,6 A            | K60 AF0 6,1 B             | LK0 AF0 5,7 A                  | K60 LK0 AF0 5,8 BC                        |
| K80 6,8 B  | LK1 6,8 B     | AF2 6,8 B      | K60 LK1 7,0 B            | K60 AF2 6,9 E             | LK0 AF2 6,4 C                  | K60 LK0 AF2 6,6 HI                        |
| K100 6,7 A | LK2 7,1 C     | AF4 7,6 C      | K60 LK2 7,3 G            | K60 AF4 7,7 H             | LK0 AF4 7,2 E                  | K60 LK0 AF4 7,3 MN                        |
|            |               |                | K80 LK0 6,4 D            | K80 AF0 6,0 A             | LK1 AF0 6,0 B                  | K60 LK1 AF0 6,1 DE                        |
|            |               |                | K80 LK1 6,8 E            | K80 AF2 6,8 D             | LK1 AF2 6,8 D                  | K60 LK1 AF2 7,0 K                         |
|            |               |                | K80 LK2 7,2 F            | K80 AF4 7,6 G             | LK1 AF4 7,6 F                  | K60 LK1 AF4 7,7 OP                        |
|            |               |                | K100 LK0 6,3 C           | K100 AF0 5,9 A            | LK2 AF0 6,3 C                  | K60 LK2 AF0 6,5 GHI                       |
|            |               |                | K100 LK1 6,6 A           | K100 AF2 6,6 C            | LK2 AF2 7,2 E                  | K60 LK2 AF2 7,3 MN                        |
|            |               |                | K100 LK2 7,0 B           | K100 AF4 7,4 F            | LK2 AF4 7,9 G                  | K60 LK2 AF4 8,1 R                         |
|            |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF0 5,7 AB                        |
|            |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF2 6,4 GH                        |
|            |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF4 7,2 LM                        |
|            |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF0 6,0 CD                        |
|            |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF2 6,8 J                         |
|            |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF4 7,6 O                         |
|            |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF0 6,3 FG                        |
|            |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF2 7,2 LM                        |
|            |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF4 7,9 QR                        |
|            |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF0 5,6 A                        |
|            |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF2 6,3 EFG                      |
|            |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF4 7,0 KL                       |
|            |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF0 5,9 C                        |
|            |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF2 6,6 IJ                       |
|            |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF4 7,4 N                        |
|            |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF0 6,2 EF                       |
|            |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF2 7,0 KL                       |
|            |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF4 7,8 PQ                       |

ANEXO 11 – PROPRIEDADES FÍSICAS - CONTINUAÇÃO - COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE ABSORÇÃO DO PAPEL PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE SIGNIFICÂNCIA.

