



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

---

ROSIELI LEMES DE FARIAS

**ESTUDO DA CORRELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES  
ÓPTICAS E MECÂNICAS DO PAPEL KRAFT VARIANDO  
O NÚMERO KAPPA**

---

CURITIBA – PR  
Abril, 2015



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

---

ROSIÉLI LEMES DE FARIAS

**ESTUDO DA CORRELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES  
ÓPTICAS E MECÂNICAS DO PAPEL KRAFT VARIANDO  
O NÚMERO KAPPA**

Dissertação de Mestrado, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, como requisito obrigatório para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, orientado pelo Prof. Dr. Evaldo Ribeiro.

---

CURITIBA – PR  
Abril, 2015

---

F224e

Farias, Rosiéli Lemes de

Estudo da correlação entre propriedades ópticas e mecânicas do papel kraft variando o número kappa/ Rosiéli Lemes de Farias. – Curitiba, 2015.  
83 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,  
Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, 2015.

Orientador: Evaldo Ribeiro .  
Bibliografia: p. 80-83.

1. Papel - Propriedades. 2. Raman, Espectroscopia de. 3. Espectroscopia infravermelha. I. Universidade Federal do Paraná. II. Ribeiro, Evaldo. III. Título.

CDD: 676.287

---



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE  
Setor de Tecnologia

### RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos quatorze dias do mês de abril de 2015, no Salão Nobre do Setor de Tecnologia - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Sofia C. M. de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima nonagésima oitava defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof. Dr. Evaldo Ribeiro (UFPR), Ismael Leandro Graff (UFPR), Virgílio de Carvalho dos Anjos (UFJF). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **ROSELI LEMES DE FARIAS** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“ESTUDO DA CORRELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES ÓPTICAS E MECÂNICAS DO PAPEL KRAFT VARIANDO O NUMERO KAPPA”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela Aprovado do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 14 de abril de 2015.

Prof. Dr. Evaldo Ribeiro  
Orientador

Prof. Dr. Ismael Leandro Graff  
Examinador

Prof. Dr. Virgílio de Carvalho dos Anjos  
Examinador

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Sofia C. M. de Oliveira  
Coordenador do PIPE



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

Aos meus pais Luiz e Roseli e minhas irmãs Liziani e Gislayni. Ao meu amor, amigo e  
namorado Rodrigo de Mattos.

Por todo o incentivo, confiança, amor e serenidade que recebi de vocês e,  
principalmente, por compreender que todo o meu esforço e o tempo que deixei de  
conviver tem como objetivo nossa felicidade. Amo vocês!



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

### AGRADECIMENTOS

A **Deus**, por amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades, mostrar os caminhos nas horas incertas e me suprir em todas as necessidades.

Ao meu orientador e amigo **Dr. Evaldo Ribeiro**, por acreditar em mim e me mostrar o caminho. Por ser exemplo como pessoa e como profissional, o qual sempre fará parte da minha vida. Sua orientação, atenciosa e competente, foi um dos maiores aprendizados que tive durante este mestrado.

Ao professor e amigo, **Dr. Ivo Neitzel**, pela confiança e incentivo a pesquisa.

Ao **SENAI Telêmaco Borba**, pelo incentivo à pesquisa e apoio financeiro, sem o qual este estudo jamais seria possível.

À **Faculdade de Telêmaco Borba**, pela importante contribuição no desenvolvimento das disciplinas.

Ao professor **Dr. Ricardo Zanon**, UDESC Joinville e ao professor **Dr. Cyro Ketzer Saul**, UFPR; pelo apoio na realização dos ensaios deste estudo.

A minha família, amigos e todos que contribuíram para que a realização deste estudo fosse possível.



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

### RESUMO

O estudo proposto nesse trabalho tem como objetivo aplicar o uso de técnicas de espectroscopia óptica em amostras de papel Kraft para levantar informações quantitativas com a finalidade de comparar e correlacionar esses resultados com os obtidos através de ensaios de resistência mecânica do papel. Para tanto, foram produzidas amostras de papel Kraft em laboratório com diferentes gramaturas, a partir de amostras com número Kappa 10, 32, 43, 50 e 78 as quais passaram pelos testes de resistência à tração, alongamento, arrebentamento e rigidez Tabber, a fim de buscar correlação com os resultados obtidos através das técnicas de espectroscopia Raman, absorção infravermelho e UV-VIS. A análise de espalhamento Raman possibilitou encontrar uma estrutura isolada relacionada à lignina que apresenta dependência linear de sua intensidade em função do número Kappa. Esta linearidade é reprodutível para as diversas gramaturas e permite a quantificação da presença de lignina na composição do papel Kraft. As medidas de absorção de infravermelho também permitiram identificar uma estrutura que apresenta relação direta com o número Kappa, sendo reprodutível para as diversas gramaturas e consistente em todo o conjunto de amostras. Esta vibração não está catalogada na literatura, mas acreditamos ser possível creditá-la à presença de lignina dada à relação linear (similar ao que foi observado para espalhamento Raman) com o número Kappa. Temos, portanto, duas medidas independentes apontando uma possibilidade de quantificar o número Kappa através de medidas puramente ópticas. Já as medidas de absorção UV-VIS-NIR apresentam estruturas com forte absorbância que notadamente dependem da composição dos papéis. Numa primeira análise escolhemos uma região espectral livre dessas estruturas dependentes da composição, que deveria supostamente obedecer à lei de Lambert. Após análise cuidadosa verificamos que a absorbância a 1300 nm depende exclusivamente da espessura/gramatura da amostra e apresenta comportamento similar ao de algumas propriedades mecânicas. Ao fazer os gráficos dessas propriedades mecânicas do papel em função da absorbância, encontramos relações lineares com alto grau de consistência, independente da grande variação de número Kappa do conjunto de amostras. Desta maneira, a medida de absorbância em 1300 nm, associada a uma das medidas de propriedades químicas (Raman ou infravermelho) possibilitariam a identificação (ou pelo menos a previsão com bom grau de precisão) das propriedades mecânicas mais importantes para a indústria de papel. Estes resultados globais não foram documentados na literatura até o momento e a possibilidade do desenvolvimento de técnicas de sensoriamento em tempo real para indústria papeleira é alta, atestando a relevância dos resultados desta dissertação para a área.



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

### ABSTRACT

The study developed in the present work aims to use optical spectroscopy techniques in order to assess quantitative information on Kraft paper samples that will be correlated with the results of samples' mechanical properties. Kraft paper samples were produced with different grammages from pulps with kappa numbers 10, 32, 43, 50, and 78, and they were submitted to mechanical tests such as tensile strength, stretch (elongation), bursting strength and Tabber stiffness, in order to seek any correlation to data from Raman spectroscopy, infrared absorption and UV-Vis absorption. Raman scattering analysis allowed us to find an isolated spectral structure related to lignin which intensity depends linearly with kappa number. This linear relationship is reproducible for all the grammage values and allows the lignin quantification on Kraft paper composition. Infrared absorption measurements also allowed us to identify an isolated spectral structure that is directly related to the paper kappa values, being consistent within our sample set. This particular vibration is not listed in the paper literature however we believe that we may assign it as lignin-related because of the clear linear relationship with kappa (similar to what was found for Raman spectroscopy). That means that we have devised two independent measurements that points to a quantification of kappa number from optical-only measurements. UV-Vis measurements, on their way, present absorbing structures that are dependent from paper composition. After a careful analysis we have chosen a spectral range that is free from those structures, and it should supposedly obey to the Lambert law. We verify that absorbance at 1300 nm depends exclusively on the sample thickness/grammage and presents behavior that is similar to some of the measured mechanical properties. When plotting those mechanical properties against absorbance at 1300 nm, we found linear relationships with a high degree of consistency, irrespective to the large kappa spread of our sample set. Thus, by mixing the absorbance at 1300 nm with one of the previous chemical properties techniques (either Raman or infrared) we would be able to identify (or at least to predict with a good accuracy) the most relevant paper mechanical properties regarding paper industry. These global results were not found in the literature, to the best of our knowledge, and there is a high potential for developing real-time sensing techniques for the paper industry, which attests the relevance of this dissertation results for the area.



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

### LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Posição central dos picos característicos do espectro Raman de celulose, lignina, polpa Kraft de fibras longas branqueadas e pasta termomecânica (TMP). Todos os valores em $\text{cm}^{-1}$ . Reproduzido de CONNERS e BANERJEE (1995). .....	36
Tabela 2 - Normas utilizadas na preparação de amostras. ....	45
Tabela 3 - Normas utilizadas nos testes mecânicos. ....	45
Tabela 4 - Resultados dos testes mecânicos para as amostras de papel Kraft Kappa 10 .....	48
Tabela 5 - Resultados dos testes mecânicos para as amostras de papel Kraft Kappa 32 .....	49
Tabela 6 - Resultados dos testes mecânicos para as amostras de papel Kraft Kappa 43 .....	51
Tabela 7 - Resultados dos testes mecânicos para as amostras de papel Kraft Kappa 50 .....	52
Tabela 8 - Resultados dos testes mecânicos para as amostras de papel Kraft Kappa 78 .....	53
Tabela 9 - Resultados Fator R de Pearson para os ajustes lineares das propriedades mecânicas graficadas como função da absorbância das amostras. ....	67

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1–Esquema do crescimento celular e da formação da fibra. Fonte: Teoria do Cozimento, METSO, 2013. ....	17
Figura 2–Estrutura da fibra longa. Fonte: KLOCK, 2005.....	18
Figura 3 - Fórmula da celulose - a. Parte central da cadeia molecular; b. Grupos terminais redutores e não redutores .Fonte: KLOCK, 2005.....	19
Figura 4–Esquema da molécula de Hemicelulose. Fonte: METSO, 2013.....	20
Figura 5–Representação da macromolécula de lignina. Fonte: METSO, 2013 .....	21
Figura 6 - Representação esquemática do processo Kraft, desde a extração até o uso do produto final nas máquinas formadoras de papel. <b>Fonte: METSO, 2013.</b> .....	23
Figura 7 – Esquema de uma máquina de papel Fourdrinier. Fonte: ANDRIONI, 2009 .....	24
Figura 8 – Caixa de entrada e mesa formadora de uma máquina de papel. Fonte: ANDRIONI, 2009.....	30
Figura 9 – Dinamômetro de Tração. Fonte: REGMED, 2014 .....	31
Figura 10 – a) Müllen Test. b) Diafragma de pressão. Fonte: REGMED, 2014.....	32
Figura 11 – Tabber Test. Fonte: Do autor, 2014.....	34
Figura 12 – Digestor rotativo laboratorial. Fonte: REGMED, 2014.....	43
Figura 13 – a) Formador de folhas laboratorial b) Folha de papel produzida em laboratório.....	44
Figura 14 – (a) Resistência à tração e (b) alongamento para as amostras de papel Kraft de Kappa 10. ....	48
Figura 15 – (a) Resistência ao arrebentamento e (b) rigidez Tabber para as amostras de papel Kraft de Kappa 10 .....	49
Figura 16 – (a) Resistência à tração e (b) alongamento para as amostras de papel Kraft de Kappa 32. ....	50
Figura 17 – (a) Resistência ao arrebentamento e (b) rigidez Tabber para as amostras de papel Kraft de Kappa 32 .....	50
Figura 18 – (a) Resistência à tração e (b) alongamento para as amostras de papel Kraft de Kappa 43. ....	51
Figura 19 – (a) Resistência ao arrebentamento e (b) rigidez Tabber para as amostras de papel Kraft de Kappa 43 .....	51
Figura 20 – (a) Resistência à tração e (b) alongamento para as amostras de papel Kraft de Kappa 50. ....	52
Figura 21 – (a) Resistência ao arrebentamento e (b) rigidez Tabber para as amostras de papel Kraft de Kappa 50 .....	53
Figura 22 – (a) Resistência à tração e (b) alongamento para as amostras de papel Kraft de Kappa 43. ....	54
Figura 23 – (a) Resistência ao arrebentamento e (b) rigidez Tabber para as amostras de papel Kraft de Kappa 78 .....	54
Figura 24 – Espectros Raman das amostras 7 a 12 para Kappa 32.....	55
Figura 25 – Espectro Raman das amostras 19 a 24 para Kappa 50.....	56
Figura 26 – Espectro Raman amostras de maior gramatura de cada número Kappa. ....	58
Figura 27 – Espectro Raman das amostras de maior gramatura na faixa de 800 a 1700 cm <sup>-1</sup> de cada número Kappa.....	59

Figura 28 – Intensidade do pico em $1604\text{ cm}^{-1}$ em relação ao número Kappa. A incerteza na intensidade é menor que o tamanho do quadro que representa os pontos experimentais .....	60
Figura 29 – Espectro de absorção no infravermelho das amostras 7 a 12 para Kappa 32. ....	61
Figura 30 – Espectros de absorção no infravermelho das amostras 19 a 24 para Kappa 50.....	61
Figura 31 – Espectro de absorção no infravermelho amostras 6, 12, 18, 24 e 30 .....	63
Figura 32 – Espectro de absorção no infravermelho das amostras 6, 12, 18, 24 e 30.....	63
Figura 33 – Intensidade da absorção no infravermelho em $2350\text{ cm}^{-1}$ das amostras 6, 12, 18, 24 e 30 em comparação ao número Kappa .....	64
Figura 34 – Espectro de absorção UV-VIS-NIR da amostra 1, Kappa 10.....	66
Figura 35 – Espectro de absorção UV-VIS-NIR do conjunto de amostras Kappa 10.....	67
Figura 36 – Absorbância UV-VIS-NIR a $1300\text{ nm}$ do conjunto de amostras Kappa 10 em função da gramatura.....	69
Figura 37 – Absorbância em $1300\text{ cm}^{-1}$ em relação a gramatura para os valores de (a) Resistência à tração e (b) alongamento para as amostras de papel Kraft de Kappa 10.....	69
Figura 38 – Absorbância em $1300\text{ cm}^{-1}$ em relação a gramatura para os valores de (a) Resistência ao arrebentamento e (b) rigidez Tabber para as amostras de papel Kraft de Kappa 10 .....	70
Figura 39 – Absorbância em $1300\text{ cm}^{-1}$ em relação a gramatura para os valores de (a) Resistência à tração e (b) alongamento para as amostras de papel Kraft de Kappa 32.....	70
Figura 40 – Absorbância em $1300\text{ cm}^{-1}$ em relação a gramatura para os valores de (a) Resistência ao arrebentamento e (b) rigidez Tabber para as amostras de papel Kraft de Kappa 32 .....	71
Figura 41 – Absorbância em $1300\text{ cm}^{-1}$ em relação a gramatura para os valores de (a) Resistência à tração e (b) alongamento para as amostras de papel Kraft de Kappa 43.....	71
Figura 42 – Absorbância em $1300\text{ cm}^{-1}$ em relação a gramatura para os valores de (a) Resistência ao arrebentamento e (b) rigidez Tabber para as amostras de papel Kraft de Kappa 43 .....	72
Figura 43 – Absorbância em $1300\text{ cm}^{-1}$ em relação a gramatura para os valores de (a) Resistência à tração e (b) alongamento para as amostras de papel Kraft de Kappa 50.....	72
Figura 44 – Absorbância em $1300\text{ cm}^{-1}$ em relação a gramatura para os valores de (a) Resistência ao arrebentamento e (b) rigidez Tabber para as amostras de papel Kraft de Kappa 50 .....	73
Figura 45 – Absorbância em $1300\text{ cm}^{-1}$ em relação a gramatura para os valores de (a) Resistência à tração e (b) alongamento para as amostras de papel Kraft de Kappa 78.....	73
Figura 46 – Absorbância em $1300\text{ cm}^{-1}$ em relação a gramatura para os valores de (a) Resistência ao arrebentamento e (b) rigidez Tabber para as amostras de papel Kraft de Kappa 78 .....	74
Figura 47 – Absorbância em $1300\text{ cm}^{-1}$ em relação a gramatura para os todas as amostras.....	75



# UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
1.1. OBJETIVO GERAL .....	13
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	14
1.3. MOTIVAÇÃO .....	14
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>16</b>
2.1. HISTÓRIA DO PAPEL .....	16
2.2. MATÉRIA PRIMA .....	16
2.2.1. Fibra Longa - <i>Softwood</i> .....	18
2.2.2. Celulose.....	19
2.2.3. Hemicelulose.....	20
2.2.4. Lignina .....	21
2.3. POLPAÇÃO KRAFT.....	22
2.4. FABRICAÇÃO DE PAPEL.....	23
2.5. TIPOS DE PAPEIS .....	25
2.6. PAPEL EMBALAGEM.....	26
2.7. PROPRIEDADES FÍSICO- MECÂNICAS DO PAPEL.....	29
2.7.1. Gramatura.....	29
2.7.2. Resistência à tração .....	31
2.7.3. Resistência ao arrebentamento .....	32
2.7.4. Resistência à flexão ou à rigidez .....	33
<b>2.8. TÉCNICAS ÓPTICAS</b> .....	<b>35</b>
2.8.1. Espectroscopia Raman .....	35
2.8.2. Espectroscopia de Infravermelho .....	38
2.8.3. Espectroscopia UV – VIS .....	40
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>42</b>
3.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	42
3.2. TESTES MECÂNICOS .....	45
3.3. MEDIDAS ÓPTICAS.....	46
3.4. COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DE PEARSON .....	47
<b>4. RESULTADOS</b> .....	<b>48</b>
4.1. RESULTADOS DOS TESTES MECÂNICOS .....	48
4.2. RESULTADOS RAMAN E INFRAVERMELHO .....	55
4.3. RESULTADOS UV-VIS .....	65
<b>5 - CONCLUSÕES</b> .....	<b>77</b>
<b>6 - PERSPECTIVAS</b> .....	<b>78</b>
<b>7 - PUBLICAÇÕES</b> .....	<b>79</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>80</b>



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

### 1. INTRODUÇÃO

O uso de técnicas ópticas tem se destacado em inúmeros setores de pesquisa, por tratar-se de análises de alta confiabilidade, capazes de gerar resultados em um curto espaço de tempo, muitas vezes sem necessitar de refinada preparação prévia da amostra, o que torna sua aplicação prática e confiável para o setor de pesquisas (FACKLER, 2012). Além de serem essas técnicas não destrutivas, o que as torna, usualmente, a primeira escolha quando do processo de caracterização de materiais em geral (FOX, 2010; PANKOVE, 1971).

No setor papelheiro o uso de técnicas de espectroscopia Raman, em sua maioria, está voltado para ensaios de superfície do papel, como avaliar a qualidade das tintas de revestimento (*coating*) e seus impactos nos processos de impressão, principalmente para analisar o comportamento e a interação entre o papel e as tintas na qualidade dos processos de impressão (YAMASSURA, 2010; VYÖRYKKÄ, 2004).

Estudos utilizando técnicas de espectroscopia por infravermelho associadas a outras técnicas são utilizados na caracterização dos componentes químicos da madeira (SOUZA, 2008; FACKLER, 2013). Pesquisas também buscam avaliar a composição química da polpa de celulose correlacionando seu impacto com as características mecânicas do papel (SAMISTRARO, 2009).

A técnica de espectroscopia UV-Vis no setor de celulose e papel é aplicada principalmente em estudos de análises de controle de tratamentos de água e efluentes, sendo utilizada também associada a outras técnicas na caracterização da composição química da madeira (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002; BARROS e NOZAKI, 2001).

FACKLER e THYGESEN (2012) compararam a utilização de técnicas de microscopia na caracterização dos componentes químicos da madeira, utilizando as técnicas de infravermelho, UV-VIS e espectroscopia Raman. SOUZA (2008) usou a espectroscopia do infravermelho próximo para a predição de características da madeira para a produção de celulose, buscando facilitar a realização de análises de constituição química básica da madeira.

YAMASSURA (2010) e VYÖRYKKÄ (2004) estudaram as propriedades superficiais do papel que são importantes para a impressão por jato de tinta, como a rugosidade, a



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

porosidade e as propriedades químicas de superfície utilizando os métodos tradicionais da área de papel e celulose em comparação com técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microtomografia de raios X, espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e espectroscopia Raman.

SAMISTRARO (2009) utilizou folhas de papel Kraft empregadas em papéis embalagem de diferentes gramaturas para avaliar a potencialidade da espectroscopia no infravermelho próximo, associada à regressão por mínimos quadrados parciais, em relação à determinação de propriedades físico-mecânicas do papel. RIBEIRO (2007) utilizou técnicas de redes neurais artificiais associada à tecnologia de infravermelho próximo por Transformada de Fourier (FT-NIR) para a predição do número Kappa em processos de cozimento Kraft em indústrias de celulose.

BERTAZZOLI e PELEGRINI (2002), BARROS e NOZAKI (2001) estudaram a redução, descoloração e degradação de poluentes orgânicos em indústrias de celulose e papel através da degradação fotoquímica, utilizando medidas de espectroscopia UV- VIS.

Dentro desse contexto, fica claro que o uso de técnicas ópticas é de grande interesse acadêmico, o que não descarta o desenvolvimento de possíveis aplicações na área de análise em tempo real que possam ser aproveitadas pela indústria papeleira.

### 1.1. OBJETIVO GERAL

O estudo proposto nesse trabalho tem como objetivo aplicar o uso de técnicas de espectroscopia óptica em diferentes amostras de papel Kraft para levantar informações quantitativas com a finalidade de comparar esses resultados com os obtidos através de ensaios de resistência físico-mecânica do papel, buscando encontrar uma possível correlação entre propriedades ópticas e propriedades mecânicas, eventualmente podendo ser aplicada no desenvolvimento de alguma técnica de sensoriamento de tempo real da qualidade do papel durante seu processo de fabricação industrial.



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

### 1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos propostos neste estudo são:

- Produzir as amostras de celulose em laboratório com diferentes teores de deslignificação;
- Realizar ensaios de número Kappa para conhecer o teor de deslignificação das amostras produzidas;
- Utilizar a celulose para formar folhas em laboratório com seis gramaturas diferentes;
- Realizar medidas de resistência mecânica (resistência à tração, resistência ao arrebentamento e resistência à rigidez Tabber);
- Realizar medidas ópticas utilizando os espectrofotômetros UV-VIS, infravermelho e Raman;
- Analisar, comparar e buscar se existe correlação entre o resultado dos ensaios de resistência mecânica e as medidas ópticas;

### 1.3. MOTIVAÇÃO

Em todo o setor industrial, existe a constante busca por processos com a maior lucratividade possível, mantendo a qualidade de seus produtos dentro das especificações. Para tanto, os operadores são intensamente treinados e uma série de procedimentos operacionais, receitas, regras, informações, esquemas de controle em sistemas digitais e demais ferramentas de apoio são implantadas. Apesar de todo o treinamento e suporte existente, o desempenho econômico da produção pode ser substancialmente melhorado à medida que se conhecem a fundo as características do seu produto e suas variáveis.

Uma característica essencial e comum a todos os tipos de papéis embalagem é que, devido à sua função ser a de embalar, sua resistência física é de extrema importância. As técnicas ópticas têm como principal vantagem a velocidade da informação, sendo que em um processo produtivo velocidade de informação está correlacionada diretamente com um melhor



## **UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

desempenho de processo e com a lucratividade. Sendo assim, o uso de técnicas de pesquisa cada vez mais avançadas voltadas ao setor de embalagem torna-se indispensável.

Nesse contexto, a aplicação de técnicas modernas de espectroscopia aplicada à produção de papel mostra-se uma importante ferramenta e este estudo propõe utilizá-la para conhecer e avaliar características específicas das ligações interfibrilares e ainda, como essas ligações podem afetar as propriedades físicas do papel produzido.

Finalmente, a ideia de se utilizar técnicas ópticas para tentar mapear as informações desejadas é de interesse em aplicações industriais por se tratar de técnicas não-destrutivas e não-invasivas, passíveis de serem incorporadas a uma linha de fabricação de papel, trazendo possivelmente informações relativas à qualidade do papel antes mesmo do processo ser finalizado, sendo utilizada como ferramenta de diagnóstico.



