

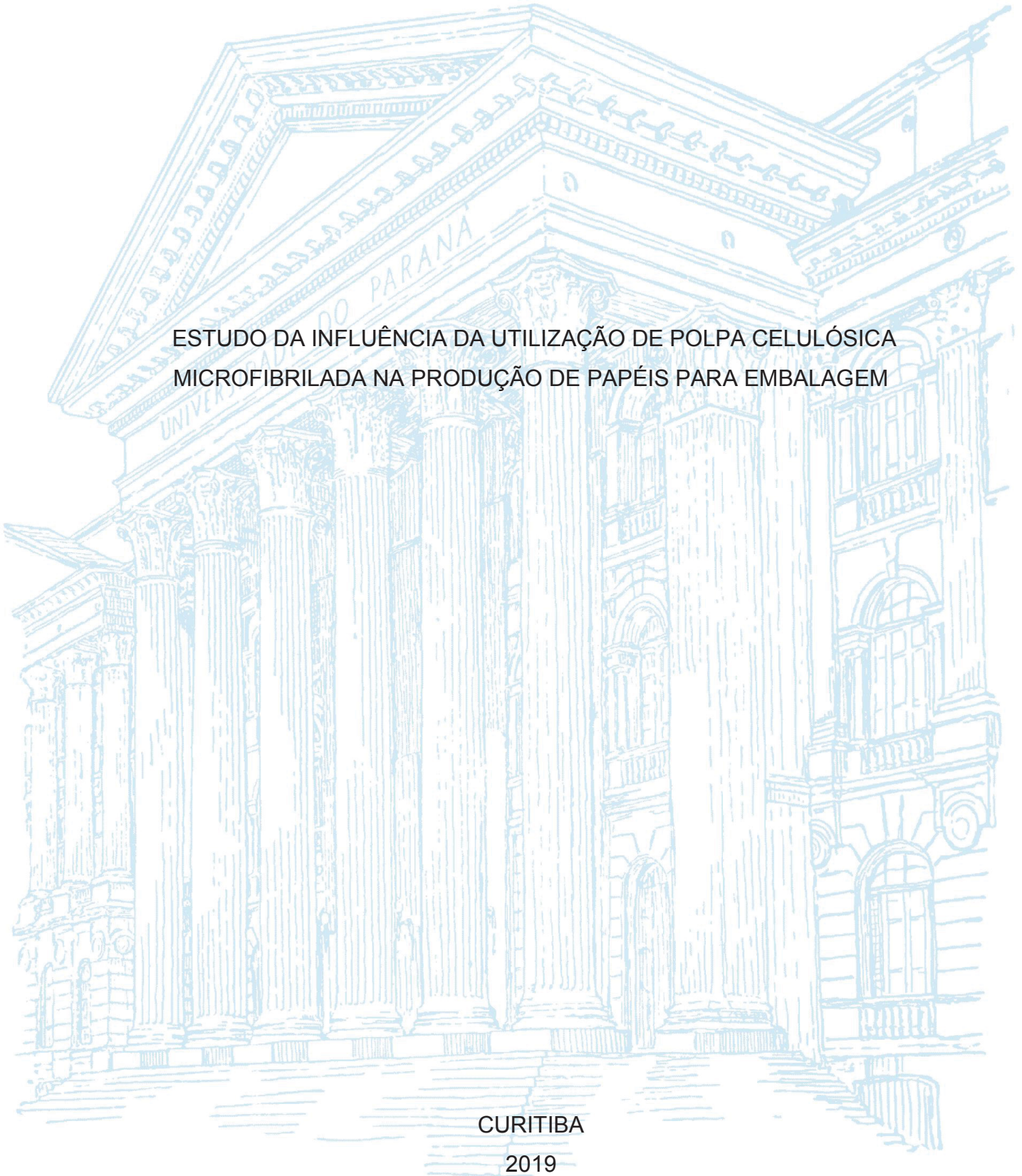
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

KARINA CRISTIANE KENDRICK

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA UTILIZAÇÃO DE POLPA CELULÓSICA
MICROFIBRILADA NA PRODUÇÃO DE PAPÉIS PARA EMBALAGEM

CURITIBA

2019



KARINA CRISTIANE KENDRICK

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA UTILIZAÇÃO DE POLPA CELULÓSICA
MICROFIBRILADA NA PRODUÇÃO DE PAPÉIS PARA EMBALAGEM

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto

Co-orientador: Prof. Dr. Gilson da Silva Cardoso

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

K33e

Kendrick, Karina Cristiane

Estudo da influência da utilização de polpa celulósica microfibrilada na produção de papéis para embalagem [recurso eletrônico] / Karina Cristiane Kendrick. – Curitiba, 2019.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2019.

Orientador: Carlos Itsuo Yamamoto – Coorientador: Gilson da Silva Cardoso.

1. Celulose. 2. Indústria de celulose. 3. Resíduos de papel – Reaproveitamento. 4. Embalagens de papel. I. Universidade Federal do Paraná. II. Yamamoto, Carlos Itsuo. III. Cardoso, Gilson da Silva. IV. Título.

CDD: 677.464

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **KARINA CRISTIANE KENDRICK** intitulada: **Estudo da influência da utilização de polpa celulósica microfibrilada na produção de papéis para embalagem**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 15 de Março de 2019.


CARLOS IISUO YAMAMOTO

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


RICARDO HENRIQUE MORETON GODOI

Avaliador Interno (UFPR)


YARA DE SOUZA TADANO

Avaliador Externo (UTFPR)

Ao meu avô, Affonso Ribas Kendrick (*in memoriam*).

Aos meus pais, Afonso e Elisabete Kendrick,
pelo amor e educação, dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela Vida e oportunidades.

Aos meus pais Afonso e Elisabete Kendrick e minhas irmãs Patricia e Melissa pelo apoio e incentivo.

A Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, pela possibilidade de continuar meus estudos e ampliar meus conhecimentos.

Ao Professor e Orientador Dr. Carlos Itsuo Yamamoto pela dedicação, confiança e carinho.

Ao Professor e Co-orientador Dr. Gilson da Silva Cardoso, pelos ensinamentos, disponibilidade e colaboração, sempre procurando ajudar e ensinar.

Ao Professor Jefferson Luis Lopes pelo apoio e importante auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao pesquisador Gilson Alexandre do Instituto de Tecnologia em Celulose e Papel do SENAI pela disponibilidade em executar as análises no laboratório móvel.

Ao pesquisador Geraldo de Aguiar Coelho do Instituto de Tecnologia em Celulose e Papel do SENAI pela colaboração na execução das análises realizadas.

Ao Laboratório de Testes Físicos, Matérias-Primas e Químico do SENAI pelo auxílio na execução das análises necessárias ao estudo.

