

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DANIELE CRISTINA POTULSKI

EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE MICROFIBRILAS DE CELULOSE SOBRE AS
PROPRIEDADES DO PAPEL

CURITIBA

2012

DANIELE CRISTINA POTULSKI

EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE MICROFIBRILAS DE CELULOSE SOBRE AS
PROPRIEDADES DO PAPEL

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Florestal, Área de Concentração de Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

Orientadora: Dr.^a Graciela Ines Bolzon de Muniz

Co-orientadores: Dr. Umberto Klock
Dr. Alan Sulato de Andrade

CURITIBA

2012

Ficha catalográfica elaborada por Denis Uezu – CRB 1720/PR

Potulski, Daniele Cristina

Efeito da incorporação de microfibrilas de celulose sobre as propriedades do papel / Daniele Cristina Potulski. – 2012

73 f. : il.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Graciela Ines Bolzon de Muniz

Coorientadores: Prof. Dr. Umberto Klock

Prof. Dr. Alan Sulato de Andrade

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Defesa: Curitiba, 08/03/2012.

Área de concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

1. Papel - Indústria. 2. Indústria de celulose. 3. Nanotecnologia. 4. Papel – Propriedades mecânicas. 5. Papel – Propriedades óticas. 6. Teses. I. Muniz, Graciela Ines Bolzon de. II. Klock, Umberto. III. Andrade, Alan Sulato de. IV. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias. V. Título.

CDD – 676

CDU – 634.0.861.2

Ao meu avô, Elmo S. Winterscheidt (*in memoriam*).

Aos meus pais, Janete e Zeferino Potulski,

pelo amor e educação.

Ao meu esposo, Diogo, pelo apoio,

carinho e compreensão, dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e oportunidades.

A Universidade Federal do Paraná pela oportunidade, apoio financeiro e disponibilidade dos laboratórios.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal pela oportunidade e possibilidade de ampliar meus conhecimentos.

A Professora e Orientadora Dr.^a Graciela Ines Bolzon de Muniz pela dedicação, confiança e carinho.

Aos Professores Orientadores Dr. Umberto Klock e Dr. Alan Sulato de Andrade, pelos ensinamentos, disponibilidade e colaboração, sempre procurando ajudar e ensinar.

Aos Professores Dr. Ivan Venson e Dr.^a Silvana Nigoski pelo apoio e colaboração.

Ao meu marido Diogo Ribeiro da Silva, pelo amor, compreensão e dedicação neste momento especial.

Aos meus pais Janete e Zeferino Potulski e minha irmã Dayane Caroline Potulski pelo apoio e incentivo.

A Professora Dr.^a Maria Rita Sierakowski pela colaboração.

A amiga e Mestre em Ciências Florestais Lívia Viana pelo companheirismo e importante colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Polpa e Papel da Universidade Federal do Paraná, especialmente a Mestre em Química Eliane Silva, pelo auxílio nas análises realizadas.

Ao Laboratório de Anatomia da madeira da Universidade Federal do Paraná por disponibilizar seus equipamentos para execução das análises.

Ao Laboratório de Biopolímeros da Universidade Federal do Paraná por disponibilizar seus equipamentos para a preparação do material.

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

Ao Laboratório de Análise de Minerais e Rochas Universidade Federal do Paraná pelo auxílio na execução das análises necessárias ao estudo.

Ao Laboratório de Óptica de Raio-x e Instrumentação da Universidade Federal do Paraná, especialmente ao Professor Irineu Mazzaro.

Aos colegas de turma, pelo convívio.

Aos bolsistas do laboratório de Polpa e Papel, especialmente aos colegas Elaine Lengowski, Kendra Pereira, Eduardo Destro, Gustavo Lozano e Fábio Gorski.

Aos Professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal pela formação.

E a todos aqueles que direta ou indiretamente participaram da execução deste trabalho.

BIOGRAFIA

Daniele Cristina Potulski nasceu em 10 de novembro de 1987 em Quedas do Iguaçu, Paraná, filha de Janete e Zeferino Potulski. Concluiu, em 2004, o ensino médio no Colégio Dom Bosco e em 2005, ingressou no curso de Engenharia Industrial Madeireira da Universidade Federal do Paraná. Participou do Programa de Monitoria da Universidade Federal do Paraná nas disciplinas de Anatomia da Madeira e Química da Madeira. Obteve o grau de Engenheira Industrial Madeireira em 2010 e no mesmo ano 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.

RESUMO

A competitividade e o crescimento do setor de celulose e papel vêm fazendo com que as indústrias busquem maneiras de tornar seus processos industriais cada vez mais eficientes. Essa eficiência é conquistada com o desenvolvimento de novas tecnologias, como a nanotecnologia, na forma de microfibrilas de celulose que ao serem adicionadas na formação do papel visam o incremento de suas propriedades. Neste sentido este estudo tem por objetivo avaliar o efeito da incorporação de microfibrilas de celulose no papel, sobre as propriedades ópticas, físicas e mecânicas. A partir da polpa celulósica foram obtidas as microfibrilas que foram caracterizadas através das técnicas de microscopia eletrônica, viscosidade intrínseca e determinação da cristalinidade por raio-x. Foram confeccionados papeis com grau de refinação 15° e 25° e com adição 1% a 6% de microfibrilas de celulose que foram avaliados sobre as propriedades ópticas, físicas e mecânicas. A adição de microfibrilas de celulose no papel não alterou significativamente as propriedades ópticas, mas influenciou significativamente nas propriedades físicas e mecânicas. A adição das MFCs proporcionou um incremento no valor médio das propriedades avaliadas de no mínimo 19% para o índice de rasgo com grau de refinação 25° e de no máximo 73% para índice de tração com grau de refinação 15°. Sendo possível concluir, assim, que a adição das microfibrilas de celulose ao papel pode contribuir positivamente na sua qualidade.

Palavras-chave: nanotecnologia, setor de celulose e papel, resistência do papel.

ABSTRACT

The competitiveness and the increasing of pulp and paper sector are some of the reasons to the industry search how to become their industrial process more efficient. This efficiency is obtained with the new technology development, as the nanotechnology. The addition of cellulose microfibrils in the paper production, tend to increase the paper properties. This study aims to evaluate the addition effect of cellulose microfibrils (MFCs) in handmade paper sheets, over their optical, physical and mechanical properties. The microfibrils obtained from the pulp were characterized by electron microscopy, intrinsic viscosity and crystallinity determination by x-ray. Paper sheets were manufactured with refining degree of 15 ° and 25 ° and by adding 1% to 6% of cellulose microfibrils, those have been evaluated on the optical, physical and mechanical properties. The cellulose microfibrils addition in paper did not significantly changed the optical properties, but it has influenced the physical and mechanical properties. That addition of MFC's has provided an increment of the evaluated properties, minimum of 19% for the tear index with degree of refining 25° and at most of 73% for tensile index with refining degree of 15°. As can be concluded, therefore, that the addition of cellulose microfibrils may contribute positively to the role of paper quality.

Key words: nanotechnology, cellulose and paper sector, paper strength.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – ESTRUTURA DA FIBRA DE CELULOSE	18
FIGURA 2 – HOMOGENEIZADOR – MANTON GAULIN	24
FIGURA 3 – MICROFLUIDIZADOR - MICROFLUIDICS.....	25
FIGURA 4 - MICRO MOINHO – SUPER MASSCOLLOIDER MASUKO SANGYO ..	26
FIGURA 5 - A) CARTÃO DE CELULOSE B) POLPA CELULÓSICA.....	29
FIGURA 6 - MOINHO MICROPROCESSADOR MASUKO SANGYO - SUPPER MASSCOLLOIDER	30
FIGURA 7 - PREPARAÇÃO DA POLPA CELULÓSICA PARA OBTENÇÃO DAS MICROFIBRILAS DE CELULOSE	31
FIGURA 8 - MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO - CENTRO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA.....	34
FIGURA 9 - ESTAÇÃO FORMADORA RAPID-KÖETHEN.....	36
FIGURA 10 – CONJUNTO DE EQUIPAMENTOS PARA REALIZAÇÃO DE ENSAIOS ÓPTICOS (A), FÍSICOS (B) E MECÂNICOS (C).....	37
FIGURA 11 – CURVA DE CRISTALINIDADE DAS MICROFIBRILAS DE CELULOSE	42
FIGURA 12 – MICROGRAFIA DAS FIBRAS DE CELULOSE - MEV	44
FIGURA 13 – MICROGRAFIA DAS MICROFIBRILAS DE CELULOSE - MET.....	45
FIGURA 14 - VALORES MÉDIOS ALVURA DO PAPEL	48
FIGURA 15 - VALORES MÉDIOS OPACIDADE DO PAPEL.....	49
FIGURA 16 – VALORES MÉDIOS DE UMIDADE DO PAPEL.....	54
FIGURA 17 - VALORES MÉDIOS DA GRAMATURA DO PAPEL	54
FIGURA 18 - VALORES MÉDIOS DA ESPESSURA DO PAPEL	55
FIGURA 19 - VALORES MÉDIOS DA DENSIDADE APARENTE DO PAPEL.....	55
FIGURA 20 - VALORES MÉDIOS DO VOLUME APARENTE DO PAPEL	56
FIGURA 21 - VALORES MÉDIOS DA PERMEÂNCIA DO PAPEL	56
FIGURA 22 - VALORES MÉDIOS DO ÍNDICE DE TRAÇÃO DO PAPEL	59
FIGURA 23 - VALORES MÉDIOS DO ÍNDICE DE RASGO DO PAPEL	59
FIGURA 24 - VALORES MÉDIOS DO ÍNDICE DE ARREBENTAMENTO DO PAPEL	60

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PARÂMETROS DE CONTROLE PARA OBTENÇÃO DAS MICROFIBRILAS DE CELULOSE	31
TABELA 2 - PARÂMETROS DE CONTROLE DO PROCESSO DE REFINAÇÃO ...	35
TABELA 3 – DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	35
TABELA 4 - PARÂMETROS DE CONTROLE CONFECÇÃO E SECAGEM DAS FOLHAS.....	36
TABELA 5 - NORMAS TAPPI PARA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DO PAPEL.....	38
TABELA 6 - NORMAS TAPPI PARA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL	38
TABELA 7 – NORMAS TAPPI PARA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	39
TABELA 8 - NÚMERO KAPPA DA POLPA CELULÓSICA	41
TABELA 9 – VISCOSIDADE MÉDIA POLPA CELULÓSICA E MFCs	43
TABELA 10 – PROPRIEDADES ÓPTICAS DO PAPEL 15° + MFC.....	47
TABELA 11 - PROPRIEDADES ÓPTICAS DO PAPEL 25° + MFC	48
TABELA 12 - PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL 15° + MFCs	52
TABELA 13 – PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL 25° + MFCs	53
TABELA 14 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PAPEL 15° + MFCs.....	58
TABELA 15 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PAPEL 25° + MFCs.....	58
TABELA 16 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DA VISCOSIDADE DA POLPA CELULÓSICA E DAS MFCs	71
TABELA 17 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA ALVURA DAS FOLHAS 15° + MFCs	71
TABELA 18 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA ALVURA DAS FOLHAS 25° +MFCs	71
TABELA 19 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA OPACIDADE DAS FOLHAS 15° + MFCs ..	71
TABELA 20 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA OPACIDADE DAS FOLHAS 25° +MFCs ..	71
TABELA 29 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA TEOR DE UMIDADE (T.U.) 15° + MFCs...	71
TABELA 30 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA TEOR DE UMIDADE (T.U.) 25° + MFCs...	71
TABELA 31 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA GRAMATURA 15° + MFCs	72
TABELA 32 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA GRAMATURA 25° + MFCs	72
TABELA 33 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA ESPESSURA 15° + MFCs	72

TABELA 34 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA ESPESSURA 25° + MFCs	72
TABELA 35 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DENSIDADE APARENTE 15° + MFCs	72
TABELA 36 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DENSIDADE APARENTE 25° + MFCs	72
TABELA 37 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA VOLUME APARENTE 15° + MFCs	72
TABELA 38 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA VOLUME APARENTE 25° + MFCs	72
TABELA 39 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PERMEÂNCIA 15° + MFCs	73
TABELA 40 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PERMEÂNCIA 25° + MFCs	73
TABELA 41 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA ÍNDICE DE TRAÇÃO 15° + MFCs	73
TABELA 42 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA ÍNDICE DE TRAÇÃO 25° + MFCs	73
TABELA 43 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA ÍNDICE DE RASGO 15° + MFCs	73
TABELA 44 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA ÍNDICE DE RASGO 25° + MFCs	73
TABELA 45 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA ÍNDICE DE ARREBENT. 15° + MFCs	73
TABELA 46 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA ÍNDICE DE ARREBENT. 25° + MFCs	73

LISTA DE ABREVIATURAS

MFC – Microfibrila de celulose

MFCs – Microfibrilas de celulose

CED – Cupritilenodiamina

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVO GERAL	15
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
2. REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1 SETOR DE CELULOSE E PAPEL.....	16
2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA.....	17
2.2.1 Celulose.....	17
2.2.1.1 Cristalinidade das microfibrilas de celulose	18
2.2.2 Hemiceluloses.....	19
2.2.3 Lignina	19
2.2.4 Extrativos	20
2.2.5 Compostos inorgânicos	20
2.3 MICROFIBRILAS DE CELULOSE	21
2.3.1 Aplicações das microfibrilas de celulose.....	21
2.3.2 Obtenção das microfibrilas de celulose	23
2.4 PROCESSO DE REFINAÇÃO.....	26
2.5 PRODUÇÃO DE PAPEL.....	27
2.6 PROPRIEDADES DO PAPEL.....	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 MATERIAIS.....	29
3.2 MÉTODOS.....	29
3.2.1 Preparação do material.....	29
3.2.2 Determinação do número Kappa	30
3.2.3 Obtenção das microfibrilas de celulose	30
3.2.3.1 Preparação da polpa celulósica para obtenção das MFCs.....	31
3.2.3.2 Parâmetros para obtenção das MFCs	31
3.2.4 Caracterização das microfibrilas de celulose	32
3.2.4.1 Cristalinidade por difração de Raio-x.....	32
3.2.4.2 Viscosidade	33
3.2.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	33
3.2.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	33
3.2.5 Processo de refinação da polpa celulósica.....	34
3.2.6 Confeção das folhas de papel com incorporação de microfibrilas de celulose.....	35
3.2.7 Propriedades do papel.....	37
3.2.7.1 Propriedades ópticas	38
3.2.7.2 Propriedades físicas	38
3.2.7.3 Propriedades mecânicas	39
3.2.8 Análise estatística	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1 NÚMERO KAPPA DA POLPA CELULÓSICA.....	41
4.2 CRISTALINIDADE DAS MICROFIBRILAS DE CELULOSE	41
4.3 VISCOSIDADE DA POLPA CELULÓSICA E DAS MFCs.....	43
4.4 ANÁLISE DAS FIBRAS E MICROFIBRILAS DE CELULOSE	44
4.5 PROPRIEDADES DO PAPEL.....	46
4.5.1 Propriedades ópticas	46
4.5.2 Propriedades físicas	50

4.5.3 Propriedades mecânicas	58
5. CONCLUSÃO	63
6. RECOMENDAÇÕES.....	64
REFERÊNCIA BIBLIOGRAFICA.....	65
ANEXOS	71

1. INTRODUÇÃO

O setor de celulose e papel vem apresentando um aumento expressivo tanto na demanda quanto na produção. Para isso, novas plantas industriais de produção de celulose e papel estão sendo instaladas em todo o país a fim de atender esse crescimento.

Esse desenvolvimento do setor fez com que aumentasse também a demanda de madeira para diversos fins, especialmente, para a produção de celulose e papel. Tal crescimento incentivou o uso de espécies de reflorestamento de rápido crescimento, como as do gênero *Eucalyptus*, ocupando espaço como importante matéria-prima no setor de celulose e papel.

Atualmente, como em todos os setores produtivos, estão sendo exigidos das indústrias de papéis produtos certificados e mais tecnológicos e com qualidade igual ou superior aos produtos utilizados nos dias de hoje.

Além da utilização de madeira plantada, novas tecnologias vêm sendo desenvolvidas para tornar este segmento mais sustentável. Entre elas estuda-se a redução da utilização de produtos químicos no processo.

No setor de produção de papel os produtos químicos são empregados, principalmente, na forma de aditivos químicos que visam melhorar a qualidade do papel, especialmente, nos aspectos ópticos, físicos e de resistência mecânica.

Diversos produtos inovadores têm sido testados, entre estes, as microfibrilas de celulose que são utilizadas com objetivo de melhorar as propriedades do papel, pode, possivelmente, substituir os aditivos de origem química, amplamente utilizados no presente.