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. HISTÓRIA DO PAPEL

Dados históricos afirmam que as técnicas de fabricação de papel iniciaram-se por volta de 105 d.C., quando o chinês Ts'ai-Loun formou uma folha de papel utilizando trapos velhos e tecidos de plantas. Através de mercadores e viajantes árabes, a arte da fabricação de papel chegou à Arábia em meados do século VIII, de onde ele entrou na Europa através da Espanha no século XI. Por volta do século XIV já existia um número de fábricas de papel na Europa, especialmente na Espanha, França e Alemanha, sendo que durante séculos o papel permaneceu sendo fabricado com matérias primas como linho, algodão, plantas e resíduos têxteis. Ao longo do século 18, o processo de fabricação de papel permaneceu essencialmente inalterado, no entanto com a crescente demanda por papel durante a primeira metade do século 19 o processo não poderia mais ser satisfeito pelos resíduos da indústria têxtil, tornando eminente o desenvolvimento de um processo para a utilização de um material mais abundante (SIXTA, 2006).

A partir de então iniciaram-se estudos com a intenção de desenvolver métodos mecânicos e químicos, buscando inserir a madeira como matéria prima para produção de papel.

Atualmente todos os processos de fabricação de papel utilizam celulose como matéria-prima, tendo como fonte árvores de diversas espécies tais como: Spruce, Pinus, Bétula e Eucalipto. As fibras utilizadas na fabricação de papel são virgens e/ou recicladas, dependendo das necessidades de qualidade do produto final (ANDRADE, 2011).

### 2.2. MATÉRIA PRIMA

A madeira é um material produzido a partir de tecido formado por plantas lenhosas, composto por fibras orgânicas, sólidas, de composição molecular complexa na qual predominam celulose, hemicelulose e lignina.

A madeira de folhosas é um material estruturado composto basicamente por fibras, as quais estão unidas entre si por um composto químico ligante (lignina).

De acordo com BALLARIM (2000), cada fibra da madeira tem sua origem em uma única célula do vegetal. Esta célula, proveniente da região cambial do tronco da árvore, ao longo de seu ciclo de vida produz cadeias de celuloses que se depositam, de forma estruturada, na parede celular desta célula. Ao atingir um determinado tamanho de parede celular, a célula vegetal sofre um processo de lignificação e, subsequentemente, morte, resultando na fibra propriamente dita, conforme indicado na Figura 1.



Figura1–Esquema do crescimento celular e da formação da fibra. **Fonte: Teoria do Cozimento, METSO, 2013.**

Na indústria papeleira são utilizados dois tipos de madeira:

- Madeiras de Fibra Curta (*Hardwood* – Folhosas)
- Madeiras de Fibra Longa (*Softwood*– Coníferas)

Ambas as madeiras citadas diferem entre si anatomicamente e quimicamente, sendo que o nosso estudo tem como base a utilização apenas de fibras longas, de madeira de Pinus taeda.

### 2.2.1. Fibra Longa - *Softwood*

A madeira de fibra longa, como o nome define, é formada por fibras longas (3 – 6 mm de comprimento). Anatomicamente são mais simples do que a madeira de fibra curta, apresentando em sua constituição básica traqueóides (95%) e células de parênquima (5%). Quimicamente, apresentam maior teor de lignina e menor teor de holocelulose quando comparado às madeiras de fibra curta. Possuem também elevado teor de resinas e óleos essenciais (DOMINGUES, 2013).

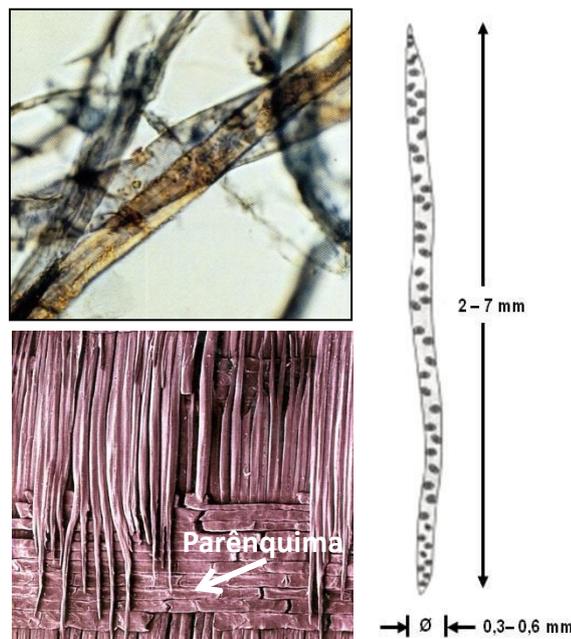


Figura2–Estrutura da fibra longa. **Fonte: KLOCK, 2005.**

As fibras longas têm uma maior tendência a se entrelaçarem, o que confere aos produtos manufaturados com tais fibras uma maior resistência. Assim, as fibras longas são bastante utilizadas para a produção de papéis para embalagens e papéis-cartão (CARDOSO, 2009).

## 2.2.2. Celulose

É o componente majoritário presente nas madeiras, podendo ser brevemente descrita como um polímero linear de alto peso molecular, constituído exclusivamente de  $\beta$ -D-glucose. Devido a suas propriedades químicas e físicas, bem como à sua estrutura supramolecular, preenche sua função como o principal componente da parede celular dos vegetais (LUZ, 2006).

A celulose é um polímero de cadeia longa com a fórmula empírica  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , com um valor mínimo de  $n = 200$  (tipicamente 300 a 700, podendo passar de 7000). A unidade repetitiva da celulose é composta pela união de duas moléculas de glicose através de ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas. Esta unidade repetitiva, conhecida como celubiose, tem uma estrutura linear ou fibrosa contendo seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular (SILVA, 2009), como pode ser visto na Figura 3.

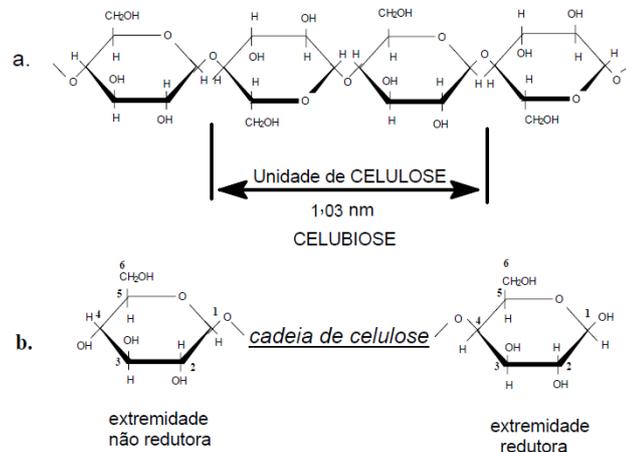


Figura 3 - Fórmula da celulose – (a) Parte central da cadeia molecular; (b) Grupos terminais redutores e não redutores. **Fonte: KLOCK, 2005**

Outra característica deste material é que ele é um polissacarídeo que se apresenta como um polímero de cadeia linear com comprimento suficiente para ser insolúvel em solventes orgânicos, água, ácidos e álcalis diluídos, à temperatura ambiente, consistindo única e exclusivamente de unidades de  $\beta$ -D-anidroglicopiranosose, que se ligam entre si através dos carbonos 1-4, possuindo uma estrutura organizada e parcialmente cristalina (ALMEIDA, 2013).



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia

### 2.2.3. Hemicelulose

A hemicelulose refere-se a um grupo de polímeros mistos de hexoses, de pentoses e ácidos urônicos de cadeia curta e ramificados, diferindo da celulose por apresentar monômeros diversos (pentoses e hexoses) em sua estrutura, como indicado na Figura 4. São quimicamente heterogêneos, constituídos por combinações de diferentes monossacarídeos carbonos: xilose, arabinose (cinco carbonos), glucose, manose e galactose. Esses açúcares, junto com os ácidos urônicos, formam várias estruturas poliméricas; algumas estão associadas com a porção celulósica da planta, apesar de que outras estão mais estreitamente ligadas com a lignina (CARDOSO, 2009).

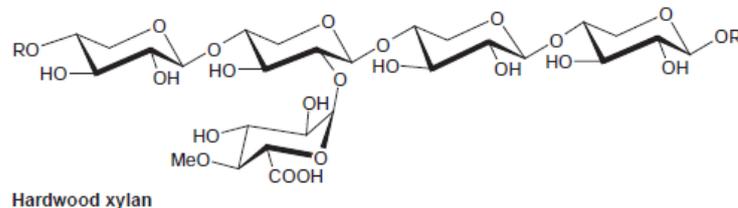


Figura 4—Esquema da molécula de Hemicelulose. Fonte: METSO, 2013.

A cadeia principal da hemicelulose pode ser formada apenas de um tipo de monômero (homopolímero – ex. xilanas) ou por dois ou mais monômeros (heteropolímero – ex. glucomananas). As ramificações podem ser formadas a partir dos mesmos monômeros formadores da cadeia principal ou por grupamentos laterais exclusivos, como são os casos do ácido metilglucurônico, das galactoses e dos grupos acetil (DOMINGUES, 2013).

As hemiceluloses atuam como matriz de suporte para as microfibrilas de celulose na parede celular. Sua natureza e proporção variam sensivelmente entre as espécies: nas folhosas predominam os xilanos, todavia nas coníferas são mais frequentes os galactomananos (CARDOSO, 2009).

#### 2.2.4. Lignina

A lignina é uma macromolécula (polímero) fenólica complexa, amorfa e de estrutura tridimensional (vide Figura 5). Constitui a matéria cimentante dos polissacarídeos, representando de 20 a 40% da matéria seca, e encontra-se associada à holocelulose (celulose + hemicelulose) na parede da fibra vegetal (SIXTA, 2006).

Sua formação está associada a reações de polimerização de três álcoois (monolignóis): cumarílico, coniferílico e sinapílico. As proporções destes três compostos definem o tipo de lignina formado.

Biologicamente, a função da lignina é conferir rigidez ao tecido vegetal, mantendo unidas as fibras vegetais. Possui também função anti-microbiológica e impermeabilizante.

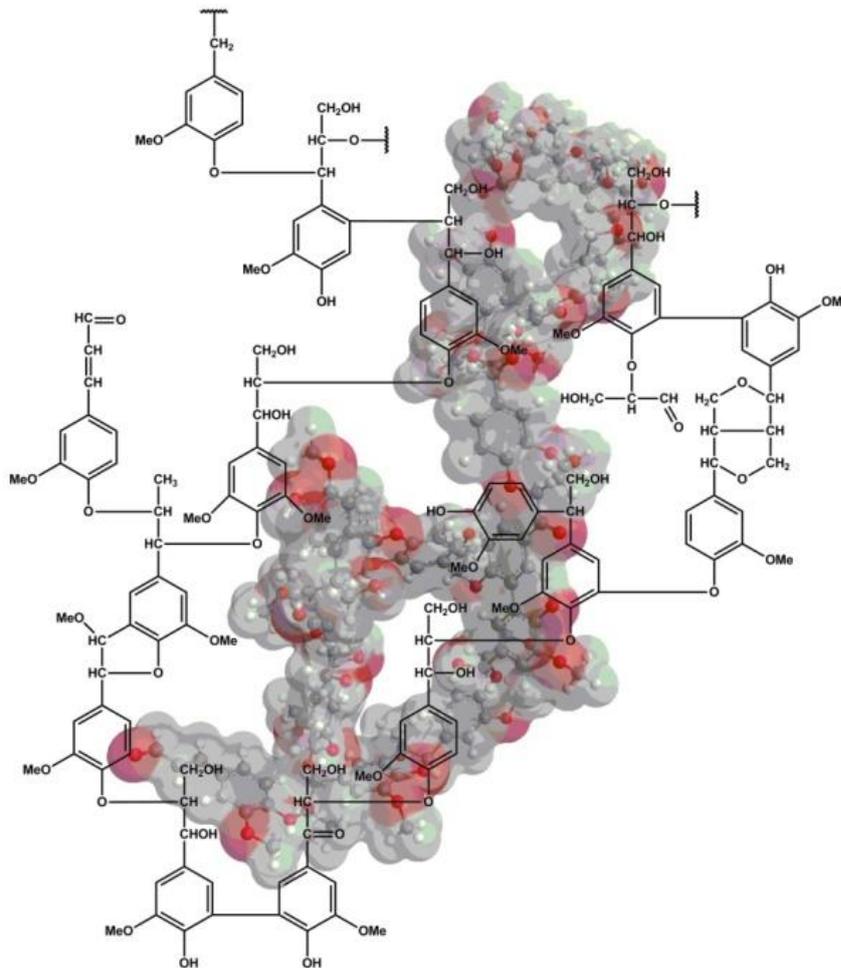


Figura 5–Representação da macromolécula de lignina. Fonte: METSO, 2013



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

No espectro ultravioleta as ligninas apresentam um máximo de absorção a um comprimento de onda de 280 nm. Este máximo de absorção se encontra nos espectros de numerosas substâncias aromáticas, produtos da degradação da lignina. Isto atribui um caráter aromático dos grupos fenólicos. Já no espectro infravermelho, as curvas de absorção permitem observar as faixas frequentemente largas e muito intensas, provenientes das vibrações da valência de diversos grupos químicos característicos (CARDOSO, 2009; FACKLER e THYGESSEN 2012).

### 2.3. POLPAÇÃO KRAFT

A polpação (também conhecido como cozimento) representa o processo pelo qual a madeira e outros materiais lignocelulósicos são reduzidos a um material fibroso, denominado polpa. Esta redução ocorre através da ruptura das ligações entre as fibras no interior da estrutura do material lignocelulósico.

Este processo de separação pode ser realizado mecanicamente, quimicamente, ou por uma combinação de ambos. Neste estudo utilizaremos o processo químico conhecido como processo Kraft.

O processo Kraft consiste na separação da celulose e hemicelulose da lignina através do cozimento da madeira na presença de produtos químicos, pressão e temperatura pré-estabelecidos. A Figura 6 mostra um esquema do processo desde a extração da madeira até a inserção da celulose nas máquinas de formação de papel.

Os cavacos de madeira são submetidos à ação de uma solução chamada de licor branco, à base de Hidróxido de Sódio (NaOH) e Sulfeto de Sódio (Na<sub>2</sub>S) dentro dos digestores, onde permanecem por um tempo variável de acordo com o processo produtivo e temperatura ao redor de 170 °C. Nessa etapa o objetivo é solubilizar e remover a lignina existente na madeira, solubilizando as fibras.

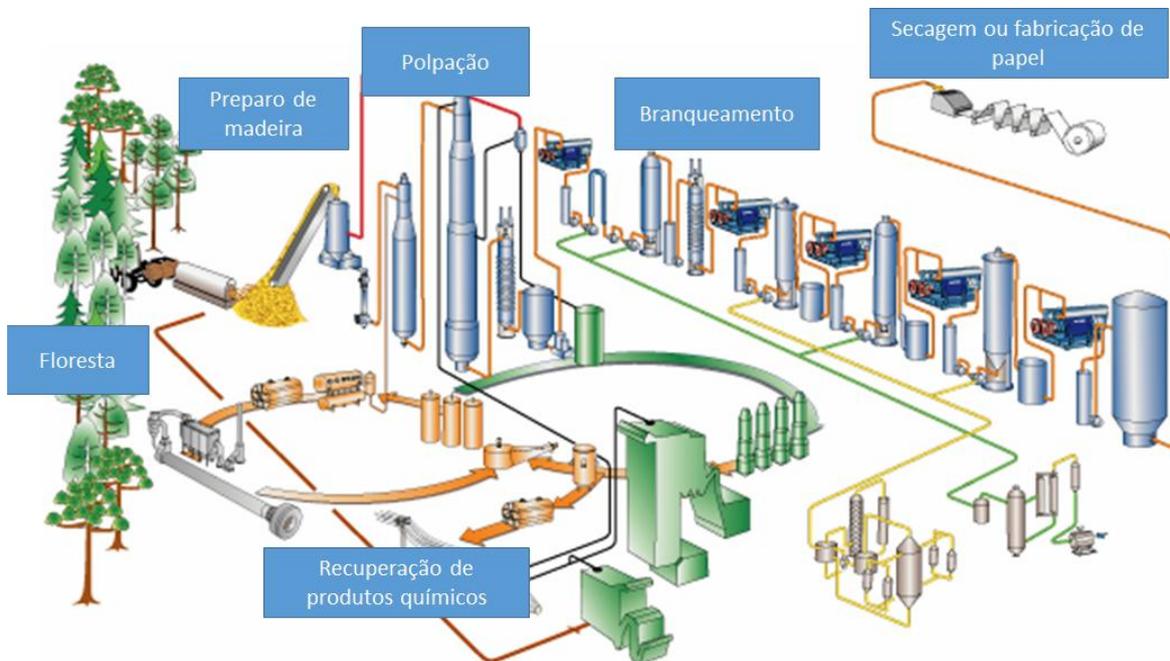


Figura 6 - Representação esquemática do processo Kraft, desde a extração até o uso do produto final nas máquinas formadoras de papel. **Fonte: METSO, 2013.**

Após o cozimento, a polpa e o licor negro (residual de licor branco e lignina) são descarregados dos digestores e enviados a processos de lavagem e depuração, sendo que as fibras limpas são encaminhadas para etapas de branqueamento ou fabricação de papel e o licor negro segue para o sistema de recuperação de produtos químicos.

#### 2.4. FABRICAÇÃO DE PAPEL

As etapas básicas da fabricação de papel para polpas químicas, mecânicas ou recicladas, de fibras curta ou longa, são similares. O conjunto de componentes que formam a máquina de papel consiste em caixa de entrada, seção de formação da folha, de prensagem, de secagem, de tratamento superficial e de enrolamento, conforme mostrado na figura 7.

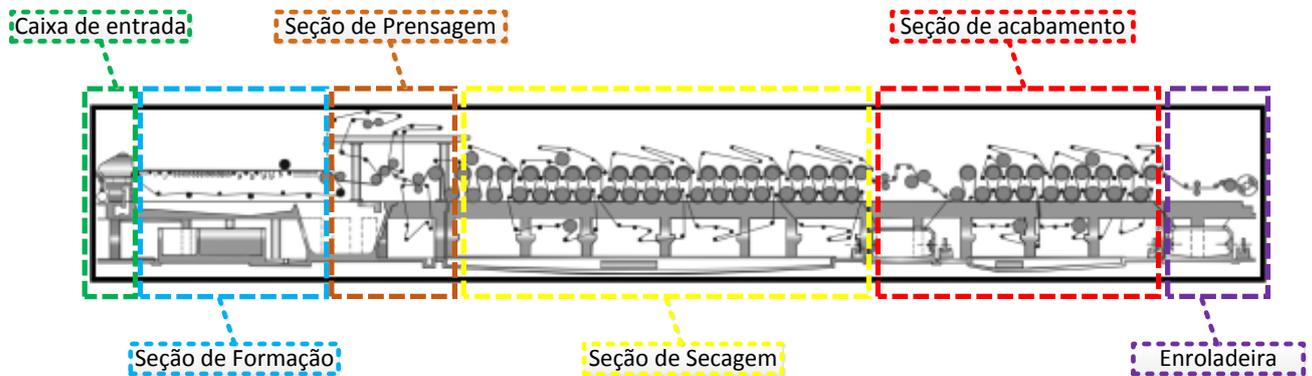


Figura 7 – Esquema de uma máquina de papel Fourdrinier. **Fonte:** ANDRIONI, 2009

O conjunto formado pela caixa de entrada e as seções de formação de folha e prensagem é chamado de parte úmida da máquina, uma vez que grande quantidade de água é envolvida nestas etapas. A seção posterior, que envolve os equipamentos de secagem, é chamada de parte seca da máquina (FARDIM, 2002).

A polpa e os aditivos são misturados em uma suspensão com consistência de menos de 1%, a qual é distribuída uniformemente ao longo da seção transversal de uma tela em movimento. O desaguamento nesta parte da máquina, conhecida como seção formadora, ocorre principalmente sob a ação da força gravitacional. Na parte final desta seção é formada uma folha contínua, com um teor de sólidos de cerca de 20% (VIEIRA, 2003).

Posteriormente, a folha entra na zona de prensagem, na qual se utiliza a energia mecânica no desaguamento, representando uma extensão da seção de formação, com a função de consolidar e aperfeiçoar as propriedades físicas da folha, bem como promover uma maior resistência a úmido para proporcionar um bom desempenho da folha na seção de secagem. A prensagem úmida está baseada na compressão mecânica da folha de papel, em contato com feltro entre dois rolos, combinada com a sucção de água pelo rolo inferior. Quando a folha deixa a seção de prensagem apresenta um teor de sólidos de 40 a 45% (SALLES, 2010).

A terceira parte da máquina é chamada de seção de secagem, onde se utiliza a energia térmica para o desaguamento. Nessa etapa, a folha segue para a zona de secagem passando sobre cilindros rotativos aquecidos com vapor, onde a maior parte da água que ainda está presente no papel é evaporada, sendo que ao sair desta seção o teor de sólidos do papel aumenta para cerca de 90 a 95% (ANDRIONI, 2009).



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

Dependendo do tipo do papel que se deseja produzir, a folha passa por etapas de calandragem e revestimento, seguindo finalmente para a enroladeira e a rebobinadeira, para que possa ser adequadamente acondicionado para estocagem, transporte e distribuição. Quando se deseja promover a qualidade de algumas propriedades específicas ao tipo de papel produzido, tais como propriedades ópticas, resistência a seco e a úmido, ou resistência à absorção de água, óleo, ácido láctico ou peróxido, são aditivos utilizados no processo (VIEIRA, 2003).

### 2.5. TIPOS DE PAPÉIS

Segundo a BRACELPA (2013) os papéis podem ser classificados segundo sua aplicação:

- **Papéis para imprimir e escrever:** estão classificados em diferentes categorias: papel imprensa para jornal; papéis revestidos e não revestidos para livros, revistas e outras publicações; e papel para escrita e reprodução. Dependendo da aplicação, esses papéis necessitam de determinadas características, como resistência a dobras, água, luz e calor. Ou, então, precisam de rigidez à flexão ou de permeabilidade a graxas e vapor d'água, entre outros pontos.
- **Papéis para fins sanitários:** Também chamados de papéis *tissue*, compõem folhas ou rolos de baixa gramatura, usados para higiene pessoal e limpeza doméstica, como papel higiênico, lenços, papel-toalha e guardanapos. Além das fibras virgens, eles têm como característica de sua composição o uso de aparas recicladas de boa qualidade.
- **Papéis para embalagem:** São papéis que protegem e acondicionam produtos. Moldados principalmente como caixas ou sacos, apresentam grande diversidade – tanto para embalagens leves como pesadas. Permitem o uso de fibra reciclada na sua produção e têm a boa resistência como uma de suas características básicas. Esses papéis compõem



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

embalagens para uma variada gama de produtos, de remédios a gêneros alimentícios, inclusive bebidas e congelados. Servem também para outros usos, como forração de paredes ou produção de envelopes. A impermeabilidade e outras características exigidas para contato direto com alimentos e outros produtos são definidas pelos processos de tratamento industrial do papel e pela sua combinação com outros materiais, como plásticos e metais. Os principais tipos são: Para Papelão Ondulado, papel *Kraftliner*, papel cartão e papel para embalagens leves.

- **Papéis especiais:** Do papel-moeda aos filtros de café e autocopiativos, são múltiplos os exemplos de papéis com finalidades especiais, presentes na rotina dos consumidores. Alguns papéis especiais podem ter texturas, aromas, características térmicas, condução de eletricidade, entre outros.

Neste trabalho, o foco do estudo está na categoria de papéis para embalagem, mais especificamente em papéis Kraft não branqueados, utilizados para produção de sacos de cimento, papelão ondulado, embalagens leves, etc.

### 2.6. PAPEL EMBALAGEM

Existe uma grande variedade de papéis para embalagem no mercado, sendo classificados como papéis para papelão ondulado, papéis cartão, papéis Kraft e papéis para embalagens leves. Segundo a BRACELPA (2014), os papéis para embalagens podem ser subdivididos segundo sua composição fibrosa e aplicação:

- **Papel cartão** - Encorpado, rígido, com mais de uma camada e gramatura superior, é muito utilizado na confecção de embalagens. É classificado principalmente como:
  - Papel cartão duplex: É formado por duas camadas com cores ou composição diferentes. Além da rigidez para compor embalagens e caixas, tem elevada resistência superficial, espessura uniforme e absorção de água e tinta compatíveis com a impressão offset.