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

RESUMO

O nível de reciclagem de papel do Brasil figura entre os mais altos do mundo: levando em conta o consumo aparente, ou seja, a produção menos as exportações e mais as importações de papéis, que efetivamente possam ser reciclados (sem considerar os papéis de fins sanitários e especiais que, por sua natureza e uso, não podem ser reutilizados), chega-se a uma taxa média de recuperação de aproximadamente 70%. Quase a totalidade dos papéis recuperados em território nacional, denominados aparas de papel, é destinada a processos de reciclagem da indústria papelreira. Apesar de praticarem uma atividade centenária, transformando papel usado em matéria-prima para nova fabricação, os aparistas investiram em incrementos tecnológicos e aprimoraram seus modelos de gestão, ao longo das últimas décadas, para se adequar às demandas do mercado e manter a própria competitividade. O presente estudo teve por objetivo principal aumentar as propriedades físico-mecânicas do papelão ondulado reciclado (OCC) na influência de polpa celulósica microfibrilada, analisando especificamente a resistência intrínseca (direção Z) do papel. Para alcançar esse propósito, foram incorporados percentuais de 5, 10, 15 e 20% de polpa microfibrilada, a qual foi obtida utilizando aparas de papelão ondulado reciclado submetidas a refinação excessiva com grau de refinação 84,5°SR (*Shopper-riegler*). A partir da polpa refinada, para caracterização morfológica das fibras por meio do equipamento *Morfi*, obteve-se os valores de comprimento médio e espessura média das fibras, teor de finos, índice de macrofibrilação, fibras cortadas e conteúdo de fibras torcidas. Essa polpa ainda foi caracterizada através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (*MEV*), potencial zeta, carga aniônica e demanda catiônica. Os papéis foram confeccionados utilizando o equipamento Formador de folhas *método rapid-khothen*, os quais passaram por testes físico-mecânicos, sendo possível observar que a adição de polpa microfibrilada, aumentou o volume específico (*bulk*) do papelão ondulado entre 2,0 e 2,3 g/cm³ em um percentual de 5 e 10% de celulose microfibrilada (CMF), o índice de arremontamento obteve ganhos de 2,1 e 2,8 kPa.m²/g nas CMF's com 15 e 20% de adição, a permeância e resistência ao ar atingiu valores de 16,4 e 36,3 µm/Pa.s, em que a CMF de 10% obteve o maior valor de permeância. A tração em Z alcançou acréscimos no intervalo de 134,47 e 217,93 kPa, sendo que a CMF de 20% teve o melhor desempenho na resistência intrínseca do papel. Já nos testes de densidade aparente, a CMF de 15 e 20% manteve em 0,47 g/cm³ e RCT (resistência ao esmagamento do anel) a CMF de 5% atingiu o maior valor de 773,21 N/m de resistência. A partir dos resultados apresentados, é possível concluir, que a adição das microfibrilas de celulose ao papel pode contribuir positivamente na sua qualidade.

Palavras-chaves: Celulose e papel. Papelão ondulado reciclado. Polpa celulósica microfibrilada. Propriedades físico-mecânicas. Resistência intrínseca (direção Z) do papel.

ABSTRACT

Brazil's level of paper recycling is among the highest in the world: taking into account apparent consumption, the production less exports and more imports of paper, which can actually be recycled (without considering sanitary and special, which by their nature and use can not be reused), an average recovery rate of approximately 70% is reached. Almost all of the paper recovered in national territory, called paper chips, is destined for paper recycling processes. Although practicing a centennial activity, turning used paper into raw material for new manufacturing, the aparists invested in technological increments and improved their management models, over the last decades, to adapt to the demands of the market and maintain their own competitiveness. The main objective of this study was to increase the physical-mechanical properties of recycled corrugated cardboard (OCC) in the influence of microfibrillated cellulosic pulp, specifically analyzing the intrinsic resistance (direction Z) of the paper. To achieve this purpose, 5, 10, 15 and 20% percent of microfibrillated pulp were incorporated, which was obtained using recycled corrugated cardboard shavings subjected to over refining with refining grade 84.5 ° SR (*Shopper-riegler*). From the refined pulp, for morphological characterization of the fibers by means of the *Morfi* equipment, the values of average length and average thickness of the fibers, fines content, macrofibrillation index, staple fibers and twisted fiber content were obtained. This pulp was further characterized by scanning electron microscopy (*MEV*), zeta potential, anionic charge and cationic demand. The papers were made using the rapid-khothen method, which passed through physical-mechanical tests, and it was possible to observe that the addition of microfibrillated pulp increased the bulk density of corrugated cardboard between 2.0 and 2.3 g/cm³ in a percentage of 5 and 10% of microfibrillated cellulose (CMF), the burst index obtained gains of 2.1 and 2.8 kPa.m²/g in CMF's with 15 and 20% of addition, a permeability and air resistance reached values of 16.4 and 36.3 μm/Pa.s, in which the 10% CMF obtained the highest permeability value. Z-traction increased in the range of 134.47 and 217.93 kPa, and the CMF of 20% had the best performance in the intrinsic resistance of the paper. In the tests of apparent density, the CMF of 15 and 20% maintained in 0.47 g/cm³ and RCT (resistance to ring crushing) the CMF of 5% reached the highest value of 773.21 N/m of resistance. From the results presented, it is possible to conclude that the addition of cellulose microfibrils to paper can contribute positively to its quality.

Keywords: Cellulose and paper. Recycled corrugated cardboard. Microfibrillated cellulosic pulp. Physical-mechanical properties. Intrinsic resistance (direction Z) of the paper.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – TAXA DE RECICLAGEM DE PAPEL NO BRASIL.....	19
FIGURA 2 - APARAS DE PAPELÃO ONDULADO I E II.....	21
FIGURA 3 - VISÃO ESTRUTURAL DE UMA FOLHA DE PAPELÃO ONDULADO...21	
FIGURA 4 – PROCESSO DE RECICLAGEM	22
FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA FIBRA CELULÓSICA	25
FIGURA 6 - TRATAMENTO MECÂNICO NA REFINAÇÃO.....	27
FIGURA 7 - FIBRILAÇÃO INTERNA.....	29
FIGURA 8 - FIBRILAÇÃO EXTERNA.....	30
FIGURA 9 - FORMAÇÃO DE FINOS.....	30
FIGURA 10 - SHOPPER-RIEGLER.....	34
FIGURA 11 - MICRÔMETRO DIGITAL.....	37
FIGURA 12 - MULLEN TESTER.....	38
FIGURA 13 - DENSÍMETRO GURLEY.....	39
FIGURA 14 - PRENSA CRUSH.....	40
FIGURA 15 - DINAMÔMETRO DI-21.....	40
FIGURA 16 - AMOSTRA CONTROLE.....	42
FIGURA 17 - FLUXOGRAMA DA CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	42
FIGURA 18 - FLUXOGRAMA DA CURVA DE REFINAÇÃO.....	43
FIGURA 19 - FLUXOGRAMA DA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA.....	44
FIGURA 20 - FLUXOGRAMA DA DOSAGEM DA CELULOSE MICROFIBRILADA E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	45
FIGURA 21 - FOLHA DE PAPEL MICROFIBRILADA.....	46
FIGURA 22 – FLUXOGRAMA DE FORMAÇÃO DE FOLHAS.....	46
FIGURA 23 - FLUXOGRAMA DOS ENSAIOS DE PAPEL.....	47
FIGURA 24 – MICROGRAFIA DAS FIBRAS DE CELULOSE E DAS MICROFIBRILAS DE CELULOSE - MEV.....	59