As microfibrilas de celulose são produzidas através de um tratamento de fibrilação mecânica que reduz significativamente a dimensão das fibras de celulose, tornando-as com maior grau de fibrilação e, conseqüentemente, maior capacidade de interação entre fibras.

Essa forma de tratamento é possível, pois no caso de fibras de celulose para produção de papel, a capacidade de colagem das fibras depende, principalmente, da sua flexibilidade e seu grau de fibrilação (HAYGREEN e BOWYER, 1982 citados por YANO e NAGAYTO, 2004).

Dentro deste contexto, observa-se a necessidade cada vez maior do desenvolvimento de estudos que visem melhorar e aumentar a qualidade do papel produzido neste segmento industrial.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito da incorporação de microfibrilas de celulose no papel, sobre as propriedades ópticas, físicas e mecânicas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

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

- Obter e caracterizar as microfibrilas de celulose;
- Obter e testar papéis com grau de refinação 15° e 25° e com a incorporação em diferentes cargas de microfibrilas de celulose em relação as propriedades ópticas, físicas e mecânicas.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 SETOR DE CELULOSE E PAPEL

O setor de papel e celulose abrange as áreas de produção de polpa celulósica, com base em diversos tipos de matérias primas fibrosas, principalmente a madeira, e a produção de papéis para diversas finalidades. Os principais tipos de papel e os mais comercializados são classificados em embalagem, imprimir e escrever, imprensa, cartão, fins sanitários e especiais (FAE BUSINESS, 2001).

Atualmente no Brasil, 222 empresas localizadas em 18 estados integram o setor de celulose e papel, gerando um saldo comercial, em 2010, de 4,9 bilhões de dólares, e empregando 115 mil pessoas diretamente (BRACELPA, 2011).

Segundo a BRACELPA, em 2009, o Brasil era 4º o maior produtor de celulose e o 9º maior produtor de papel, com um crescimento médio anual de 7,4% na produção de celulose e de 5,6% na produção de papel.

A BRACELPA (2011) justifica esses altos níveis de produção, principalmente, devido as condições favoráveis de clima e solo do País, a mão de obra qualificada e aos investimentos em pesquisa e desenvolvimento do setor que visa, ainda, aumento da produtividade e redução dos custos de produção.

O gênero *Eucalyptus* é uma das principais matérias primas para a produção de celulose devido as suas características e ao seu incremento médio anual de 44m³/ha/ano (BRACELPA, 2011). Neste sentido o gênero *Eucalyptus*, oriundo de florestas plantadas, é empregado, principalmente, na produção de polpa celulósica branqueada utilizada no segmento de papel para escrita, impressão e fins sanitários (ANDRADE, 2010).

Segundo a FAE BUSINESS (2001) foi a celulose fibra curta de *Eucalyptus* que permitiu ao Brasil aumentar suas exportações em relação ao mercado internacional, isso porque houve uma redução no custo e no tempo de corte da madeira. Mas atualmente, outras técnicas de redução de custo estão sendo desenvolvidas, como a redução de produtos químicos, que são utilizados, principalmente, como aditivos para o aumento da qualidade do papel.

2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA

As informações sobre os parâmetros químicos da matéria prima são essenciais para o direcionamento da produção de celulose e papel, pois podem influenciar intensamente os processos industriais (MIMMS, 1993).

Em relação à composição química elementar da madeira, pode-se afirmar que não há diferenças consideráveis, levando-se em conta as madeiras de diversas espécies (FENGEL & WEGENER, 1989).

A madeira é composta principalmente por Carbono (C), Hidrogênio (H), Oxigênio (O) e em pequena quantidade o Nitrogênio (N), tais elementos químicos compõem os principais constituintes da madeira, celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos e compostos inorgânicos (MIMMS, 1993).

2.2.1 Celulose

A celulose é o mais abundante componente orgânico que ocorre naturalmente, pois é a estrutura básica das células das plantas, compreende aproximadamente 40 a 45% da massa da madeira e está localizada principalmente na parede celular secundária (SJÖSTRÖM, 1981). Além das plantas, ocorre também em bactérias, algas e fungos em menor quantidade (FENGEL e WEGENER, 1989).

Na madeira está associada às polioses e à lignina e é a matéria prima para produção de vários produtos, como, papel, filmes, fibras, aditivos etc. (FENGEL e WEGENER, 1989).

A celulose é um polissacarídeo composto por unidades de β -D-anidroglicopiranosose que se ligam entre si através dos carbonos 1- 4 (SJÖSTRÖM, 1981), chamadas de celubiose (SMOOK, 1989). Apresenta-se como carboidrato polimérico de cadeia linear, que tendem a formar ligações de hidrogênio intra e intermolecular entre moléculas idênticas de glucose (MIMMS, 1993). Possui uma estrutura organizada formada por agregados de microfibrilas as quais possuem regiões cristalinas e regiões amorfas. Um feixe de microfibrilas forma uma fibrila que finalmente forma uma fibra de celulose (FIGURA 1) (SJÖSTRÖM, 1981).

FIBRAS DE CELULOSE

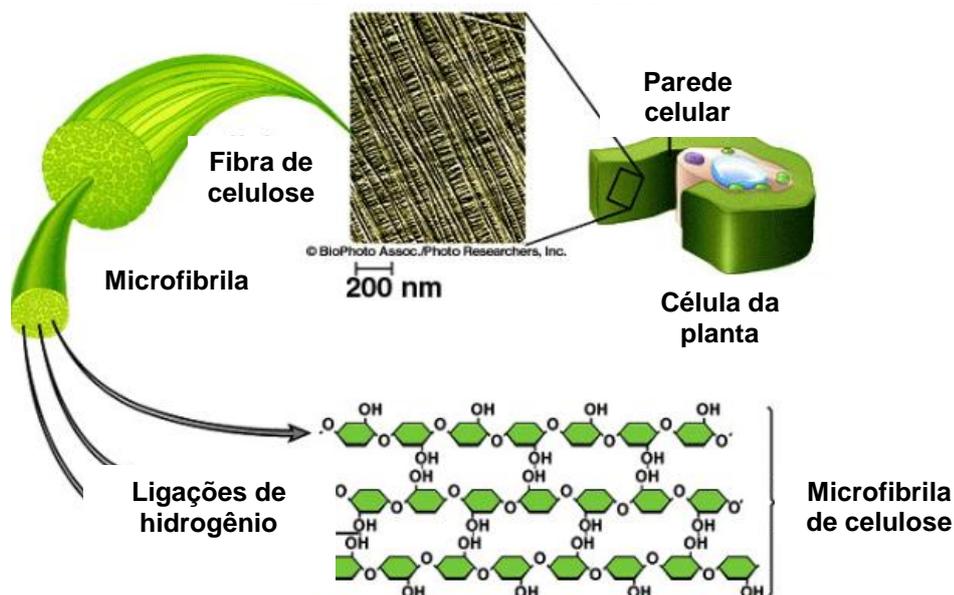


FIGURA 1 – ESTRUTURA DA FIBRA DE CELULOSE

FONTE: Adaptado de Doors sliding – MacGraw-Hill Companies (2012)

A fórmula química da celulose é $(C_6H_{10}O_5)_n$, na qual o número de repetições de unidades de glucose (n) representa o grau de polimerização, que varia em diversos tipos de celulose. O grau de polimerização é em média 3500, mas depois do processo de polpação fica entre 600 e 1500 (MIMMS, 1993).

2.2.1.1 Cristalinidade das microfibrilas de celulose

As ligações de hidrogênio entre as moléculas de celulose são arranjadas ao acaso, mas em algumas regiões estas resultam em um sistema ordenado com propriedades semelhantes à de cristais (FENGEL e WEGENER, 1989).

Nessas regiões cristalinas a penetração de solventes é, relativamente, mais difícil do que nas regiões amorfas, que são mais suscetíveis às reações de hidrólise (SMOOK, 1989).

A determinação dessa porcentagem de celulose cristalina pode ser feita através do método de difração de Raio-x. O grau de cristalinidade da celulose de madeira varia entre 60 e 70% (FENGEL e WEGENER, 1989).

2.2.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses, também chamadas de polioses, são consideradas heteropolissacarídeos, de baixo peso molecular e menor grau de polimerização, e estão associadas à celulose e lignina na parede celular dos vegetais (SJÖSTRÖM, 1981).

Enquanto a celulose, como substância química, contém exclusivamente a *d*-glucose como unidade fundamental, as hemiceluloses são polímeros, em cuja composição podem aparecer, pentoses (5 carbonos) e hexoses (6 carbonos) (D'ALMEIDA, 1988 a).

As hemiceluloses são biopolímeros formados por unidade de xilose, manose, glucose, arabinose, galactose, ácido galactourônico, ácido glucourônico e ácido metilglucourônico (FENGEL & WEGENER, 1989), em proporções que variam de acordo com a espécie de madeira (MIMMS, 1993).

2.2.3 Lignina

A lignina é um constituinte da parede celular que possui uma natureza extremamente complexa. A molécula de lignina é muito grande, tem um alto grau de polimerização e possui uma estrutura tridimensional (MIMMS, 1993) por isso tem função de componente estrutural que proporciona a madeira propriedades de elasticidade e resistência (FENGEL & WEGENER, 1989).

Depois da celulose a lignina é o mais importante polímero aromático sem nenhuma unidade repetidora definida, compreende de 20 a 40% da massa da madeira. A lignina é constituída por um sistema heterogêneo, possui uma cadeia ramificada, é integralmente amorfa e ligada quimicamente às polioses (FENGEL & WEGENER, 1989).

O conteúdo de lignina é importante para a caracterização da madeira, especialmente da polpa celulósica (FENGEL & WEGENER, 1989), pois influencia o rendimento e a alvura da polpa celulósica (ANDRADE, 2010).

2.2.4 Extrativos

Os extrativos são os constituintes não estruturais da madeira, formados por uma grande quantidade de compostos quase, exclusivamente, de baixo peso molecular (SJÖSTRÖM, 1981), sendo possível extraí-los com água ou solventes orgânicos, como álcool e éteres (MIMMS, 1993).

A quantidade e a composição dos extrativos variam entre as diferentes espécies de madeira, bem como, varia nas diferentes partes de uma mesma árvore, e compreende, geralmente, menos que 10% da massa da madeira (SJÖSTRÖM, 1981).

O conteúdo de extrativos é muito importante para o processo de produção de celulose e papel (SJÖSTRÖM, 1981), pois exerce grande influência no consumo de reagentes no processo de polpação e porque contribui para o aparecimento de manchas nas folhas de papel (MIMMS, 1993).

2.2.5 Compostos inorgânicos

Os compostos inorgânicos compreendem cerca de 1% da massa da madeira (SJÖSTRÖM, 1981), e são constituídos, principalmente, de Cálcio (Ca), Potássio (K), Magnésio (Mg), Sódio (Na), Cloro (Cl), Fósforo (P), Alumínio (Al), Ferro (Fe) e Zinco (Zn), além de outros componentes em pequena quantidade (FENGEL & WEGENER, 1989).

O conteúdo de compostos inorgânicos das árvores depende, especialmente, de condições ambientais (sítio e clima) e da localização das árvores, e exercem grande influência na utilização da madeira, pois quando os compostos inorgânicos entram em contato com os metais das ferramentas de corte podem causar deterioração da mesma. E também influencia no pH da madeira, interferindo nos processos de polpação e produção de papel (FENGEL & WEGENER, 1989).

2.3 MICROFIBRILAS DE CELULOSE

O termo microfibrila de celulose (MFC) foi usado, primeiramente, por TURBAK *et al.* no início de 1980 citado por YANO e NAKAGAYTO (2004).

As microfibrilas de celulose são uma matéria prima natural e renovável (HENTZE, 2010), que consistem principalmente de celulose cristalina, que são ligadas umas as outras por pequenas regiões de celulose amorfa (WANG e SAIN, 2007), ou seja, um material uniforme e altamente cristalino (YANO *et al.*, 2007). As microfibrilas de celulose são obtidas através da fibrilação mecânica que gera uma desintegração da parede celular da madeira (HENRIKSSON, 2008), que modifica as suas propriedades estruturais e de superfície (YANO e NAKAGAYTO, 2004), além da sua dimensão.

As MFCs possuem diâmetro na faixa de 0,1-1 μm e comprimento de 5 a 50 μm (CHAKRABORTY *et al.*, 2006 citado por WANG *et al.*, 2006; TORVINEN *et al.*, 2011), mas segundo HENTZE (2010) as MFCs, podem possuir diâmetro de 5 a 50 nm e comprimento de 10 nm a 100 μm , dependendo dos parâmetros de preparação das microfibrilas de celulose (HENRIKSSON, 2008; WANG e SAIN, 2007, SPENCE *et al.* 2010).

As propriedades físicas e mecânicas singulares das MFCs combinadas com a sua baixa densidade as tornam um material excelente e muito utilizado para reforço de compósitos (WANG e SAIN, 2007), como revestimentos e na produção de filmes. Estudos recentes com filmes de MFC mostraram aumento nos índices de tração e nos valores de retenção de água (SPENCE, 2010).

2.3.1 Aplicações das microfibrilas de celulose

Uma aplicação potencial para as microfibrilas de celulose está no papel, IOELOVICH (2010) estudou a contribuição da adição das microfibrilas de celulose na formação da estrutura do papel através das suas propriedades físico-mecânicas. Isso porque o papel preparado a partir de MFCs tende a ter alta resistência à tração e baixa absorção de água (HASSAN *et al.*, 2011).

Segundo SPENCE *et al.* (2010) as MFCs têm atraído grande atenção para o uso em compósitos, como revestimento e filmes por causa de sua área superficial específica, renovabilidade, e propriedades mecânicas únicas além de ser um material ambientalmente correto (HAMADA *et al.*, 2010).

Muitas pesquisas estão sendo realizadas, também na área de compósitos e produção de filmes poliméricos, a fim de substituir fibras sintéticas por fibras naturais que apresentam propriedades mecânicas muito maiores (BERGLUND, 2005; HERRICK, 1983; TURBAK, 1983 citados por WANG *et al.*, 2006; GAGNON, *et al.*, 2010; TORVINEN *et al.*, 2011).

Os diferentes tipos de microfibrilas de celulose têm sido usados em compósitos com a combinação de diferentes matrizes poliméricas (HENRIKSSON, 2007).

As propriedades mecânicas dos compósitos dependem dos componentes individuais e sua adesão interfacial. Como um meio de melhorar essas interações, as fibras podem ser modificadas por métodos físicos que alteraram as suas propriedades estruturais e de superfície (YANO E NAGAYTO, 2004).

A microfibrilação elimina os defeitos ou as partes mais fracas das fibras e aumenta a densidade das ligações interfibrilares criando uma estrutura favorável à ductilidade, resultando no aumento de resistência dos compósitos (NAKAGAITO, 2005).

Em um estudo feito por YANO E NAGAYTO um novo tipo de composto de alta resistência foi produzido usando microfibrilas de celulose e esse composto foi comparado com polpa celulósica *Kraft* e concluíram que os compósitos a base de microfibrilas de celulose apresentaram tenacidade e força superior devido ao maior alongamento, por terem uma estrutura de fibrilas e microfibrilas de celulose interligadas.

Outro estudo feito por VEIGEL *et al.* (s/d) demonstrou aumento nas propriedades de um adesivo com a adição de MFCs.

Na indústria de papel, além de serem utilizadas para aumentar a resistência, as MFCs são adicionadas a fim de aumentar a densidade de impressão, ou seja, são aplicadas como um aditivo superficial (LUU *et al.*, 2011^a; LUU *et al.*, 2011^b).

Em resumo KNUST (s/d) aponta que as MFCs podem ser aplicadas na indústria de papel e papelão, na indústria alimentícia, na indústria farmacêutica e de cosméticos, produtos absorventes entre outros.

2.3.2 Obtenção das microfibrilas de celulose

As microfibrilas de celulose podem ser produzidas a partir de várias fontes, tais como polpa de madeira, algodão entre outras (TANIGUCHI e OKAMURA, 1998 citado por SPENCE *et al.*, 2011). Estes materiais são normalmente produzidos por quatro métodos mecânicos: homogeneização, microfluidização, micro-moagem (desfibrilação) e *cryocrushing* (maceração em baixíssima temperatura), cada um com vantagens e desvantagens, mas todos produzem MFC com diâmetros na faixa de 1-10 nm (SPENCE *et al.*, 2011).

Outros métodos também podem ser aplicados na produção deste tipo de materiais, como a utilização de tratamentos enzimáticos, hidrólises ácidas e carboximetilação (HENRIKSSON, 2008).

No processamento com um homogeneizador, a polpa passa por um ou dois estágios, onde as fibras são submetidas a quedas rápidas de pressão (FIGURA 2), que geram um alto cisalhamento e forças de impacto contra uma válvula de homogeneização (NAKAGAITO e YANO 2004 citado por SPENCE *et al.*, 2011). Além do consumo maior de energia, a principal desvantagem da homogeneização das fibras de madeira é que fibras longas muitas vezes obstruem o sistema. No entanto, o homogeneizador pode ser facilmente aplicado na produção industrial e pode ser operado continuamente (SPENCE *et al.*, 2011).