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia

- Papel cartão triplex: Tem três ou mais camadas, com características semelhantes ao papel cartão duplex. São usado em embalagens de chocolates, cosméticos, medicamentos, *fastfoods* e bebidas.
- **Papel para papelão ondulado:** Papel de embalagem usado na fabricação de chapas e caixas. É classificado em:
  - Miolo: Papel ondulado, utilizado no miolo da chapa de papelão.
  - Capa de 1ª (*Kraftliner*): Papel fabricado com grande participação de fibras virgens, atendendo às especificações de resistência necessárias para constituir a capa ou forro das caixas de papelão ondulado.
  - Capa de 2ª (*testliner*): Papel semelhante ao capa de 1ª, porém com propriedades inferiores, consequentes da utilização de matérias-primas recicladas em alta proporção.
  - *White top liner*: Papel branco fabricado com grande participação de fibras virgens, atendendo às especificações de resistência requeridas para constituir parte das caixas de papelão ondulado.
- **Papel Kraft:** Papel de embalagem, cuja característica principal é sua resistência mecânica. É classificado em:
  - Kraft natural para sacos multifoliados: Papel fabricado essencialmente a partir de fibra longa. Altamente resistente ao rasgo e com boa resistência ao estouro, é usado essencialmente para sacos e embalagens industriais de grande porte.
  - Kraft extensível: Fabricado essencialmente a partir de fibra longa. Altamente resistente ao rasgo e à energia absorvida na tração, é usado para embalagem de sacos de papel.
  - Kraft natural ou em cores para outros fins: Fabricado essencialmente a partir de fibra longa, monolúcido ou alisado, com características de resistência similar ao Kraft Natural para Sacos Multifoliados, é usado para a fabricação de sacos de pequeno porte, sacolas e para embalagens em geral.



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

- Kraft branco ou em cores: Fabricado essencialmente a partir de fibra longa, monolúcido ou alisado, é usado como folha externa em sacos multifoliados, sacos de açúcar e farinha, sacolas e, dependendo da gramatura, para embalagens individuais de balas, bombons, etc.
  - Tipo Kraft de 1ª: Papel de embalagem, semelhante ao Kraft Natural ou em Cores, porém com menor resistência que este, monolúcido ou não, é usado geralmente para saquinhos, etc.
  - Tipo Kraft de 2ª: Papel semelhante ao Tipo Kraft de 1ª, porém com resistência inferior, é usado para embrulhos e embalagens em geral.
- **Para embalagens leves:** É classificado em:
    - Estiva e maculatura: Papel fabricado essencialmente com aparas, em cor natural, acinzentada, é usado para embrulhos que não requerem apresentação, tubetes, etc.
    - Seda: Papel de embalagem, branco ou em cores é usado para embalagens leves, embrulhos de objetos artísticos, intercalação, enfeites, proteção de frutas, etc.
    - Papel *glassine*, cristal ou pergaminho: Tem como principal característica a transparência, obtida mediante elevado grau de refino no processo produtivo. É usado em embalagens de alimentos, como proteção de frutas nas árvores e papel autoadesivo.
    - Papel *greaseproof*: Translúcido, possui elevada impermeabilidade às gorduras e, por isso, compõe embalagem para produtos gordurosos.

Uma característica essencial e comum a todos esses tipos de embalagem é que, devido à sua função ser a de embalar e proteger, sua resistência física é de extrema importância. Cada tipo de papel apresenta certas propriedades específicas mais importantes segundo a sua aplicação, contudo existem alguns requisitos básicos comuns para a maior parte dos papéis. Tais requisitos podem ser divididos em características mecânicas, de pureza e características visuais.



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

Segundo Almeida (2000), além da matéria prima base que é a celulose, existe uma gama de insumos utilizados na fabricação do papel, como agentes de colagem, floculantes, coagulantes, antiespumantes, amidos, sulfato de alumínio e cargas minerais.

Quando são convertidos a embalagens, os papéis cartão são submetidos a uma série de processos de dobras e vincos, tornando de extrema importância que os mesmos tenham um bom nível de resistência mecânica e à flexão. Além disso, por questões logísticas, as embalagens normalmente são empilhadas umas sobre as outras, tornando necessário que esses papéis também demonstrem uma boa resistência à compressão.

A resistência à flexão, principalmente na direção transversal da máquina, é de extrema importância, sendo afetada principalmente pela espessura do papel e pelos módulos de elasticidade das matérias primas que o compõem. O objetivo econômico é o de produzir papéis com gramaturas cada vez menores, mantendo a mesma resistência à flexão, resultando em uma maior área com o mesmo peso e um menor consumo de fibras (GARCIA, 2010).

A pureza é um requisito muito importante quando o cartão é utilizado na embalagem de alimentos, principalmente no que diz respeito à presença de microrganismos. Existem certos casos em que a presença destes não causa problemas para a saúde, mas podem destruir o produto a ser embalado devido a odores ou contaminação. Este problema é muito comum quando se utilizam fibras recicladas.

### 2.7. PROPRIEDADES FÍSICO- MECÂNICAS DO PAPEL

#### 2.7.1. Gramatura

A gramatura é uma importante propriedade de controle de produção pois representa a proporção fibrosa presente em uma determinada área. Sendo assim, à medida que a gramatura aumenta uma maior quantidade de fibras é utilizada para a fabricação do papel, alterando proporcionalmente as propriedades físicas da amostra para um mesmo tipo de fibras e processo produtivo (FOELKEL 1969 e BUGAJER 1979). Sua influência está diretamente ligada ao comportamento apresentado pelas propriedades físico-mecânicas das embalagens

produzidas, as quais, dependendo de sua aplicação, exigem características específicas para chegar com boa qualidade ao consumidor final. É descrita pela equação:

$$g = \frac{m}{A} \quad , \quad (1)$$

onde  $g$  é a gramatura (em  $\text{g/m}^2$ ),  $m$  é a massa (em g) e  $A$  área (em  $\text{m}^2$ ). A gramatura do papel afeta a maioria das propriedades, principalmente as mecânicas e as ópticas, sendo uma das principais especificações de compra e venda do papel.

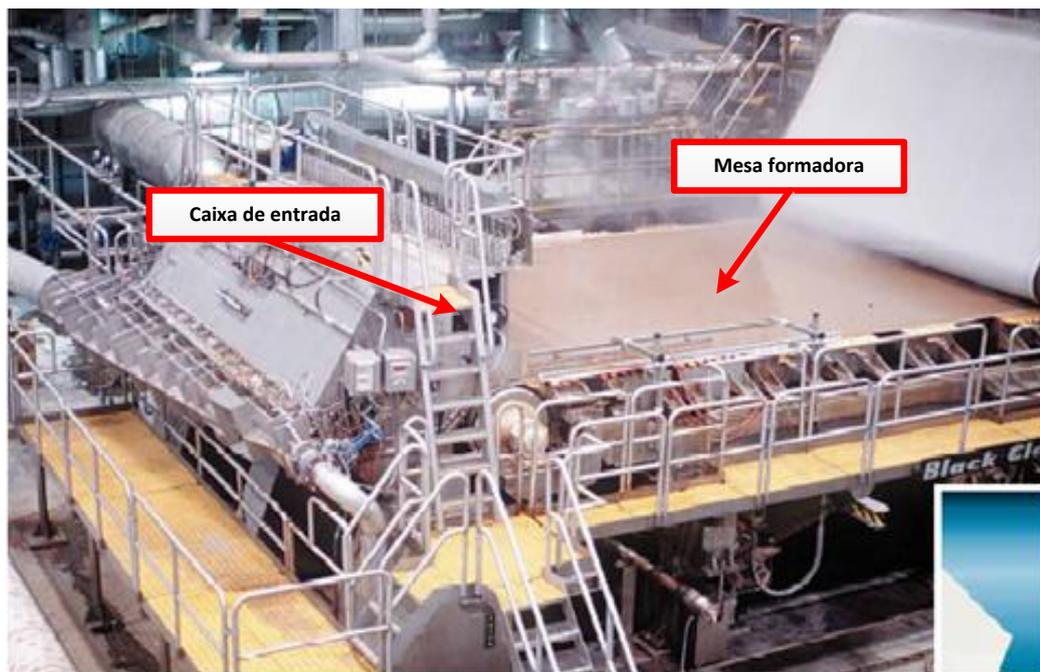


Figura 8 – Caixa de entrada e mesa formadora de uma máquina de papel. **Fonte: ANDRIONI, 2009**

A figura 8 mostra a caixa de entrada de uma máquina e a mesa formadora do papel. A relação existente entre quantidade de fibras lançadas pelo jato da caixa de entrada sobre a mesa formadora e a velocidade da tela da máquina de papel (velocidade jato-tela) é responsável pelo perfil de gramatura de uma folha de papel, já que um jato com maior intensidade e uma menor velocidade da tela irá aumentar a proporção de fibras por área do papel, aumentando assim a gramatura.

### 2.7.2. Resistência à tração

Os papéis devem resistir, pelo menos, aos diferentes tipos de força que encontram ao longo do processo de produção e utilização.

A resistência à tração é relacionada com a durabilidade e utilidade de um papel, como, por exemplo, para embalagem e outros usos também sujeitos a forças de tração direta. No caso de papéis de impressão, a resistência à tração indica a probabilidade de ruptura quando são sujeitos à tensão exercida durante o processo de impressão.

A norma que descreve o ensaio de resistência à tração é a NBR ISO 1924 – 2: 1985, na qual um corpo de prova de 10 mm de largura e 150 mm de comprimento é submetido a um esforço de tração uniformemente crescente até a sua ruptura, conforme pode ser observado na figura 9.

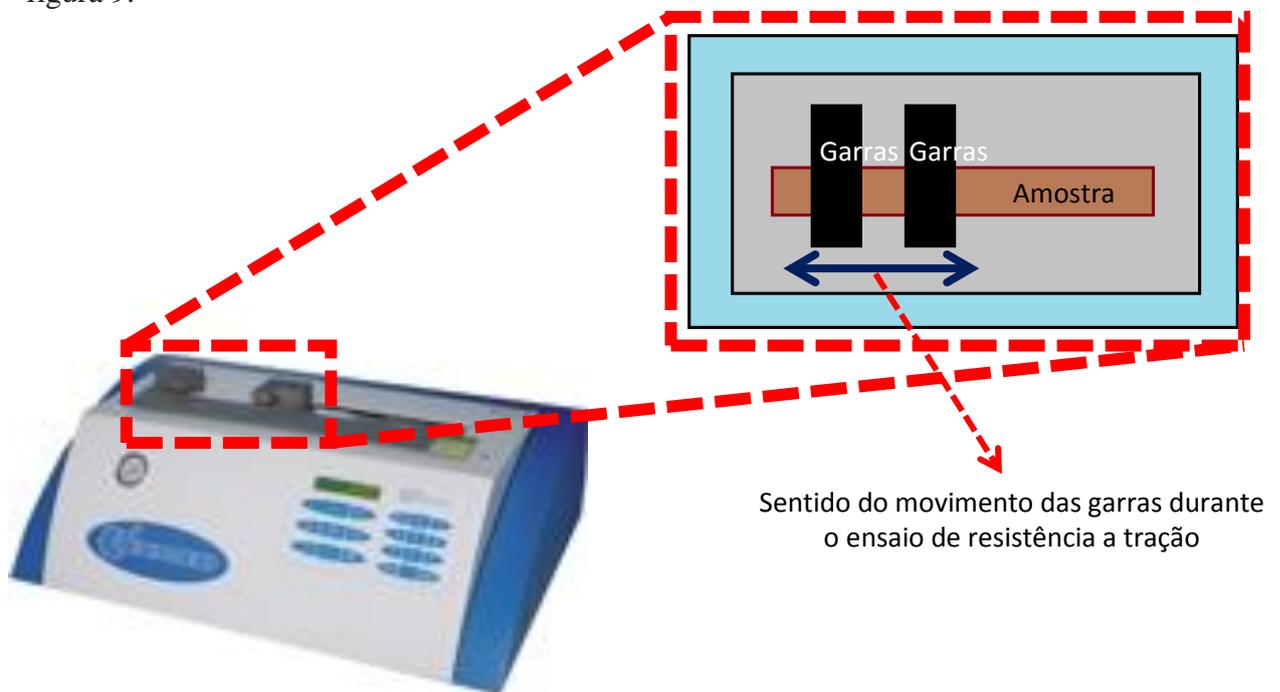


Figura 9 – Dinamômetro de Tração. Fonte: REGMED, 2014



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

O equipamento utilizado por determinar a resistência à tração é um dinamômetro (Figura 9), sendo que os resultados apresentados são quocientes entre força de ruptura e a largura do corpo de prova, apresentados em kN/m.

### 2.7.3. Resistência ao arrebentamento

O ensaio de resistência ao arrebentamento ou estouro é descrito pela norma ABNT NBR NM ISO 2758:2007, a qual define essa propriedade como a pressão necessária para produzir o arrebentamento do material, ao se aplicar uma pressão uniformemente crescente transmitida por um diafragma elástico de área circular. O corpo de prova, submetido ao ensaio, é preso rigidamente entre dois anéis concêntricos.

O esforço ao qual o material está submetido simula o emprego prático do papel, em forma de sacos, papel de embrulho e outros.

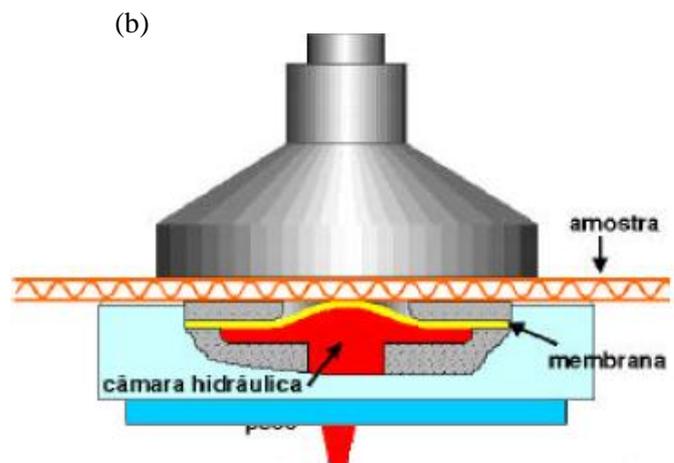
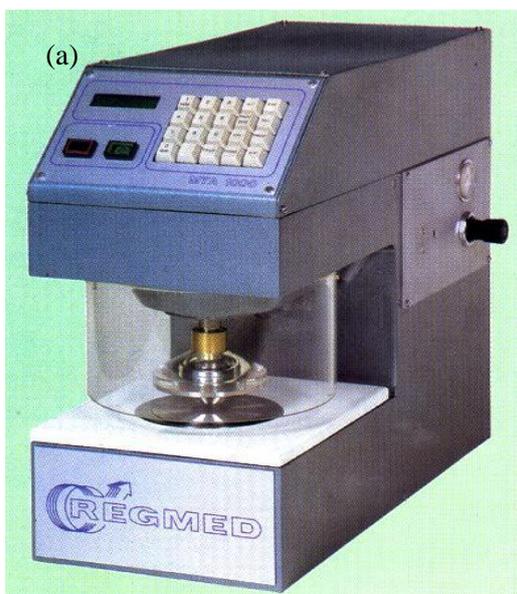


Figura 10 – (a) Müllen Test. (b) Diafragma de pressão. Fonte: REGMED, 2014



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

A pressão limite no momento da ruptura é chamada de resistência ao arrebentamento, sendo expressa em kPa. Para sua determinação utiliza-se o aparelho demonstrado na Figura 10, o Müllen Test.

Segundo FRINHANI (2012), a resistência ao arrebentamento tende a aumentar com o aumento grau do refino até certo limite e passa a decrescer gradativamente com seu excesso, o que pode ser justificado pelo grau de colapsamento das fibras, pois fibras com maiores graus de colapsamento promovem maior área de ligação interfibras, aumentando, assim, a resistência ao arrebentamento. Para evitar variações entre as amostras, este estudo utiliza fibras naturais sem refinação.

### **2.7.4. Resistência à flexão ou à rigidez**

A resistência à flexão, segundo a norma ABNT NBR NM-ISO 2493: 1997 é o momento de flexão (N ou mN) necessário para flexionar a 15° de sua linha central a extremidade livre de uma amostra de 38,1 mm de largura quando uma carga é aplicada 50 mm abaixo do seu ponto de fixação. A técnica é realizada no equipamento Tabber Test (figura 11) sendo também conhecida como rigidez Tabber a 15°. Para papéis utilizados para embalagem é necessária uma resistência adequada à flexão de forma a assegurar um bom desempenho na máquina de papel, na impressora e nas convertedoras.

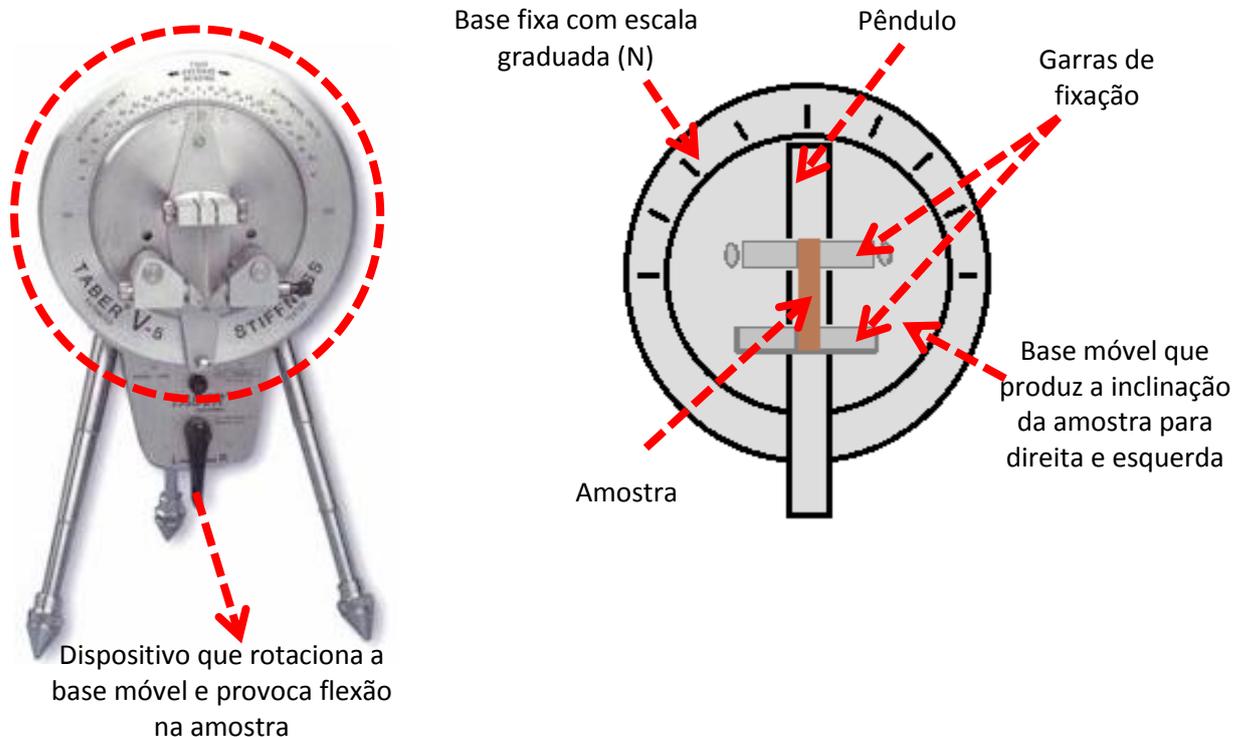


Figura 11 – Tabber Test. Fonte: Do autor, 2014.

A gramatura é uma variável que controla, de forma primária, a resistência à flexão. Uma alta gramatura resulta em uma alta resistência à flexão, mas, usualmente, não é eficiente utilizar a gramatura com este objetivo, pois na prática é desejado em termos econômicos que esta variável tenha o menor valor possível, porém, claro, sem perda de qualidade (VIEIRA, 2003).

A rigidez é uma das mais importantes propriedades de resistência, sendo a responsável por manter as características da embalagem depois do processo de conversão. Uma baixa rigidez torna o papel mole, e fará com que a embalagem fique deformada após o envase. Uma rigidez alta causa problemas no processo de dobras e vincos do papel, provocando trincas na superfície e defeitos na qualidade de impressão. Sendo assim, mesmo com variações mais significativas em outras propriedades físico-mecânicas, o processo de fabricação de papel busca estratégias para manter a folha de papel com valores semelhantes de rigidez, ainda que a gramatura seja diferente. As estratégias podem variar de fibra para fibra ou máquina para máquina, mas comumente estão ligadas à pressão aplicada nas prensas de remoção de água e



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

também às velocidades de trabalho entre as seções de secagem, provocando diferentes aumentos no gradiente de temperatura. Depois de produzido, o papel é vendido para empresas que convertem as bobinas de papel em embalagens. Quando falamos em um aumento da gramatura, automaticamente espera-se um aumento no perfil de espessura do papel, gerando também uma diferença significativa no tamanho das bobinas produzidas, já que para obter uma mesma quantidade de papel seriam necessárias bobinas maiores, o que impacta nos custos de transporte e armazenamento do papel. Por isso as empresas procuram papéis com mesmos valores de rigidez porém com menores gramaturas.

### 2.8. TÉCNICAS ÓPTICAS

#### 2.8.1. Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman baseia-se na detecção da luz espalhada pela molécula a partir da irradiação com luz monocromática. A luz espalhada é dispersada por uma rede de difração no espectrômetro e suas componentes são coletadas em um detetor que converte a intensidade da luz em sinais elétricos que são interpretados em um computador na forma de um espectro Raman.

O laser de excitação incide sobre o material fazendo com que ocorra uma transição de uma molécula do estado fundamental para um estado excitado, através da absorção de um fóton por um de seus elétrons. Antes de retornar ao estado fundamental, o elétron interage com os modos vibracionais da molécula, ou criando ou destruindo um modo vibracional. Ao retornar ao estado fundamental, a emissão acontece com energia diferente daquela do laser incidente, produzindo o que se chama de espalhamento Raman, no qual os fótons são deslocados em frequência (comprimentos de onda), de acordo com a energia vibracional envolvida na transição (YAMASSURA, 2012, YU e CARDONA, 1996).

O espalhamento resultante da excitação da molécula pode ser elástico ou inelástico. No caso do espalhamento elástico, os fótons espalhados mantêm a mesma frequência, o que é chamado de espalhamento Rayleigh (YU e CARDONA, 1996). No caso do espalhamento



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

inelástico, como é o caso do espalhamento Raman, a emissão de um fóton com energia menor que a do laser incidente na amostra acontece quando o elétron interage criando um modo vibracional na molécula (ramo Stokes do espalhamento Raman); já a possibilidade do elétron absorver a energia de um modo vibracional já existente traz como resultado um fóton espalhado com energia maior que a do laser incidente, originando o ramo Anti-Stokes do espalhamento Raman (YU E CARDONA 1996, YAMASSURA 2012).

De acordo com CONNERS e BANERJEE (1995) experimentos realizados com os componentes típicos dos papéis (de maneira separada) possuem muitos picos Raman em comum, mas em particular as regiões em torno de  $1200\text{ cm}^{-1}$ , entre  $1602\text{ cm}^{-1}$  e  $1660\text{ cm}^{-1}$ , e em torno de  $3065\text{ cm}^{-1}$  são características da lignina e não possuem superposições com as contribuições da celulose, sendo, portanto as regiões de interesse para a comparação de papéis fabricados a partir de polpas com diferentes concentrações de lignina. A tabela 1 abaixo foi retirada do livro *Surface Analysis of Paper*, de CONNERS e BANERJEE (1995) e permite uma visualização mais clara destas faixas espectrais.

Tabela 1 -Posição central dos picos característicos do espectro Raman de celulose, lignina, polpa Kraft de fibras longas e polpa termomecânica (TMP). Todos os valores em  $\text{cm}^{-1}$ . Reproduzido de CONNERS e BANERJEE (1995).