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 – CURVA DE REFINO DA AMOSTRA CONTROLE.....	49
GRÁFICO 2 – CURVA DE REFINO CMF.....	50
GRÁFICO 3 - PERFIL DE AUMENTO DO GRAU DE REFINO EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	51
GRAFICO 4 – COMPRIMENTO DE FIBRAS NA AMOSTRA CONTROLE.....	52
GRAFICO 5 – COMPRIMENTO DE FIBRAS NA AMOSTRA MICROFIBRILADA....	53
GRAFICO 6 – COMPRIMENTO MÉDIO DAS FIBRAS E FINOS DA AMOSTRA CONTROLE E A MICROFIBRILADA.....	54
GRAFICO 7 – COMPRIMENTO DE FINOS NA AMOSTRA CONTROLE.....	55
GRAFICO 8 – COMPRIMENTO DE FINOS NA AMOSTRA MICROFIBRILADA.....	56
GRÁFICO 9 – LARGURA MÉDIA DAS FIBRAS.....	57
GRÁFICO 10 – ÍNDICE DE MACROFIBRILAÇÃO.....	58
GRÁFICO 11 – FIBRAS CORTADAS.....	58
GRÁFICO 12 – CONTEÚDO DE FIBRAS TORCIDAS.....	59
GRÁFICO 13 – POTENCIAL ZETA.....	61
GRÁFICO 14 – CARGA ANIÔNICA.....	62
GRÁFICO 15 – DEMANDA CATIÔNICA.....	62
GRÁFICO 16 – DENSIDADE APARENTE.....	63
GRÁFICO 17 – VOLUME ESPECÍFICO.....	64
GRÁFICO 18 – PERMEÂNCIA AO AR.....	65
GRÁFICO 19 - TESTE DE ESMAGAMENTO DO ANEL (RCT).....	65
GRÁFICO 20 – ÍNDICE DE ARREBENTAMENTO.....	66
GRÁFICO 21 – TRAÇÃO EM Z.....	67

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CLASSIFICAÇÃO DAS APARAS DE PAPELÃO ONDULADO.....	20
TABELA 2 – IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS QUANTO A DOSAGEM DE CELULOSE MICROFIBRILADA (CMF).....	44

LISTA DE SIGLAS

CMF	- Celulose microfibrilada
CNF	- Celulose nanofibrilada
DSG	- Desintegrador modelo DSG-21
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
OCC	- Aparas de papelão ondulado reciclado
RCT	- Teste de esmagamento do anel
SP	- Prensa pneumática modelo <i>SP-21</i>
°SR	- Grau de drenabilidade da polpa celulósica
TAPPI	- Associação técnica da indústria de celulose e papel
ZDT	- Resistência à tração na direção Z

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GERAL	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3	REVISÃO DE LITERATURA	19
3.1	RECICLAGEM DO PAPEL	19
3.1.1	Características de mercado	19
3.1.2	Classificação de aparas.....	20
3.1.3	Processo de reciclagem.....	22
3.2	FIBRAS RECICLADAS	24
3.3	REFINAÇÃO	26
3.3.1	Efeitos primários e secundários da refinação	27
3.3.1.1	Efeitos primários da refinação	28
3.3.1.2	Efeitos secundários da refinação.....	31
c.	Fatores que afetam na refinação	33
3.3.3	Parâmetros que avaliam a refinação	33
3.3.3.1	Determinação do grau de <i>Schopper-riegler</i>	33
3.4	POLPA CELULÓSICA MICROFIBRILADA	34
3.5	PAPÉIS DE EMBALAGEM	36
3.6	PRINCÍPIO DOS MÉTODOS DOS TESTES FÍSICOS DO PAPEL	37
3.7	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO Z	40
4	MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	41
4.2	CURVA DE REFINAÇÃO	43
4.3	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE MICROFIBRILADA ...	43
4.4	DOSAGEM DA CELULOSE MICROFIBRILADA E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	44
4.5	FORMAÇÃO DE FOLHAS.....	45
4.6	ENSAIOS NO PAPEL	46
5	RESULTADOS	48
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA POLPA E CURVA DE REFINO.....	48

5.2	COMPARAÇÃO ENTRE AMOSTRA CONTROLE E A CELULOSE MICROFIBRILADA	51
5.2.1	Comparação morfológica.....	52
5.2.2	Comparação com microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	59
5.2.3	Comparação física.....	60
5.3	IMPACTO DA ADIÇÃO DA CMF EM PAPÉIS RECICLADOS.....	63
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	68
6.1	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	69
	REFERÊNCIAS.....	70

1 INTRODUÇÃO

A reciclagem de papéis vem atingindo uma relevância mundial, tanto no aspecto econômico quanto ambiental. No que tange ao ponto de vista econômico, a atividade reduz os custos de produção, distribui renda e promove a recuperação de matérias-primas que serão novamente inseridas no ciclo de consumo. Em relação ao meio ambiente, a reciclagem – aliada a outros fatores, como o uso de resíduos para aproveitamento energético e plantio de florestas que absorvem carbono da atmosfera – contribui para um balanço ambiental positivo como resultado da produção de celulose e papel (VAN KESSEL e WENTENBROEK, 2004).

A necessidade de se utilizar matérias-primas alternativas e mais baratas, além da problemática de descarte de resíduos, tem gerado oportunidades à intensificação do uso de materiais recicláveis (SILVA e OLIVEIRA, 2000).

Assim, as indústrias fabricantes de papelão ondulado absorveram o conceito de economia circular, no que diz respeito a políticas públicas para a coleta seletiva e conscientização sobre reciclagem, principalmente nos países desenvolvidos, onde entra a implementação da logística reversa, a qual consiste no retorno dos seus bens ou materiais ao ciclo produtivo, neste caso é o papelão, através de diversos canais, reduzindo assim custos com água e energia, diminuindo os lixões e aterros, além do impacto positivo para a imagem da empresa (SANTOS et al., 2010).

Devido às vantagens ambientais, econômicas e produtivas, o mercado consumidor por embalagens de papelão ondulado vem mostrando um crescimento considerável, passando desta forma, uma segurança ao setor e um panorama positivo de investimento para os próximos anos.

O papelão ondulado é o tipo de papel mais consumido no mundo, sendo produzido com polpas celulósicas de fibras longas, podendo ser virgens ou recicladas. No Brasil, o uso de papel reciclado na produção do papelão ondulado chega a 64% do total produzido (IBÁ, 2017). As principais fibras utilizadas são provenientes das madeiras de Pinus, com a resistência se destacando como principal característica (ANAP, IBÁ e POYRY, 2017).

Porém, o maior problema com a reciclagem de papelão ondulado é a significativa perda de propriedades físico-mecânicas, e a razão disto é a alta quantidade de lignina residual, onde se torna mais difícil reidratar e conseqüentemente refinar a polpa.

De acordo com Bajpai (2013), as fibras recicladas se caracterizam pelo menor comprimento, maior encurvamento e reduzida flexibilidade, propriedades que afetam a qualidade e reutilização deste material, quando comparadas às fibras naturais.