FIGURA 2 – HOMOGENEIZADOR – MANTON GAULIN
FONTE: Spence, 2011

No método de microfluidização a polpa celulósica passa através de uma bomba intensificadora que aumenta a pressão de saída, seguida por uma câmara de interação que desfibrila as fibras por forças de cisalhamento, devido à colisão contra as paredes do canal, a uma taxa de cisalhamento constante (SPENCE *et al.*, 2011).

A câmara de interação pode ser projetada com geometrias diferentes para produzir materiais de tamanho diferentes e pode ter o fluxo reverso através da câmara (FIGURA 3). Por exemplo, no caso de um orifício em forma de "Y", a entrada de alta pressão é o fundo do "Y" que é então dividido em dois córregos. Estes fluxos se chocam com as paredes em um ângulo de 45° em uma zona de alto cisalhamento que resulta em fluxos de interação com a parede em 90°, ambos eficazes na redução de tamanho de partícula. As duas correntes, em seguida, se encontram e colidem uma com a outra na zona de alto impacto, antes da saída de baixa pressão (SPENCE *et al.*, 2011).



FIGURA 3 – MICROFLUIDIZADOR - MICROFLUIDICS

Fonte: Spence, 2011

A questão principal durante o processamento de polpa celulósica para a produção de MFC com o homogeneizador e o microfluidizador é o comprimento das fibras, o que pode causar o entupimento dos equipamentos. Por isso, pré-tratamentos mecânicos, químicos e enzimáticos são utilizados para reduzir o tamanho e/ou gerar o pré-desfibrilamento das fibras, reduzindo a frequência de entupimento dos equipamentos (SPENCE *et al.*, 2011).

Durante a micro-moagem, ou desfibrilação mecânica, fibras de madeira são forçadas através de uma abertura entre um disco de pedra rotativo e um disco de pedra estático, como observado na FIGURA 4. Estes discos em contato com as fibras e os sulcos de pressão geram a desintegração em sub-componentes estruturais (NAKAGAITO e YANO 2004, citado por SPENCE *et al.*, 2011), ou seja, o contato das fibras com as superfícies duras e ciclos repetidos resulta em sua desfibrilação.

Este tratamento mecânico traz alterações irreversíveis nas fibras, aumentando seu potencial de ligação por modificação de sua morfologia e tamanho (ROUX e MAYADE, 1999 citados por YANO e NAGAYTO, 2004).

O processo de micro-moagem produz a fibrilação externa das fibras, descascando as camadas externas da parede celular (P e S1 camadas) e expondo a camada S2 (YANO e NAGAYTO, 2004)

Normalmente, o material utilizado para os discos é carboneto de silício com uma classe de grão de 46. Os discos podem ser produzidos usando classes de grãos diferentes e configurações diferentes para os padrões de processamento (SPENCE *et al.*, 2011).

Uma desvantagem deste método é a manutenção dos discos que precisam ser substituídos devido ao desgaste ocasionado pelas fibras de madeira com o passar do tempo. No entanto, a principal vantagem do processo é que não há necessidade de um pré-tratamento nas fibras de madeira antes de serem processadas (SPENCE *et al.*, 2011).

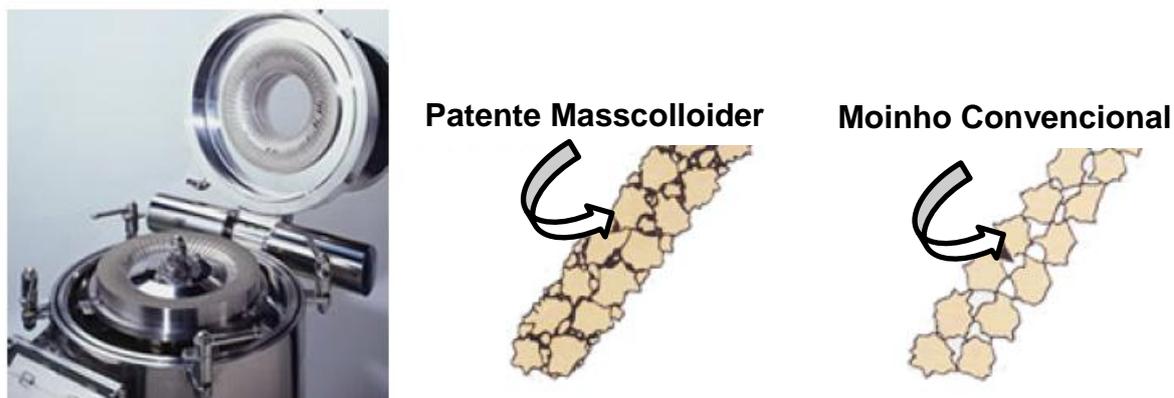


FIGURA 4 - MICRO MOINHO – SUPER MASSCOLLOIDER MASUKO SANGYO
 FONTE: Spence, 2011

No processo de *cryocrushing* o nitrogênio líquido é usado para congelar a água da polpa celulósica e um almofariz e um pilão são usados para produzir uma força de alto impacto para libertar as fibrilas da parede celular (CHAKRABORTY *et al.* 2005; JANARDHAN e SAIN 2006 citados por SPENCE *et al.*, 2011), por razões óbvias, *cryocrushing* não é passível de produção em larga escala.

2.4 PROCESSO DE REFINAÇÃO

O processo de refinação é um tratamento mecânico direcionado a polpa celulósica com objetivo de ampliar a capacidade de entrelaçamento das fibras na formação da folha de papel (SMOOK, 1989).

O grau de refinação é indicado para determinar o grau de drenabilidade de uma solução de polpa celulósica, ou seja, o grau de ligação entre as fibras (D'ALMEIDA, 1988) e interfere positivamente nas propriedades de resistência à tração e ao arremontamento, além de interferir nas propriedades ópticas e físicas do papel (SMOOK, 1989).

Os efeitos da refinação sobre as fibras podem ser primários: fibrilação interna, fibrilação externa, formação de finos e encurtamento das fibras. A fibrilação ocorre na região amorfa da fibra, sendo que a fibrilação externa consiste no desprendimento das camadas superficiais da fibra, parede primária e secundária, permitindo que as fibras sejam hidratadas internamente e rompam suas ligações de hidrogênio formando novas ligações, agora, com a água. Esses desprendimentos acabam gerando os finos (D'ALMEIDA, 1988).

Os efeitos secundários estão relacionados com as propriedades da folha formada, como flexibilidade, porosidade, densidade, lisura, índice de rasgo, alongamento, energia de ruptura entre outras (D'ALMEIDA, 1988).

Devido a esses efeitos que o processo causa nas fibras celulósicas, o mesmo deve ser controlado adequadamente, pois contrário a isso pode causar danos às fibras (SMOOK, 1989).

O processo de refinação pode ser influenciado por alguns fatores como o processo de cozimento, ou seja, a quantidade de lignina residual, a temperatura de refino, a consistência da polpa celulósica, velocidade de rotação e potência aplicada durante o processo (D'ALMEIDA, 1988).

2.5 PRODUÇÃO DE PAPEL

A formação do papel consiste basicamente, na suspensão de um filtrado de polpa celulósica e água. Atualmente, esse processo de formação do papel se divide em etapas, parte úmida, parte seca e acabamentos superficiais (SMOOK, 1989).

Na primeira etapa ocorre a deposição da suspensão de fibras e água sobre uma mesa formadora, em seguida o desague, no qual a maior parte da água retirada, e a prensagem, etapa na qual surgem as primeiras ligações entre as fibras. Na segunda etapa ocorre a secagem da folha, e é através desse procedimento que o restante da água é eliminado, e as ligações das fibras se consolidam, formando a folha de papel (SMOOK, 1989).

2.6 PROPRIEDADES DO PAPEL

As características do papel são determinadas através de propriedades ópticas, físicas e mecânicas que são influenciadas pelo tipo de fibra, processo de cozimento, processo de branqueamento e grau de ligação entre as fibras (D'ALMEIDA, 1988).

As propriedades ópticas são importantes para aplicações como impressão, escrita e fins decorativos. Os testes feitos para a determinação dessas propriedades são opacidade, alvura, brilho e cor (SMOOK, 1989).

A opacidade está relacionada com a quantidade de luz transmitida através do papel. A alvura é definida como o fator de refletância intrínseco determinado a um comprimento de onda de 457nm. O brilho é a propriedade da superfície do papel de refletir a luz specularmente ao invés de difundi-la em todas as direções. E, por fim, a cor que é medida colorimetricamente, pelo princípio que por meio de três cores primárias é possível formar as demais cores (D'ALMEIDA, 1988).

As propriedades físicas do papel consistem em gramatura, espessura, volume específico, densidade específica e permeância ou resistência à passagem do ar (D'ALMEIDA, 1988).

A resistência do papel é muito importante quando o mesmo deve resistir a esforços aplicados, isso porque a forma que o papel se comporta frente à ação de forças externas depende de sua distribuição e composição fibrosa. As propriedades de resistência mecânica utilizadas para determinar a qualidade do papel em relação a esforços são, principalmente, a resistência à tração, ao arrebentamento e ao rasgo. No caso de papéis para impressão estes esforços estão relacionados com a probabilidade de ruptura quando sujeitas as forças exercidas durante a impressão (D'ALMEIDA, 1988).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O material utilizado neste estudo foi a polpa celulósica de *Eucalyptus* spp. branqueada industrialmente com grau de refinação 15°, fornecida pela empresa Iguaçu Celulose, produzida pela indústria Lwarcel.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparação do material

A polpa celulósica de *Eucalyptus* spp. chegou em forma de cartão, conforme FIGURA 5, com umidade de 11% e foi desintegrada a uma consistência de 1% em desfibrador de disco tipo Bauer.

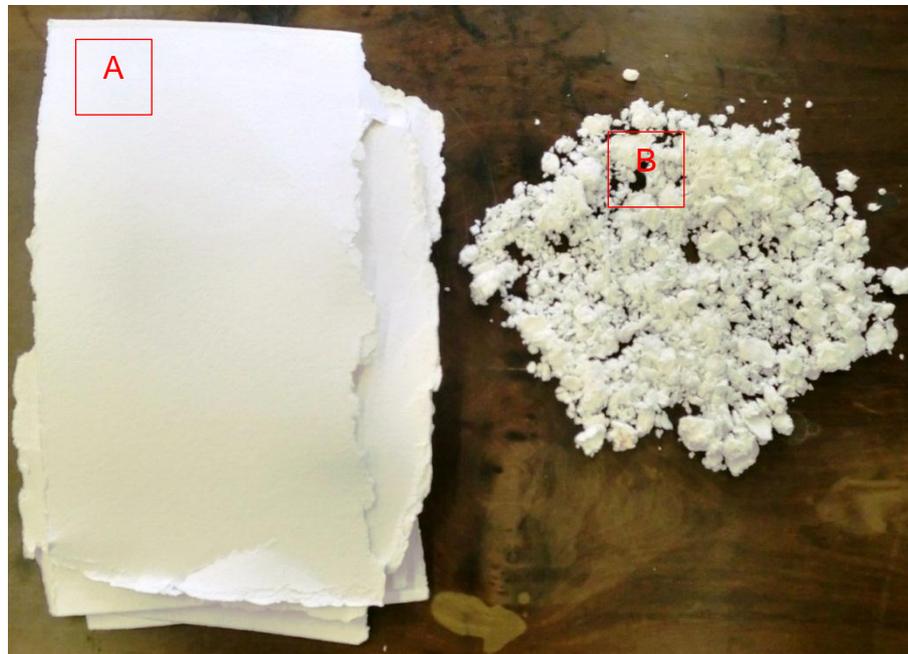


FIGURA 5 - A) CARTÃO DE CELULOSE B) POLPA CELULÓSICA.
Fonte: A autora, 2011

3.2.2 Determinação do número Kappa

Visando a caracterização inicial da polpa celulósica, foi realizada a determinação do número Kappa que corresponde ao processo de oxidação da lignina residual contida na polpa celulósica após reação de iodeto de potássio (KI) e permanganato de potássio (KMnO_4) em solução acidificada por ácido sulfúrico (H_2SO_4) e seguiu o método descrito pela norma T236-om99 (TAPPI).

3.2.3 Obtenção das microfibrilas de celulose

A partir da polpa celulósica foram obtidas as microfibrilas de celulose por desfibrilação com o moinho Microprocessador Super Masscolloider Masuko Sangyo (FIGURA 6), que consiste em um disco rotatório e um disco fixo com uma abertura ajustável entre eles, para que através do contato mecânico as fibras de celulose sejam desfibriladas, ou seja, reduzidas a tamanhos menores.



FIGURA 6 - MOINHO MICROPROCESSADOR MASUKO SANGYO - SUPPER MASSCOLLOIDER

Fonte: A autora, 2011

3.2.3.1 Preparação da polpa celulósica para obtenção das MFCs

Antes de ser processada a polpa celulósica foi desintegrada em liquidificador com 450 W de potência por 10 min a uma consistência de 1%, conforme FIGURA 7.



FIGURA 7 - PREPARAÇÃO DA POLPA CELULÓSICA PARA OBTENÇÃO DAS MICROFIBRILAS DE CELULOSE

Fonte: A autora, 2011

3.2.3.2 Parâmetros para obtenção das MFCs

Os parâmetros de controle utilizados para obtenção das microfibrilas de celulose com moinho Microprocessador Super Masscolloider Masuko Sangyo estão apresentados na TABELA 1.

TABELA 1 - PARÂMETROS DE CONTROLE PARA OBTENÇÃO DAS MICROFIBRILAS DE CELULOSE

PARÂMETRO DE CONTROLE	CONDIÇÃO
Consistência	0,5%
Rotação	1500 rpm
Número de passes	30
Distância entre discos	0,1 mm

Os parâmetros utilizados foram determinados com base em estudos realizados por KANG e PAULAPURO (2006), ABE *et al.* (2007), YANO *et al.* (2007), SUBRAMANIAN *et al.* (2008), YANO *et al.* (2008), OKAHISA *et al.* (2009), STELTE e SANADI, (2009), ABE e YANO (2010), YANO e UETANI, (2010), ABE e YANO (2011), HASSAN *et al.* (2011) utilizando o mesmo equipamento.

3.2.4 Caracterização das microfibrilas de celulose

Para a caracterização das microfibrilas de celulose foram utilizadas as técnicas de Raio-x para observar a cristalinidade, viscosidade para assim determinar o grau de polimerização e a microscopia eletrônica de varredura e eletrônica (MEV/MET) para observar a estrutura das fibras e microfibrilas de celulose.

3.2.4.1 Cristalinidade por difração de Raio-x

A cristalinidade da celulose é um dos principais parâmetros correlacionado com a acessibilidade e reatividade da celulose (ROEDER *et al.*, 2006).

A determinação da cristalinidade da celulose e das MFCs foi realizada no Laboratório de Óptica de Raio-x e instrumentação da Universidade Federal do Paraná, através de um difratômetro de Raio-x (XRD-7000 / Shimadzu), na configuração de reflexão com monocromador, fendas na configuração (1,1,0,3), operado a 40 kV e corrente de 20 mA. As amostras foram expostas por um período de 3600 s usando radiação Cu-K α com comprimento de onda de 0,15418 nm.

A cristalinidade da amostra é definida como a razão entre a quantidade de celulose cristalina e a quantidade total de material da amostra, incluindo partes cristalinas e amorfas (WANG *et al.*, 2006).

A determinação da cristalinidade da celulose foi baseada em outros estudos e feita através do método de Segal, no qual a porcentagem de celulose cristalina (X_C em %) é determinada pela diferença de intensidade entre o maior pico (I_{C+A}) e o menor pico (I_A), considerando o maior pico a porção cristalina e amorfa e o menor a porção amorfa, seguindo a equação (HENG e KOO, 2001; WANG *et al.*, 2006):

$$X_C = \frac{I_{C+A} - I_A}{I_{C+A}} \times 100 \quad (\%)$$

A intensidade dos picos foi obtida com o auxílio do software OriginPro 7.0.

3.2.4.2 Viscosidade

O grau de polimerização da celulose está relacionado com a degradação da celulose resultante do processo de obtenção da polpa celulósica e das MFC, ou seja, o grau de polimerização está relacionado com o tamanho e configuração das moléculas de celulose.

A determinação da viscosidade permite avaliar o grau médio de polimerização das cadeias de celulose e foi determinado a partir da realização da viscosidade intrínseca em solução de cuproetilenodiamina (CED), através de viscosímetro capilar em banho termostaticado, seguindo as recomendações da norma T230–om99.