| N. Kappa                                   | Lignina Kraft                             | Amido Anfótero                            | N. Kappa x Lignina Kraft   | N. Kappa x Amido Anfótero   | Lignina Kraft x Amido Anfótero   | N. Kappa x Lignina Kraft x Amido Anfótero   |
|--|---|---|--|---|--|---|
| K60 138,6 C<br>K80 130,0 B<br>K100 123,7 A | LK0 135,5 C<br>LK1 130,8 B<br>LK2 125,9 A | AF0 127,1 A<br>AF2 131,3 B<br>AF4 133,9 C | K60 LK0 143,1 E<br>K60 LK1 137,8 D<br>K60 LK2 134,8 D<br>K80 LK0 134,9 D<br>K80 LK1 130,2 C<br>K80 LK2 125,0 B<br>K100 LK0 128,5 C<br>K100 LK1 124,5 B<br>K100 LK2 118,1 A | K60 AF0 134,9 D<br>K60 AF2 139,2 E<br>K60 AF4 141,7 E<br>K80 AF0 126,4 B<br>K80 AF2 130,6 C<br>K80 AF4 133,1 CD<br>K100 AF0 120,0 A<br>K100 AF2 124,2 B<br>K100 AF4 126,8 B | LK0 AF0 131,9 CD<br>LK0 AF2 136,0 EF<br>LK0 AF4 138,6 F<br>LK1 AF0 127,1 B<br>LK1 AF2 131,5 CD<br>LK1 AF4 133,9 DE<br>LK2 AF0 122,3 A<br>LK2 AF2 126,5 B<br>LK2 AF4 129,0 BC | K60 LK0 AF0 139,4 KLM<br>K60 LK0 AF2 143,7 MN<br>K60 LK0 AF4 146,2 N<br>K60 LK1 AF0 134,1 IJK<br>K60 LK1 AF2 138,5 KLM<br>K60 LK1 AF4 140,9 LMN<br>K60 LK2 AF0 131,1 EFGHIJ<br>K60 LK2 AF2 135,4 JKL<br>K60 LK2 AF4 137,9 KLM<br>K80 LK0 AF0 131,3 FGHIJ<br>K80 LK0 AF2 135,4 JKL<br>K80 LK0 AF4 138,0 KLM<br>K80 LK1 AF0 126,5 CDEFG<br>K80 LK1 AF2 130,8 EFGHIJ<br>K80 LK1 AF4 133,2 HIJK<br>K80 LK2 AF0 121,3 BCD<br>K80 LK2 AF2 125,6 CDEFG<br>K80 LK2 AF4 128,1 EFGHI<br>K100 LK0 AF0 124,9 CDE<br>K100 LK0 AF2 129,0 EFGHI<br>K100 LK0 AF4 131,5 GHIJ<br>K100 LK1 AF0 120,8 BC<br>K100 LK1 AF2 125,0 CDEF<br>K100 LK1 AF4 127,6 DEFGH<br>K100 LK2 AF0 114,4 A<br>K100 LK2 AF2 118,6 AB<br>K100 LK2 AF4 121,2 BC |

ANEXO 12 – PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA MECÂNICA - COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE ÍNDICE DE TRAÇÃO DO PAPEL PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE SIGNIFICÂNCIA.

| N. Kappa    | Lignina Kraft | Amido Anfótero | N. Kappa x Lignina Kraft | N. Kappa x Amido Anfótero | Lignina Kraft x Amido Anfótero | N. Kappa x Lignina Kraft x Amido Anfótero |
|-------------|---------------|----------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|---|
| K60 58,4 C  | LK0 53,8 A    | AF0 43,0 A     | K60 LK0 58,0 C           | K60 AF0 47,5 E            | LK0 AF0 44,7 B                 | K60 LK0 AF0 48,9 FG                       |
| K80 54,3 B  | LK1 54,0 A    | AF2 56,3 B     | K60 LK1 58,3 C           | K60 AF2 59,7 B            | LK0 AF2 54,8 C                 | K60 LK0 AF2 58,4 JKLMN                    |
| K100 49,7 A | LK2 54,6 A    | AF4 63,2 C     | K60 LK2 59,0 C           | K60 AF4 68,0 H            | LK0 AF4 62,0 E                 | K60 LK0 AF4 66,9 PQR                      |
|             |               |                | K80 LK0 54,0 B           | K80 AF0 43,7 D            | LK1 AF0 42,9 AB                | K60 LK1 AF0 47,6 EFG                      |
|             |               |                | K80 LK1 54,2 B           | K80 AF2 56,3 A            | LK1 AF2 56,1 CD                | K60 LK1 AF2 59,6 KLMNO                    |
|             |               |                | K80 LK2 54,8 B           | K80 AF4 62,9 G            | LK1 AF4 62,9 EF                | K60 LK1 AF4 67,7 QR                       |
|             |               |                | K100 LK0 49,5 A          | K100 AF0 37,7 C           | LK2 AF0 41,3 A                 | K60 LK2 AF0 46,2 DEF                      |
|             |               |                | K100 LK1 49,5 A          | K100 AF2 52,8 F           | LK2 AF2 57,9 D                 | K60 LK2 AF2 61,1 LMNO                     |
|             |               |                | K100 LK2 50,1 A          | K100 AF4 58,7 AB          | LK2 AF4 64,7 F                 | K60 LK2 AF4 69,5 R                        |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF0 45,5 DEF                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF2 54,7 HIJK                     |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF4 61,6 MNO                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF0 43,6 CDE                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF2 56,3 IJKL                     |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF4 62,6 NOP                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF0 42,0 BCD                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF2 57,9 JKLMN                    |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF4 64,3 OPQ                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF0 39,8 ABC                     |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF2 51,2 GH                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF4 57,5 JKLM                    |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF0 37,6 AB                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF2 52,4 GHI                     |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF4 58,4 JKLMN                   |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF0 35,6 A                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF2 54,6 HIJ                     |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF4 60,1 LMNO                    |