Hubbe (2010) destaca que um dos principais fatores-chave que levam à deterioração da qualidade das fibras, durante as atividades de reciclagem, é a perda de flexibilidade e inchamento, promovendo a diminuição do entrelaçamento das fibras. As alterações se devem à secagem, porque as fibras secas e reumedecidas não são tão flexíveis e conformáveis quanto antes do processo de secagem. Logo, os papéis produzidos a partir dessas fibras recicladas tendem a perder resistência físico-mecânica.

Atualmente, diversos produtos inovadores são testados nas indústrias de papel, entre estes, as microfibrilas de celulose, que são utilizadas com o objetivo de melhorar as propriedades do papel, substituindo por sua vez os aditivos de origem química, muito aplicados no presente.

De acordo com Kolakovic et al. (2011), Syverud et al. (2011) e Viana (2013), a celulose microfibrilada consiste em um material obtido pela desintegração da celulose submetida a um processo mecânico de homogeneização, em que é degradada, promovendo a exposição e abertura das superfícies anteriormente situadas no interior das fibras, aqui chamadas de fibrilas e microfibrilas.

As microfibrilas de celulose são incorporadas ao papel, com o objetivo de aumentar as propriedades e dar um melhor acabamento ao papel, pois devido ao tamanho microscópico das fibras, tem o potencial de ocupar pequenos espaços vazios e, proporcionar um melhor entrelaçamento das fibras, tornando-se um provável aditivo para o papel (POTULSKI et al., 2014).

Existem algumas maneiras para obtenção de polpa microfibrilada, entre elas destacam-se a refinação com ou sem barras, que consiste na desintegração da parede das fibras e o tratamento químico, no qual se faz uma hidrólise com ácido sulfúrico.

Embora se tenham pesquisas para estabelecer o efeito do uso de fibras microfibriladas, nota-se que a maioria tem focalizado nos benefícios junto às resistências físico-mecânicas. Porém, poucos estudos têm sido realizados para avaliar os efeitos das fibras microfibriladas junto às fibras recicladas na resistência intrínseca (direção Z) em papéis de embalagem.

A partir desta contextualização, pode-se definir o seguinte problema de pesquisa:

Quais os efeitos da presença de fibras microfibriladas junto às fibras recicladas de papelão ondulado?

Neste contexto, a presente dissertação aborda a influência da incorporação de polpa celulósica microfibrilada ao papelão reciclado, analisando a alteração que os percentuais adicionados afetam diretamente nas propriedades físico-mecânicas, principalmente na resistência intrínseca (direção Z) do papel.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o efeito da aplicação da polpa celulósica microfibrilada na resistência intrínseca (direção Z) em conjunto com fibras recicladas na fabricação de papéis de embalagem.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- A caracterização química e morfológica nas aparas de papelão ondulado e na celulose microfibrilada obtida na produção de papéis de embalagem;
- A realização do tratamento mecânico na polpa reciclada;
- A obtenção da celulose microfibrilada por meio de refinação excessiva;
- A aplicação, em escala laboratorial, nos valores de 5, 10 15 e 20% de celulose microfibrilada junto às fibras recicladas na produção de papéis de embalagem;
- A avaliação do impacto da dosagem da celulose microfibrilada na resistência intrínseca (direção Z) de papéis de embalagem.

3 REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo serão abordadas as referências teóricas sobre o tema do trabalho, com base em artigos científicos e livros que permitam a abrangência dos conteúdos mais relevantes.

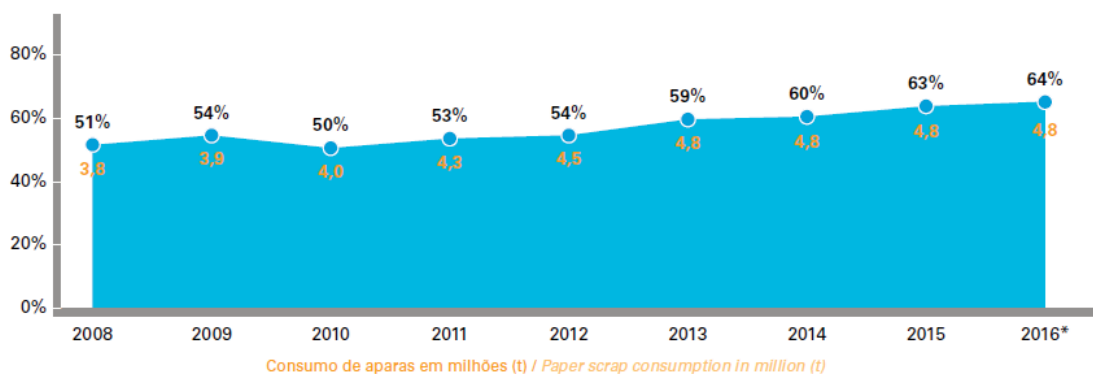
3.1 RECICLAGEM DO PAPEL

3.1.1 Características de mercado

No que se refere à reciclagem de papel, o Brasil configura-se como um dos principais recicladores do mundo. Segundo a Indústria Brasileira de Árvores - IBÁ (2017), a taxa de reciclagem ou de recuperação de todo o papel consumido, em 2016, foi de 64%, o que representa cerca de 4,8 milhões de toneladas retornadas ao processo produtivo em forma de aparas. Isso pode ser visualizado na FIGURA 1.

FIGURA 1 - TAXA DE RECICLAGEM DE PAPEL NO BRASIL DE 2008 A 2016.

EVOLUÇÃO DA TAXA DE RECICLAGEM DE PAPÉIS NO BRASIL, 2008-2016
CHANGES IN THE PAPER RECYCLING RATE IN BRAZIL, 2008-2016



FONTE: IBÁ (2017)

Nota-se pela FIGURA 1 que a taxa de reciclagem no Brasil é crescente e consolidada ao longo destes últimos 12 anos. Para ratificar este aspecto em 2017, o índice de recuperação de papel foi recorde de 66,2%, o que equivale a 5 milhões de toneladas que retornam ao processo produtivo (IBÁ, 2018).

3.1.2 Classificação de aparas

Segundo a norma ABNT NBR 15483:2009, que trata das definições de papéis usados e aparas, são 31 tipos, de acordo com o papel que lhes dá origem. No presente trabalho, iremos tratar somente a classificação das aparas de papelão ondulado tipo I e II. Segundo a norma ABNT NBR 15483:2009, estes dois tipos são descritos conforme a TABELA 1:

TABELA 1 – CLASSIFICAÇÃO DAS APARAS DE PAPELÃO ONDULADO TIPO I E II

Material	Descrição	Especificação
Aparas de papelão ondulado I	Aparas de produtos de papelão ondulado de fibra virgem ou reciclada marrom e sem outros papéis que não sejam papelão ondulado. É permitida a presença de fita adesiva, <i>hot melt</i> , grampo e etiquetas provenientes da própria embalagem.	<p>Teor máximo de umidade: 15%</p> <p>Teor máximo de impurezas: 3%</p> <p>Teor máximo de materiais proibitivos: 0%</p>
Aparas de papelão ondulado II	Aparas de produtos de papelão ondulado de fibra virgem ou reciclada, com até 5% (em massa) de outros papéis que não sejam papelão ondulado. É permitida a presença de fita adesiva, <i>hot melt</i> , grampo e etiquetas provenientes da própria embalagem, capa branca.	<p>Teor máximo de umidade: 15%</p> <p>Teor máximo de impurezas: 3%</p> <p>Teor máximo de materiais proibitivos: 1%</p>

FONTE: ABNT NBR 15483:2009

NOTA:

Impureza – é todo material que não pode ser transformado em papéis e que pode comprometer o processo de produção. É possível ser retirado no processo de fabricação. Por exemplo: metal, plástico, vidro, pedra, areia.