A determinação da viscosidade foi realizada para a polpa celulósica e para as microfibrilas de celulose.

3.2.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Um dos métodos utilizados para a caracterização das fibras de celulose foi a microscopia eletrônica de varredura realizada no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná, com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura - MEV de Bancada – Modelo FEI Phenom Tabletop Microscope.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura permite mapear superfícies com altas resoluções e permite a obtenção de micrografias destas superfícies.

3.2.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para a caracterização das MFCs foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão, no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná, com auxílio de um microscópio eletrônico de transmissão da marca Joel, modelo JEM 1200EXII *Electron Microscope* (600 mil X) (FIGURA 8).



FIGURA 8 - MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO - CENTRO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA

Fonte: CME, 2011

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão, assim como, a técnica de microscopia eletrônica de varredura permite mapear superfícies com altas resoluções e permite a obtenção de micrografias destas superfícies, no entanto, esta técnica permite a observação de materiais com dimensões muito pequenas devido a sua capacidade de aproximação.

3.2.5 Processo de refinação da polpa celulósica

O grau de refinação está relacionado ao tipo e aplicação do papel. Neste caso o processo de refinação foi realizado com objetivo de atingir um grau de refinação 25°, padrão industrial para confecção de papéis de imprimir e escrever. O tratamento mecânico das fibras foi feito no moinho Jokro, seguindo a norma ISO 5264/3.

Na TABELA 2 estão descritos os parâmetros do processo de refinação.

TABELA 2 - PARÂMETROS DE CONTROLE DO PROCESSO DE REFINAÇÃO

PARÂMETRO DE CONTROLE	CONDIÇÃO
Rotação	150 rpm
Consistência	6%
pH	7,0 ± 0,2
Temperatura	30°C
Grau de refinação objetivo	25 ± 2 °SR
Tempo	10 ± 1 min

O grau de refinação mede a resistência à drenagem da polpa celulósica e foi determinado seguindo a norma ISO 5267/1, através do equipamento Schopper Riegler.

3.2.6 Confeção das folhas de papel com incorporação de microfibrilas de celulose

A confeção das folhas de papel foi realizada seguindo as normas ISO 5269/2 e T205 sp-02, em uma estação formadora tipo Rapid-Köethen (FIGURA 9).

As folhas foram formadas com grau de refinação 15° e 25°, com incorporações de microfibrilas de celulose nas proporções de 0 a 6% para cada grau, totalizando 14 tratamentos, como descrito no delineamento experimental (TABELA 3). As porcentagens de incorporação das MFC foram determinadas considerando a massa da folha (2 gramas secos) para que a gramatura objetiva 60 g/m² permanecesse constante.

TABELA 3 – DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

GRAU DE REFINAÇÃO (°)	PORCENTAGEM INCORPORAÇÃO MFC (%)
15	0 (Testemunha)
	1
	2
	3
	4
	5
	6
25	0 (Testemunha)
	1
	2
	3
	4
	5
	6

Foram confeccionadas 7 folhas por tratamento, os parâmetros de controle da confecção e secagem das folhas estão descritos na TABELA 4.



FIGURA 9 - ESTAÇÃO FORMADORA RAPID-KÖETHEN
Fonte: A autora, 2011

TABELA 4 - PARÂMETROS DE CONTROLE CONFECÇÃO E SECAGEM DAS FOLHAS

PARÂMETRO DE CONTROLE	CONDIÇÃO
Gramatura objetiva	$60 \pm 2 \text{ g/m}^2$
pH na formação	$7,0 \pm 0,2$
Temperatura de secagem	$90 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$
Pressão de secagem	80 kPa
Umidade final	$8 \pm 1\%$

Após a secagem os papéis confeccionados foram climatizados seguindo a norma T402–om94, a temperatura de $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar de $50 \pm 2\%$, para seguirem para os ensaios ópticos, físicos e mecânicos.

3.2.7 Propriedades do papel

A partir das folhas climatizadas e em equilíbrio com o ambiente os ensaios ópticos, físicos e mecânicos foram realizados (FIGURA 10).

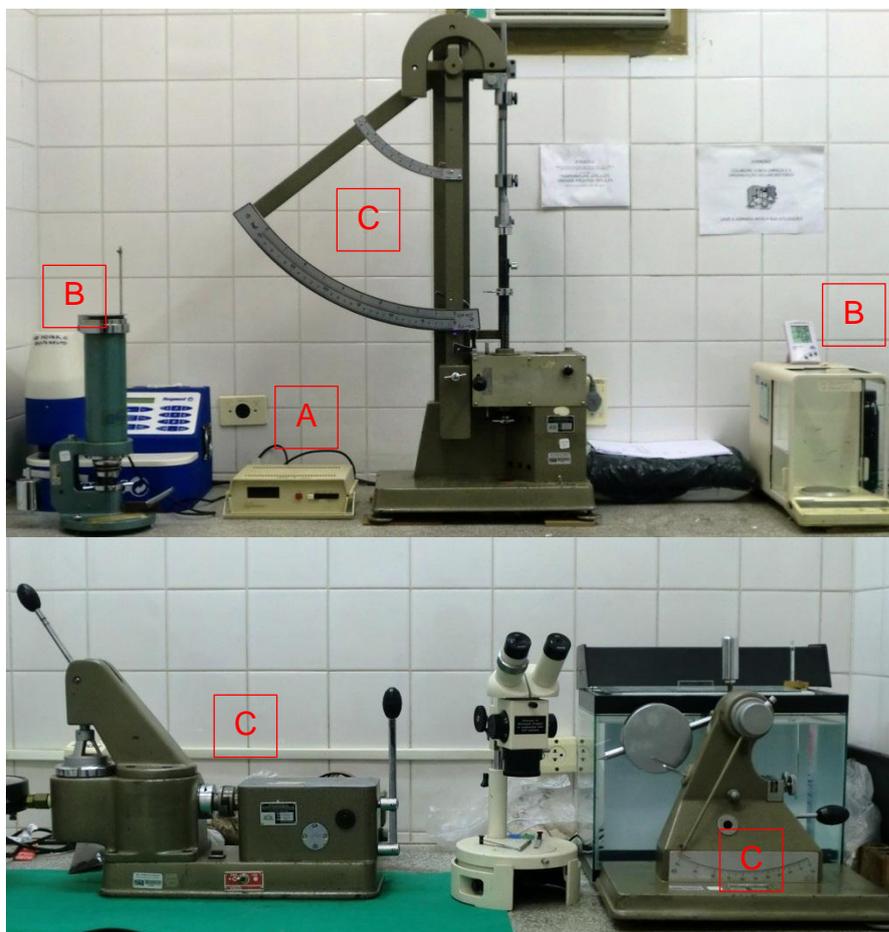


FIGURA 10 – CONJUNTO DE EQUIPAMENTOS PARA REALIZAÇÃO DE ENSAIOS ÓPTICOS (A), FÍSICOS (B) E MECÂNICOS (C).
Fonte: A autora, 2011

3.2.7.1 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas foram determinadas seguindo as Normas Tappi descritas na TABELA 5.

TABELA 5 - NORMAS TAPPI PARA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DO PAPEL

PROPRIEDADES ÓPTICAS	NORMA
Alvura	T452-om02
Opacidade	T429-om01

A alvura representa a porcentagem (%) de luz refletida após a incidência de um feixe em uma folha de papel. E a opacidade representa a porcentagem (%) de luz que atravessa uma folha de papel.

3.2.7.2 Propriedades físicas

As propriedades físicas foram determinadas seguindo as Normas Tappi descritas na TABELA 6.

TABELA 6 - NORMAS TAPPI PARA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL

PROPRIEDADE FÍSICA	NORMA
Umidade	T412-om02
Gramatura	T410-om02
Espessura	T411-om97
Densidade aparente e volume aparente	T220-sp01
Permeância a passagem do ar – Gurley	T460-om02

A umidade representa a quantidade de água contida na folha de papel e foi determinada pelo método gravimétrico, através de pesagem em balança analítica, em ambiente controlado com temperatura (23 ± 2 °C) e umidade relativa do ar ($50 \pm 2\%$) e secagem em estufa a 103 ± 2 °C.

A determinação da gramatura foi realizada através de pesagem em balança analítica e determinação da área dos corpos de prova em ambiente controlado. A gramatura é determinada em g/m².

A espessura foi determinada através do equipamento REGIMED em μm , em ambiente controlado.

O volume aparente é a razão entre a espessura e a gramatura do papel e é expresso em cm^3/g . E a densidade aparente é a razão entre a gramatura e a espessura do papel e é expressa em g/cm^3 .

A permeância ao ar refere-se ao tempo necessário para um determinado volume de ar atravessar a folha de papel, e é expressa em $\text{s}/\text{volume de ar (cm}^3\text{)}$.

3.2.7.3 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas foram determinadas seguindo as Normas Tappi descritas na TABELA 7.

TABELA 7 – NORMAS TAPPI PARA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

PROPRIEDADES MECÂNICAS	NORMA
Resistência à tração	T404-om92
Resistência ao arrebentamento	T403-om02
Resistência ao rasgo	T414-om98

A resistência à tração foi determinada através de um dinamômetro e é expressa em kN/m . Seu índice foi calculado pela relação entre a resistência à tração e a gramatura, e é expresso em $\text{N}\cdot\text{m}/\text{g}$.

A resistência ao arrebentamento é expressa em kPa e seu índice foi calculado através da relação entre a resistência ao arrebentamento e a gramatura, sendo expresso em $\text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$.

A resistência ao rasgo foi determinada através do equipamento Pêndulo de Elmendorf e é expressa em mN . Seu índice foi calculado pela razão entre a resistência ao rasgo e a gramatura, sendo expresso em $\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$.

3.2.8 Análise estatística

A fim de avaliar a diferença entre as propriedades da polpa celulósica e das MFCs e a influência da adição das microfibrilas de celulose nas propriedades do papel foi realizada uma análise de variância a um nível de 95% de confiabilidade, utilizando o *software* STATGRAPHICS Centurion XVI®.

Para facilitar a interpretação das propriedades do papel os resultados foram divididos em dois grupos, sendo um das folhas de papel produzidas com grau de refinação de 15° e adição das MFCs e outro das folhas de papel produzidas com grau de refinação 25° e adição das MFCs.

A homogeneidade de variâncias foi testada por meio do Teste de Bartlett, no qual todas as variâncias das amostras apresentaram-se homogêneas.

Após ser comprovada a existência de homogeneidade de variâncias, foi aplicada a Análise de Variância, na qual havendo rejeição da hipótese de igualdade, ou seja, quando o valor de *p* for menor que o nível de significância de 5% adotado, comprova a influência do fator sobre a propriedade analisada.

Confirmada a rejeição da hipótese de igualdade foi aplicado o teste de *Tukey* para comparação de médias.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 NÚMERO KAPPA DA POLPA CELULÓSICA

A polpa celulósica foi branqueada pela indústria Lwarcel, seguindo os estágios ADo/EP/D, no qual o primeiro estágio é ácido, em seguida o estágio de dioxidação zero, seguido pela extração oxidativa com peróxido de hidrogênio (P) e por fim um segundo estágio de dioxidação (LWARCEL, 2011)

A TABELA 8 apresenta a média e desvio padrão do número Kappa da polpa celulósica.

TABELA 8 - NÚMERO KAPPA DA POLPA CELULÓSICA

NÚMERO KAPPA		
	X	CV
POLPA CELULÓSICA BRANQUEADA	0,4	0,1

NOTAS: X=média; CV=desvio padrão.

Em função da análise dos dados da TABELA 8 pode-se observar que o valor médio do número kappa (0,4) está dentro dos padrões utilizados comercialmente pela indústria Lwarcel, como descrito em um estudo feito por MARANESI (2010). Nesse ela identificou o comportamento do número kappa efetivo de 3 faixas distintas de número kappa inicial, durante 5 etapas do processo, desde o primeiro lavador até o produto acabado, na máquina secadora de celulose, onde o kappa médio era 0,49.

4.2 CRISTALINIDADE DAS MICROFIBRILAS DE CELULOSE

A microfibrilas de celulose foram analisadas por meio da técnica de Raio-x para determinação da cristalinidade. A curva de cristalinidade da celulose está apresentada na FIGURA 11.

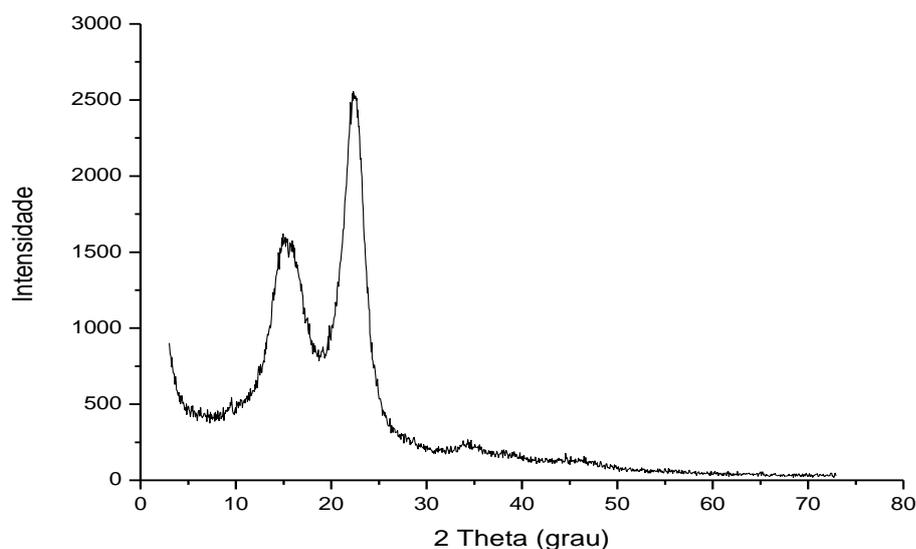


FIGURA 11 – CURVA DE CRISTALINIDADE DAS MICROFIBRILAS DE CELULOSE

A curva de cristalinidade de celulose de qualquer origem possui dois picos, um de menor intensidade na região 2θ de 15° e outro de maior intensidade na região 2θ de 22° , como pode ser observado na FIGURA 11, que representa a curva de cristalinidade das microfibrilas de celulose.

O valor médio de cristalinidade das microfibrilas de celulose, determinada seguindo o método de Segal através da curva de cristalinidade (FIGURA 11), foi de 67,11% com um desvio padrão de 1,09%.

Segundo FENGEL e WEGENER (1989) o grau de cristalinidade da celulose de madeira varia entre 60 e 70%, portanto o valor médio de cristalinidade das microfibrilas de celulose está de acordo com estudos anteriores.

4.3 VISCOSIDADE DA POLPA CELULÓSICA E DAS MFCs

A TABELA 9 apresenta a viscosidade média da polpa celulósica e das MFCs.

TABELA 9 – VISCOSIDADE MÉDIA POLPA CELULÓSICA E MFCs

VISCOSIDADE (mPa.s)	X	CV
Polpa celulósica	17,3 a	0,1
MFCs	6,8 b	0,1
p	0,0001	

NOTAS: Médias seguidas de letras diferentes em uma mesma coluna se diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Tukey ao nível de 95% de confiança; X=média; CV=desvio padrão.

Através da TABELA 9 pode-se observar que a viscosidade média da polpa celulósica inicial foi 17,3 mPa.s, estando dentro do valor médio descrito por MARANESI (2010) em seu estudo sobre o processo de branqueamento de polpa celulósica de *Eucalyptus* na indústria Lwarcel, que apresentou viscosidade média de 17,8 mPa.s para a polpa celulósica.

A viscosidade da polpa celulósica apresentou valores superiores a 10 mPa.s, ou seja, não atingiu o ponto de comprometimento da sua utilização, pois valores inferiores reduzem significativamente as propriedades do papel, inviabilizando a sua utilização na produção de papel, devido a baixa resistência (ANDRADE, 2010).

A viscosidade caracteriza o grau de polimerização da celulose, ou seja, está relacionada com o tamanho e configuração das moléculas de celulose.

Com base na TABELA 9 é possível observar que diferença entre o grau de polimerização da polpa celulósica (17,3 mPa.s) e das MFCs (6,8 mPa.s) é bastante relevante, ou seja, a desfibrilação mecânica provavelmente reduziu de forma expressiva a dimensão das cadeias de celulose ou alterou de alguma forma a sua configuração. Devido ao arranque das microfibrilas da fibra de celulose durante o processo de desfibrilação, provavelmente, houve uma redução no tamanho das moléculas de celulose, diminuindo, significativamente, seu grau de polimerização.