Celulose	Lignina	Polpa Kraft fibras longas	TMP
331		331	
348	357	350	
381	384	380	379
		405	403
437		436	434
459	463	458	457
	492	495	492
			499
520		519	519
	555	567	556
			589
	596		599
	638		635
	731		730
	787		809
898		898	
971	926	972	970
997		997	997
1037	1037	1036	



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

1073	1073	1073
1096	1096	1095
1121	1120	1122
1152	1150	1150
	1191	1191
	1271	1271
1294	1294	1294
1339	1338	1337
1380	1380	1377
1409	1409	1409
1456		1456
1478	1470	
1508		1503
	1602	1601
	1620	1620
	1658	1657
		1766
2739	2734	2738
2895	2895	2895
2938		2932
	3007	
	3065	3064
3264	3272	
		3337

YAMASSURA (2012) estudou as propriedades de amostras de papéis digital, reciclado, glassine, jornal e revestido que são importantes na impressão jato de tinta, desde o momento em que a tinta atinge a superfície do papel até sua absorção, sendo que as propriedades estudadas foram a rugosidade, a porosidade e a química de superfície. Além das medidas tradicionalmente utilizadas pelo setor papelero na caracterização das amostras, o estudo utilizou para a medida de rugosidade a análise de microscopia eletrônica por varredura (MEV), para a medida de avaliação da porosidade foi utilizado o ensaio de microtomografia de raios X e para a composição química de superfície foram utilizados a espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e espectroscopia Raman. Utilizando a técnica Raman foram analisadas apenas as amostras de papel digital e reciclado, pois as demais apresentaram alta fluorescência, impossibilitando a identificação das estruturas. Foi possível identificar os picos correspondentes à celulose e o carbonato de cálcio (utilizado na composição de papéis para impressão), mas a falta de conhecimento prévio dos padrões espectrais dos compostos utilizados nos papéis de origem comercial (agentes de colagem e impurezas provenientes do



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

papel reciclado) impossibilitou a utilização mais ampla da técnica, sendo possível apenas identificar a distribuição das fibras e do carbonato na amostra.

VYÖRYKKÄ (2004) utilizou a técnica de espectroscopia Raman na análise química estrutural de papéis revestidos, nas direções xyz, sendo que o foco principal foi analisar a distribuição quantitativa no látex utilizado na composição da tinta de revestimento (coating). As medições Raman foram realizadas utilizando perfil de profundidade e mapeamento lateral. Foi possível identificar os picos correspondentes aos componentes utilizados na tinta, como carbonato de cálcio, dióxido de titânio, caulim, talco, gesso e látex. Para evitar aumentar a focagem e diminuir a fluorescência, VYÖRYKKÄ utilizou a técnica de imersão na análise do perfil de profundidade da distribuição do revestimento e do látex ao longo da amostra de papel, sendo possível obter informações quantitativas da distribuição do látex.

### **2.8.2. Espectroscopia de Infravermelho**

Análise de espectroscopia de infravermelho tem sido utilizada em diversas aplicações na indústria de papel, incluindo a quantificação de componentes químicos da celulose, análise de compostos adicionados na etapa de fabricação de papel, identificação de contaminantes, entre outras (FACKLER e THYGESSEN, 2012; SAMISTRARO, 2009; SOUZA, 2008; CONNERS e BANNERJEE, 1995).

A análise por infravermelho (IV) baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula. Se a molécula receber luz com a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida desde que sejam atendidas determinadas condições. Para que uma vibração apareça no espectro IV a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar durante essa vibração. Esses estados vibracionais são os mesmos que podem ser medidos com espalhamento Raman, com a diferença de que para serem Raman ativas as transições devem gerar uma polarizabilidade da molécula (CONNERS e BANNERJEE, 1995).



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

Em sólidos, existem situações onde um modo vibracional seria ativo para infravermelho e inativo para Raman, e vice-versa (YU E CARDONA 1996). Para moléculas também existem alguns modos que aparecem apenas em espalhamento Raman e outras que só aparecem em absorção infravermelha, o que frequentemente leva a comentários de que as duas técnicas em questão são usualmente complementares, ampliando a obtenção de informação dos materiais estudados.

O infravermelho apresenta divisões que são: infravermelho próximo com comprimentos de onda de 780 a 2.500 nm e com números de onda de  $12.800$  a  $4.000\text{cm}^{-1}$ ; infravermelho médio com comprimentos de onda de 2.500 a 5.000 nm e com números de onda de  $4.000$  a  $200\text{cm}^{-1}$ ; e infravermelho distante com comprimentos de onda de 5.000 a 10.000 nm e com números de onda de  $200$  a  $1.000\text{cm}^{-1}$  (RIBEIRO, 2007).

Usualmente, a fim de se fazer medidas em uma amostra um feixe de radiação infravermelha passa pela amostra e a quantidade de energia transmitida é registrada. O feixe é produzido e dividido em dois raios separados, sendo que um passa pela amostra, e o outro por uma referência que serve como uma medição em branco para descontar a influência da fonte. Ambos os feixes são refletidos de volta ao detector, os dois sinais são comparados e então os dados são coletados. Repetindo-se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de interesse um espectro é construído, com "número de onda" em  $\text{cm}^{-1}$  no eixo horizontal e transmitância em % no eixo vertical (FACKLER e THYGESEN, 2012). Em nosso caso, utilizamos um equipamento do tipo ATR (reflexão total interna atenuada), como será descrito na próxima seção, onde o material é colocado em contato com o topo de um prisma e a radiação IV sofre repetidas reflexões totais dentro do prisma. A cada reflexão, uma parte da radiação é absorvida pela amostra, o que diminui a transmissão em determinados valores de número de onda, gerando o espectro de IV.

SAMISTRARO (2008) estudou o desenvolvimento de um método analítico para determinação das propriedades químicas e físicas da polpa e papel Kraft, utilizando a técnica de Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) e o método de Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (PLS). Foi produzida a celulose em laboratório para a produção de folhas que serviram como amostras para realização dos testes físicos e ópticos. Também foram utilizadas folhas de papel provenientes de fabricação industrial. A Espectroscopia no



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

Infravermelho Próximo aliada à calibração multivariada mostraram-se eficientes na predição das propriedades químicas e físicas da polpa Kraft, folhas de laboratório e papel industrial.

RIBEIRO (2007) estudou a utilização de redes neurais artificiais e tecnologia de espectroscopia de infravermelho próximo por Transformadas de Fourier para predição do teor de deslignificação da celulose (número Kappa) no processo de polpação Kraft. Foram utilizadas como entradas do modelo neural, as variáveis de processo e as análises associadas aos espectros de frequência da absorbância do infravermelho nos cavacos de madeira. Os resultados mostraram uma boa adequação na utilização destas técnicas para predição de variáveis no ramo industrial, especialmente o grau de cozimento em um digestor contínuo. O modelo desenvolvido é capaz de prever a variável número Kappa, possibilitando ações operacionais mais proativas e consequente redução de variações no processo.

### **2.8.3. Espectroscopia UV – VIS**

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV/VIS) utiliza radiação eletromagnética com comprimentos de onda entre 200 a 780 nm, fazendo que a molécula estimulada com esse tipo radiação absorva energia e sofra transições eletrônicas.

Os elétrons de um material usualmente encontram-se no estado fundamental (E). Neste estado eles podem absorver energia radiante e serem então promovidos a um estado energético superior ou excitado (E\*). Uma transição entre dois estados ocorre sempre que a quantidade de energia absorvida pelo elétron é igual à diferença de energia entre os dois estados (E) e (E\*). Este fenômeno recebe o nome de excitação eletrônica e, após algum tempo no estado excitado, o elétron volta para o estado fundamental emitindo um fóton com a mesma energia. Usualmente, para moléculas essas energias encontram-se na faixa do ultravioleta e eventualmente no visível; para sólidos, a faixa de energias onde ocorre a absorção pode ir do ultravioleta até o infravermelho, dependendo do material (FOX 2010). Por isso os equipamentos desenhados para medir espectroscopia de absorção acabam sendo chamados de UV-VIS, sendo apropriados para medir absorções atômicas ou moleculares, seja em amostras sólidas ou mesmo líquidas (FOX 2010).



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

Segundo a Lei de Beer-Lambert (PANKOVE 1971, FOX 2010), há uma relação direta entre a absorção de luz através de uma substância e sua concentração, assim como entre a absorção e o caminho óptico que a luz atravessa. Como durante as medidas de absorção em análises químicas convencionais o caminho é padronizado em 1 cm, pode-se dizer que a absorção é proporcional à concentração da substância (POMPELLI, 2014), o que é muito utilizado para medidas de soluções. Já para amostras sólidas, o conhecimento da espessura é fundamental para extrair o valor do coeficiente de absorção do material estudado (FOX 2010).

BERTAZZOLI e PELEGRINI (2002), BARROS e NOZAKI (2001) estudaram técnicas fotoeletroquímicas para a descoloração e degradação de poluentes orgânicos presentes em efluentes industriais do setor papelero e do setor têxtil, utilizando a técnica de espectroscopia UV-VIS para as medições da descoloração dos efluentes e a concentração de fenóis totais. As técnicas fotoeletroquímicas atenderam os objetivos de descoloração e degradação de materiais orgânicos no tratamento dos efluentes, tal como a espectroscopia UV-VIS foi eficiente na caracterização das amostras.

Conforme comentado no final do Capítulo 1, o objetivo deste trabalho é fazer uma comparação entre as informações providas das técnicas de caracterização mecânica e óptica, com a intenção de verificar se existiria alguma relação direta entre elas (sem a necessidade de modelagem computacional sofisticada e lenta), de modo a vislumbrar a possibilidade futura de utilizar técnicas ópticas para caracterizar (mesmo que de maneira qualitativa) o comportamento mecânico do papel cartão ou Kraft.



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo compreende a utilização de amostras de papel marrom tipo Kraft produzidas em laboratório, seguindo as normas da ABNT NBR ISO 5269-1:2006.

A parte experimental deste estudo foi dividida nas seguintes etapas:

- 1ª etapa: Preparação das amostras:
  - Seleção dos cavacos e licor de cozimento para produção de celulose;
  - Realização do cozimento experimental para obtenção de polpa de celulose Kraft para preparação das folhas de papel;
  - Realização das medidas de número Kappa na polpa, para assegurar a padronização das fibras utilizadas;
  - Preparação das folhas em diferentes gramaturas em formador laboratorial;
- 2ª etapa: Realização das medidas de resistência mecânica;
- 3ª etapa: Realização das medidas ópticas.
- 4ª etapa: Análise individual global dos dados obtidos com as diversas técnicas experimentais.

#### 3.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A etapa de preparação de amostras foi realizada nos laboratórios do Senai de Telêmaco Borba.

Para realização do cozimento experimental, foram utilizados madeira de *Pinus taeda* (com 12 anos de idade) e licor branco provenientes de uma indústria da região de Telêmaco Borba, Paraná, Brasil.

A madeira utilizada foi recebida em forma de cavacos, a qual foi classificada por tamanho, utilizando apenas os cavacos que passaram por peneiras de ranhuras de 8 a 10 mm e são retidos numa peneira de orifícios iguais a 7 mm. Foram realizados ensaios de umidade da madeira, que foi pesada e separada para realização do cozimento Kraft.



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

O licor de cozimento (ou licor branco) utilizado é uma solução a base de NaOH e Na<sub>2</sub>S, que passou por ensaios químicos para determinação das concentrações dos componentes, segundo a norma TAPPI T-624.

O cozimento experimental foi realizado em digestor rotativo laboratorial REGMED (figura 12), em aço inoxidável, modelo AU/E-20, com aquecimento elétrico indireto, equipado com quatro câmaras independentes. A capacidade de cada câmara é de 2 litros. O controle de temperatura é manual, sendo tomadas as temperaturas em intervalos de 2 minutos. Os cavacos são colocados nas câmaras de cozimento do digestor junto com licor branco. As câmaras são fechadas para aumento de temperatura (até 175 °C) e pressão de 7 kPa, por períodos de 40 a 100 minutos, dependendo do fator de deslignificação que se deseja obter. Como neste estudo utilizamos 5 fatores de deslignificação diferentes (números Kappa 10, 32, 43, 50 e 78), o tempo de cozimento variou de amostra para amostra.



Figura 12 – Digestor rotativo laboratorial. **Fonte: REGMED, 2014.**



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

Após a realização do cozimento, a polpa já resfriada foi descarregada do digestor e seguiu para a etapa de lavagem com água corrente (para remoção do licor residual e lignina), depurada em peneira pulsante (para remoção de impurezas e materiais não cozidos) e armazenada em sacos plásticos. Foi realizado o ensaio químico de número Kappa, para verificar o teor de lignina residual na celulose através de titulometria, utilizando a norma ABNT NBR ISO 302: 2005. Este ensaio consiste em uma análise química para avaliar a quantidade de lignina presente na polpa, uma vez que quanto menor o número Kappa, menor o conteúdo de lignina na celulose.

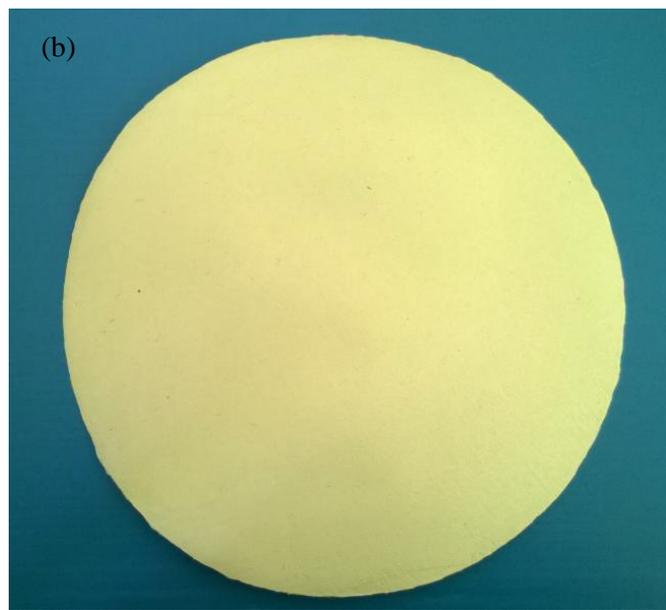


Figura 13 – (a) Formador de folhas laboratorial (b) Folha de papel produzida em laboratório.

**Fonte: (a) REGMED, 2014. (b) Do autor, 2014.**

Utilizando um formador de folhas laboratorial [figura 13 (a)] foram produzidas as amostras em diferentes gramaturas, seguindo a norma para produção de folhas em laboratório ABNT NBR ISO 5269-1:2006. Para produção das folhas a celulose é colocada em suspensão a uma consistência de 0,1 a 0,5 % e colocada no copo superior do formador de folhas, onde é agitada manualmente para homogeneização. Através da formação de vácuo, a água é removida pela parte inferior do equipamento conformando as fibras sobre a superfície



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

filtrante, formando o papel [figura 13 (b)]. Após essa etapa, a folha é prensada em prensa hidráulica e secada em secador rotativo laboratorial, a uma temperatura de 170 °C.

Após prontas, as folhas foram condicionadas em sala climatizada, à temperatura de  $(23 \pm 1)$  °C e umidade relativa de  $(50 \pm 2)$  % segundo a norma ABNT NBR NM-ISO 187: 1997. A Tabela 2 abaixo mostra um resumo das normas utilizadas para preparação de amostras:

Tabela 2 - Normas utilizadas na preparação de amostras.

Ensaio	Norma
Licor de cozimento	TAPPI T-624
Número Kappa	ABNT NBR ISO 302: 2005
Formação de folhas	ABNT NBR ISO 5269-1:2006
Condicionamento	ABNT NBR NM-ISO 187: 1997
Consistência	ABNT NBR 14003:2003

### 3.2. TESTES MECÂNICOS

A etapa que compreende os testes das propriedades mecânicas foi realizada nos laboratórios do Senai de Telêmaco Borba.

Após condicionamento, foram realizados os ensaios de gramatura e espessura nas amostras de papel.

As amostras foram cortadas em guilhotinas apropriadas e seguiram para os ensaios de resistência à tração no dinamômetro Regmed, resistência ao arrebentamento no Esclatômetro Müllen Test Regmed e resistência à rigidez no Tabber Test, seguindo as normas demonstradas na tabela 3abaixo.

Tabela 3 - Normas utilizadas nos testes mecânicos.

Ensaio	Norma
Gramatura	ABNT NBR ISO 536: 1995
Espessura	ABNT NBR ISSO 534/1998
Resistência à tração	ABNT NBR ISO 1924/2: 1985
Resistência ao arrebentamento	ABNT NBR ISO 2758/2759: 1983
Resistência à rigidez	ABNT NBR NM-ISO 2493: 1997



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia

### 3.3. MEDIDAS ÓPTICAS

Os experimentos com técnicas ópticas foram realizados nos laboratórios da Universidade Federal do Paraná (Departamento de Física e Centro de Microscopia Eletrônica), assim como na Universidade Estadual de Santa Catarina, campus Joinville. Em todos os casos, as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

As medidas de espalhamento Raman foram efetuadas em dois equipamentos diferentes, sendo que o trabalho iniciou com a utilização de um Raman Confocal Witec Alpha 300, localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, utilizando lentes de 50x e 100x com excitação em 785 nm e potência variando de 5 mW a 300 mW, dependendo do caso. Como será mostrado mais abaixo, a presença de lignina no papel provocou forte luminescência, mesmo utilizando o laser de excitação no infravermelho, o que impediu a observação do espectro Raman, mesmo com excitações fracas. Assim, mediante colaboração com o Prof. Dr. Ricardo Zanon, da UDESC-Joinville, utilizamos um equipamento FT-Raman Bruker MultiRam, com excitação em 1064 nm, o que permitiu realizar as medidas do papel Kraft sem muita influência da luminescência. Com este equipamento mantivemos a excitação em 300 mW (para minimizar a banda de luminescência e ainda medirmos o espectro Raman com boa razão sinal-ruído) e fizemos integração de 300 scans.

Os experimentos de espectroscopia UV-Vis foram realizados no Grupo de Propriedades Ópticas do Departamento de Física da UFPR, num espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda 1050, no intervalo de 190 nm a 3000 nm. Devido à alta absorção do papel na região abaixo de 500 nm, pouca informação comparativa pode ser extraída desta parte do espectro e os esforços foram centrados no intervalo entre 500 nm e 1800 nm, conforme descrito na próxima seção. Uma média de 3 scans e posterior *smoothing* com média de 7 pontos adjacentes (software Origin) foi utilizada para a redução de ruído experimental.

Os espectros de absorção no infravermelho foram realizados no Laboratório de Inovação de Tecnologia de Sensores (LITS), utilizando um equipamento Bruker ALPHA no modo ATR (reflexão total atenuada, Attenuated Total Reflection) com média de 30 scans para uma boa definição da relação sinal-ruído (POPE, 1995).



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

### 3.4. COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DE PEARSON

O coeficiente de correlação de Pearson, ou R de Pearson, mede o grau da correlação (e a direção positiva ou negativa dessa correlação) entre duas variáveis de escala métrica (de intervalo ou razão).

Este coeficiente, normalmente assume apenas valores entre -1 e 1, onde:

- $R = 1$ : Significa uma correlação positiva perfeita entre as duas variáveis;
- $R = -1$ : Significa uma correlação negativa perfeita entre as duas variáveis, ou seja, se uma das variáveis aumenta a outra sempre diminui.
- $R = 0$ : Significa que as duas variáveis não dependem linearmente uma da outra.

De acordo com FILHO (2009), o cálculo do R de Pearson é efetuado através da seguinte equação:

$$R = \left( \frac{1}{n-1} \right) \sum \left( \frac{x_i - \bar{X}}{s_x} \right) \cdot \left( \frac{y_i - \bar{Y}}{s_y} \right) \quad (2)$$

Onde  $x_1$  e  $y_1$  são valores medidos de ambas variáveis e  $\bar{x}$  e  $\bar{y}$  são as médias aritméticas. Os valores  $s_x$  e  $s_y$  representam o desvio padrão.



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia

### 4. RESULTADOS

#### 4.1. RESULTADOS DOS TESTES MECÂNICOS

A primeira série de amostras de papel Kraft foi produzida de forma a apresentar um baixo número Kappa, de valor 10, que indica uma baixa concentração de lignina na polpa da qual o papel foi preparado. Esta primeira abordagem visava reduzir a influência da luminescência, possibilitando uma melhor visualização do espectro Raman das amostras. Foram produzidas folhas em laboratório nas gramaturas 86, 93, 128, 192, 202 e 295 g/m<sup>2</sup> e realizados testes de resistência mecânica, os quais têm seus resultados demonstrados na Tabela 4 e nas figuras 14 e 15, abaixo.

Tabela 4 - Resultados dos testes mecânicos para as amostras de papel Kraft Kappa 10

KAPPA 10							
Amostra	1	2	3	4	5	6	Unidades
Gramatura	86	93	128	192	202	295	g/m <sup>2</sup>
Espessura da folha	0,230	0,240	0,320	0,500	0,530	0,700	mm
Resistência a tração	2,49	2,90	3,64	4,00	4,57	4,80	kN/m
Alongamento	0,77	0,85	0,91	0,95	0,98	1,63	%
Arrebatamento	117,70	134,35	181,42	237,32	257,91	315,28	kPa
Rigidez Tabber 15°	8	10	16	20	22,00	23,00	N

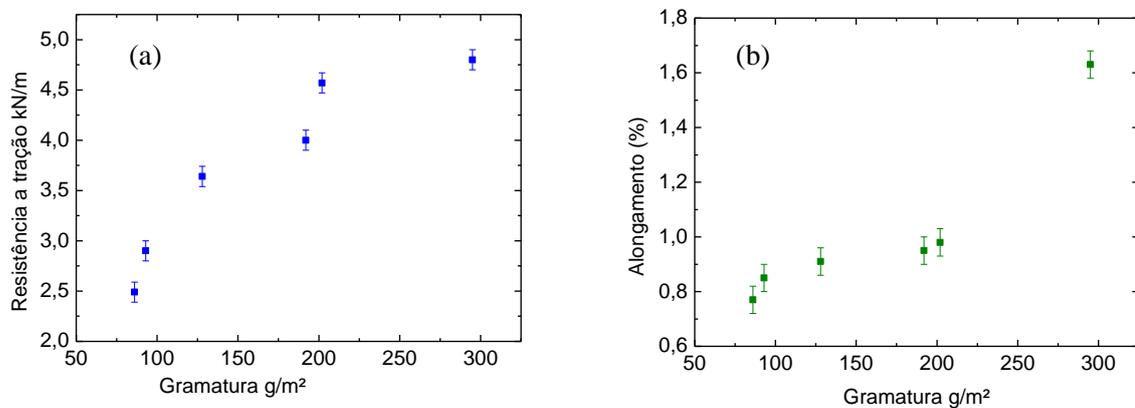


Figura 14 – (a) Resistência à tração e (b) alongamento para as amostras de papel Kraft de Kappa 10.



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia

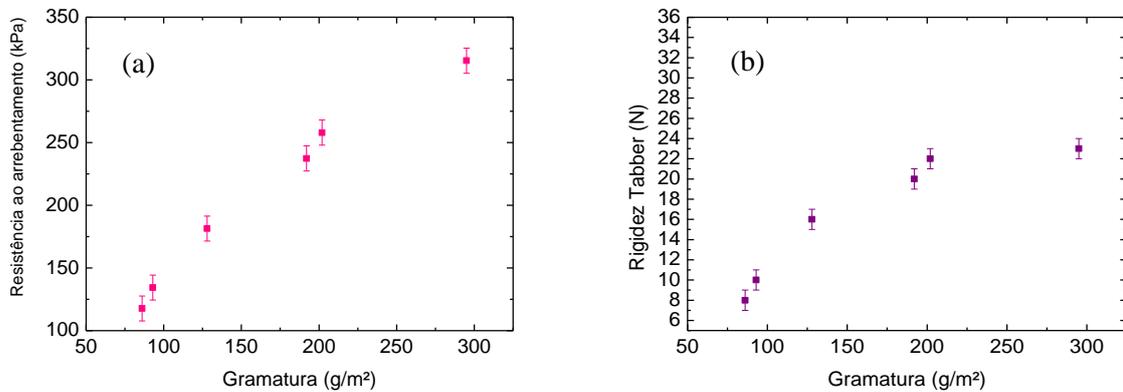


Figura 15 – (a) Resistência ao arrebentamento e (b) rigidez Tabber para as amostras de papel Kraft de Kappa 10

Na Tabela 5 a seguir, estão os resultados obtidos para os testes mecânicos da segunda série de amostras de papel Kraft, com Kappa 32. Foram produzidas folhas em laboratório nas gramaturas 175, 185, 210, 230, 240 e 260 g/m<sup>2</sup> e realizados testes de resistência mecânica, os quais têm seus resultados demonstrados na Tabela 5 e nas figuras 16 e 17 abaixo.