ANEXO 12 – PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA MECÂNICA – CONTINUAÇÃO - COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE ÍNDICE DE ARREBENTAMENTO DO PAPEL PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE SIGNIFICÂNCIA.

| N. Kappa   | Lignina Kraft | Amido Anfótero | N. Kappa x Lignina Kraft | N. Kappa x Amido Anfótero | Lignina Kraft x Amido Anfótero | N. Kappa x Lignina Kraft x Amido Anfótero |
|------------|---------------|----------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|---|
| K60 6,4 C  | LK0 5,9 A     | AF0 4,6 A      | K60 LK0 6,4 C            | K60 AF0 5,0 C             | LK0 AF0 4,8 C                  | K60 LK0 AF0 5,2 DEF                       |
| K80 5,9 B  | LK1 5,9 A     | AF2 6,0 B      | K60 LK1 6,4 C            | K60 AF2 6,5 B             | LK0 AF2 5,9 A                  | K60 LK0 AF2 6,4 IJK                       |
| K100 5,4 A | LK2 6,0 A     | AF4 7,2 C      | K60 LK2 6,5 C            | K60 AF4 7,8 G             | LK0 AF4 7,0 D                  | K60 LK0 AF4 7,6 MNO                       |
|            |               |                | K80 LK0 5,9 B            | K80 AF0 4,6 A             | LK1 AF0 4,6 BC                 | K60 LK1 AF0 4,9 CDE                       |
|            |               |                | K80 LK1 5,9 B            | K80 AF2 6,0 E             | LK1 AF2 5,9 A                  | K60 LK1 AF2 6,5 JK                        |
|            |               |                | K80 LK2 6,0 B            | K80 AF4 7,3 F             | LK1 AF4 7,2 DE                 | K60 LK1 AF4 7,8 NO                        |
|            |               |                | K100 LK0 5,4 A           | K100 AF0 4,3 A            | LK2 AF0 4,5 B                  | K60 LK2 AF0 4,8 BCD                       |
|            |               |                | K100 LK1 5,4 A           | K100 AF2 5,4 D            | LK2 AF2 6,1 A                  | K60 LK2 AF2 6,7 KL                        |
|            |               |                | K100 LK2 5,4 A           | K100 AF4 6,5 B            | LK2 AF4 7,3 E                  | K60 LK2 AF4 8,0 O                         |
|            |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF0 4,8 BCD                       |
|            |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF2 5,9 GHI                       |
|            |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF4 7,1 LM                        |
|            |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF0 4,6 ABC                       |
|            |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF2 6,0 HIJ                       |
|            |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF4 7,3 MN                        |
|            |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF0 4,4 ABC                       |
|            |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF2 6,1 IJ                        |
|            |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF4 7,4 MNO                       |
|            |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF0 4,5 ABC                      |
|            |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF2 5,3 EFG                      |
|            |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF4 6,3 IJK                      |
|            |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF0 4,3 AB                       |
|            |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF2 5,4 EFG                      |
|            |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF4 6,5 JKL                      |
|            |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF0 4,2 A                        |
|            |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF2 5,5 FGH                      |
|            |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF4 6,6 KL                       |

ANEXO 12 – PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA MECÂNICA – CONTINUAÇÃO - COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE ÍNDICE DE RASGO DO PAPEL PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE SIGNIFICÂNCIA.