Essa diferença entre a viscosidade da polpa celulósica e das microfibrilas de celulose também foi verificada por PÖHLER *et al.* (2010) em um estudo sobre a influência dos métodos de fibrilação nas características das nanofibrilas de celulose, no qual descrevem que a viscosidade média da polpa celulósica é superior a viscosidade média das microfibrilas de celulose, obtidas pelo método de fibrilação mecânica através do moinho Super Masscolloider Masuko Sangyo e que esta é superior a viscosidade média das microfibrilas de celulose, obtidas pelo método de fluidização. Segundo os autores essa diferença entre a viscosidade da polpa celulósica e das MFCs é causada pelo efeito da fibrilação mecânica no comprimento das cadeias de celulose, e ao fato do método de fluidização ter maior capacidade de rompimento das cadeias de celulose em relação ao método de desfibrilação.

ZIMMERMANN *et al.* (2010) também verificaram uma redução entre 15% e 63% na viscosidade devido à fibrilação mecânica, em um estudo sobre as propriedades de microfibrilas de celulose de diferentes matérias primas.

4.4 ANÁLISE DAS FIBRAS E MICROFIBRILAS DE CELULOSE

A FIGURA 12 apresenta as imagens obtidas mediante a utilização da técnica de microscopia eletrônica de varredura para ilustrar as fibras de celulose livre de tratamentos.



FIGURA 12 – MICROGRAFIA DAS FIBRAS DE CELULOSE - MEV

Fonte: A autora, 2011

NOTA: MEV - A) Aumento 555x – escala: 210 µm B) 6000x – escala: 20 µm

A FIGURA 12 apresenta detalhes das fibras de celulose em relação a dimensão e a interação entre fibras. As fibras de celulose têm aproximadamente 14,7 μm de largura.

A FIGURA 13 apresenta as imagens das microfibrilas de celulose obtidas através da utilização da técnica de microscopia eletrônica de transmissão.

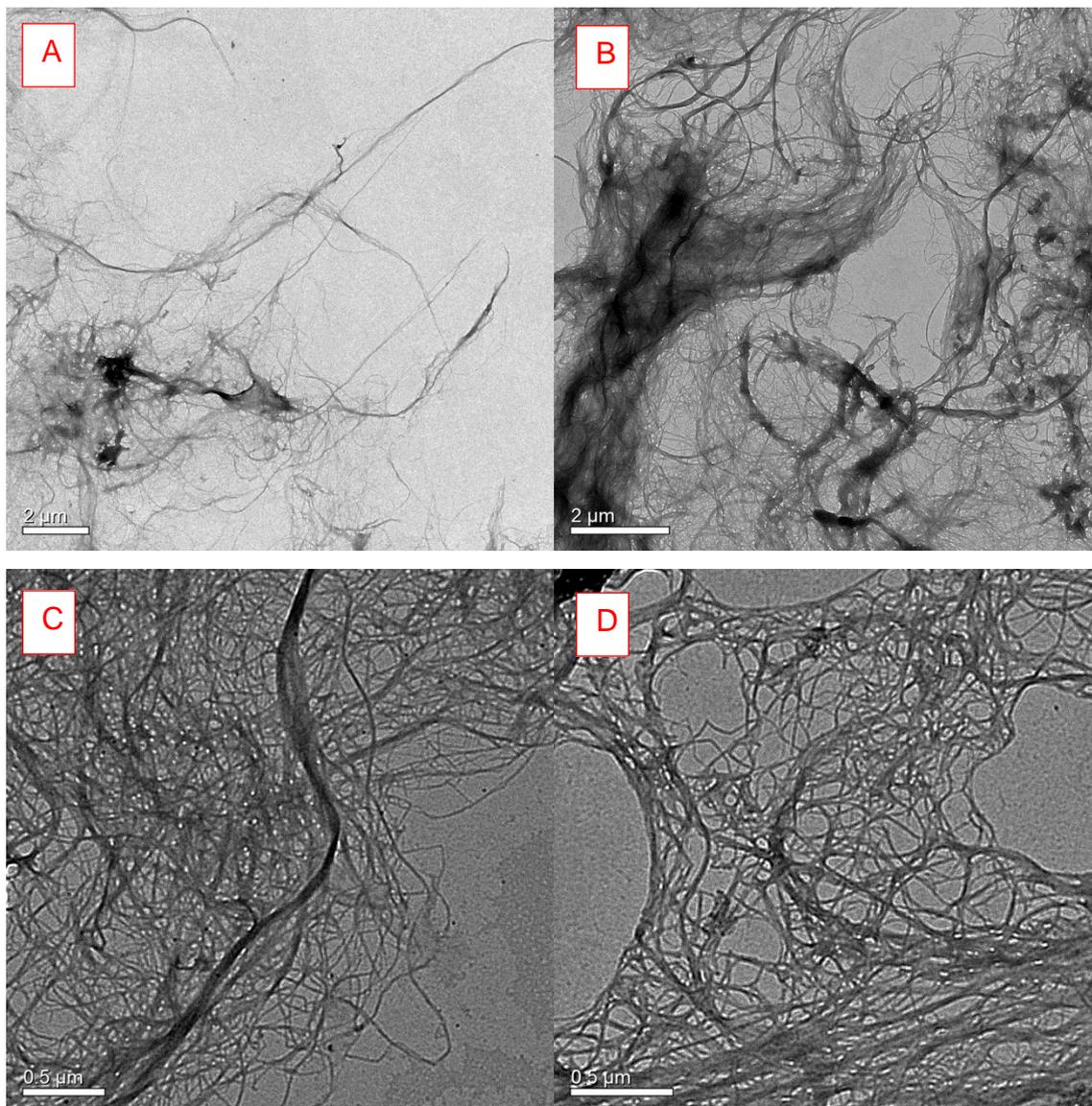


FIGURA 13 – MICROGRAFIA DAS MICROFIBRILAS DE CELULOSE - MET

Fonte: A autora, 2011

NOTA: MET - A) Aumento 8000x – escala: 2 μm B) 12000x – escala: 2 μm C) 40000x – escala: 0,5 μm D) 50000x – escala: 0,5 μm (120 kV)

A partir da FIGURA 13 é possível visualizar, superficialmente, como se apresentam as microfibrilas de celulose.

Com base na FIGURA 13 percebe-se que as dimensões das MFCs assemelha-se as dimensões descritas por Chakraborty *et al.* (2006) citado por WANG *et al.* (2006) e TORVINEN *et al.* (2011) de 0,1-1 μm de diâmetro e comprimento de 5 a 50 μm .

4.5 PROPRIEDADES DO PAPEL

As propriedades do papel podem variar devido à influência de uma série de fatores, como o tamanho, quantidade de fibras retidas na folha e a interação entre as fibras. Portanto, nesse caso, espera-se que as propriedades variem positivamente com a adição das microfibrilas de celulose no papel.

Os resultados das propriedades ópticas, físicas e mecânicas do papel estão descritos nos tópicos seguintes.

4.5.1 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas do papel são de grande importância, principalmente, quando o mesmo será utilizado para imprimir e escrever. Nesses casos esperam-se propriedades de alvura e opacidade elevadas, ou seja, um papel muito branco e pouco transparente.

Os valores médios das propriedades ópticas do papel: alvura, opacidade, brilho e cor, estão demonstradas nas TABELAS 10 e 11 nas FIGURAS 14 e 15.

Analisando, genericamente, os resultados apresentados nas TABELAS 10 e 11 e na FIGURA 14, pode-se observar que a alvura variou de 88,48 a 85,51% com o tratamento de refino e a adição das MFCs, valores inferiores aos apresentados por MARANESI (2010) e por MILANEZ *et al.* (2008), que obteve valor médio de alvura de 90% para polpa branqueada com número kappa médio semelhante ao da polpa celulósica branqueada deste estudo.

Observando a TABELA 10 e a FIGURA 14 percebe-se que a propriedade de alvura para o tratamento de grau de refinação 15°, apesar de a análise estatística apresentar diferentes grupos para o teste de médias das adições das MFCs, não apresenta grande variabilidade, ou seja, para esses tratamentos, a adição das MFCs não promoveu grande influencia na alvura do papel.

O mesmo foi observado para o tratamento de grau refinação 25° (TABELA 11 e FIGURA 14), as MFCs não promoveram grande influência na propriedade de alvura, apesar de, nesse caso, ter sido observado a influencia do processo de refino que reduziu a alvura de 87,34 para 85,53%.

A opacidade mostrou uma tendência semelhante a da alvura para o tratamento de grau de refinação 15°, uma pequena variação entre as médias das adições das MFCs de 87,55 a 86,86%, apesar de a análise estatística apresentar três diferentes grupos (TABELA 10 e FIGURA 15).

TABELA 10 – PROPRIEDADES ÓPTICAS DO PAPEL 15° + MFC

TRATAMENTO	ALVURA (%)		OPACIDADE (%)	
	X	σ	X	σ
15°-0%	87,34 c	0,71	87,55 a	0,29
15°-1%	87,82 b	0,57	87,55 a	0,34
15°-2%	88,48 a	0,30	87,55 a	0,10
15°-3%	87,87 b	0,51	87,23 b	0,25
15°-4%	87,90 b	0,52	87,10 b	0,18
15°-5%	87,93 b	0,49	87,11 b	0,14
15°-6%	88,25 ab	0,29	86,86 c	0,19
<i>P</i>	0,0003*		0,0001*	

NOTAS: Médias seguidas de letras diferentes em uma mesma coluna se diferem estatisticamente entre si pelo Teste de *Tukey* ao nível de 95% de confiança; X=média; CV=desvio padrão; *=significativo a 95% de confiabilidade; ^{ns}=não significativo a 95% de confiabilidade.

TABELA 11 - PROPRIEDADES ÓPTICAS DO PAPEL 25° + MFC

TRATAMENTO	ALVURA (%)		OPACIDADE (%)	
	X	σ	X	σ
25°-0%	85,53 c	0,64	84,97 a	0,24
25°-1%	85,79 bc	0,25	84,65 bc	0,34
25°-2%	86,25 a	0,35	84,50 c	0,26
25°-3%	86,04 ab	0,26	84,80 abc	0,39
25°-4%	85,97 ab	0,30	84,83 ab	0,29
25°-5%	85,51 c	0,32	83,71 d	0,45
25°-6%	85,59 c	0,50	82,90 e	0,43
<i>P</i>	0,0001*		0,0001*	

NOTAS: Médias seguidas de letras diferentes em uma mesma coluna se diferem estatisticamente entre si pelo Teste de *Tukey* ao nível de 95% de confiança; X=média; CV=desvio padrão; *=significativo a 95% de confiabilidade; ^{ns}=não significativo a 95% de confiabilidade.

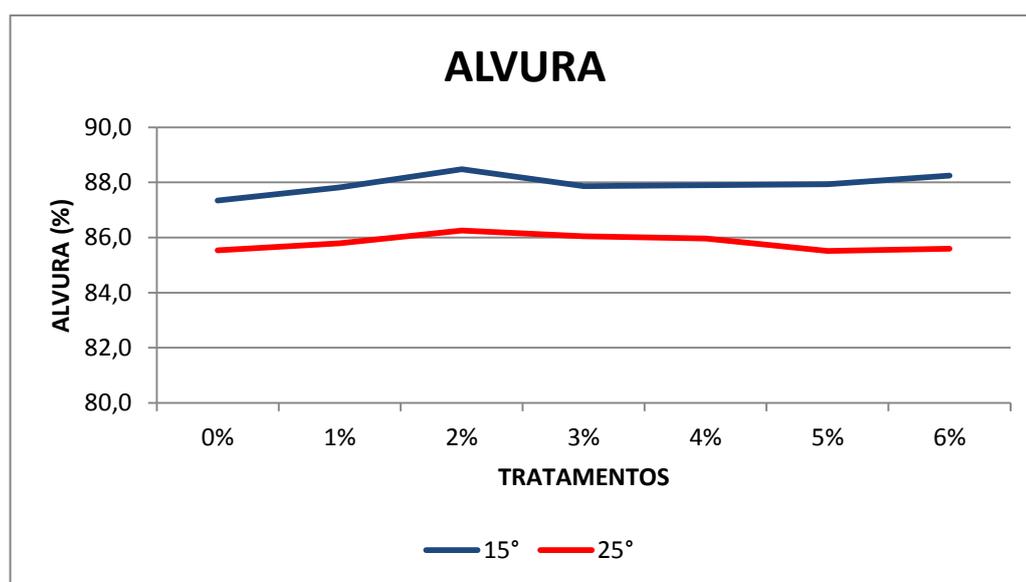


FIGURA 14 - VALORES MÉDIOS ALVURA DO PAPEL

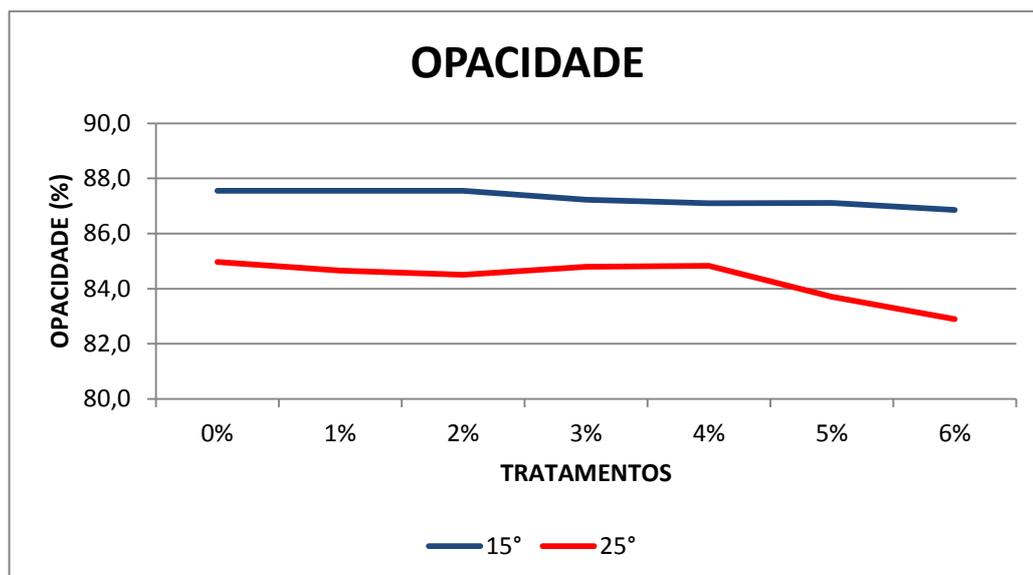


FIGURA 15 - VALORES MÉDIOS OPACIDADE DO PAPEL

Observando ainda a FIGURA 15 e a TABELA 11, percebe-se que para o tratamento de grau de refinação 25° a variação média da opacidade entre as adições das MFCs se mostrou maior, de 84,97 a 82,90%, o que foi comprovado pela análise estatística que apresentou diferentes grupos para cada porcentagem de adição inclusive para o tratamento testemunha.

Outro aspecto relevante nesse caso é o processo de refino que promoveu diferenças significativas na opacidade da polpa, que reduziu de 87,55 para 84,97% para o tratamento sem adição das MFCs, ou seja, essa redução provavelmente foi consequência somente do processo de refino.

A variação da opacidade, tanto devido ao processo de refino quanto à adição das MFCs, provavelmente está relacionada ao tamanho das fibras e ao entrelaçamento entre elas, isso porque o próprio processo de refino gera finos da polpa celulósica e esses, combinados com uma alta porcentagem de adição de MFCs, que são matérias de dimensões muito reduzidas, podem resultar em folhas com certa quantidade de espaços vazios suficiente para influenciar, expressivamente, na opacidade do papel.

Embora a opacidade tenha variado significativamente entre os tratamentos aplicados no estudo, os valores médios obtidos para essa propriedade foram superiores aos obtidos por MARANESI (2010) para polpa celulósica de eucalipto com características semelhantes e superiores aos valores obtidos por ZANUNCIO *et al.* (2011) para polpa branqueada de eucalipto.

Através dos resultados obtidos observa-se que a influência da adição das MFCs é menor quando comparada à influência gerada pelo processo de refino nas propriedades de alvura e opacidade, ou seja, a adição das MFCs não reduz, significativamente, a qualidade do papel em relação as suas principais propriedades ópticas.

4.5.2 Propriedades físicas

Os valores médios para as propriedades físicas, umidade, gramatura, espessura, densidade e volume aparente e permeância, estão descritos nas TABELAS 12 e 13 demonstrados nas FIGURAS 16 ao 21.

Observando as TABELAS 12 e 13 e a FIGURA 16 pode-se visualizar que a umidade das amostras apresentarem uma pequena variação de 6,94 a 5,31%.

A gramatura objetiva das folhas era de 60 g/m², mas a variação foi de 59,93 a 64,48 g/m². Para o tratamento de grau de refinação 15^o com maior adição de MFCs a gramatura apresentou menores valores médios, e o tratamento grau de refinação 25^o apresentou baixa gramatura para 6% de adição das MFCs (TABELAS 12 e 13 e FIGURA 17).