Tabela 5 - Resultados dos testes mecânicos para as amostras de papel Kraft Kappa 32

KAPPA 32							
Amostra	7	8	9	10	11	12	Unidades
Gramatura	175	185	210	230	240	260	g/m <sup>2</sup>
Espessura da folha	0,500	0,650	0,697	0,805	0,820	0,860	mm
Resistência a tração	1,83	1,95	1,96	2,23	2,64	2,70	kN/m
Alongamento	0,47	0,49	0,50	0,55	0,57	0,60	%
Arrebentamento	92,18	94,14	103,95	152,98	160,82	163,77	kPa
Rigidez Tabber 15°	17	17	18	23	24,00	25,00	N



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia

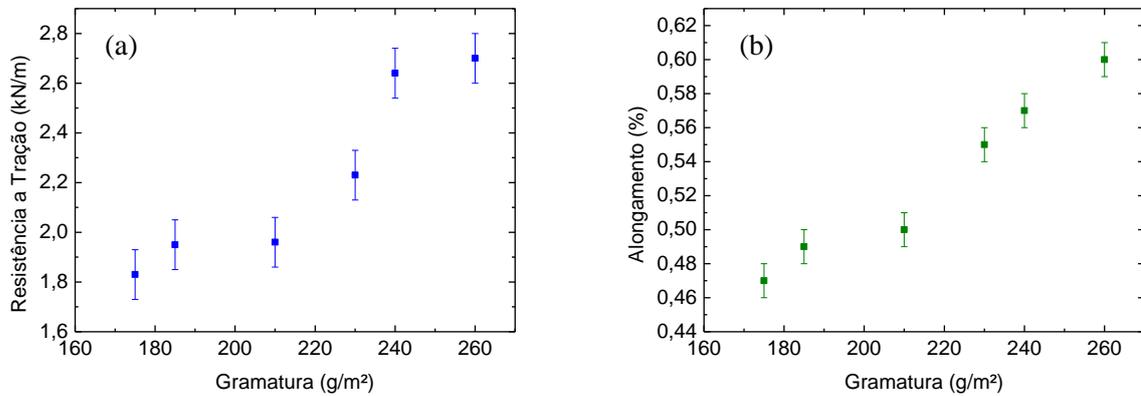


Figura 16 – (a) Resistência à tração e (b) alongamento para as amostras de papel Kraft de Kappa 32.

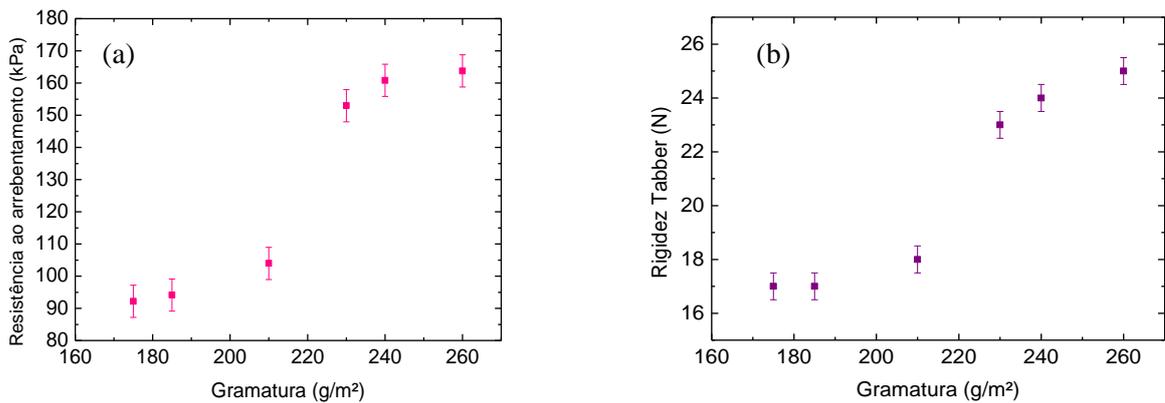


Figura 17 – (a) Resistência ao arrebentamento e (b) rigidez Tabber para as amostras de papel Kraft de Kappa 32

Os resultados obtidos para o terceiro conjunto de amostras, com Kappa 43, estão apresentados na tabela 6 e figuras 18 e 19. As folhas foram produzidas com gramaturas 100, 140, 220, 260, 300 e 330 g/m².



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia

Tabela 6 - Resultados dos testes mecânicos para as amostras de papel Kraft Kappa 43

KAPPA 43							
Amostra	13	14	15	16	17	18	Unidades
Gramatura	100	140	220	260	300	330	g/m <sup>2</sup>
Espessura da folha	0,275	0,424	0,770	0,703	0,819	0,912	mm
Resistência a tração	1,04	1,23	1,41	1,50	1,85	2,20	kN/m
Alongamento	1,18	1,22	1,30	1,47	1,54	1,66	%
Arrebatamento	186,32	206,92	259,87	345,19	354,02	419,72	kPa
Rigidez Tabber 15°	13	16	23	25	26	28	N

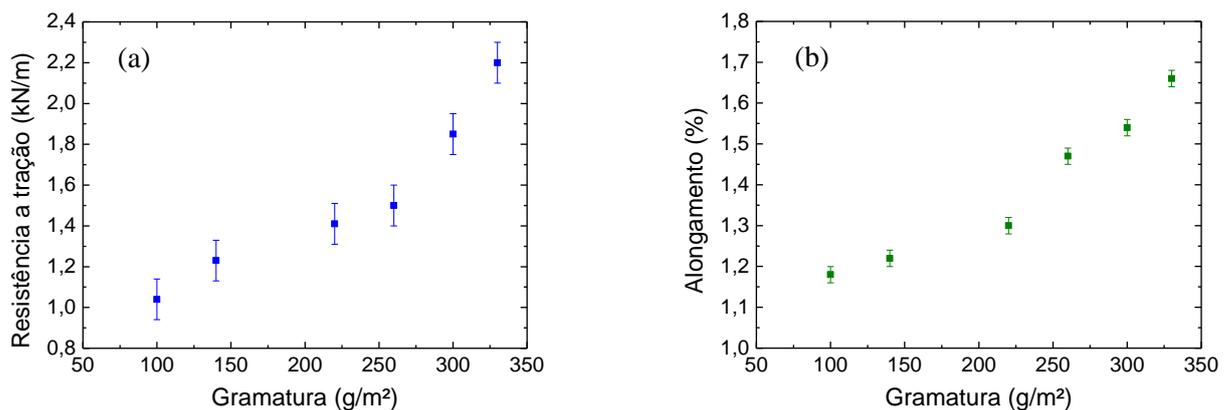


Figura 18 – (a) Resistência à tração e (b) alongamento para as amostras de papel Kraft de Kappa 43.

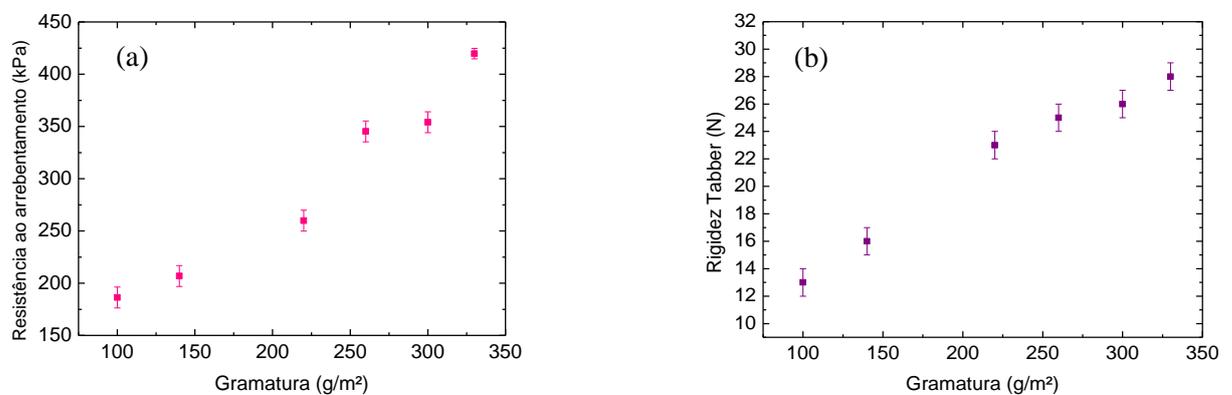


Figura 19 – (a) Resistência ao arrebatamento e (b) rigidez Tabber para as amostras de papel Kraft de Kappa 43



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia

O quarto conjunto de amostras corresponde ao Kappa 50. Para esse conjunto, foram produzidas folhas com gramaturas 105, 120, 125, 130, 140 e 160 g/m<sup>2</sup>, sendo que os resultados obtidos estão apresentados na tabela 7 e figuras 20 e 21.

Tabela 7 - Resultados dos testes mecânicos para as amostras de papel Kraft Kappa 50

KAPPA 50							
Amostra	19	20	21	22	23	24	Unidades
Gramatura	105	120	125	130	140	160	g/m <sup>2</sup>
Espessura da folha	0,307	0,426	0,322	0,392	0,447	0,500	mm
Resistência a tração	1,11	1,14	1,25	1,28	1,37	1,93	kN/m
Alongamento	0,58	0,74	0,86	0,94	1,01	1,07	%
Arrebatamento	86,09	107,33	104,72	118,45	125,00	150,81	kPa
Rigidez Tabber 15°	11	12	13	13	15	18	N

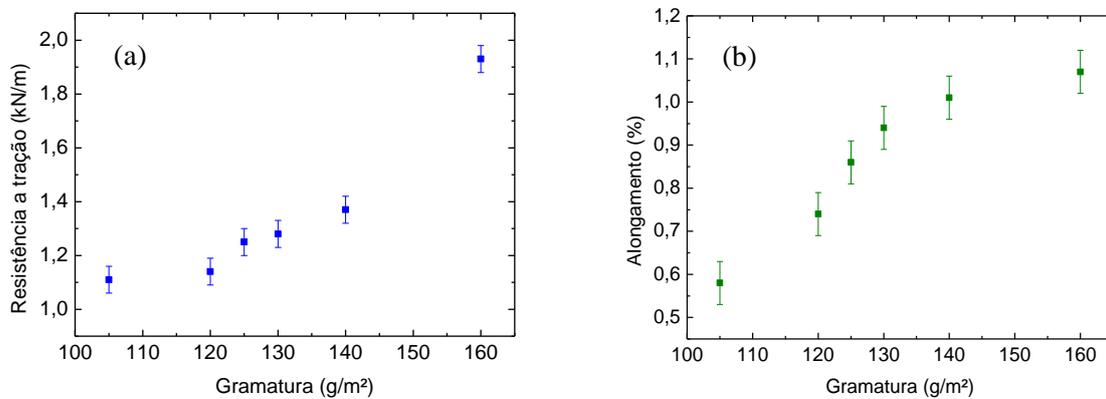


Figura 20 – (a) Resistência à tração e (b) alongamento para as amostras de papel Kraft de Kappa 50.



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia

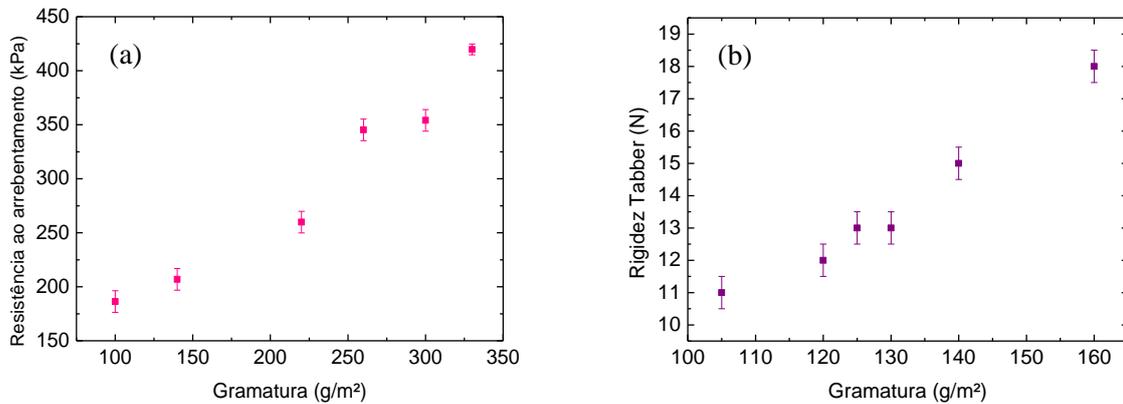


Figura 21 – (a) Resistência ao arrebentamento e (b) rigidez Tabber para as amostras de papel Kraft de Kappa 50

O último conjunto de amostras são as folhas produzidas com polpas de alto teor lignina, com Kappa 78. As gramaturas utilizadas para essas amostras foram 100, 133, 153, 185, 192 e 375. Os resultados de resistência mecânica obtidos estão apresentados na tabela 8 e figuras 22 e 23.

Tabela 8 - Resultados dos testes mecânicos para as amostras de papel Kraft Kappa 78

KAPPA 78							
Amostra	25	26	27	28	29	30	Unidades
Gramatura	100	133,00	153,00	185,00	192,00	375,00	g/m <sup>2</sup>
Espessura da folha	0,300	0,462	0,554	0,547	0,620	1,049	mm
Resistência a tração	0,97	1,22	1,58	2,23	2,38	4,02	kN/m
Alongamento	0,63	0,67	0,78	1,02	1,05	1,03	%
Arrebentamento	60,80	76,50	88,25	116,68	204,95	353,04	kPa
Rigidez Tabber 15°	9	11	15	18	20	24	N



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia

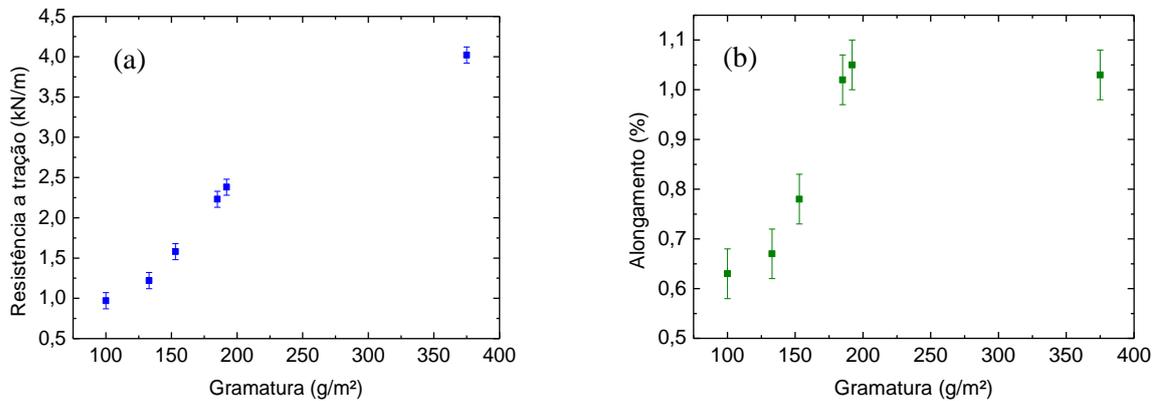


Figura 22 – (a) Resistência à tração e (b) alongamento para as amostras de papel Kraft de Kappa 43.

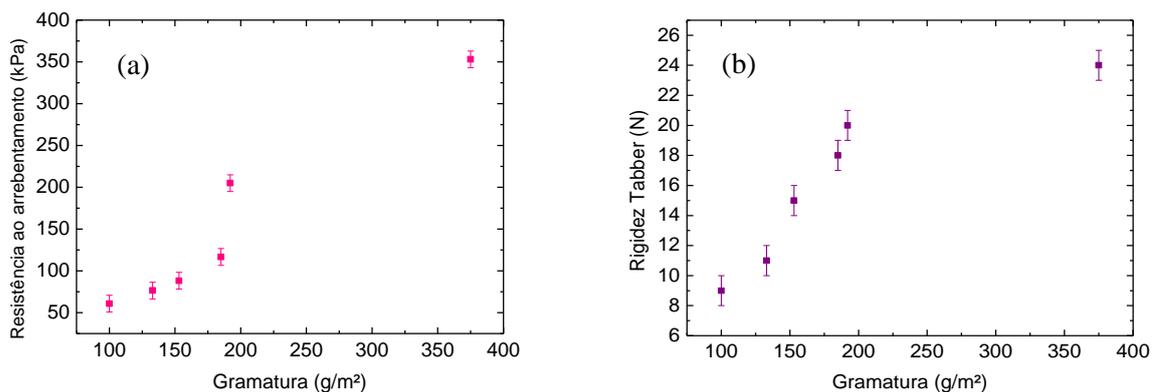


Figura 23 – (a) Resistência ao arrebentamento e (b) rigidez Tabber para as amostras de papel Kraft de Kappa 78

A gramatura é uma importante propriedade de controle de produção pois representa a proporção fibrosa presente em uma determinada área. Sendo assim, à medida que a gramatura aumenta uma maior quantidade de fibras é utilizada para a fabricação do papel, alterando proporcionalmente as propriedades físicas da amostra para um mesmo tipo de fibras e processo produtivo (FOELKEL 1969 e BUGAJER 1979). Sua influência está diretamente ligada ao comportamento apresentado pelas propriedades físico-mecânicas das embalagens produzidas, as quais, dependendo de sua aplicação, exigem características específicas para chegar em boa qualidade ao consumidor final. Isso se reflete nos gráficos apresentados acima, onde as quatro propriedades mecânicas mostram-se diretamente dependentes da gramatura,



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

numa dependência monotônica. Essa tendência é genericamente conhecida e esperada, como discutido no capítulo 2, e esses dados serão comparados diretamente com os resultados de propriedades ópticas nas seções seguintes.

### 4.2. RESULTADOS RAMAN E INFRAVERMELHO

Nas figuras 24 e 25, estão demonstrados os espectros Raman obtidos para as amostras de números Kappa 32 e 50. Essas amostras foram escolhidas para representar o que ocorre repetidamente com as cinco amostras, onde os espectros são basicamente os mesmos, quase que independentes da gramatura. Este resultado seria esperado, dado que todas as amostras deste conjunto foram preparadas a partir da mesma polpa; assim, seus componentes químicos seriam os mesmos (dentro de cada número Kappa).

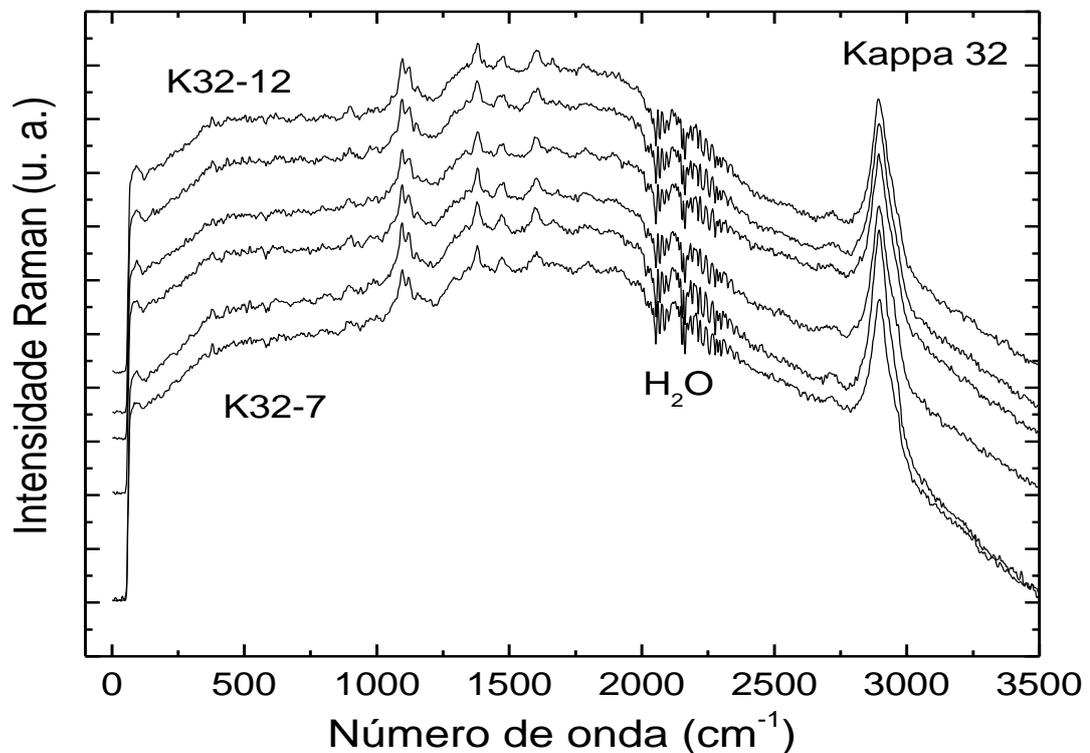


Figura 24 – Espectros Raman das amostras 7 a 12 para Kappa 32.

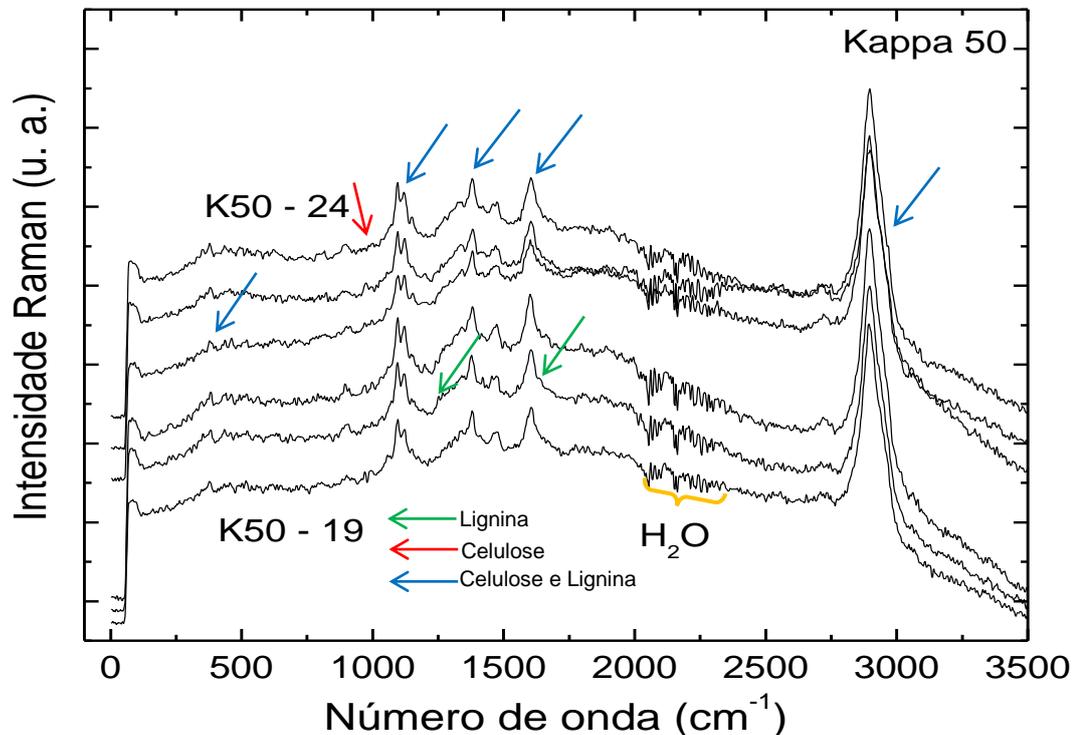


Figura 25 – Espectro Raman das amostras 19 a 24 para Kappa 50

Para as medidas de Raman, a gramatura não parece influenciar a forma dos espectros nem as intensidades relativas dos picos. Existe, ainda, uma forte contribuição de uma banda de luminescência aparentemente larga e centrada em  $1200\text{ cm}^{-1}$  e mesmo utilizando um equipamento de Transformada de Fourier (FT-Raman) a contribuição de luminescência não foi suprimida. A banda intensa em aproximadamente  $2900\text{ cm}^{-1}$  vem de vibrações carbono-oxigênio, comum em materiais orgânicos, e as oscilações em torno de  $2000\text{ cm}^{-1}$  são contribuições da água. Os picos Raman em torno de  $1200$ ,  $1600$  e  $1660\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados com complexos de lignina, enquanto a região em  $390\text{ cm}^{-1}$  e entre  $1100$ - $1150$ ,  $1350$ - $1500\text{ cm}^{-1}$  e  $2710$ - $2900\text{ cm}^{-1}$  estão ligadas a vibrações tanto da lignina quanto da celulose, como pode ser visto na Tabela 1 (CONNERS e BANNERJEE, 1995). Em  $900\text{ cm}^{-1}$ , encontramos um pico correspondente à vibração da celulose.