Material Proibitivo – é todo material que compromete a qualidade do papel produzido e não é possível de ser retirado no processo de fabricação específico de um determinado tipo de papel. Por exemplo: papel parafinado, betuminado, papéis higiênicos usados e fitilhos (internos no fardo). Na FIGURA 2 observa-se as aparas de papelão ondulado I e II.

FIGURA 2 – APARAS DE PAPELÃO ONDULADO I E II



ONDULADO I

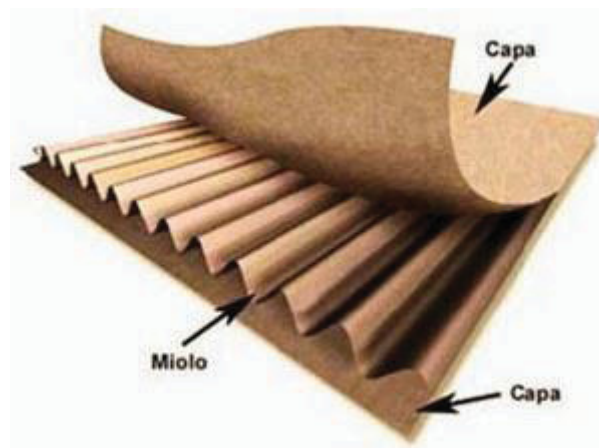


ONDULADO II

FONTE: O autor (2018).

As aparas de papelão ondulado ou OCC (*Old Corrugated Container*) são oriundas de caixas velhas, sendo que a aplicação dessas fibras secundárias tem aumentado consideravelmente nos últimos anos e representa uma alternativa significativa em relação ao uso de fibras virgens na fabricação de papéis de embalagem tipo capa e miolo (BRACELPA, 2013). Isto pode ser visualizado na FIGURA 3.

FIGURA 3 – VISÃO ESTRUTURAL DE UMA FOLHA DE PAPELÃO ONDULADO



FONTE: Starpel Embalagens (2015).

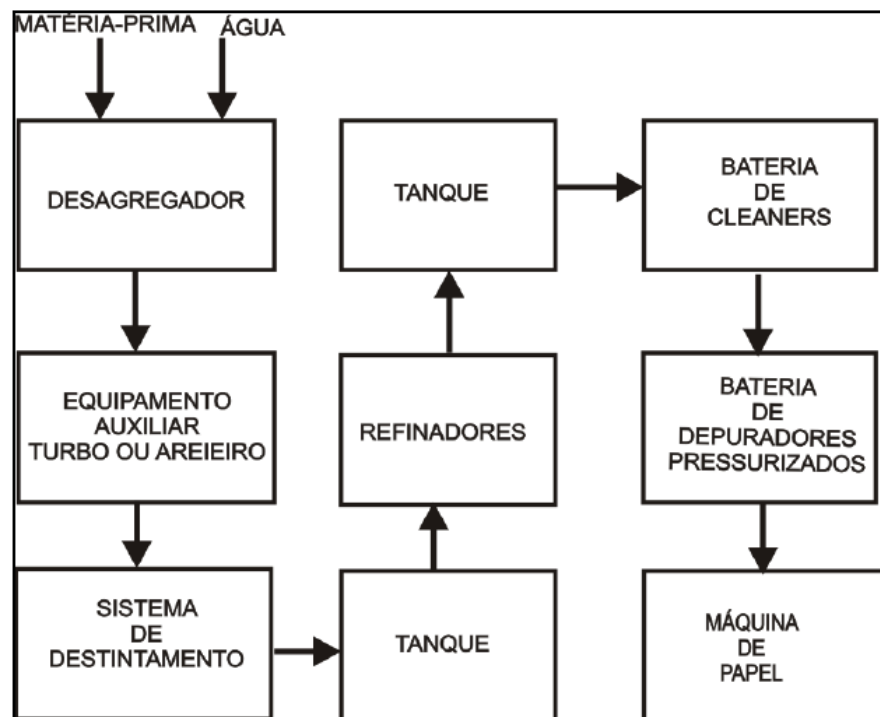
3.1.3 Processo de reciclagem

A reciclagem é uma atividade economicamente viável e que está em destaque na atualidade devido a pressões ambientais. Estas pressões levam a expectativa de aumento das taxas de recuperação de fibras de produtos usados de papel e remetem a fibras recicladas de qualidade melhor (Ackermann et al., 2000), o que exigirá avanços tecnológicos nos processos de reciclagem.

Segundo Faleiros (2009), os grandes desafios envolvidos no uso fibras recicladas relacionam-se à seleção de materiais (que não devem conter certos contaminantes), limpeza de equipamentos e maior reaproveitamento.

No processo de reciclagem os tratamentos mais comuns são os mecânicos, tais como desagregação, depuração e refinação. Na FIGURA 4 são descritas as principais etapas de processo presentes no processo de reciclagem:

FIGURA 4 – PROCESSO DE RECICLAGEM



FONTE: Alexandre (2011).

De acordo com Ek *et al.* (2009), a produção de papel a partir de fibras recicladas inicia quando estas são colocadas dentro do desagregador, juntamente com água limpa ou água recuperada do processo, sendo então desagregadas através da agitação hidráulica e mecânica, individualizando-as.

Normalmente, a água utilizada na desagregação é uma água recirculada do processo e que é denominada de água branca da máquina de papel. Alguns produtos químicos como agentes de destintamento, hidróxido de sódio e matizantes ópticos são frequentemente adicionados como aditivos de desagregação.

Muitas das impurezas contidas nas aparas têm dimensões maiores que a chapa perfurada de saída do desagregador.

Estes contaminantes deverão ser retirados continuamente do interior do desagregador por duas razões: Primeiro é que se os mesmos permanecem no interior do equipamento por mais de um ciclo de desagregação, estarão diminuindo o volume do desagregador, reduzindo a capacidade deste. A segunda razão é que se estes contaminantes permanecem por muito tempo dentro do desagregador, os mesmos terão uma maior tendência de se quebrarem, diminuindo a sua dimensão, o que os permite cruzar a placa perfurada do desagregador, contaminando então os processos posteriores.

Os contaminantes grosseiros constam de plásticos e pedras, que na sua maioria, são removidos já no próprio desagregador ou em equipamentos auxiliares posteriores como os turbos e os areieiros.