Foram observados, para gramatura, valores médios superiores ao objetivo na maioria dos tratamentos, provavelmente devido à retenção, de finos gerados no processo, promovida pelas MFCs que tem grande capacidade de formação de ligações entre fibras por causa da sua estrutura. Esse fato não foi observado para o tratamento de grau de refinação 25^o com adição de 6% de MFCs, provavelmente porque neste caso a combinação do tratamento de refino realizado na polpa com a adição das MFCs promoveu uma quantidade muito grande de material de dimensões muito reduzidas que não foram capazes de formar ligações e foram perdidos durante a formação do papel.

Analisando as TABELAS 12 e 13 e a FIGURA 18, observamos que a espessura do papel variou de 146,60 a 106,60 μm , com tendência de redução com a adição das MFCs para os tratamentos com e sem refino. Os menores valores médios de espessura foram notados para o tratamento de grau de refinação 25^o, ou seja, para o papel refinado, isso provavelmente ocorreu devido à melhor conformação das fibras na formação do papel, o que justifica também a redução da espessura com a adição das MFCs, que proporcionam uma melhor ligação entre as fibras e com isso se obtém um papel menos espesso. Outro fator relevante para o tratamento de grau de refinação 25^o ter valores médios inferiores é a quantidade de material com dimensões muito reduzidas devido à combinação do tratamento de refino com a adição de uma maior quantidade de MFCs, o que pode gerar uma perda de material durante a formação do papel.

TABELA 12 - PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL 15° + MFCs

TRATAMENTO	UMIDADE		GRAMATURA		ESPESSURA		DENSIDADE APARENTE		VOLUME APARENTE		PERMEÂNCIA	
	(%)		(g/m ²)		(μm)		(g/m ³)		(m ³ /g)		(s/200cm ³)	
	X	σ	X	σ	X	σ	X	σ	X	σ	X	σ
15°-0%	5,75 d	0,07	63,07 b	0,28	146,60 a	2,12	0,43 d	0,01	2,32 a	0,032	2,40 f	0,11
15°-1%	6,51 b	0,06	62,24 c	0,33	143,40 b	2,17	0,43 d	0,01	2,30 a	0,038	3,42 f	0,17
15°-2%	5,31 e	0,03	64,20 a	0,15	143,90 b	3,72	0,45 c	0,01	2,24 b	0,056	5,01 e	0,17
15°-3%	6,68 a	0,07	61,94 d	0,24	138,70 c	1,95	0,45 c	0,01	2,24 bc	0,030	6,93 d	0,33
15°-4%	6,47 c	0,05	61,80 de	0,53	136,10 d	2,85	0,45 b	0,01	2,20 cd	0,045	9,92 c	1,77
15°-5%	6,64 a	0,07	61,62 e	0,13	135,40 d	3,06	0,45 b	0,01	2,20 d	0,050	16,38 b	1,59
15°-6%	6,44 c	0,05	61,69 de	0,12	132,80 e	2,15	0,46 a	0,01	2,15 e	0,035	24,07 a	1,85
<i>P</i>	0,0001*		0,0001*		0,0001*		0,0001*		0,0001*		0,0001*	

NOTAS: Médias seguidas de letras diferentes em uma mesma coluna se diferem estatisticamente entre si pelo Teste de *Tukey* ao nível de 95% de confiança; X=média; CV=desvio padrão; *=significativo a 95% de confiabilidade; ^{ns}=não significativo a 95% de confiabilidade.

TABELA 13 – PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL 25° + MFCs

TRATAMENTO	UMIDADE		GRAMATURA		ESPESSURA		DENSIDADE APARENTE		VOLUME APARENTE		PERMEÂNCIA	
	(%)		(g/m ²)		(µm)		(g/m ³)		(m ³ /g)		(s/200cm ³)	
	X	σ	X	σ	X	σ	X	σ	X	σ	X	σ
25°-0%	6,69 c	0,05	63,61 b	0,60	122,20 a	3,46	0,52 d	0,01	1,92 a	0,04	6,72 g	0,20
25°-1%	6,83 b	0,05	63,50 b	0,19	119,60 b	1,84	0,53 c	0,01	1,88 b	0,03	10,52 f	0,47
25°-2%	6,94 a	0,07	62,97 c	0,23	116,80 c	2,70	0,54 bc	0,01	1,85 bc	0,04	18,04 e	2,00
25°-3%	6,54 b	0,05	64,48 a	0,09	121,20 ab	1,87	0,53 c	0,01	1,88 b	0,03	26,68 d	2,79
25°-4%	6,80 b	0,05	63,66 b	0,12	116,80 c	2,25	0,54 b	0,01	1,83 c	0,04	45,88 c	2,72
25°-5%	6,69 c	0,05	64,34 a	0,07	115,70 c	2,60	0,56 a	0,01	1,80 d	0,04	69,37 b	4,72
25°-6%	6,55 d	0,05	59,93 d	0,38	106,60 d	2,01	0,56 a	0,01	1,78 d	0,03	111,40 a	5,65
<i>P</i>	0,0001*		0,0001*		0,0001*		0,0001*		0,0001*		0,0001*	

NOTAS: Médias seguidas de letras diferentes em uma mesma coluna se diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Tukey ao nível de 95% de confiança; X=média; CV=desvio padrão; *=significativo a 95% de confiabilidade; ^{ns}=não significativo a 95% de confiabilidade.

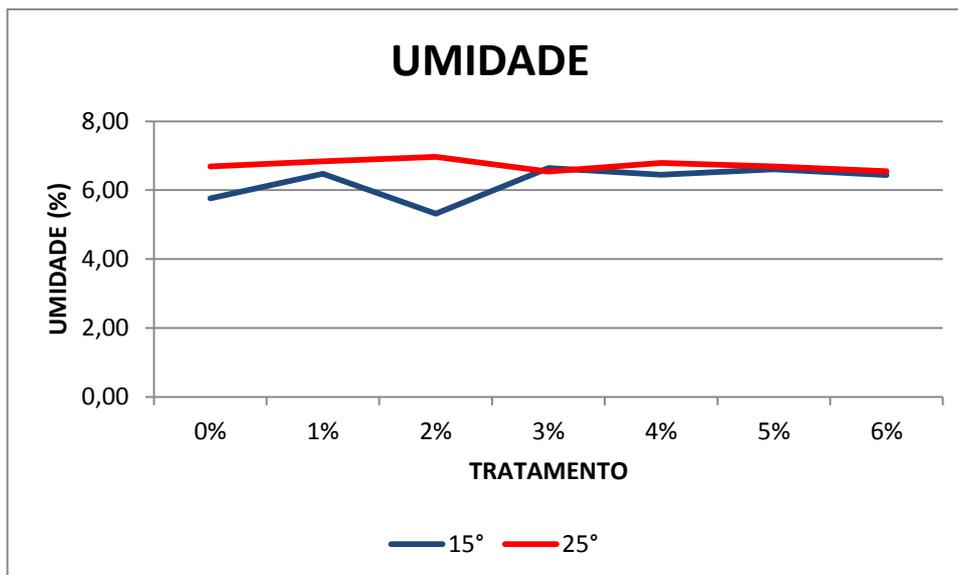


FIGURA 16 – VALORES MÉDIOS DE UMIDADE DO PAPEL

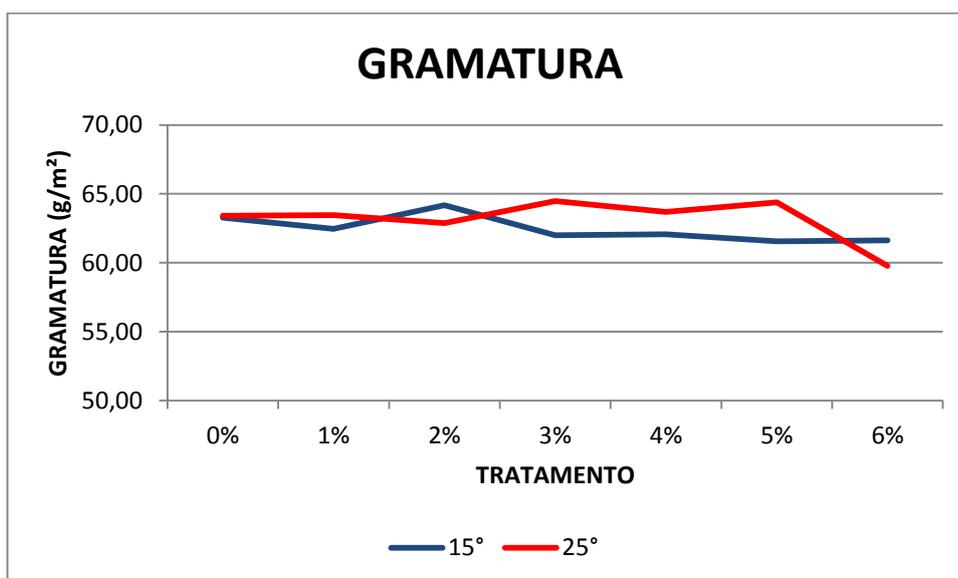


FIGURA 17 - VALORES MÉDIOS DA GRAMATURA DO PAPEL

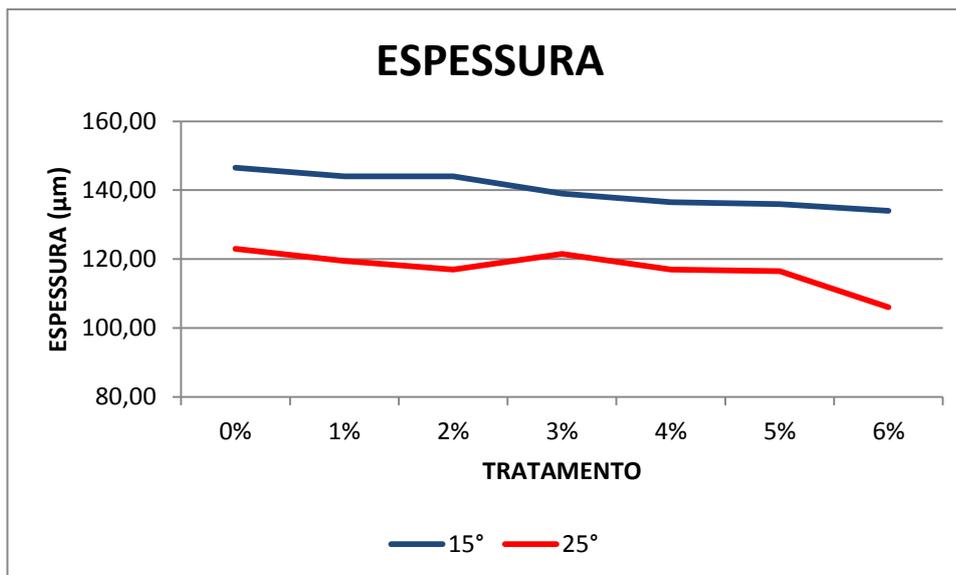


FIGURA 18 - VALORES MÉDIOS DA ESPESSURA DO PAPEL

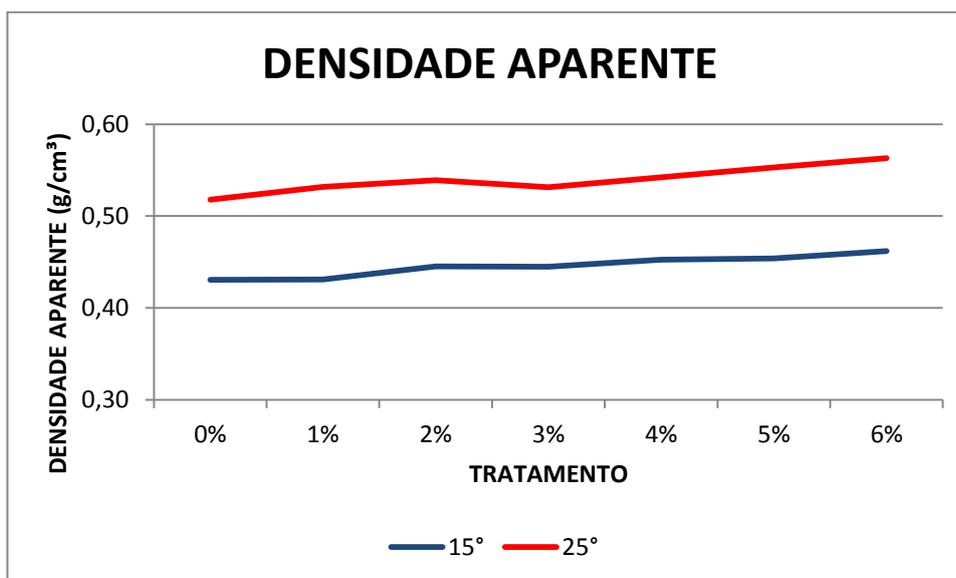


FIGURA 19 - VALORES MÉDIOS DA DENSIDADE APARENTE DO PAPEL

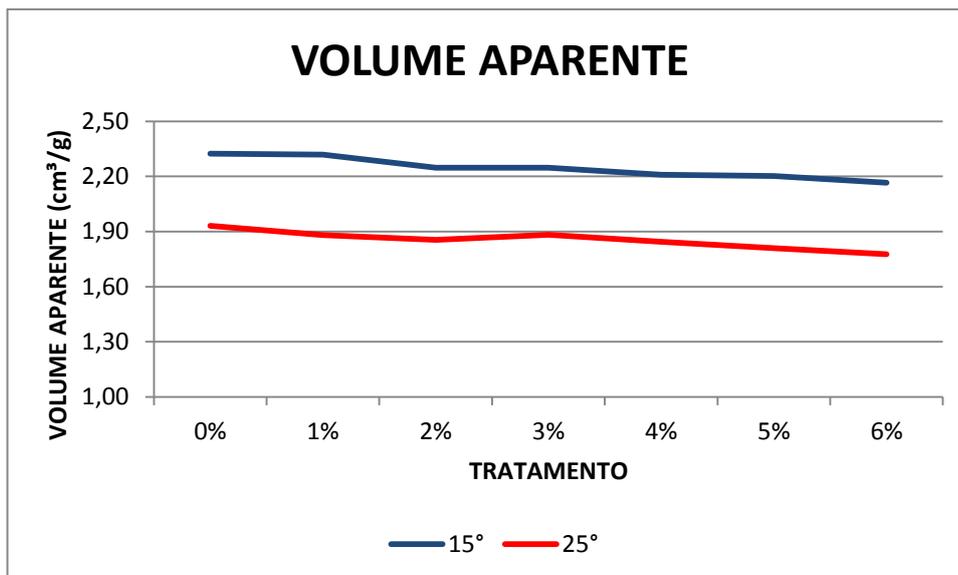


FIGURA 20 - VALORES MÉDIOS DO VOLUME APARENTE DO PAPEL

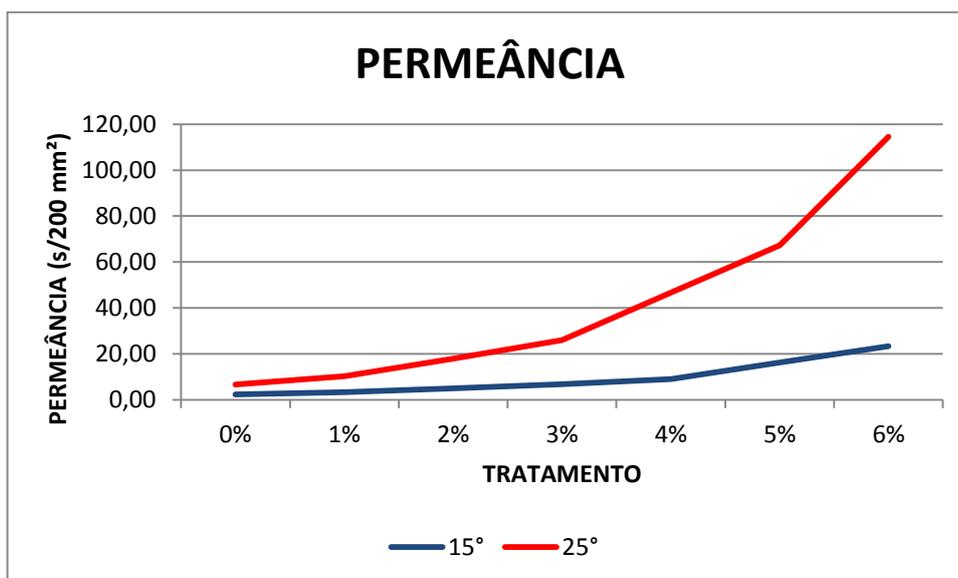


FIGURA 21 - VALORES MÉDIOS DA PERMEÂNCIA DO PAPEL

A densidade aparente apresentou valores médios de 0,562 a 0,430 g/cm³, que foram observados para o tratamento de grau de refinação 25°, confirmando a tendência notada para a espessura, pois quanto menor a espessura maior a densidade aparente do papel com uma mesma massa. O volume aparente é inversamente proporcional a densidade aparente do papel como observado nas FIGURAS 19 e 20 e nas TABELAS 12 e 13, e apresentou valores médios próximos aos obtidos por MILANEZ *et al.* (2008), para o tratamento testemunha, em um estudo sobre as condições ótimas para branquear polpa *Kraft* de eucalipto com uma sequência de três estágios. Segundo FOELKEL (2009) folhas volumosas têm suas desvantagens, pois quanto maior o volume do papel, ou seja, uma folha muito porosa tem menos ligação entre fibras originando em um papel com baixa resistência superficial.