| N. Kappa    | Lignina Kraft | Amido Anfótero | N. Kappa x Lignina Kraft | N. Kappa x Amido Anfótero | Lignina Kraft x Amido Anfótero | N. Kappa x Lignina Kraft x Amido Anfótero |
|-------------|---------------|----------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|---|
| K60 10,4 B  | LK0 10,0 A    | AF0 8,7 A      | K60 LK0 10,2 A           | K60 AF0 8,9 A             | LK0 AF0 8,5 A                  | K60 LK0 AF0 8,7 ABC                       |
| K80 10,1 AB | LK1 10,1 A    | AF2 10,2 B     | K60 LK1 10,4 A           | K60 AF2 10,4 B            | LK0 AF2 10,1 B                 | K60 LK0 AF2 10,3 BCDEF                    |
| K100 9,8 A  | LK2 10,3 A    | AF4 11,5 C     | K60 LK2 10,6 A           | K60 AF4 11,8 C            | LK0 AF4 11,4 C                 | K60 LK0 AF4 11,7 DEF                      |
|             |               |                | K80 LK0 10,0 A           | K80 AF0 8,7 A             | LK1 AF0 8,7 A                  | K60 LK1 AF0 8,9 ABC                       |
|             |               |                | K80 LK1 10,1 A           | K80 AF2 10,2 B            | LK1 AF2 10,2 B                 | K60 LK1 AF2 10,4 BCDEF                    |
|             |               |                | K80 LK2 10,3 A           | K80 AF4 11,5 C            | LK1 AF4 11,5 C                 | K60 LK1 AF4 11,8 EF                       |
|             |               |                | K100 LK0 9,7 A           | K100 AF0 8,4 A            | LK2 AF0 8,9 A                  | K60 LK2 AF0 9,2 ABC                       |
|             |               |                | K100 LK1 9,8 A           | K100 AF2 9,9 B            | LK2 AF2 10,3 B                 | K60 LK2 AF2 10,5 CDEF                     |
|             |               |                | K100 LK2 10,0 A          | K100 AF4 11,2 C           | LK2 AF4 11,7 C                 | K60 LK2 AF4 12,0 F                        |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF0 8,5 AB                        |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF2 10,1 ABCDEF                   |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF4 11,4 DEF                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF0 8,7 ABC                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF2 10,3 BCDEF                    |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF4 11,5 DEF                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF0 8,9 ABC                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF2 10,3 BCDEF                    |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF4 11,7 DEF                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF0 8,2 A                        |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF2 9,8 ABCD                     |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF4 11,1 DEF                     |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF0 8,5 AB                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF2 9,9 ABCDE                    |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF4 11,2 DEF                     |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF0 8,6 ABC                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF2 10,0 ABCDE                   |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF4 11,4 DEF                     |

ANEXO 12 – PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA MECÂNICA – CONTINUAÇÃO - COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE ÍNDICE DE RIGIDEZ DO PAPEL PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE SIGNIFICÂNCIA.