No tratamento de fibras recicladas há um grande número de equipamentos secundários posteriores ao desagregador que ajudam na desagregação, despastilhamento e limpeza, removendo impurezas de diversos tamanhos e diversas densidades como pedras e plásticos, entre outros. Como exemplo destes equipamentos de limpeza, podemos citar as peneiras vibratórias e as peneiras cilíndricas, em forma de tambor, são utilizadas no processo. (ANDRIONI, 2009)

Em algumas fábricas de papéis reciclados existe também a operação unitária de destintamento que consiste em um processo industrial de remoção de tintas de impressão do papel reciclado, sendo que este efeito é alcançado através da combinação entre ação mecânica e química, aumentando a brancura do papel produzido a partir de aparas impressas. (SMOOK, 2002)

Na Europa, o processo mais comum para destintamento é a flotação, no qual são adicionados polímeros tensoativos e ar na massa com o intuito de flotar a tinta de impressão presente, clareando as fibras, sendo esta operação realizada em equipamento denominado célula de flotação. No Brasil o destintamento da massa é realizado, principalmente, em equipamento denominado Side Hill, que são peneiras inclinadas para onde a massa é direcionada, removendo a tinta do papel reciclado. Esta tinta, juntamente com pequenas partículas de fibras denominadas finos, irá compor o lodo (SMOOK, 2002).

Antes de entrar na torre de estocagem, a polpa, proveniente da desagregação e limpeza prévia do papel reciclado, poderá ser branqueada através da utilização de produtos químicos como peróxido de hidrogênio, hidrossulfito de sódio e outros (SMOOK, 2002).

Na sequência a polpa reciclada permite a refinação para que as fibras melhorem a ligação entre elas, aumentando a resistência. Chen *et al.* (2012) ressaltam que a refinação proporciona um aumento na área superficial disponível, a qual permite as ligações interfibrilares.

É comum que as fibras já refinadas padeçam uma depuração, considerada mais fina, antes de serem enviadas para a máquina de papel. Isso se dá mediante uso de hidrociclones ou *cleaners*, que separa a areia, fragmentos plásticos e *stickies* (SMOOK, 2002; EK *et al.*, 2009).

3.2 FIBRAS RECICLADAS

Na fabricação de papel, as fibras celulósicas são afetadas pelas ações físicas e químicas do processo e isto ocorre toda vez que elas passam novamente pelo ciclo de fabricação de papel.

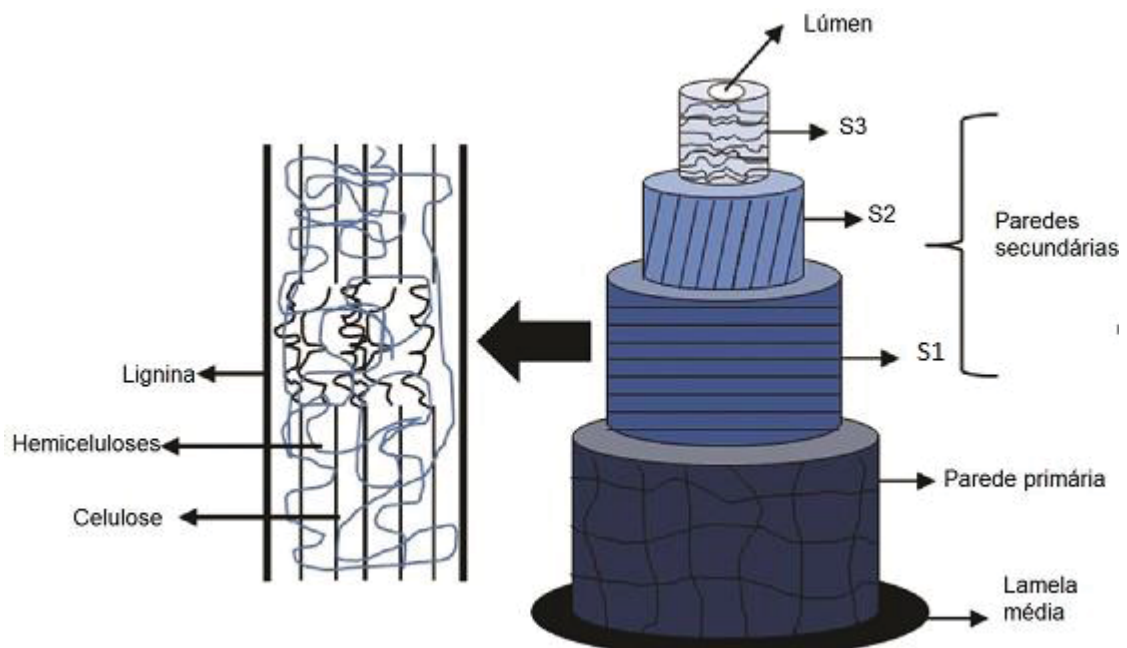
Redução do comprimento médio, menor flexibilidade e diminuição da capacidade de hidratação e de estabelecer ligações estão entre os fatores que ocorrem com a reciclagem da fibra (Castanho e Oliveira, 2000).

Conforme a FIGURA 4, a estrutura de uma fibra é formada por diversas capas integradas na parede primária (P) e na parede secundária (S). A parede primária é muito fina e possui uma estrutura entrelaçada com pouca orientação, podendo chegar à fábrica de papel já deteriorada. A parede secundária não é uma capa homogênea, já que é composta pela parede secundária exterior ou capa de

transição (S1). A parede secundária principal ou média (S2) e a parede secundária interna denomina-se também parede terciária (S3).

A parede secundária externa é formada por duas capas de microfibrilas que giram em hélice no sentido contrário. Tem esta capa uma capacidade de inchamento fraca. A parede secundária média é a mais larga da fibra, é formada por microfibrilas dispostas helicoidalmente e orientadas segundo um ângulo respectivo ao eixo da fibra inferior ao de S1 (entre 100 e 350 conforme a espécie), e sua capacidade de inchamento é relativamente elevada. Finalmente, a S3 é formada por uma simples lâmina constituída de microfibrilas dispostas em uma hélice com um ângulo que varia de acordo com as espécies, segundo a FIGURA 5:

FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA FIBRA CELULÓSICA: LAMELA MÉDIA, PAREDE PRIMÁRIA, PAREDE SECUNDÁRIA EXTERNA (S1), PAREDE SECUNDÁRIA INTERMEDIÁRIA (S2), PAREDE SECUNDÁRIA INTERNA (S3) E LÚMEN.



FONTE: Adaptado de Pereira et al.(2015).

Durante o refino, em razão do trabalho mecânico, as fibras se rompem eliminando parcialmente as paredes primárias e secundárias externas, o que permite a penetração da água no seu interior provocando inchamento e possibilitando a fibrilação interna; a fibrilação externa se realiza ao saírem às fibrilas das capas mais interiores através dos furos praticados nas capas externas. Devido ao conjunto desses aspectos, a fibra toma um aspecto desfiado, aumentando sensivelmente sua superfície e volume específico, tornando-se mais flexível e macia.

Outros efeitos são produzidos sem a eventual perda do comprimento por ruptura e a produção de elementos finos, pequenas partículas são arrancadas das capas externas e fibrilas são desprendidas.