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

Na figura 26 comparamos espectros de espalhamento Raman para as amostras de maior gramatura para cada valor de Kappa. Ali nota-se que vários dos picos aparentemente não se modificam de maneira clara, com exceção de dois. Em  $900\text{ cm}^{-1}$ , encontramos um pico correspondente à vibração da celulose, mas embora visualmente ele apresente alguma variação de espectro para espectro, não há nenhuma tendência significativa após efetuar análise detalhada. Já o pico em  $1604\text{ cm}^{-1}$ , que está associado à lignina segundo a tabela 1, apresenta um claro aumento de intensidade, como pode ser visto na figura 27. Após avaliar os espectros, na Figura 28 graficamos a intensidade deste pico em função do número Kappa das amostras. O resultado é uma dependência linear com coeficiente R de Pearson de 0,91, o que indica uma relação de linearidade muito boa. Em acréscimo, as figuras 24 e 25 mostram que aparentemente não há influência da gramatura na intensidade do pico em  $1604\text{ cm}^{-1}$ , o que é consistente com a identificação da lignina (todas as folhas de um mesmo Kappa vêm da mesma polpa). Este resultado da Figura 28 é muito interessante porque revela uma maneira de estimar o número Kappa de uma dada amostra de papel Kraft desconhecida sem ter que realizar nenhum ensaio químico destrutivo, apenas uma medida de propriedades ópticas sobre a amostra em questão.

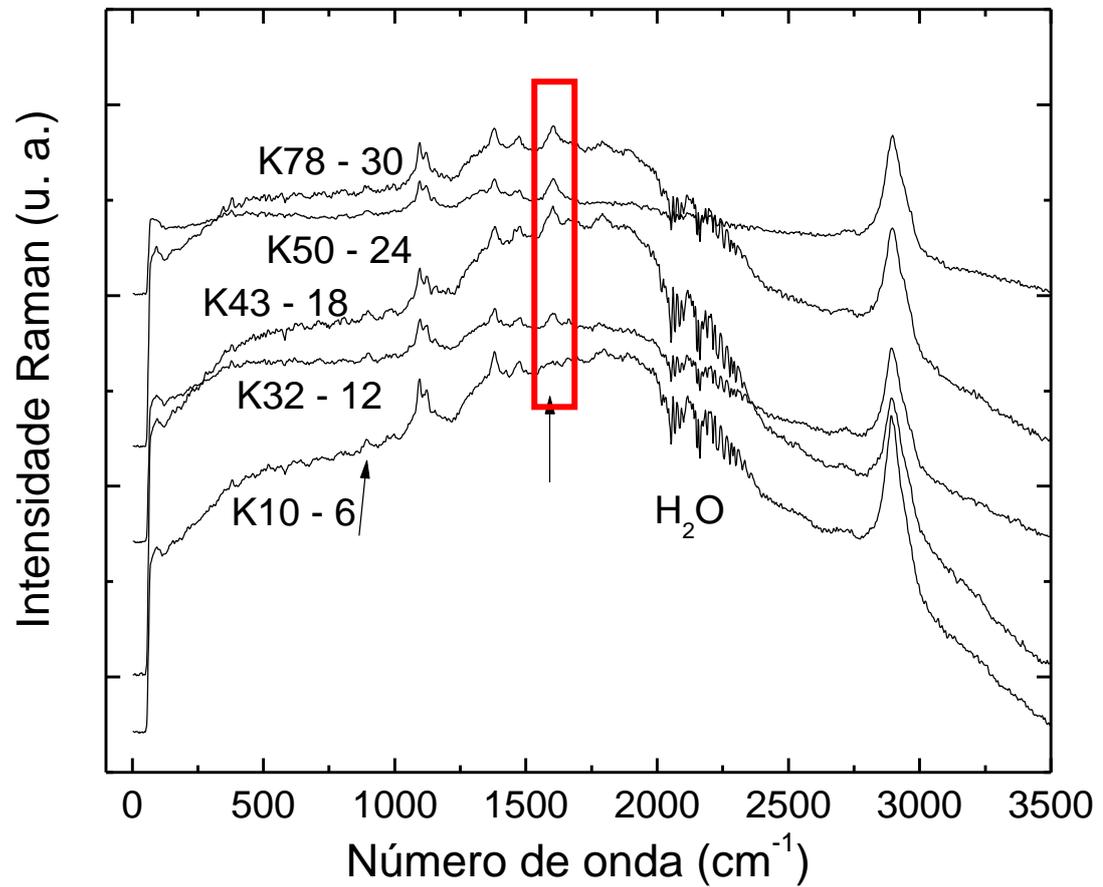


Figura 26 – Espectro Raman amostras de maior gramatura de cada número Kappa.

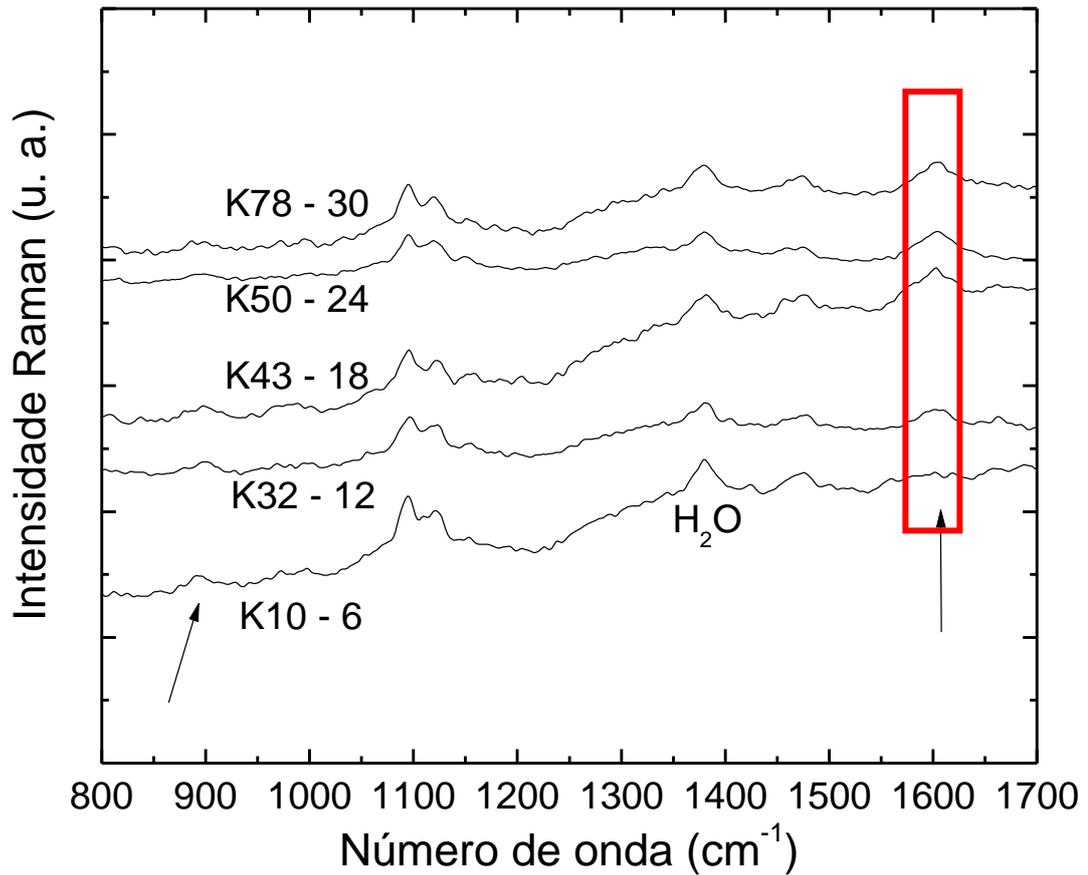


Figura 27 – Espectro Raman das amostras de maior gramatura na faixa de 800 a 1700 cm<sup>-1</sup> de cada número Kappa.



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia

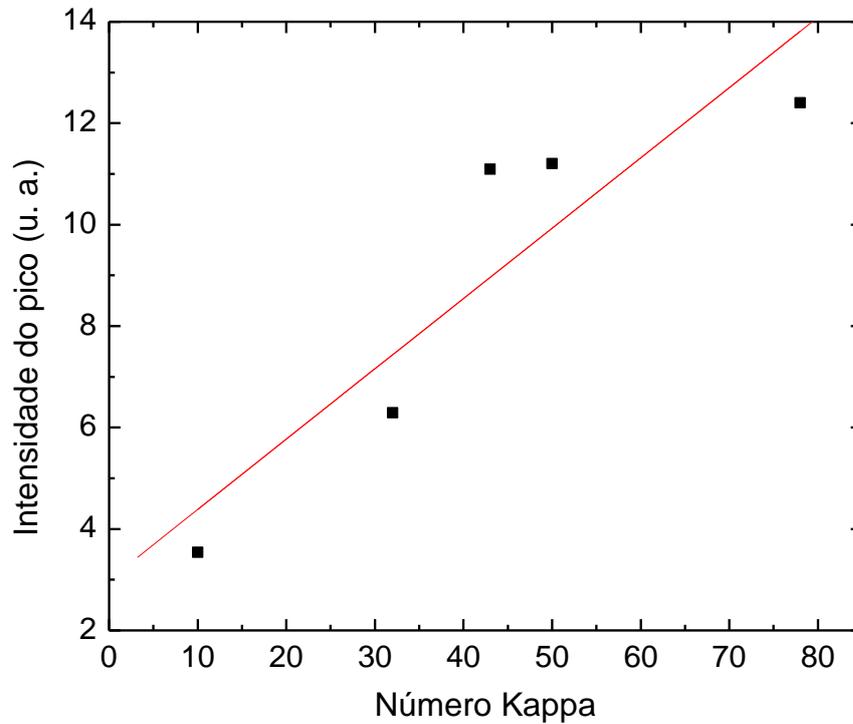


Figura 28 – Intensidade do pico em  $1604\text{ cm}^{-1}$  em relação ao número Kappa. A incerteza na intensidade é menor que o tamanho do quadro que representa os pontos experimentais

Como mencionado no Capítulo 3, a técnica de absorção no infravermelho normalmente acaba sendo complementar à espectroscopia Raman. Desta maneira, realizamos medidas com esta técnica para tentar expandir as informações ópticas obtidas. Os resultados são demonstrados nas figuras 29 e 30 a seguir.



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia

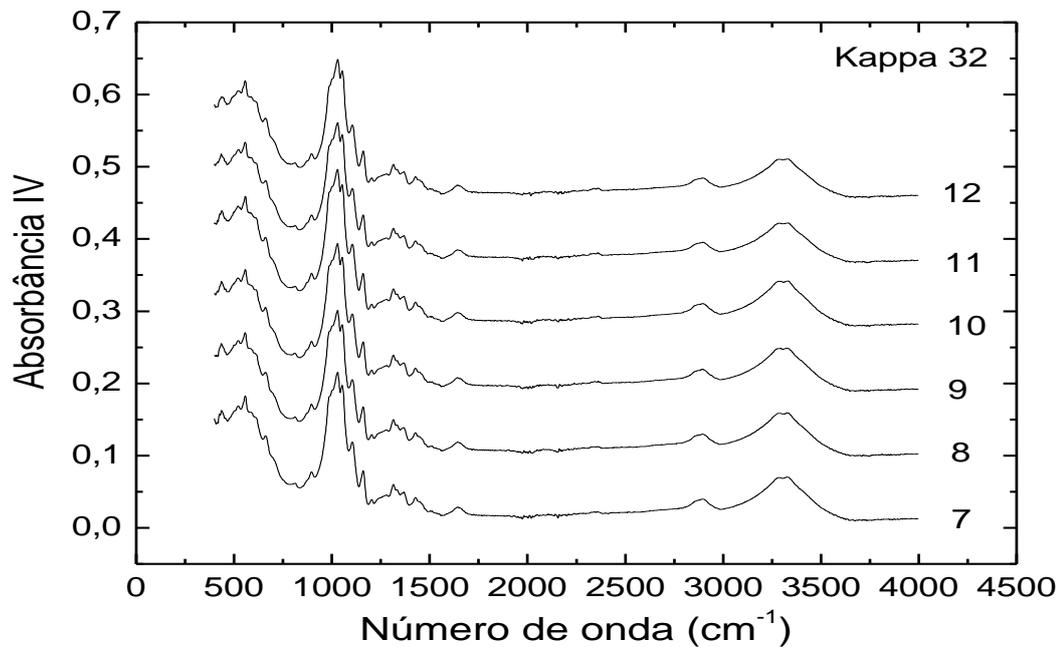


Figura 29 – Espectro de absorção no infravermelho das amostras 7 a 12 para Kappa 32.

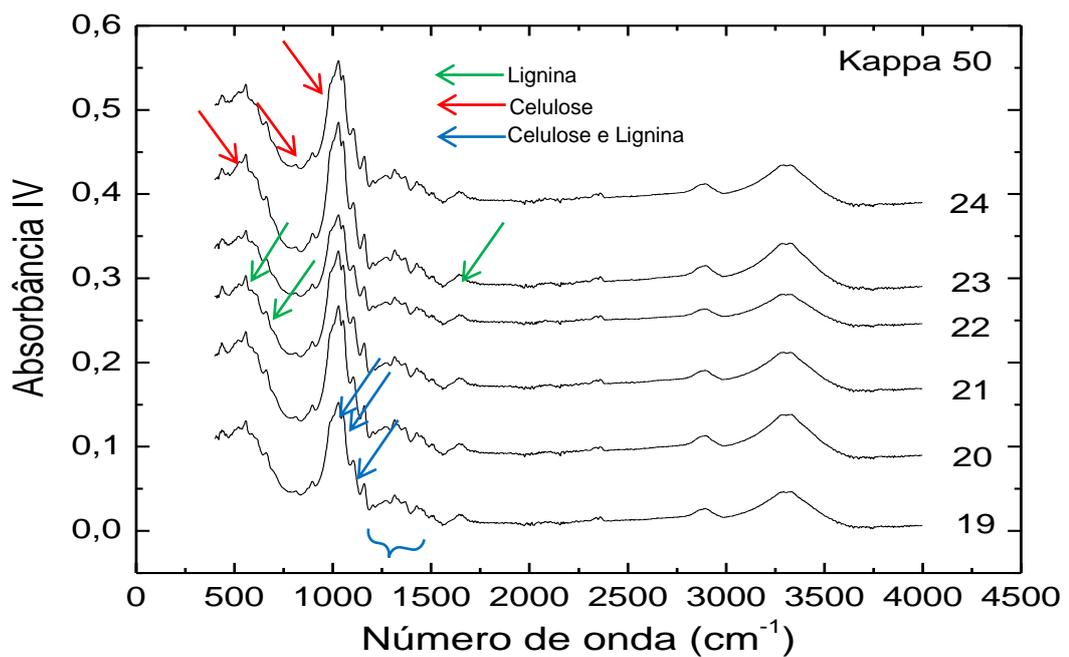


Figura 30 – Espectros de absorção no infravermelho das amostras 19 a 24 para Kappa 50



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

As figuras 29 e 30 trazem os espectros de absorção no infravermelho para as seis amostras de Kappa 32 e 50. Dado que a espectroscopia de infravermelho traz informação muito similar ao espalhamento Raman, já esperávamos que o comportamento dos dados desta técnica para as diferentes amostras deste conjunto seria muito similar. Inclusive a presença de uma pequena contribuição da luminescência pode ser vista para números de onda menores que  $1000\text{ cm}^{-1}$ , também consistente com os dados das figuras 24 e 25. As contribuições da água não estão tão visíveis e notamos o surgimento de dois outros picos intensos, em  $490$ ,  $893$  e  $991\text{ cm}^{-1}$ , relacionado com a celulose (Tabela 1). Em  $558$ ,  $660$  e  $1641\text{ cm}^{-1}$ , encontramos picos correspondentes aos complexos de lignina (Tabela 1). Ainda conforme CONNERS e BAENERJEE (1995), de  $1030$  a  $1428\text{ cm}^{-1}$  e em  $2490\text{ cm}^{-1}$  encontram-se picos que correspondem à lignina e à celulose. Os picos observados em  $2900\text{ cm}^{-1}$  correspondem às vibrações de moléculas  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  e o pico por volta de  $3350\text{ cm}^{-1}$ , este último associado a vibrações  $\text{OH}$ . O surgimento de uma banda de baixa intensidade, mas relativamente bem separada das outras, em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$  estaria associada a um complexo de estruturas da lignina (vide tabela 1) correspondente a vibrações  $\text{C}=\text{C}$ , algo que não foi visto anteriormente nas medidas de Raman ou IV da literatura (CONNERS e BAENERJEE, 1995)

O mesmo resultado obtido nas duas amostras acima (Kappa 32 e 50) repetiu-se nas demais amostras, onde a variação da gramatura não parece apresentar relação direta com a variação da absorbância IV. Para verificar se existe influência do teor de lignina dos espectros IV, utilizamos a figura 30, que compara a absorbância de uma amostra de cada um dos cinco números Kappa avaliados, sendo que optamos por utilizar a amostra com maior espessura. A figura 31 mostra um detalhe da figura 30 entre  $1500$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$ .

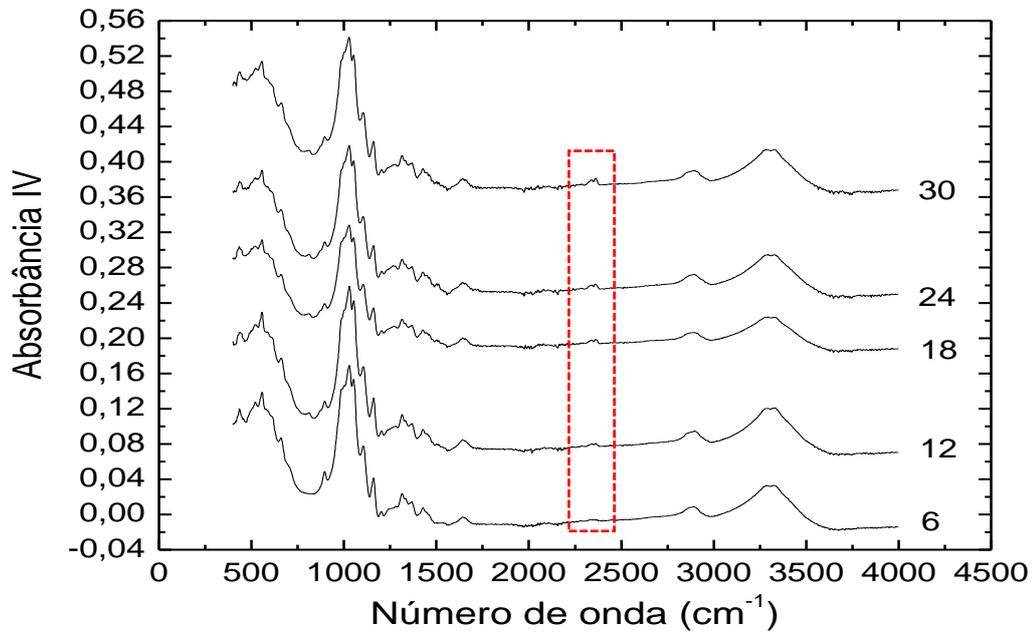


Figura 31 – Espectro de absorção no infravermelho das amostras 6, 12, 18, 24 e 30

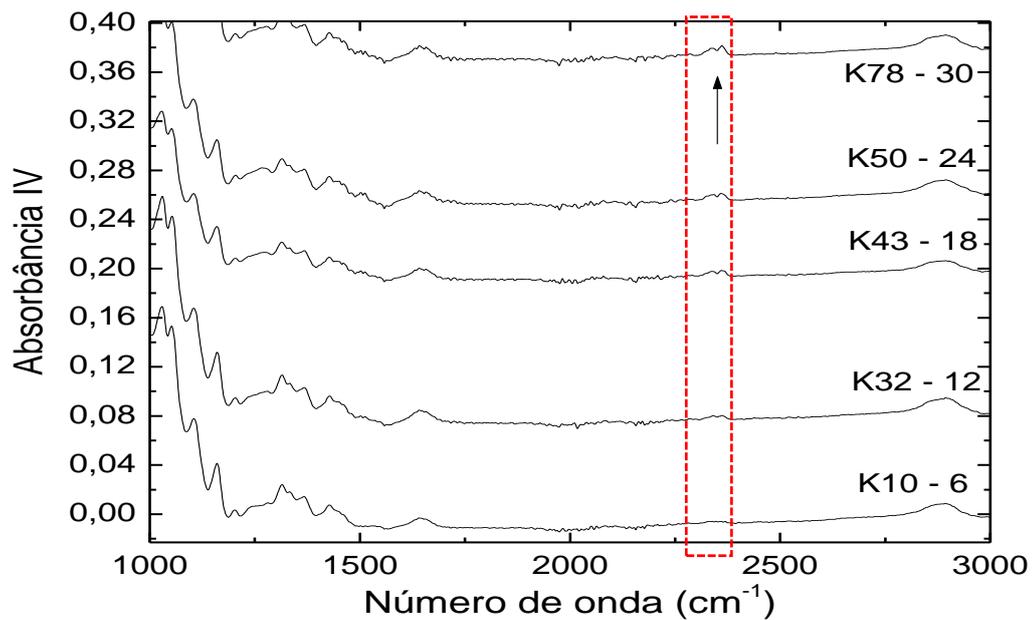


Figura 32 – Espectro de absorção no infravermelho das amostras 6, 12, 18, 24 e 30



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia

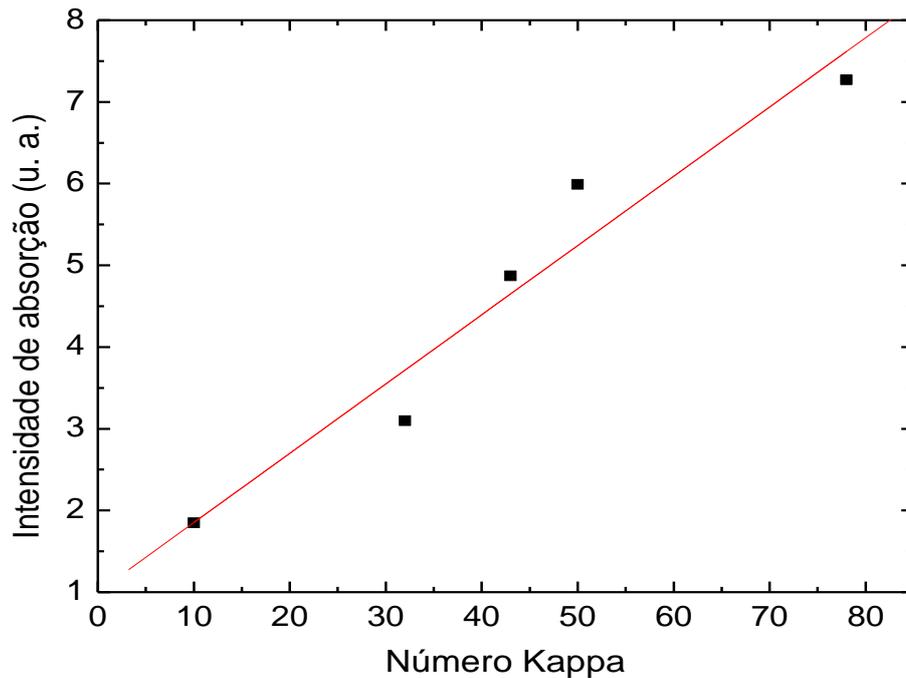


Figura 33 –Intensidade da absorção no infravermelho em  $2350\text{ cm}^{-1}$  das amostras 6, 12, 18, 24 e 30 em comparação ao número Kappa

Nas figuras acima as amostras 6 a 30 têm um aumento progressivo no teor de lignina. É possível observar que a maioria dos picos se mantém aproximadamente constante, com exceção de três deles. Primeiro, os picos em  $896\text{ cm}^{-1}$  e  $1158\text{ cm}^{-1}$  são estruturas de baixa intensidade em torno do pico maior em  $1028\text{ cm}^{-1}$  e ambos estão relacionados com a celulose. Nota-se que à medida que o teor e lignina aumenta a intensidade relativa destas duas estruturas diminui levemente, o que poderia ser uma indicação indireta do aumento da concentração de lignina nas diferentes amostras. Porém este tipo de análise depende fortemente da hipótese que estão relacionados preferencialmente à celulose (o que não é totalmente corroborado pela tabela 1). Em segundo lugar, verifica-se nas duas figuras anteriores que na região entre  $2300 - 2400\text{ cm}^{-1}$  surge um dubleto que aumenta em intensidade à medida que aumenta o número Kappa (maior quantidade de lignina na amostra). Conforme a tabela 1, esses picos não correspondem a nenhuma vibração previamente



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

identificada dos complexos de lignina e celulose; o aparecimento deste dubleto e o aumento progressivo de sua intensidade nos permitiria ligá-lo ao teor de lignina. Na literatura, relata-se que a região entre  $2100 - 2500 \text{ cm}^{-1}$  estaria relacionada com as vibrações de  $\text{C}\equiv\text{C}$  e  $\text{C}\equiv\text{N}$ , que poderiam eventualmente ser encontradas no complexo da lignina, assim como uma estrutura tipo dubleto em  $2350 \text{ cm}^{-1}$  que é conhecida por ser associada ao estiramento assimétrico  $\text{C}=\text{O}$ , que é IV-ativo (COLATTI 2011).