| N. Kappa   | MP.Lignina Kraft | Amido Anfótero | N. Kappa x Lignina Kraft | N. Kappa x Amido Anfótero | MP.Lignina Kraft x Amido Anfótero | N. Kappa x MP.Lignina Kraft x Amido Anfótero |
|------------|------------------|----------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------------|--|
| K60 2,6 A  | LK0 2,9 A        | AF0 2,7 A      | K60 LK0 2,5 A            | K60 AF0 2,2 A             | LK0 AF0 2,5 A                     | K60 LK0 AF0 2,1 A                            |
| K80 3,2 B  | LK1 3,1 A        | AF2 3,1 A      | K60 LK1 2,5 A            | K60 AF2 2,6 AB            | LK0 AF2 2,9 AB                    | K60 LK0 AF2 2,5 AB                           |
| K100 3,6 B | LK2 3,3 A        | AF4 3,6 B      | K60 LK2 2,8 AB           | K60 AF4 3,0 ABC           | LK0 AF4 3,4 AB                    | K60 LK0 AF4 2,8 AB                           |
|            |                  |                | K80 LK0 3,0 ABC          | K80 AF0 2,8 ABC           | LK1 AF0 2,7 A                     | K60 LK1 AF0 2,2 A                            |
|            |                  |                | K80 LK1 3,2 ABC          | K80 AF2 3,2 ABCD          | LK1 AF2 3,1 AB                    | K60 LK1 AF2 2,5 AB                           |
|            |                  |                | K80 LK2 3,4 ABC          | K80 AF4 3,6 CD            | LK1 AF4 3,6 AB                    | K60 LK1 AF4 2,9 AB                           |
|            |                  |                | K100 LK0 3,4 ABC         | K100 AF0 3,1 ABCD         | LK2 AF0 2,9 AB                    | K60 LK2 AF0 2,4 AB                           |
|            |                  |                | K100 LK1 3,6 BC          | K100 AF2 3,6 BCD          | LK2 AF2 3,3 AB                    | K60 LK2 AF2 2,8 AB                           |
|            |                  |                | K100 LK2 3,8 C           | K100 AF4 4,1 D            | LK2 AF4 3,8 B                     | K60 LK2 AF4 3,2 AB                           |
|            |                  |                |                          |                           |                                   | K80 LK0 AF0 2,7 AB                           |
|            |                  |                |                          |                           |                                   | K80 LK0 AF2 3,0 AB                           |
|            |                  |                |                          |                           |                                   | K80 LK0 AF4 3,4 AB                           |
|            |                  |                |                          |                           |                                   | K80 LK1 AF0 2,8 AB                           |
|            |                  |                |                          |                           |                                   | K80 LK1 AF2 3,1 AB                           |
|            |                  |                |                          |                           |                                   | K80 LK1 AF4 3,7 AB                           |
|            |                  |                |                          |                           |                                   | K80 LK2 AF0 3,0 AB                           |
|            |                  |                |                          |                           |                                   | K80 LK2 AF2 3,4 AB                           |
|            |                  |                |                          |                           |                                   | K80 LK2 AF4 3,8 AB                           |
|            |                  |                |                          |                           |                                   | K100 LK0 AF0 2,9 AB                          |
|            |                  |                |                          |                           |                                   | K100 LK0 AF2 3,3 AB                          |
|            |                  |                |                          |                           |                                   | K100 LK0 AF4 3,8 AB                          |
|            |                  |                |                          |                           |                                   | K100 LK1 AF0 3,1 AB                          |
|            |                  |                |                          |                           |                                   | K100 LK1 AF2 3,6 AB                          |
|            |                  |                |                          |                           |                                   | K100 LK1 AF4 4,1 AB                          |
|            |                  |                |                          |                           |                                   | K100 LK2 AF0 3,2 AB                          |
|            |                  |                |                          |                           |                                   | K100 LK2 AF2 3,8 AB                          |
|            |                  |                |                          |                           |                                   | K100 LK2 AF4 4,3 B                           |



ANEXO 13 – PROPRIEDADES ÓPTICAS - COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE ALVURA DO PAPEL PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE SIGNIFICÂNCIA.

| N. Kappa    | Lignina Kraft | Amido Anfótero | N. Kappa x Lignina Kraft | N. Kappa x Amido Anfótero | Lignina Kraft x Amido Anfótero | N. Kappa x Lignina Kraft x Amido Anfótero |
|-------------|---------------|----------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|---|
| K60 28,0 C  | LK0 27,9 C    | AF0 26,6 A     | K60 LK0 29,5 E           | K60 AF0 27,9 C            | LK0 AF0 27,6 C                 | K60 LK0 AF0 29,2 I                        |
| K80 26,5 B  | LK1 26,5 B    | AF2 26,7 A     | K60 LK1 27,9 D           | K60 AF2 28,0 C            | LK0 AF2 27,8 C                 | K60 LK0 AF2 29,4 IJ                       |
| K100 25,5 A | LK2 25,6 A    | AF4 26,7 A     | K60 LK2 26,6 C           | K60 AF4 28,0 C            | LK0 AF4 28,3 D                 | K60 LK0 AF4 30,0 J                        |
|             |               |                | K80 LK0 27,7 D           | K80 AF0 26,5 B            | LK1 AF0 26,6 B                 | K60 LK1 AF0 28,0 H                        |
|             |               |                | K80 LK1 26,3 C           | K80 AF2 26,5 B            | LK1 AF2 26,6 B                 | K60 LK1 AF2 27,9 GH                       |
|             |               |                | K80 LK2 25,5 B           | K80 AF4 26,5 B            | LK1 AF4 26,3 B                 | K60 LK1 AF4 27,8 GH                       |
|             |               |                | K100 LK0 26,4 C          | K100 AF0 25,5 A           | LK2 AF0 25,8 A                 | K60 LK2 AF0 26,7 EF                       |
|             |               |                | K100 LK1 25,3 B          | K100 AF2 25,5 A           | LK2 AF2 25,6 A                 | K60 LK2 AF2 26,6 E                        |
|             |               |                | K100 LK2 24,8 A          | K100 AF4 25,5 A           | LK2 AF4 25,5 A                 | K60 LK2 AF4 26,4 E                        |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF0 27,3 FG                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF2 27,7 GH                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF4 28,1 H                        |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF0 26,4 E                        |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF2 26,4 E                        |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF4 26,1 DE                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF0 25,7 CD                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF2 25,4 BC                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF4 25,3 ABC                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF0 26,2 DE                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF2 26,4 E                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF4 26,7 E                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF0 25,5 BC                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF2 25,4 BC                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF4 25,1 AB                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF0 24,9 AB                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF2 24,7 A                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF4 24,8 A                       |