Observando ainda as TABELAS 12 e 13 e a FIGURA 21, nota-se que a permeância apresentou valores médios de 111,40 a 2,40 s. A propriedade de resistência a passagem do ar está relacionada com o volume aparente do papel e apresentou uma tendência crescente com a adição das MFCs e com o tratamento de refino, ou seja, com uma maior quantidade de materiais de pequenas dimensões, que ocupam os pequenos espaços entre as fibras, a passagem do ar é dificultada.

Os valores médios obtidos para permeância do tratamento testemunha foram próximos aos obtidos por MILANEZ *et al.* (2008) e MARANESI (2010) e superiores para os tratamentos com adição de MFCs.

Através dos resultados apresentados para as propriedades físicas do papel observa-se que a adição das MFCs promoveu diferenças significativas nas propriedades estudadas.

4.5.3 Propriedades mecânicas

Os valores médios para as propriedades mecânicas, resistência a tração, ao rasgo e ao arrebentamento, estão descritos nas TABELAS 14 e 15 e demonstrados nas FIGURAS 22 ao 24.

TABELA 14 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PAPEL 15° + MFCs

TRATAMENTO	ÍNDICE DE TRAÇÃO (N.m/g)		ÍNDICE DE RASGO (N.m/g)		ÍNDICE DE ARREBENTAMENTO (KPam ² /g)	
	X	σ	X	σ	X	σ
15°-0%	8,51 f	1,93	2,88 f	0,20	1,00 g	0,15
15°-1%	15,37 e	2,29	3,53 e	0,57	1,48 f	0,11
15°-2%	21,82 d	2,06	4,40 d	0,32	1,688 e	0,10
15°-3%	25,10 c	1,76	5,98 c	0,22	1,91 d	0,05
15°-4%	26,13 c	1,49	7,01 b	0,24	2,19 c	0,11
15°-5%	28,76 b	1,63	7,44 a	0,27	2,39 b	0,10
15°-6%	30,52 a	1,24	7,38 a	0,28	2,56 a	0,12
<i>P</i>	0,0001*		0,0001*		0,0001*	

NOTAS: Médias seguidas de letras diferentes em uma mesma coluna se diferem estatisticamente entre si pelo Teste de *Tukey* ao nível de 95% de confiança; X=média; CV=desvio padrão; *=significativo a 95% de confiabilidade; ^{ns}=não significativo a 95% de confiabilidade.

TABELA 15 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PAPEL 25° + MFCs

TRATAMENTO	ÍNDICE DE TRAÇÃO (N.m/g)		ÍNDICE DE RASGO (N.m/g)		ÍNDICE DE ARREBENTAMENTO (KPam ² /g)	
	X	σ	X	σ	X	σ
25°-0%	53,64 d	2,38	9,86 c	0,94	3,88 e	0,30
25°-1%	62,50 c	3,51	12,45 b	1,52	4,49 d	0,17
25°-2%	60,32 c	3,58	12,36 b	1,14	5,18 c	0,45
25°-3%	67,63 b	3,05	12,79 b	1,30	5,27 bc	0,50
25°-4%	69,33 b	4,08	12,03 b	0,42	5,59 b	0,34
25°-5%	75,60 a	4,44	13,86 a	0,62	5,59 b	0,29
25°-6%	70,15 b	3,16	12,04 b	0,07	6,02 a	0,56
<i>P</i>	0,0001*		0,0001*		0,0001*	

NOTAS: Médias seguidas de letras diferentes em uma mesma coluna se diferem estatisticamente entre si pelo Teste de *Tukey* ao nível de 95% de confiança; X=média; CV=desvio padrão; *=significativo a 95% de confiabilidade; ^{ns}=não significativo a 95% de confiabilidade.

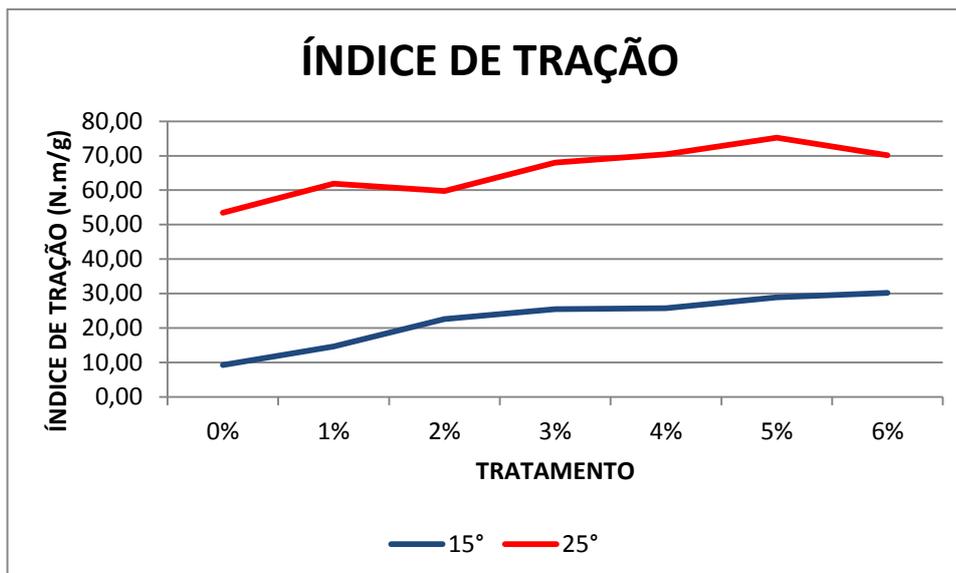


FIGURA 22 - VALORES MÉDIOS DO ÍNDICE DE TRAÇÃO DO PAPEL

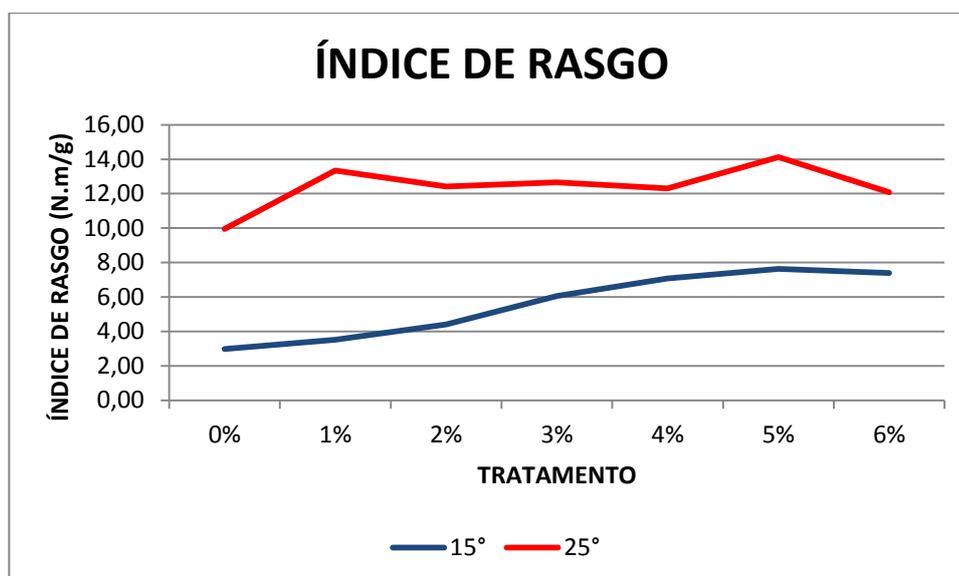


FIGURA 23 - VALORES MÉDIOS DO ÍNDICE DE RASGO DO PAPEL

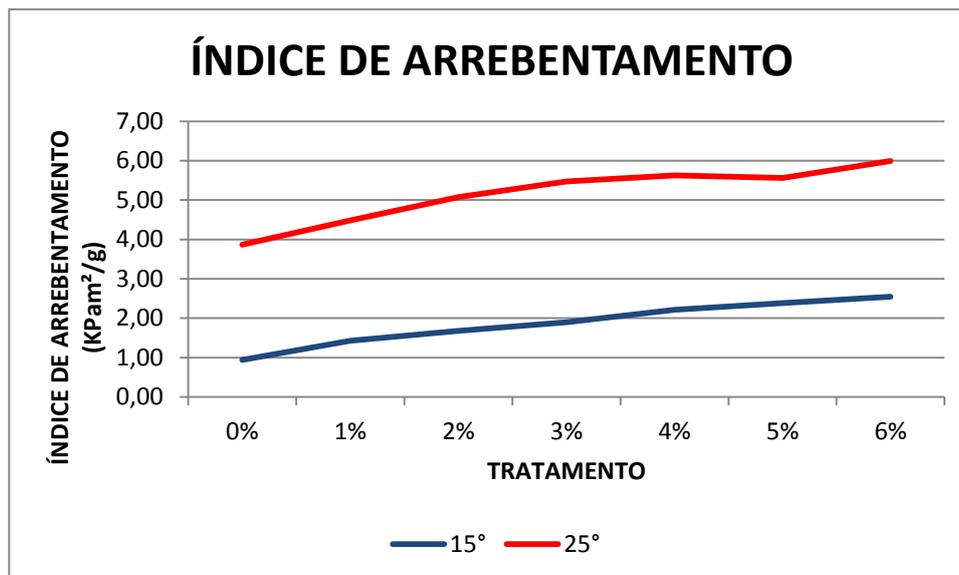


FIGURA 24 - VALORES MÉDIOS DO ÍNDICE DE ARREBENTAMENTO DO PAPEL

A partir das TABELAS 14 e 15 e da FIGURA 22 observa-se que o índice de tração variou de 75,597 a 8,505 N.m/g, sendo que houve um aumento significativo com o tratamento de refino e com adição das MFCs. O tratamento sem refino (grau de refinação 15°) apresentou um aumento maior com a adição das MFCs em relação ao tratamento com grau de refinação 25°.

A propriedade de tração é influenciada pelo comprimento das fibras e, principalmente, pelo tratamento de refino, ligação entre as fibras e pela formação e estrutura da folha (FERREIRA, 2008), aspectos que justificam a tendência de aumento de resistência da folha de papel com o tratamento de refino e principalmente com a adição das MFCs. Isso ocorre devido às características das MFCs que tem grande capacidade de ligação entre as fibras, promovendo assim uma melhor formação e folhas mais homogêneas.

O tratamento de refino também exerce a função de melhorar a capacidade de ligação entre as fibras virgens, conseqüentemente, a combinação dos tratamentos de refino e adição das MFCs conferem ao papel altas propriedades de resistência à tração.

Analisando o tratamento de grau de refinação 25° com adição de 6% MFCs observa-se que a adição das MFCs causou uma ligeira redução no índice de tração, que é justificada pelos fatores que afetam a propriedade de resistência a tração já citados.

O valor médio obtido para o tratamento testemunha (grau de refinação 15°/0% MFCs) apresentou valor inferior ao observado por MILANEZ *et al.* (2008), enquanto que o valor médio obtido para tratamento de grau de refinação 25°/5% MFCs foi próximo ao apresentado por MILANEZ *et al.* (2008) para seu tratamento de grau de refinação 39,3°, ou seja, com a adição das MFCs é possível reduzir o tempo de refino, tornando o processo mais rápido e, conseqüentemente, econômico.

Analisando a propriedade de resistência ao rasgo, descrita através do índice de rasgo nas TABELAS 14 e 15 e na FIGURA 23, observa-se que houve uma variação de 13,856 a 2,885 N.m/g, seguindo a mesma tendência de crescimento do índice de tração com a adição das MFCs e do tratamento de refino, porém para o tratamento com refino essa tendência foi em menor intensidade, pois a adição das microfibrilas não interferiu de forma significativa, apresentando resultados estatisticamente iguais para a maioria dos tratamentos realizados.

Alguns fatores influenciam a resistência ao rasgo, entre eles a quantidade de fibras e a resistência da ligação entre elas e, principalmente, o refino e o comprimento das fibras (FERREIRA, 2008). São esses fatores que justificam a combinação do processo de refino e a adição das MFCs, não apresentarem resultados relevantes. Isso provavelmente porque a quantidade de fibras de comprimento muito pequeno foi grande neste caso.

O valor médio do índice de rasgo encontrado para o tratamento sem refino e para o tratamento com refino foi superior ao observado por MILANEZ *et al.* (2008) e próximo dos valores médios propostos por outros autores.

A resistência ao arrebentamento, popularmente conhecida como resistência ao estouro, é apresentada através do índice de arrebentamento nas TABELAS 14 e 15 e na FIGURA 24 e apresentou uma variação de 6,020 a 1,002 KPam²/g. Isso significa uma tendência de crescimento da resistência com a adição das MFCs e com o tratamento de refino, mesma tendência observada, visivelmente, na resistência a tração.

A provável justificativa para que a tendência observada para a resistência ao arrebentamento tenha sido semelhante à observada para a resistência a tração é que as duas propriedades sejam afetadas pelos mesmos fatores, principalmente, a capacidade de ligação entre as fibras, o principal entre eles. Outros fatores que podem afetar essas propriedades são o comprimento das fibras, o processo de refino e a formação da estrutura da folha (FERREIRA, 2008).

Os valores médios obtidos para o índice de rasgo do tratamento sem refino foi próximo aos observados por outros autores e para o tratamento com refino se apresentou, significativamente, superior aos observados por MILANEZ *et al.* (2008).

Portanto, comparando, os tratamentos com adição das MFCs com os tratamentos testemunhas apresentados neste estudo e com trabalhos realizados por outros autores com materiais de características semelhantes, observa-se que a adição das MFCs proporciona um incremento no valor médio das propriedades avaliadas de no mínimo 19% para o índice de rasgo com grau de refinação 25° e de no máximo 73% para índice de tração com grau de refinação 15°, ou seja, a resistência do papel a tração aumentou, significativamente, com a adição das MFCs.

Assim, de modo geral, observamos que a adição das MFCs influencia positivamente nas propriedades de resistência, porém esse tipo de tratamento deve ser realizado considerando alguns parâmetros de grande relevância, como a quantidade a ser adicionada, para que não atue inversamente ao objetivo proposto, de incrementar os índices de resistência, que visa um papel com melhor propriedade de resistência, ou seja, um papel de melhor qualidade.

5. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos neste estudo as seguintes conclusões podem ser apresentadas:

- As microfibrilas de celulose obtidas pelo processo mecânico de desfibrilação apresentaram tamanhos micrométricos.
- As microfibrilas de celulose apresentaram viscosidade inferior à polpa celulósica devido ao tamanho das partículas.
- A cristalinidade das microfibrilas de celulose está dentro dos observados para materiais celulósicos.
- As propriedades ópticas, físicas e mecânicas foram influenciadas em diferentes graus com as adições das microfibrilas de celulose.
- Quanto às propriedades ópticas, estas são mais vulneráveis ao processo de refino do que a adição das microfibrilas de celulose, ou seja, a adição das microfibrilas de celulose não afetou significativamente a alvura e a opacidade do papel.
- Quanto às propriedades físicas do papel, gramatura, espessura, densidade e volume aparente e permeância, estas foram influenciadas tanto pelo processo de refino quanto pela adição das microfibrilas de celulose.
- Quanto às propriedades mecânicas, resistência à tração, ao rasgo e ao arrebitamento, estas foram influenciadas tanto pelo processo de refino quanto pela adição das microfibrilas de celulose.
- Entre as propriedades mecânicas, a resistência à tração foi que sofreu maior influência pela adição das microfibrilas de celulose.
- A utilização das microfibrilas de celulose, no processo de fabricação do papel, apresentou-se tecnicamente viável.
- A combinação controlada do tratamento de refino com a adição das microfibrilas de celulose, no processo de fabricação do papel, apresentou-se tecnicamente viável.

As microfibrilas de celulose podem ser empregadas com o objetivo de desenvolver novos produtos ou, ainda, como base para melhorar a qualidade dos produtos utilizados nos dias de hoje.