Na figura 33 mostramos a intensidade do pico mais intenso deste dubleto como função do número Kappa, mostrando que há uma dependência linear muito boa, com coeficiente R de Pearson de 0,97. Este comportamento aparentemente independe da gramatura, sendo propriedade apenas da composição do papel (vide figuras 29 e 30). Sendo assim, identificamos uma possível segunda maneira de estimar o número Kappa a partir de medidas puramente ópticas, e sem tratamento matemático complexo como as regressões multivariadas comentadas no capítulo 2.

### 4.3. RESULTADOS UV-VIS

Como última técnica óptica, mostramos na Figura 34 o espectro de absorbância UV-VIS-NIR da amostra de menor gramatura de Kappa 10. Nota-se que acima de 2300 nm não parece haver estruturas muito proeminentes na absorbância. Quatro estruturas claras e bem definidas aparecem em 1480 nm, 1590 nm, 1935 nm e 2100 nm, numa região com uma linha de base praticamente reta. Abaixo de 700 nm, surge uma absorção crescente (relacionada à cor do papel Kraft) que aumenta progressivamente para a diminuição do comprimento de onda. A absorção satura o detetor abaixo de 380 nm, quando o papel absorve praticamente toda a luz incidente. Uma pequena banda de absorção em 495 nm é visível, mas com o aumento da gramatura (espessura) ela se perde na saturação do detetor. Assim, a região de absorção entre 1200 nm e 2300 nm (NIR) parece interessante para caracterizar as amostras de papel. De fato, a intensidade de algumas dessas bandas aumenta conforme o aumento da gramatura, como pode ser visto na Figura 35.



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

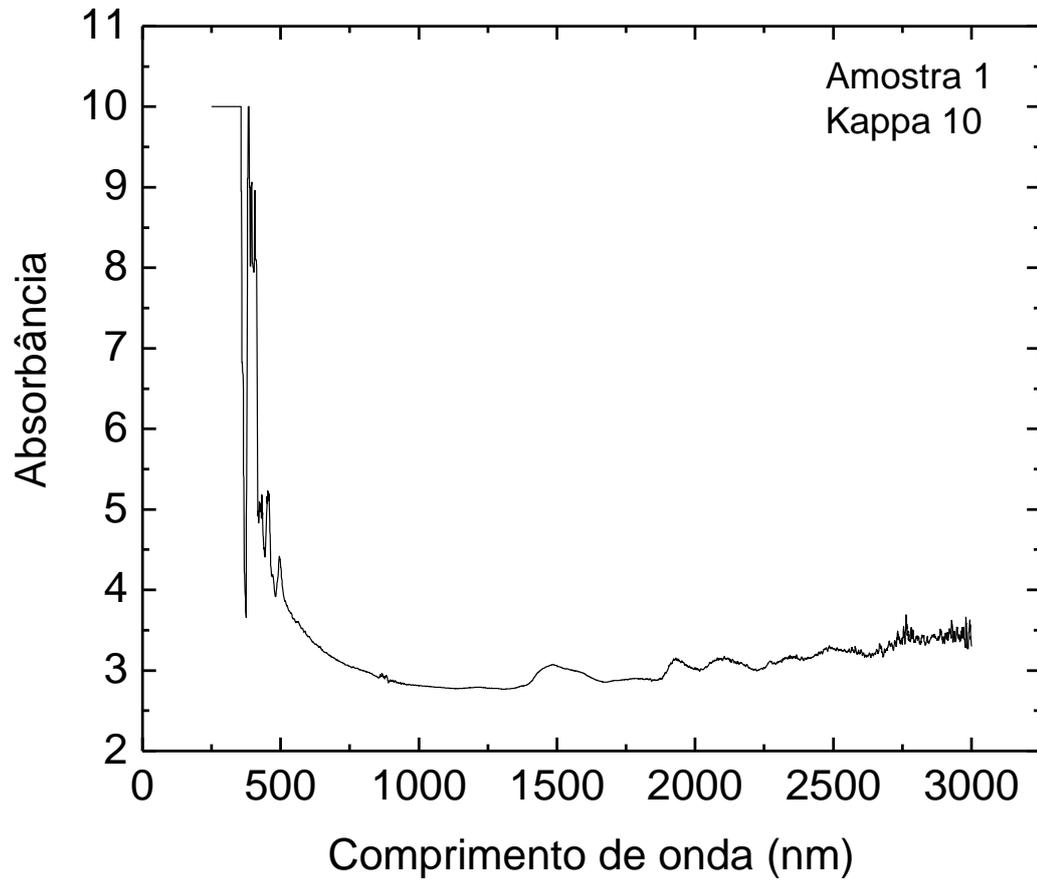


Figura 34 – Espectro de absorção UV-VIS-NIR da amostra 1, Kappa 10

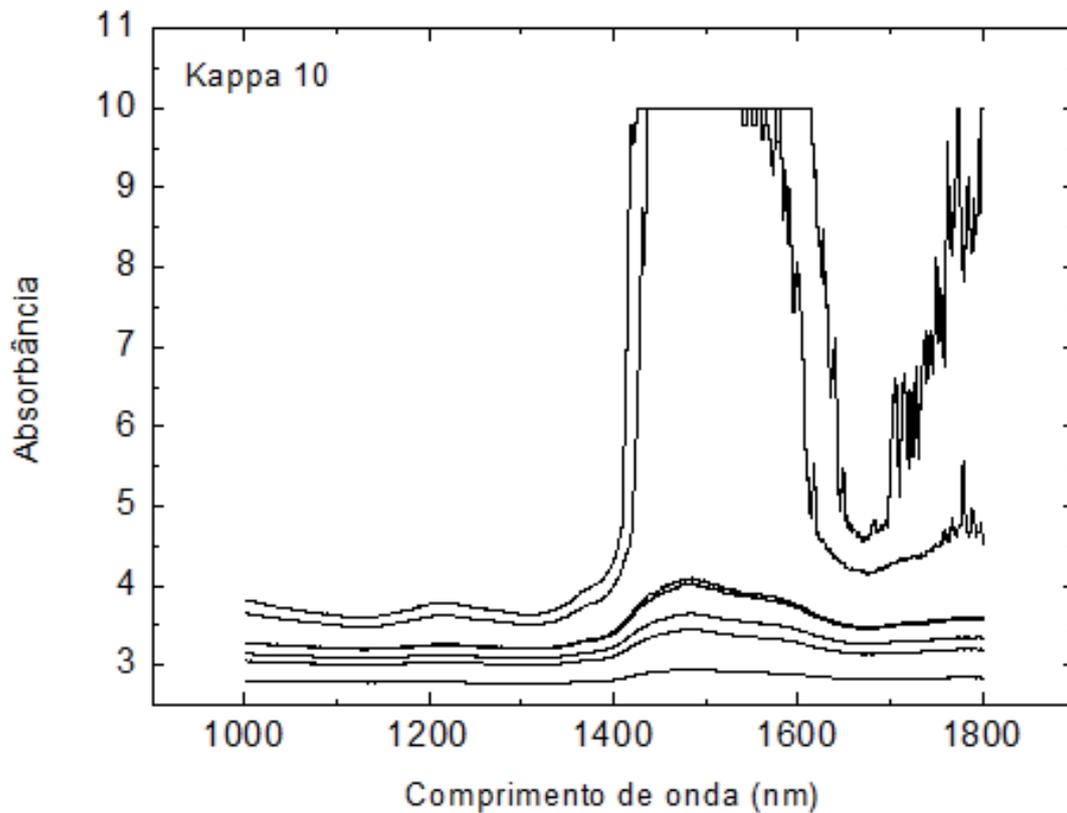


Figura 35 – Espectro de absorção UV-VIS-NIR do conjunto de amostras Kappa 10

Vemos da Figura 35 que apenas as bandas em torno de 1500 nm aparentam depender monotonicamente com a gramatura, uma vez que as estruturas acima de 1800 nm acabam desaparecendo para as amostras 4 até 6. Desta forma, aquela porção inicial do espectro parece ser de interesse para uma primeira relação entre propriedades ópticas e propriedades mecânicas. Porém aqui teríamos uma mistura de absorção dependente da espessura do papel para os outros componentes (celulose e hemicelulose), o que talvez tornasse a análise mais complicada.

Tabela 9 - Resultados Fator R de Pearson para os ajustes lineares das propriedades mecânicas graficadas como função da absorbância das amostras.

<b>Kappa</b>	<b>Alongamento</b>	<b>Resist. Tração</b>	<b>Resist. Arrebatamento</b>	<b>Rigidez Tabber</b>
10	0.89	0.92	0.95	0.90
32	0.98	0.95	0.96	0.97
43	0.94	0.95	0.96	0.97
50	0.83	0.71	0.86	0.78
78	0.94	0.97	0.83	0.99



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

Com isso em mente, procuramos no espectro de absorção alguma região livre de estruturas que apresentassem variações como as comentadas acima e acreditamos que a parte dos espectros em torno de 1300 nm seria uma boa escolha. A absorção deveria depender da espessura (gramatura) do material, de acordo com a lei de Beer-Lambert (Cap. 2). Isso pode ser visto na figura 36, onde grafica-se o valor da absorbância a 1300 nm em função da gramatura, mostrando que existe uma dependência monotônica da absorbância em função da gramatura. Estes dados da Figura 36 apresentam um comportamento muito similar ao observado para as propriedades mecânicas, em particular com a resistência à tração [Figura 12(a)] e a rigidez Tabber [Figura 13(b)] Sendo assim, graficamos nas figuras 37 e 38 das amostras de Kappa 10. É nítido que as propriedades mecânicas apresentam dependência visualmente linear com a absorbância, onde os parâmetros R de Pearson são todos da ordem de 0,89-0,95, indicando uma relação de linearidade muito boa (vide tabela 9). Este resultado é surpreendente, pois embora o senso comum nos indicasse que haveria uma relação entre as propriedades ópticas (a absorbância, no caso) e as propriedades mecânicas do papel Kraft, de maneira alguma seria óbvio que essa relação fosse linear. Este resultado, assim como as duas relações entre Raman/IV com número Kappa, são inéditos na literatura.

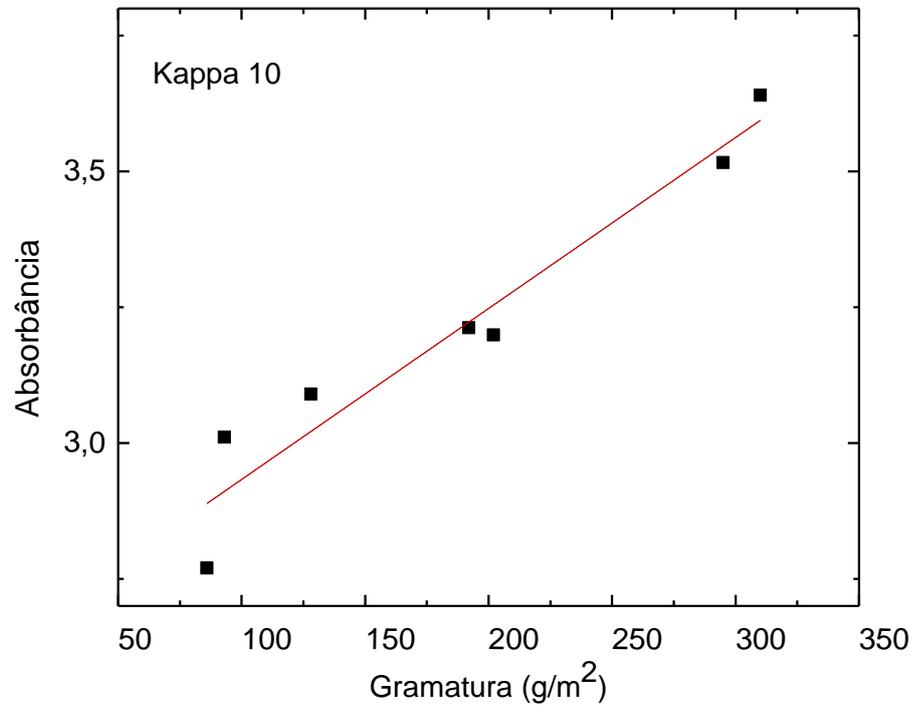


Figura 36 – Absorbância UV-VIS-NIR a 1300 nm do conjunto de amostras Kappa 10 em função da gramatura

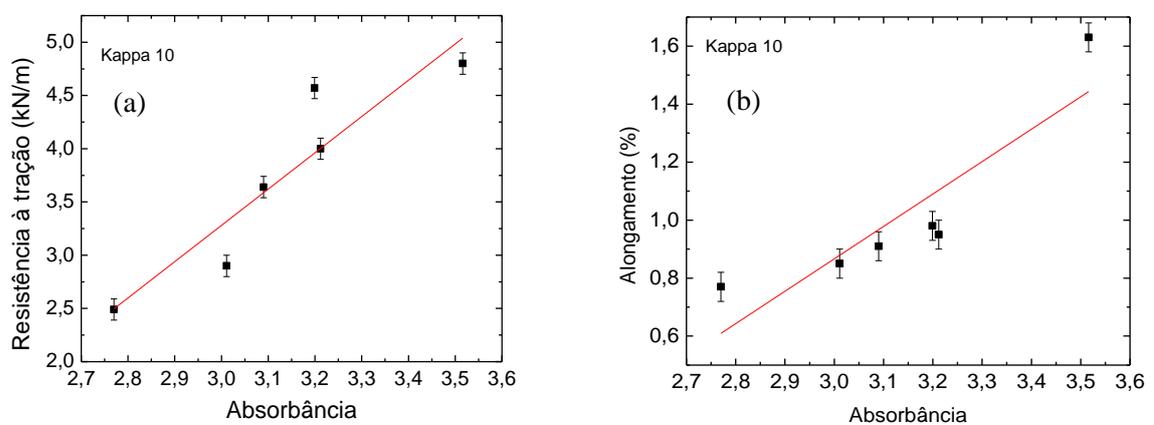


Figura 37 – Valores de (a) Resistência à tração e (b) alongamento para as amostras de papel Kraft de Kappa 10, como função da absorbância em  $1300 \text{ cm}^{-1}$ .



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia

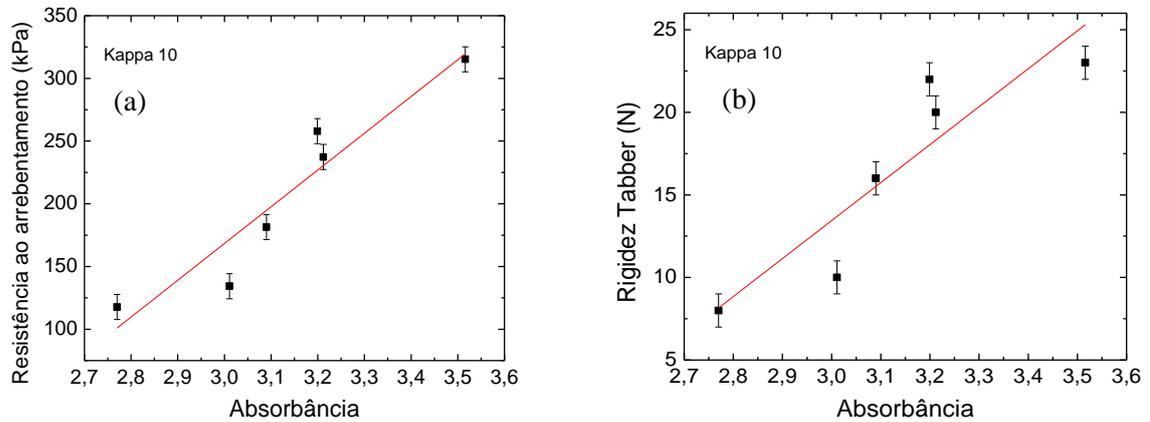


Figura 38 – Valores de (a) Resistência ao arrebentamento e (b) rigidez Tabber para as amostras de papel Kraft de Kappa 10, como função da absorbância em  $1300\text{ cm}^{-1}$ .

De modo a investigar se a linearidade acima demonstrada não seria apenas fortuita, na sequência de figuras 39 a 46 abaixo apresentamos a mesma análise descrita aplicada aos quatro valores restantes de Kappa (32, 43, 50 e 78).

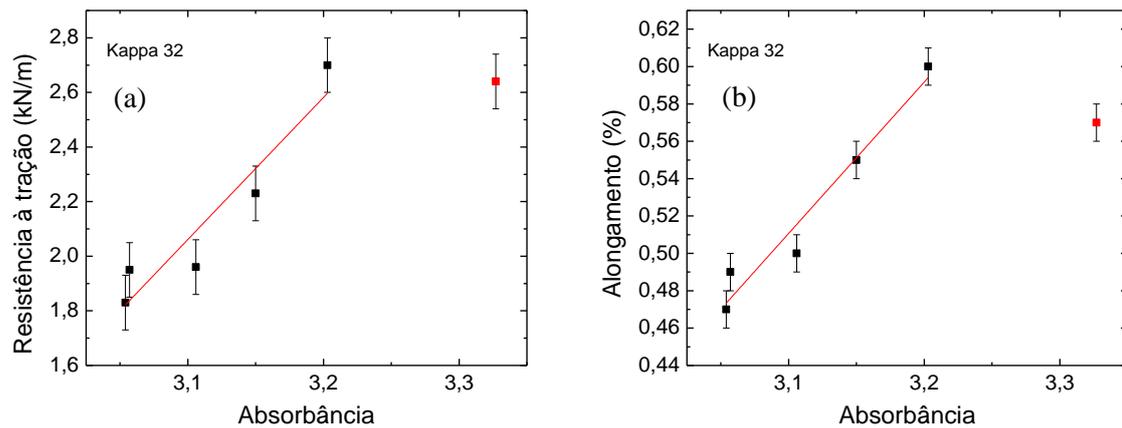


Figura 39 – Valores de (a) Resistência à tração e (b) alongamento para as amostras de papel Kraft de Kappa 32, como função da absorbância em  $1300\text{ cm}^{-1}$ .

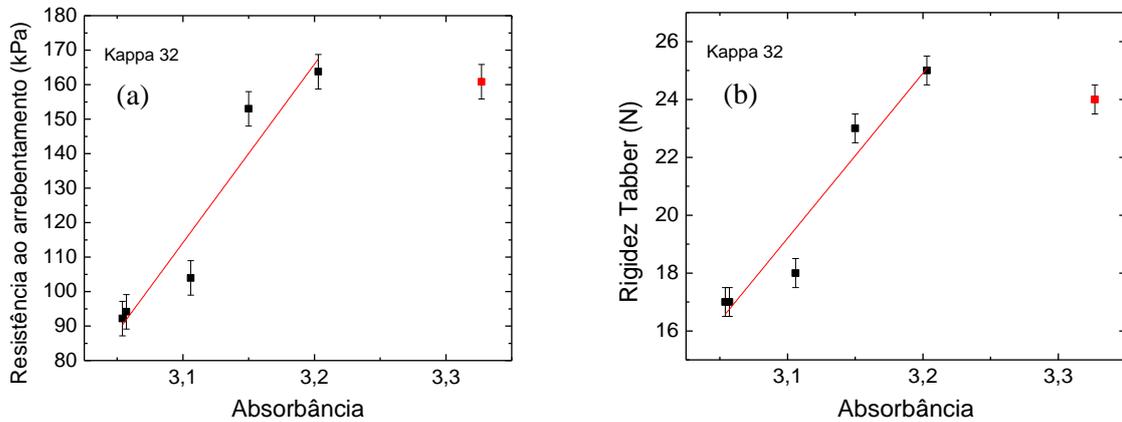


Figura 40 – Valores de (a) Resistência ao arrebentamento e (b) rigidez Tabber para as amostras de papel Kraft de Kappa 32, como função da absorvância em  $1300\text{ cm}^{-1}$ .

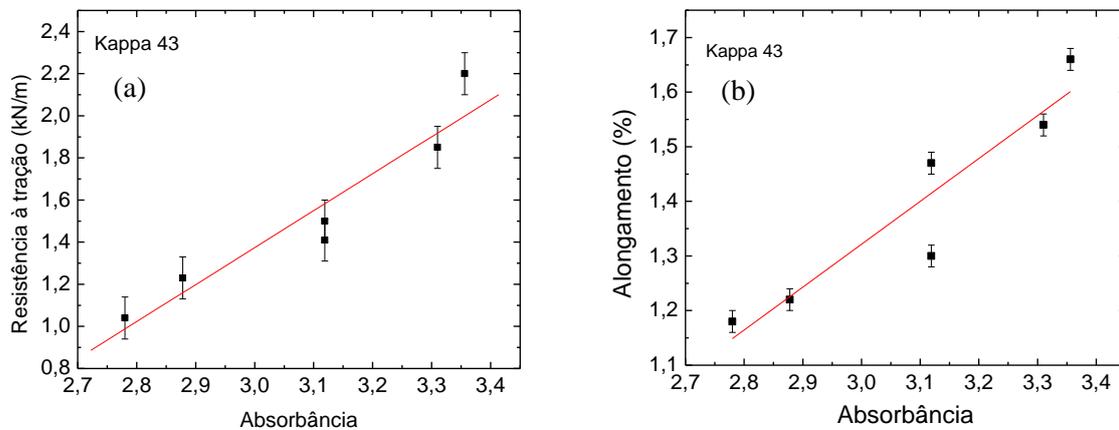


Figura 41 – Valores de (a) Resistência à tração e (b) alongamento para as amostras de papel Kraft de Kappa 43, como função da absorvância em  $1300\text{ cm}^{-1}$ .



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia

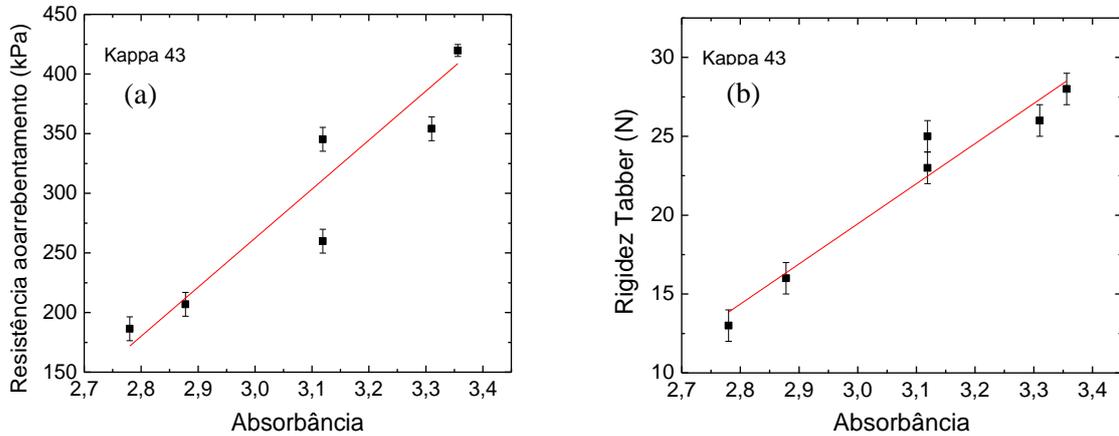


Figura 42 – Valores de (a) Resistência ao arrebentamento e (b) rigidez Tabber para as amostras de papel Kraft de Kappa 43, como função da absorbância em  $1300\text{ cm}^{-1}$ .