ANEXO 13 – PROPRIEDADES ÓPTICAS - COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE OPACIDADE DO PAPEL PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE SIGNIFICÂNCIA.

| N. Kappa    | Lignina Kraft | Amido Anfótero | N. Kappa x Lignina Kraft | N. Kappa x Amido Anfótero | Lignina Kraft x Amido Anfótero | N. Kappa x Lignina Kraft x Amido Anfótero |
|-------------|---------------|----------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|---|
| K60 91,8 A  | LK0 92,8 A    | AF0 92,4 A     | K60 LK0 91,2 A           | K60 AF0 91,1 A            | LK0 AF0 92,1 A                 | K60 LK0 AF0 90,7 A                        |
| K80 93,3 B  | LK1 93,2 B    | AF2 93,3 B     | K60 LK1 91,8 B           | K60 AF2 91,9 B            | LK0 AF2 92,7 C                 | K60 LK0 AF2 91,2 B                        |
| K100 94,6 C | LK2 93,8 C    | AF4 94,0 C     | K60 LK2 92,5 C           | K60 AF4 92,5 C            | LK0 AF4 93,4 D                 | K60 LK0 AF4 91,8 CD                       |
|             |               |                | K80 LK0 92,8 D           | K80 AF0 92,6 C            | LK1 AF0 92,4 B                 | K60 LK1 AF0 91,1 B                        |
|             |               |                | K80 LK1 93,3 E           | K80 AF2 93,4 D            | LK1 AF2 93,3 D                 | K60 LK1 AF2 91,9 D                        |
|             |               |                | K80 LK2 93,8 F           | K80 AF4 94,0 F            | LK1 AF4 93,9 E                 | K60 LK1 AF4 92,5 EF                       |
|             |               |                | K100 LK0 94,2 G          | K100 AF0 93,6 E           | LK2 AF0 92,8 C                 | K60 LK2 AF0 91,6 C                        |
|             |               |                | K100 LK1 94,5 H          | K100 AF2 94,7 G           | LK2 AF2 94,0 E                 | K60 LK2 AF2 92,6 FG                       |
|             |               |                | K100 LK2 95,0 I          | K100 AF4 95,5 H           | LK2 AF4 94,6 F                 | K60 LK2 AF4 93,2 I                        |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF0 92,3 E                        |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF2 92,8 GH                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK0 AF4 93,4 IJ                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF0 92,6 FG                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF2 93,4 IJ                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK1 AF4 94,0 K                        |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF0 92,9 H                        |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF2 94,0 KL                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K80 LK2 AF4 94,6 M                        |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF0 93,4 IJ                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF2 94,3 L                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK0 AF4 95,1 N                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF0 93,5 J                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF2 94,7 M                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK1 AF4 95,4 O                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF0 93,9 K                       |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF2 95,2 NO                      |
|             |               |                |                          |                           |                                | K100 LK2 AF4 95,9 P                       |