6. RECOMENDAÇÕES

Com base nos resultados e conclusões obtidos neste estudo as seguintes recomendações podem ser apresentadas:

- Avaliar os parâmetros de obtenção das microfibrilas de celulose, a fim de desenvolver uma melhor metodologia para a sua produção.
- Buscar novas técnicas de caracterização das microfibrilas de celulose, a fim de conhecer melhor este material.
- Propor um estudo que vise encontrar um ponto ótimo para a combinação do tratamento de refino e a adição das microfibrilas de celulose no papel.
- Avaliar a possibilidade de substituir os aditivos químicos pela adição das microfibrilas de celulose na produção de papel.
- Propor estudos que visem desenvolver novos produtos a partir das microfibrilas de celulose devido as suas propriedades singulares.
- Avaliar a viabilidade econômica e financeira da produção das microfibrilas de celulose em escala industrial e da utilização das microfibrilas de celulose na produção de papel.

REFERÊNCIA BIBLIOGRAFICA

ABE, K.; IWAMOTO, S.; YANO, H.. Obtaining Cellulose Nanofibers with a Uniform Width of 15 nm from Wood. **Biomacromolecules**. v.8, n.10, p. 3276-3278, 2007.

ABE, K.; YANO, H.. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates isolated from fiber and parenchyma cells of Moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*). **Cellulose**. v.17, p. 271-277, 2010.

ABE, K.; YANO, H.. Formation of hydrogels from cellulose nanofibers. **Carbohydrate Polymers**. v.85, p.733–737, 2011.

ANDRADE, A. S.. **Utilização de micropartículas de lignina kraft combinadas com amido anfótero visando o aumento das propriedades do papel embalagem**. 2010, 196p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná.

BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel. **Dados do setor- 2011**. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/bra/estatisticas/pdf/booklet/booklet.pdf>. Acesso em: 05/10/2011

DOORS SLIDING. Specializes in providing doors sliding. **Cellulose Structure**. 2011. Disponível em: <http://doors-sliding.com/doors-sliding-images/cellulose-structure-2.html>. Acesso em: 11/01/2012.

D'ALMEIDA, M. L. **Celulose e Papel**. São Paulo. Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo. v.1, 2ª Edição. 1988a.

D'ALMEIDA, M. L. **Celulose e Papel**. São Paulo. Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo. v.2, 2ª Edição. 1988b.

FAE BUSINESS. **O mercado de celulose e papel**. n.1, 2001.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood. Chemistry: Ultrastructure: Reactions**. Berlin. Walter de Gruyter. 1989.

FERREIRA, P.. **Propriedades do papel**. Ciência e Tecnologia da pasta do papel. Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra. 2008.

FOELKEL, C.. Propriedades papeleiras das árvores, madeiras e fibras celulósicas dos eucaliptos. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**. 2009.

GAGNON, G. R.; RIGDAL, R.; SCHUAL-BERKE, J.; BILODEAU, M.; BOUSFIELD, D.W. The effect of nano-fibrillated cellulose on the mechanical properties of polymer films. **TAPPI**. 2010.

HAMADA, H.; BECKVERMIT, J.; BOUSFIELD, D. W.. Nanofibrillated cellulose with fine clay as a coating agent to improve print quality. **PaperCon – Talent, Technology and Transformation**. Atlanta, 2010.

HASSAN, E. A.; HASSAN, M.L.; OKSMAN, K.. Improving bagasse pulp paper sheet properties with microfibrillated cellulose isolated from xylanase-treated bagasse. **Wood and Fiber Science**. v.43, n.1, 2011.

HENG, P. W.; KOO, S. O. M. Y.. The Influence of Microcrystalline Cellulose Grade on Shape and Shape Distributions of Pellets Produced by Extrusion-Spheronization. **Chem. Pharm. Bull**. v.49, n.11, p.1383-1387, 2001.

HENRIKSSON, M.; CELLULOSE NANOFIBRIL NETWORKS AND COMPOSITES - PREPARATION, STRUCTURE AND PROPERTIES. **American Chemical Society Publications**. 2008.

HENTZE, H. P.. **From Nanocellulose Science towards Applications**. VTT – Technical Research Center of Finland. PulPaper, 2010.

IOELOVICH, M. Structure and properties nano-particles used in paper compositions. **XXI TECNICELPA Conference and Exhibition / VI CIADICYP**. Lisbon, Portugal 2010.

KANG, T.; PAULAPURO, H.. Effect external fibrillation on paper strength. **PULP & PAPER CANADA**. p.51-54, 2006.

KNUST, A.. **Process installation and optimization to refine and produce NFC material**. Apresentação Power Point. Aalto University. Sem data.

LUU, W. T.^a; BOUSFIELD, D. W.; KETTLE, J.. Application of nano-fibrillated cellulose as a paper surface treatment for inkjet printing. **PaperCon**. p. 2222, 2011.

LUU, W. T.^b; RICHMOND, F.; BILADEAU, M.; BOUSFIELD, D. W.; Nano-fibrillated cellulose as a paper surface treatment for inkjet printing. **TAPPI**. International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials, 2011.

LWARCEL. Celulose, Processo industrial, **Branqueamento**. Disponível em: http://www.lwart.com.br/site/content/lwarcel/celulose_processo_industrial_etapa.asp?id=13. Acesso em: 28/05/2011.

MARANESI, G. L.. **Influência de variáveis do processo de produção industrial na qualidade da polpa kraft de eucalipto**. 2010. 64p. Dissertação de mestrado (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Viçosa.

MILANEZ, A. F.; COLODETTE, J. L.; CARVALHO, A. M. M. L.. Condições ótimas para branquear polpa *kraft* de eucalipto com uma sequência de três estágios. **Scientia Florestalis**. v. 36, n. 78, p. 105-113, Piracicaba, 2008.

MIMMS, A. **Kraft pulping, a compilation of notes**. Atlanta. TAPPI PRESS. ed.2, 181p. 1993.

NAKAGAITO, A. N.. **Bio-nanocomposites based on cellulose microfibril**. Abstracts (Ph D for Graduate School of Agriculture). Sustainable humanosphere: bulletin of Research Institute for Sustainable Humanosphere, Kyoto University. v.1, p.27-28. 2005.

OKAHISA, Y.; YOSHIDA, A.; MIYAGUCHI, S.; YANO H.. Optically transparent wood–cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light-emitting diode displays. **Composites Science and Technology**. n.69, p.1958–1961, 2009.

PÖHLER, T.; LAPPALAINEN, T.; TAMMELIN, T.; ERONEN, P.; HIEKKATAIPALE, P.; VEHNÄINEN, A.; KOSKINEN, T. M.. Influence of fibrillation method on the character of nanofibrillated cellulose (NFC). **VTT Technical Research Centre of Finland**. The Finnish Centre for Nanocellulosic Technologies Espoo, Finland. 2010

ROEDER, T.; MOOSBAUER, J.; FASCHING, M.; BOHN, A.; FINK, H-P.; BALDINGER, T.; SIXTA, H.. Crystallinity determination of native cellulose – comparison of analytical methods. **Lenzinger Berichte**. n.86, p.85-89, 2006.

SAMISTRARO, G. **Propriedades químicas e físicas da polpa e papel Kraft por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)**. 2008. 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná.

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.

SPENCE, K. L.; VENDITTI, R. A.; HABIBI, Y.; ROJAS, O. J.; PAWLAK, J. J.. Aspects of Raw Materials and Processing Conditions on the Production and Utilization of Microfibrillated Cellulose. **International Conference of Nanotechnology for the Forest Products Industry**. Technical Advances and Applications in Nanotech Products. Otaniemi, Espoo, Finland. 2010.

SPENCE, K. L. **Processing and Properties of Microfibrillated Cellulose**. 2011. 269p. Dissertação (PhD Forest Biomaterials) - North Carolina State University.

STELTE, W.; SANADI, A.. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from two commercial hardwood and softwood pulps. **Ind. Eng. Chem. Res.** v.48, n.24, p. 11211-11219, 2009.

SUBRAMANIAN, R.; KONONOV, A.; KANG, T.; PALTAKARI, J.; PAULAPURO, H.. Structure and properties of some natural cellulosic fibrils. **BioResources**. v.3, n.1, p. 192-203, 2008).

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.

TORVINEN, K.; HELIN, T.; KIISKINEN, H.; HELLÉN, E.; HOHENTHAL, C.; KETOJA, J.. **TAPPI**. International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials, 2011.

VEIGEL, S.; MÜLLER, U.; KONNERTH, J.; GINDL, W.. **Cellulose fibers and nanofibrils for adhesive reinforcement**. BOKU - University of Natural Resources and Life Science, Department of Material Sciences and Process Engineering, Institute of Wood Science and Technology. Sem referência de data.

WANG, S.; CHENG, Q.; RIALS, T. G.; LEE, S-H.. **Cellulose Microfibril/Nanofibril and Its Nanocomposites**. 8th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium. Tennessee Forest Products Center, University of Tennessee, 2006.

WANG, B.; SAIN, M.. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. **COMPOSITES SCIENCE AND TECHNOLOGY**. V.67, p.2521–2527, 2007.

YANO H.; NAKAGAITO A. N.. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. **Applied Physics A – Materials Science & Processing**. n.78, p. 547–552. 2004.

YANO, H.; NAKAGAITO, A. N.; IWAMOTO, S.. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A – Materials Science & Processing**. n.89, p. 461–466, 2007.

YANO, H.; IWANAMOTO, S.; ABE, K.. The Effect of Hemicelluloses on Wood Pulp Nanofibrillation and Nanofiber Network Characteristics. **Biomacromolecules**., v.9, p.1022–1026, 2008.

YANO, H.; UETAMI, K.. Nanofibrillation of Wood Pulp Using a High-Speed Blender. **Biomacromolecules**. 2010.

ZANUNCIO, A. J. V.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.. Características químicas da polpa celulósica de eucalipto e as propriedades ópticas e físico-mecânicas do papel. **Ciência da madeira (Braz. J. Wood Sci.)**. v. 02, n. 02, p. 75-85, Pelotas, 2011.

ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUB, E.. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. **Carbohydrate Polymers**. n.79, p. 1086–1093. 2010.

ANEXOS

TABELA 16 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DA VISCOSIDADE DA POLPA CELULÓSICA E DAS MFCs

VISCOSIDADE					
Fonte de variação	Soma do quadrados	GL	Quadrado médio	F	Probabilidade
Amostras	164,327	1	164,327	24649,00	0,0001
Erro	0,0266667	4	0,00666667		

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

TABELA 17 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA ALVURA DAS FOLHAS 15° + MFCs

ALVURA					
Fonte de variação	Soma do quadrados	GL	Quadrado médio	F	Probabilidade
Amostras	7,68686	6	1,28114	5,06	0,0003
Erro	15,943	63	0,253063		

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

TABELA 18 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA ALVURA DAS FOLHAS 25° +MFCs

ALVURA					
Fonte de variação	Soma do quadrados	GL	Quadrado médio	F	Probabilidade
Amostras	77,0357	6	12,8393	93,21	0,0001
Erro	8,678	63	0,137746		

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

TABELA 19 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA OPACIDADE DAS FOLHAS 15° + MFCs

OPACIDADE					
Fonte de variação	Soma do quadrados	GL	Quadrado médio	F	Probabilidade
Amostras	4,58886	6	0,76481	14,74	0,0001
Erro	3,269	63	0,0518889		

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

TABELA 20 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA OPACIDADE DAS FOLHAS 25° +MFCs

OPACIDADE					
Fonte de variação	Soma do quadrados	GL	Quadrado médio	F	Probabilidade
Amostras	34,4074	6	5,73457	45,87	0,0001
Erro	7,876	63	0,125016		

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

TABELA 21 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA TEOR DE UMIDADE (T.U.) 15° + MFCs

T.U.					
Fonte de variação	Soma do quadrados	GL	Quadrado médio	F	Probabilidade
Amostras	16,0886	6	2,68144	796,74	0,0001
Erro	0,212029	63	0,00336553		

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

TABELA 22 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA TEOR DE UMIDADE (T.U.) 25° + MFCs

T.U.					
Fonte de variação	Soma do quadrados	GL	Quadrado médio	F	Probabilidade
Amostras	1,28853	6	0,214755	84,03	0,0001
Erro	0,161	63	0,00255556		

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

TABELA 23 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA GRAMATURA 15° + MFCs

GRAMATURA					
Fonte de variação	Soma do quadrados	GL	Quadrado médio	F	Probabilidade
Amostras	53,8523	6	8,97538	108,12	0,0001
Erro	5,22968	63	0,0830108		

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

TABELA 24 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA GRAMATURA 25° + MFCs

GRAMATURA					
Fonte de variação	Soma do quadrados	GL	Quadrado médio	F	Probabilidade
Amostras	141,302	6	23,5503	271,41	0,0001
Erro	5,46656	63	0,0867708		

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

TABELA 25 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA ESPESSURA 15° + MFCs

ESPESSURA					
Fonte de variação	Soma do quadrados	GL	Quadrado médio	F	Probabilidade
Amostras	1588,57	6	264,762	37,85	0,0001
Erro	440,7	63	6,99524		

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

TABELA 26 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA ESPESSURA 25° + MFCs

ESPESSURA					
Fonte de variação	Soma do quadrados	GL	Quadrado médio	F	Probabilidade
Amostras	1613,69	6	268,948	44,91	0,0001
Erro	377,3	63	5,98889		

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

TABELA 27 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DENSIDADE APARENTE 15° + MFCs

DENSIDADE APARENTE					
Fonte de variação	Soma do quadrados	GL	Quadrado médio	F	Probabilidade
Amostras	0,00881797	6	0,00146966	20,52	0,0001
Erro	0,0045113	63	0,0000716079		

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

TABELA 28 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DENSIDADE APARENTE 25° + MFCs

DENSIDADE APARENTE					
Fonte de variação	Soma do quadrados	GL	Quadrado médio	F	Probabilidade
Amostras	0,0129866	6	0,00216443	18,59	0,0001
Erro	0,0073363	63	0,000116449		

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

TABELA 29 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA VOLUME APARENTE 15° + MFCs

VOLUME APARENTE					
Fonte de variação	Soma do quadrados	GL	Quadrado médio	F	Probabilidade
Amostras	0,220023	6	0,0366705	20,71	0,0001
Erro	0,111543	63	0,00177053		

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

TABELA 30 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA VOLUME APARENTE 25° + MFCs

VOLUME APARENTE					
Fonte de variação	Soma do quadrados	GL	Quadrado médio	F	Probabilidade
Amostras	0,150481	6	0,0250801	18,56	0,0001
Erro	0,085143	63	0,00135148		

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

TABELA 31 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PERMEÂNCIA 15° + MFCs

PERMEÂNCIA					
Fonte de variação	Soma do quadrados	GL	Quadrado médio	F	Probabilidade
Amostras	3735,99	6	622,665	469,63	0,0001
Erro	83,5287	63	1,32585		

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

TABELA 32 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PERMEÂNCIA 25° + MFCs

PERMEÂNCIA					
Fonte de variação	Soma do quadrados	GL	Quadrado médio	F	Probabilidade
Amostras	86210,2	6	14368,4	1365,62	0,0001
Erro	662,855	63	10,5215		

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

TABELA 33 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA ÍNDICE DE TRAÇÃO 15° + MFCs

ÍNDICE DE TRAÇÃO					
Fonte de variação	Soma do quadrados	GL	Quadrado médio	F	Probabilidade
Amostras	3703,85	6	617,308	190,26	0,0001
Erro	204,404	63	3,24451		

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

TABELA 34 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA ÍNDICE DE TRAÇÃO 25° + MFCs

ÍNDICE DE TRAÇÃO					
Fonte de variação	Soma do quadrados	GL	Quadrado médio	F	Probabilidade
Amostras	3191,13	6	531,854	43,09	0,0001
Erro	777,516	63	12,3415		

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

TABELA 35 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA ÍNDICE DE RASGO 15° + MFCs

ÍNDICE DE RASGO					
Fonte de variação	Soma do quadrados	GL	Quadrado médio	F	Probabilidade
Amostras	217,082	6	36,1803	349,97	0,0001
Erro	6,51305	63	0,103382		

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

TABELA 36 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA ÍNDICE DE RASGO 25° + MFCs

ÍNDICE DE RASGO					
Fonte de variação	Soma do quadrados	GL	Quadrado médio	F	Probabilidade
Amostras	86,294	6	14,3823	14,97	0,0001
Erro	60,5452	63	0,961035		

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

TABELA 37 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA ÍNDICE DE ARREBENT. 15° + MFCs

ÍNDICE DE ARREBENTAMENTO					
Fonte de variação	Soma do quadrados	GL	Quadrado médio	F	Probabilidade
Amostras	17,8301	6	2,97168	251,36	0,0001
Erro	0,744823	63	0,0118226		

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

TABELA 38 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA ÍNDICE DE ARREBENT. 25° + MFCs

ÍNDICE DE ARREBENTAMENTO					
Fonte de variação	Soma do quadrados	GL	Quadrado médio	F	Probabilidade
Amostras	31,9826	6	5,33043	34,05	0,0001
Erro	9,86132	63	0,156529		

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