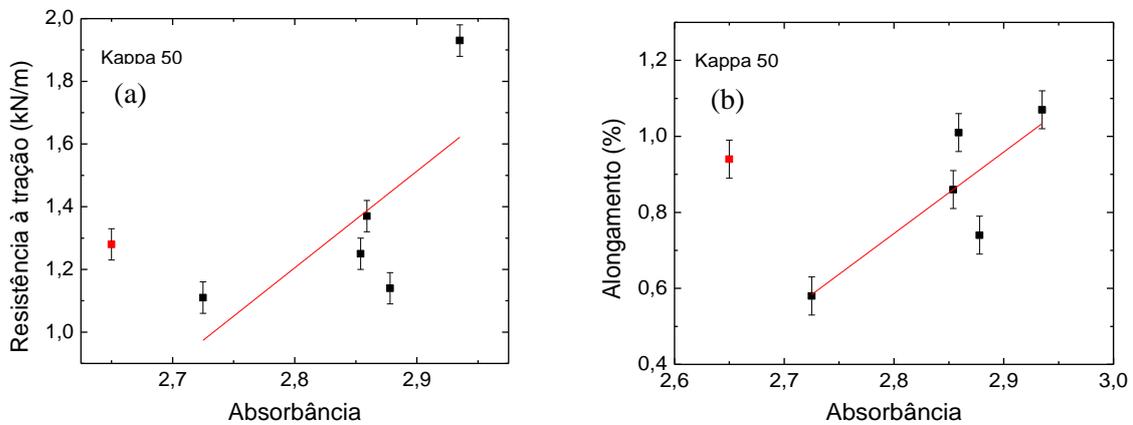


Figura 43 – Valores de (a) Resistência à tração e (b) alongamento para as amostras de papel Kraft de Kappa 50, como função da absorbância em  $1300\text{ cm}^{-1}$ .



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia

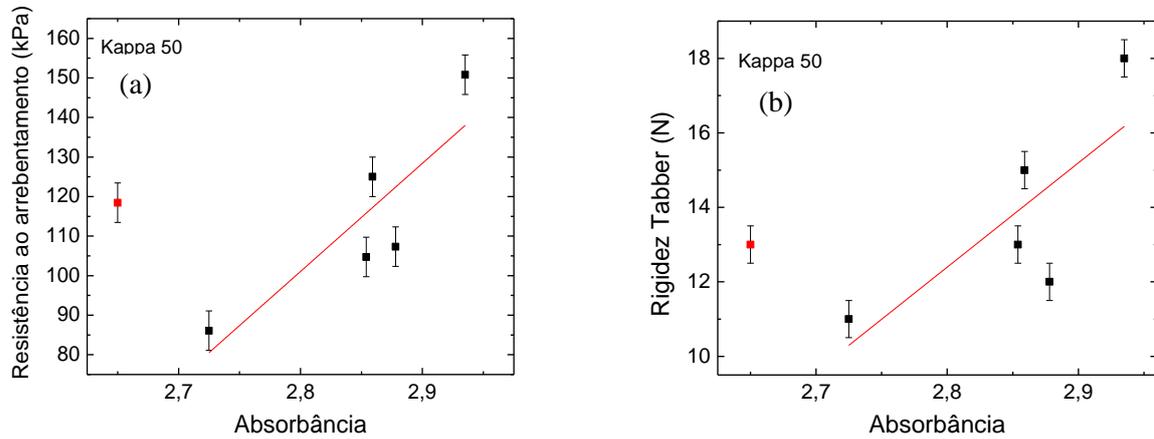


Figura 44 – Valores de (a) Resistência ao arrebentamento e (b) rigidez Tabber para as amostras de papel Kraft de Kappa 50, como função da absorbância em  $1300\text{ cm}^{-1}$ .

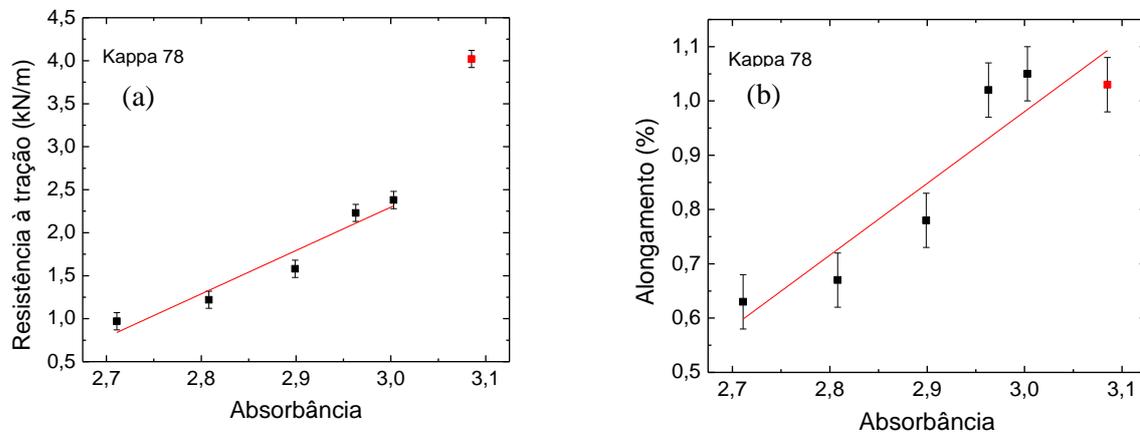


Figura 45 – Valores de (a) Resistência à tração e (b) alongamento para as amostras de papel Kraft de Kappa 78, como função da absorbância em  $1300\text{ cm}^{-1}$ .



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia

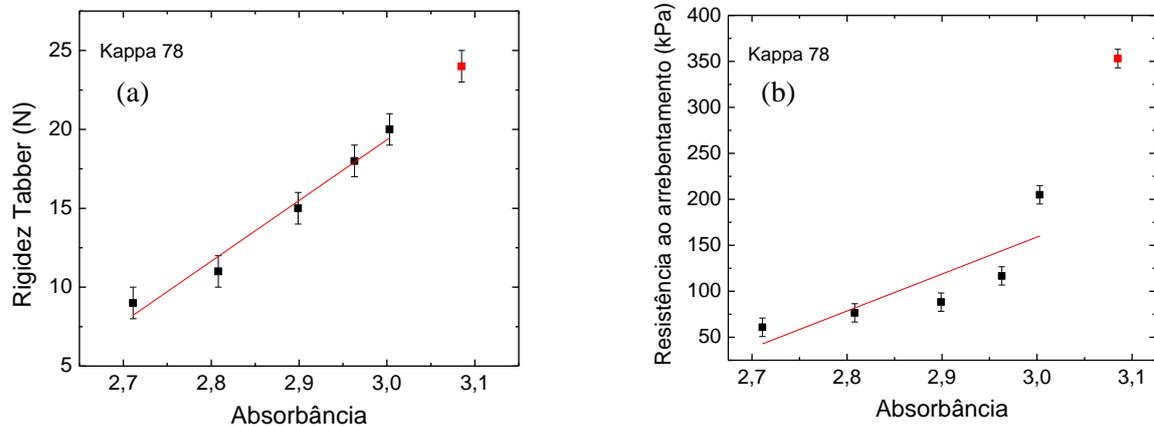


Figura 46 – Valores de (a) Resistência ao arrebentamento e (b) rigidez Tabber para as amostras de papel Kraft de Kappa 78, como função da absorbância em  $1300\text{ cm}^{-1}$ .

Em algumas situações, nominalmente Kappa 32, Kappa 50 e Kappa 78 há um ponto que está fora da tendência natural de absorbância em função da gramatura. Acreditamos que eles são devidos a variações no valor de gramatura por se tratar de amostras provenientes da borda das folhas formadas. Normalmente a parte central das folhas é utilizada nos testes mecânicos da seção 4.1 e sobram as bordas, estas foram utilizadas nas medidas ópticas. Para espalhamento Raman e absorção infravermelho mostramos que a espessura não é parâmetro importante. Mas para a absorção UV-Vis isso poderia fazer diferença e essas possíveis variações levariam a valores de absorbância sem relação direta com o valor de gramatura medido para outra porção da folha. Mesmo problema é visto para Kappa 10 (inversão de valores em duas gramaturas) e Kappa 43 (mesmo valor de absorbância para duas gramaturas diferentes). Como estas duas ocorrências não permitem a retirada consciente (e justificada) de um ponto, todos os dados foram incluídos nas regressões lineares e isto deve ter afetado (para menos) os valores do coeficiente R de Pearson (conforme pode ser visto na tabela 9).

As figuras acima apresentadas mostram que para todos os valores de Kappa deste estudo existem relações lineares entre as propriedades mecânicas do papel Kraft e a absorbância a  $1300\text{ nm}$ . Todas as regressões apresentam coeficientes R de Pearson que permitem inferir uma relação linear entre a medida óptica e as grandezas mecânicas. Estes resultados globais são consistentes entre si e como neste estudo cobrimos os extremos de



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

valores de Kappa que poderiam ser de interesse para o mercado, acreditamos que as linearidades demonstradas permitiriam o desenvolvimento de alguma técnica de sensoriamento óptico em tempo real para avaliação da qualidade do papel Kraft durante sua produção. A observação destas relações envolvendo o comprimento de onda de 1300 nm tem forte apelo tecnológico, pois é um dos comprimentos de onda explorados nos lasers semicondutores aplicados a telecomunicações (janela de baixa absorção nas fibras ópticas) (FOX 2010), facilitando o desenvolvimento da parte óptica de um eventual sensor.

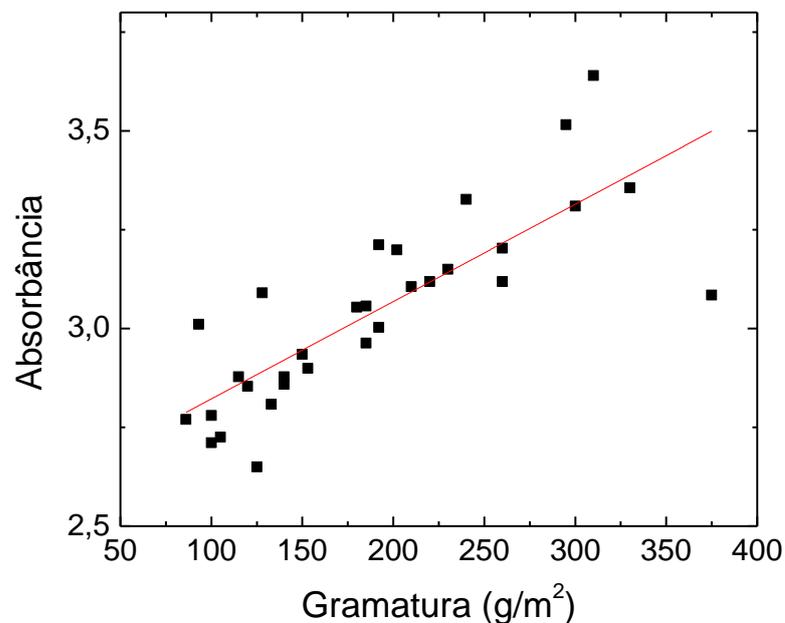


Figura 47 – Absorbância em 1300 cm<sup>-1</sup> em relação a gramatura para os todas as amostras

Finalmente, para testar se a hipótese de independência da absorbância em 1300 nm em termos da composição química do papel Kraft (número Kappa), graficamos na figura 47 a absorbância de todas as amostras deste estudo como função da gramatura. Ali vemos que os pontos se localizam em torno de uma reta central. A regressão linear (envolvendo todos os pontos, sem exceção) é apresentada, fornecendo coeficiente R de Pearson de 0,81. O valor é um pouco mais baixo que os da tabela 9, mas inclui dados que suspeitamos não serem totalmente corretos em termos de gramatura. A Figura 47 nos indica que não há aparente



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

influência da quantidade de lignina sobre a absorbância em 1300 nm, como foi proposto no início desta seção.

Para refinar ainda mais os valores apresentados nesta seção precisamos medir a gramatura de todas as amostras do conjunto utilizado para as medidas de propriedades ópticas (através da espessura em mm) e assim acreditamos que as tendências lineares vão se consolidar com fatores R ainda mais próximos de 1 para todas as propriedades mecânicas.

Essas linearidades observadas nos levam a acreditar na possibilidade de encontrar algum tipo de lei de escala que permitiria descrever universalmente as propriedades mecânicas do papel Kraft; caso isso seja verificado, duas medidas de propriedades ópticas (uma de Raman ou IV, mais absorbância a 1300 nm) seriam suficientes para prever os valores esperados para as quatro propriedades mecânicas estudadas na seção 4.1. Tal universalidade, se existente, seria de grande interesse para a indústria papelreira, e será explorada em trabalhos futuros.



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

### 5 - CONCLUSÕES

As conclusões do trabalho de mestrado, como discutidas nas seções anteriores, são listadas na sequência:

- Demonstra-se que para todas as amostras deste trabalho existe uma tendência monotônica do comportamento das propriedades mecânicas com a gramatura;
- As técnicas de caracterização de aspecto mais químico (espalhamento Raman e absorção infravermelha) não mostraram diferenças relevantes quanto ao efeito da gramatura, o que era esperado, mas permitiram identificar bandas que são ligadas à lignina (e à celulose), sendo que em cada uma das técnicas encontrou-se uma relação linear entre a intensidade de um pico espectral e o número Kappa;
- Estas dependências lineares fornecem, em princípio, duas maneiras independentes de se determinar o teor de lignina do papel Kraft através de uma medida de propriedades ópticas, o que é uma constatação ainda inédita na literatura;
- Uma porção do espectro de absorção UV-Vis demonstrou ser proporcional à gramatura;
- A semelhança aparente entre o comportamento da absorbância, da resistência à tração e da rigidez Tabber em função da gramatura nos permitiu identificar uma relação linear entre todas as propriedades mecânicas e a absorção a 1300 nm, fato também inédito na literatura;
- O uso simultâneo dos dois tipos de relações lineares possibilitaria a caracterização das propriedades mecânicas do papel Kraft através de duas medidas independentes de propriedades ópticas.



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

### 6 - PERSPECTIVAS

Com base no que foi relatado neste trabalho de mestrado, acreditamos que seria possível obter uma relação de escala entre as propriedades mecânicas e a absorção em 1300 nm, de maneira que todas as curvas de Kappa diferentes fossem reduzidas a uma curva universal (uma para cada propriedade mecânica). Desta forma, com os coeficientes da lei de escala disponível, bastaria uma medida de absorbância em 1300 nm e uma medida de espalhamento Raman ou absorção no infravermelho (que forneça o valor de Kappa), e então as propriedades mecânicas desta amostra de papel Kraft poderiam ser estimadas.

Uma extensão deste trabalho é buscar o mesmo tipo de relações para o papel molhado (com variados teores de umidade), pois é o que se encontra nos estágios de formação de folha das máquinas de fabricação de papel. Isto teria um impacto ainda maior na avaliação da possibilidade de desenvolver sensores para uso direto em indústrias papeleiras.

Uma decorrência dos resultados aqui apresentados é que iniciamos a confecção de um manuscrito que será submetido para publicação em revista internacional em breve.



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

### 7 - PUBLICAÇÕES

Durante o período de mestrado parte do trabalho foi apresentada na forma de pôster no Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada de 2014, em Costa do Sauipe. Os resultados finais do trabalho serão publicados em revista internacional através de manuscrito que está sendo composto neste momento.

- FARIAS, R. L. ; RIBEIRO, E.; NEITZEL, I. . Optical and mechanical properties of multi-ply paperboard of different grammages. In: XXXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2014, Costa do Sauipe. Resumos do XXXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 2014. p. R0567-1.
- FARIAS, R. L.; RIBEIRO, E.; NEITZEL, I. A direct relationship between optical and mechanical properties of kraftpaper of different grammages and lignin contents. Manuscrito em fase inicial de redação.



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, D. S., 2013. Imperatriz, MA. **Manual de Operação 1201 – Cozimento**. Arquivo digital. 280 páginas.
- ANDRADE, M. J. F, 2011. UFMG. Belo Horizonte - MG, 2011. **Avaliação da quitosana como recobrimento para papelão ondulado**. Dissertação de mestrado. 98 páginas.
- ANDRIONI, J. L; SENAI. Curitiba – PR, 2009. **Fabricação de Papel – Preparo de Massa**. Volume 1, 2ª edição. 252 páginas.
- ANDRIONI, J. L; SENAI. Curitiba – PR, 2009. **Fabricação de Papel– Máquina de Papel**. Volume 2, 2ª edição. 316 páginas.
- BARROS, M. J.; NOZAKI, J. **Redução de poluentes de efluentes das indústrias de papel e celulose pela Floculação/ coagulação e degradação fotoquímica**. Química Nova, Vol. 25, n.º 5, páginas 736-740. 2002
- BALLARIM, A, UNESP. Botucatu – SP, 2000. **Estrutura da madeira**. Arquivo digital. 42 páginas.
- BERTAZZOLI, R; PELEGRINI, R. **Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do Processo fotoeletroquímico**. Química nova. Vol. 25, n.º 3, páginas 477-482. 2002.
- BRACELPA – ABTCP. Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. São Paulo - SP, 2012. **Relatório Anual Estatístico 2011/2012**. 44 páginas.
- BRACELPA –ABTCP. **Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel**. São Paulo - SP, 2012. Material eletrônico disponível no link: <http://www.bracelpa.org.br/bra2/?q=node/168>, acessado em 14/08/2013.
- CARDOSO, G. S; Curitiba – PR, 2009. **Fabricação de Celulose**. Volume 1, 2ª edição. 350 páginas.
- CONNERS, T. E.; BANERJEE, S.; **Surface Analysis of Paper**. Mississipi, USA. 1995. Volume 1. Editora CRC Press.346 páginas.
- DOMINGUES, A – **TREINAMENTO COZIMENTO, METSO**. Imperatriz, MA, 2013. Arquivo digital para treinamento de operadores. Não publicado.
- FACKLER, K.; THYGESEN, L. G. **Microspectroscopy as applied to the study of wood molecular structure**. Wood Science Technology. Vol. 47, páginas 203-222. 2013



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia

FARIA, D. L. A - 2011. **Entenda o que é a espectroscopia Raman** – Química viva. São Paulo - SP. Arquivo digital disponível no link: [http://crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia\\_Raman\\_4.pdf](http://crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia_Raman_4.pdf); acessado em 20/10/2014.

FILHO, D. B. F; SILVA JUNIOR, J. A. – 2009 – **Desvendando os mistérios do coeficiente de correlação de Pearson (R)** – Revista Política Hoje. Vol. 18, n.º 1, páginas 115 a 146. UFPE Pernambuco. Arquivo digital disponível no link: <http://www.revista.ufpe.br/politica/hoje/index.php/politica/article/viewFile/6/6>, acessado em 07/05/2015.

FOELKEL, C. E. B. 1969 - **Influência da gramatura nas propriedades físico-mecânicas da celulose**. II Convenção anual ABTCP – Semana do Papel. São Paulo. Arquivo digital disponível no link: <http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/Influ%EAncia%20da%20gramatura.pdf>, acessado em 03/11/2014.

FOX, M. 2010 – **Optical Properties of Solids**. Oxford Press, New York.

FRINHANI, E, M, D; DALTOÉ, R. **Comparação das propriedades físico-mecânicas de polpas celulósicas Kappa 45 e Kappa 100 destinada à fabricação de papéis para embalagens rígidas** – UNOESC & Ciência. Vol. 3, n.º 1, páginas 65 a 74. Joaçaba SC, 2012

GARCIA, D. UFPR, Curitiba - PR, 2010. **Análise do comportamento de marmorização de cartão revestido usando modelagem matemática em redes neurais**. Dissertação de Mestrado. 69 páginas.

INTERNATIONAL PAPER, 2012. **Glossário de termos técnicos utilizados na indústria gráfica**. Arquivo digital disponível no link: [http://www.internationalpaper.com.br/downloads/marketing/glossario\\_IP\\_eletr%C3%B4nico.pdf](http://www.internationalpaper.com.br/downloads/marketing/glossario_IP_eletr%C3%B4nico.pdf), acessado em 15/08/2013.

KLOCK, U; MUÑIZ, G. I. B; HERNANDES, J. A; ANDRADE, A. S.; UFPR, Curitiba - PR, 2005 - **Química da Madeira**, arquivo digital disponível no link: <http://www.marioloureiro.net/ciencia/biomass/quimicadamadeira.pdf>, acessado em 06/08/2013.

KLOCK, U.; UFPR, Curitiba - PR, 2013–**Propriedades do papel AT105**, arquivo digital disponível no link: <http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/polpaepapel/papelpropriedades2013.pdf>, acessado em 18/08/2014.

LUZ, S. M.; GONÇALVES A. R.; ANTONIO, P. D. A; 2006, São Paulo. **Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno Reforçado com Celulose de Bagaço e Palha de Cana Polipropileno Reforçado com Celulose de Bagaço e Palha de Cana**. Revista Matéria, Vol. 11, n.º. 2, pp. 101 – 110, 2006.



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia

- PANKOVE, J. I. 1971. **Optical Processes in Semiconductors**. Dover, New York.
- POPE, J. M, 1995 – **Near- Infrared Spectroscopy of Wood Products – Surface Analysis of Paper**, páginas 142-151. Editora CRC Press. Mayland, USA.
- POMPELLI, M. F. P, UFPA Pernambuco, 2014 – **Introdução à Espectroscopia, Lei de Lambert Beer**, arquivo digital disponível no link: [https://www.ufpe.br/lev/images/downloads/lei\\_de\\_beer.pdf](https://www.ufpe.br/lev/images/downloads/lei_de_beer.pdf), acessado em 08/11/2014.
- RIBEIRO, N. R.; Coronel Fabriciano, UNILESTE MG. 2007. **Utilização de redes neurais artificiais e tecnologia FT-NIR para predição do número Kappa em um processo Kraft de cozimento de madeira em indústria de celulose**. Dissertação de mestrado. 144 páginas.
- SALLES, G.; UFPR, Curitiba - PR, 2010. **Controle de pH em máquina de produção de cartão multicamada**. Dissertação de mestrado. 59 páginas.
- SAMISTRARO, G.; MUNIZ, G. I. B; ZAMORA, P. P; CORDEIRO, G. A.; **Previsão das propriedades físicas do papel Kraft por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)**. Química Nova, Vol. 32, n.º 6, pag. 1422-1425,2009.
- SILVA, R.; HARAGUCHI, S.K.; MUNIZ, E.C.; RUBIRA, A.F. **Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos**. Química. Nova, Vol. 32, n.º. 3, pag. 661-671, 2009.
- SIXTA, H. **Handbook of Pulp**. Áustria, 2006. Volume 1, Editora Wiley VCH Verlag. 136 páginas.
- SONESSO, M.F.C; UFSC, Florianópolis - SC, 2011 - **Obtenção e caracterização de nanocristais de celulose a partir de algodão cru e polpa Kraft**, dissertação de Mestrado. Arquivo digital disponível no link: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/95543/297616.pdf?sequence=1>, acessado em 06/08/2013.
- SOUSA, L. C.; UFV, Viçosa, MG, 2008 – **Espectroscopia na região do infravermelho próximo para predição de características da madeira para a produção de celulose**. Tese de doutorado. 109 páginas.
- VIEIRA, O; UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, 2003. Tese de Doutorado. **Técnicas de Controle de Processos Avançados Aplicados à Indústria de Papel**. 168 páginas.
- VIEIRA, O. **Inferência de propriedades de cartão**. Congresso ABTCP. São Paulo. 2002



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

*PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia*

VYÖRYKKÄ, J. Helsinki University of Technology, Helsinki, Finland, 2004. Tese de doutorado. **Confocal Raman microscopy in chemical and physical characterization of coated and printed papers.** 76 páginas.

YAMASSURA, P. K; USP, São Paulo - SP, 2012. Tese de Doutorado. **Caracterização de propriedades de papel para impressão por jato de tinta.** 249 páginas.

YU, P. Y.; CARDONA, M. 1996. **Fundamentals of Semiconductors.** Springer-Verlag, Berlin.