Ao reintroduzir as fibras recicladas no processo de fabricação de papel, essas causam modificações nas dimensões (comprimento e área de seção transversal) e nas propriedades superficiais, alterando a química da superfície, bem como mudanças na distribuição e na morfologia das fibras em relação à estrutura mecânica individual (ACKERMANN *et al.*, 2000; EK *et al.*, 2009).

Hubbe (2010) elucida que essas mudanças na morfologia das fibras e características superficiais são geralmente indesejáveis, porque diminuem a reciclabilidade, ou seja, o reuso dessas fibras na fabricação de papel, pois interferem na perda da capacidade de inchamento.

De acordo com Guo *et al.* (2011) devido a inúmeros ciclos de reciclagem as fibras obtidas tendem a proporcionar menores propriedades superficiais, e de resistência das fibras. Essa opinião é compartilhada por outros autores (LI *et al.*, 2010; WAN *et al.*, 2011; SEO, 2002; BAJPAI, 2010). Essas propriedades superficiais do papel podem ser classificadas como: aspereza (lisura), formação e nivelamento, resistência ao atrito, printabilidade, entre outros etc.

3.3 REFINAÇÃO

Na refinação de celulose, as fibras são mecanicamente condicionadas para o aprimoramento de propriedades-chave do papel seco. O tratamento afeta propriedades estruturais, morfológicas e interativas das fibras e aumenta o potencial de ligação entre fibras, devido a alterações nas fibras e suas paredes celulares, o que aumenta a conformabilidade das fibras, resultando numa consolidação da estrutura do papel. A refinação da celulose geralmente eleva a resistência física e reduz as propriedades ópticas da folha. (LUNDIN, WURLITZER, PARK E FARDIM, 2009).

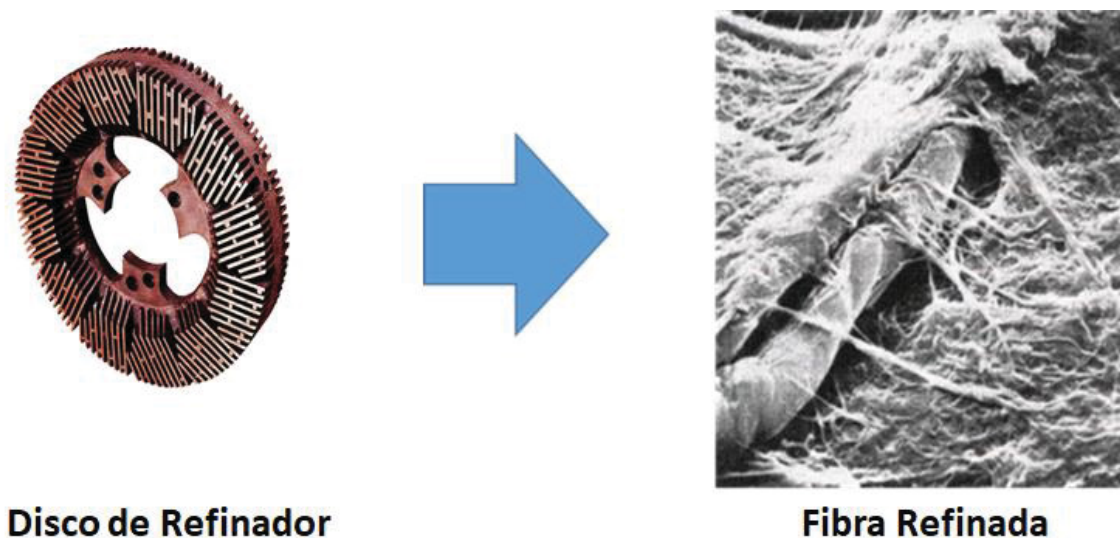
As características físicas acrescentadas às fibras durante o processo de refinação conferem propriedades distintas ao papel acabado. Assim, um papel higiênico tem que ser macio e absorvente; um papel para impressão tem que ter boa formação, opacidade e receptividade à tinta; entretanto, esses papéis provêm basicamente do mesmo tipo de fibra. (ANDRIONI, 2009).

Durante a refinação, a fibra que está em suspensão na água é submetida a esforços mecânicos. Por consequência, abrange os seguintes acontecimentos:

- Destruição da primeira camada protetora das células da fibra, acompanhado da fibrilação superficial das paredes;
- Separação das fibrilas finas e das partes das macromoléculas da celulose;
- Liberação dos grupos hidroxilas sobre a superfície externa das fibras.

Durante a refinação ocorre hidratação da massa fibrosa e sob a influência mecânica de esmagamento, as fibras ficam mais flexíveis, condicionando assim um maior entrelaçamento entre elas dentro de uma folha de papel, intensificando suas forças de ligação. O tratamento mecânico na refinação pode ser visto na FIGURA 6 usando um disco de Refinador e ao lado a fibra refinada, em escala industrial.

FIGURA 6 – TRATAMENTO MECÂNICO NA REFINAÇÃO



Disco de Refinador

Fibra Refinada

FONTE: O autor (2018).

3.3.1 Efeitos primários e secundários da refinação

Paulapuro (2000) destaca que, durante a refinação geram-se vários efeitos nas fibras, e esses são denominados de efeitos primários e secundários. Dentre eles sobressaem: corte e encurtamento, produção de finos e remoção completa de partes das paredes das fibras, gerando detritos em suspensão; fibrilação externa; alterações internas na estrutura da parede, tais como delaminação, fibrilação interna ou inchamento; emaranhado de fibras; geração de nós; dissolução ou lixiviação do material coloidal junto ao licor externo; redistribuição de hemiceluloses da parte

interna da fibra para o exterior; abrasão da superfície a nível molecular produzindo uma superfície gelatinosa.

3.3.1.1 Efeitos primários da refinação

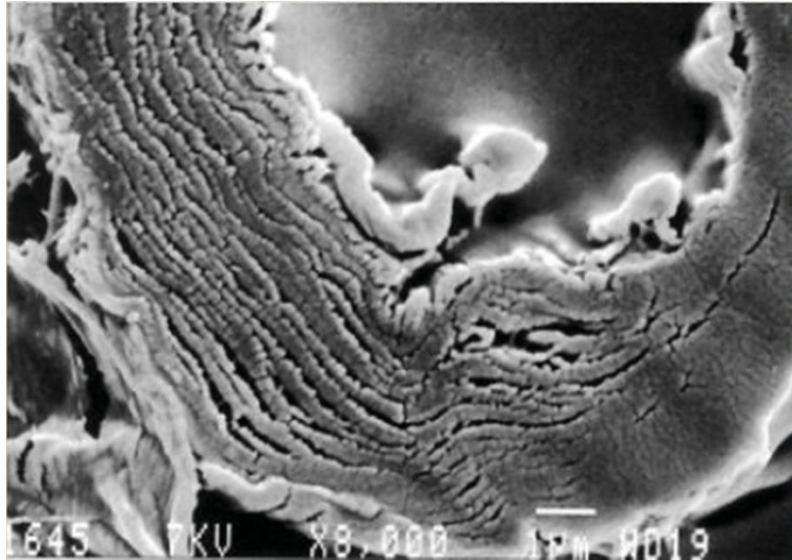
a) Fibrilação interna

A fibrilação interna compreende a ruptura dos anéis por ligações de hidrogênio entre as moléculas de celulose ou hemicelulose existentes dentro da fibra, e a formação subsequente, à medida que evolui o refino, de novos anéis com as moléculas de água.

Existe uma ampla evidência de que praticamente todos os grupos hidroxilas da celulose e da hemicelulose estão unidos por ligações de hidrogênio. Os grupos hidroxilas “desbloqueados”, como consequência do refino, unem-se novamente, mas agora com as moléculas de água que entram na fibra devido a outros fenômenos primários do refino, que produzem um arrancamento total ou parcial das capas mais externas da fibra, facilitando a entrada da água. A fibra passa por um processo de inchamento que é tanto mais ressaltado quanto maior for a quantidade de água que pode entrar na fibra.

Esse fenômeno talvez seja o mais importante do refino, no que tange ao aumento das características físicas, porque, durante o processo de fabricação do papel (que nada mais é do que um processo de eliminação de água de suspensão da fibra), produz-se uma nova organização desses enlaces, que se satisfazem com outras moléculas contíguas da mesma fibra. Durante o refino, as capas mais externas são rompidas, desaparecendo qualquer impedimento para a formação de ligações de hidrogênio entre as fibras contíguas. Isso ocorre especialmente durante o processo final da fabricação do papel, no momento da secagem, quando as fibras são ligadas umas às outras de tal forma que se alcança a distância mínima requerida para a formação de tais uniões. Observa-se uma fibrilação interna na FIGURA 7.

FIGURA 7 – FIBRILAÇÃO INTERNA



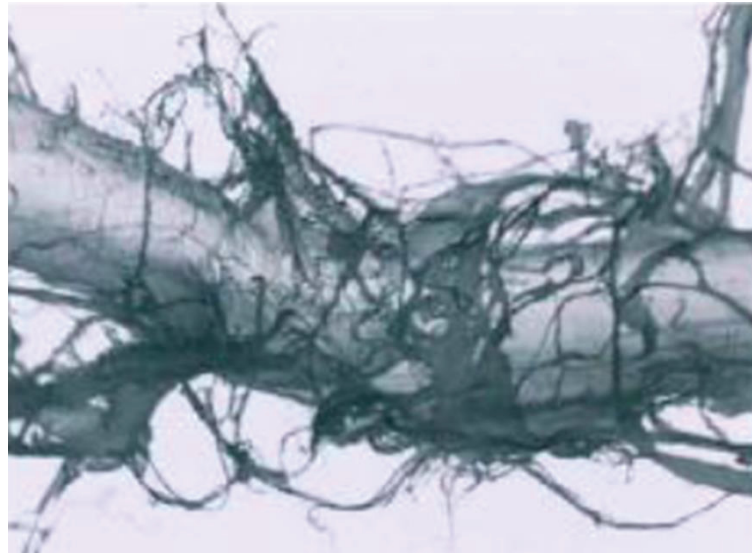
FONTE: O autor (2018).

Quer dizer, a fibrilação interna supõe uma ruptura dos enlaces por ligações de hidrogênio (existentes primitivamente no interior das fibras) entre os grupos hidroxilas e as moléculas de celulose ou hemicelulose. Sua transformação em novas ligações de hidrogênio, agora entre os grupos hidroxilas das cadeias de celulose ou hemicelulose e as moléculas de água que foram introduzidas produzindo o inchamento da fibra. Essa organização dos enlaces se realiza na fração amorfa das celuloses e nas hemiceluloses que são quase totalmente amorfas. (ANDRIONI, 2009).

b) Fibrilação externa

Devemos ressaltar o fato de que, como consequência do arrancamento da capa externa das fibras, as microfibrilas deixam de estar empacotadas, formando uma capa peluda que rodeia a superfície fibrosa. Como essas microfibrilas possuem um teor relativamente elevado de hemiceluloses, a possibilidade de formação de enlaces com fibras contíguas é maior que antes do refino, quando as capas externas impedem a liberação das microfibrilas. (ANDRIONI, 2009). A fibrilação externa pode ser visualizada na FIGURA 8.

FIGURA 8 – FIBRILAÇÃO EXTERNA



FONTE: O autor (2018).

Quando as fibras celulósicas passam entre os discos de refino são expostas a repetidas forças de compressão e cisalhamento (TORRES et al., 2012). Essas forças delaminam gradualmente as paredes das fibras, onde a parede primária e secundária externa S1 são removidas, expondo a parede secundária intermediária S2.

c) Formação de finos

O arrancamento das capas externas das fibras, especialmente a parede primária e a parede secundária, junto com as microfibrilas desprendidas da superfície fibrosa, são as principais causas da formação de finos. (ANDRIONI, 2009). Na FIGURA 9 observa-se a formação de finos.

FIGURA 9 – FORMAÇÃO DE FINOS



FONTE: O autor (2018).

d) Corte

O quanto se encurta um determinado tipo de fibra durante o refino depende principalmente do tipo de polpa. O fenômeno foi estudado, do ponto de vista matemático, observando-se a média das mudanças de comprimento. Devido às ações puramente de corte, as fibras, podem ser cortadas não somente pela ação cortante das lâminas, mas também pela ação exercida por um fluxo a grande velocidade.

Hoje em dia, foi abandonado completamente o antigo conceito de que a resistência de um papel dependia principalmente do comprimento da fibra, exceto no que concerne à resistência ao rasgo e menos ao arrancamento. As resistências à auto-ruptura e ao estouro *Mullen* dependem, primordialmente da extensão da ligação das diferentes fibras por ligações de hidrogênio, e do comprimento da fibra que exerce uma influência secundária. (ANDRIONI, 2009).

3.3.1.2 Efeitos secundários da refinação

Os efeitos secundários do processo de refinação são os que realmente interessam à indústria de papel, já que determinam a qualidade do papel fabricado. Para elucidar esse assunto, existem três efeitos significativos na refinação. São eles:

a. Efeitos secundários da refinação sobre as propriedades das fibras

O inchamento da fibra é facilitado, em especial, pelo arrancamento das capas externas, o que origina o aparecimento das zonas inchadas. Nas partes onde essas capas foram arrancadas esse inchamento se estreita, nas zonas onde aparecem, total ou parcialmente, as capas externas. O inchamento está diretamente relacionado com a fibrilação interna, por isso, o aumento do volume específico das fibras durante o refino dependerá primordialmente da fibrilação.

A fibrilação externa, caracterizada pela aparição de microfibrilas na superfície das capas externas, também influi sobre o aumento do volume específico, porém, essa influência não é tão ressaltada como no caso da fibrilação interna.

A superfície específica de uma fibra está diretamente influenciada pela fibrilação externa e pela produção de finos. Ambos os efeitos primários aumentam realmente a superfície total disponível para formar uniões por pontes de hidrogênio

com fibras ou partículas vizinhas. Nesse caso, a fibrilação interna, tem menos importância, uma vez que o aumento superficial em consequência do inchamento da fibra é claramente inferior ao aumento produzido pela fibrilação externa ou pela produção de finos.

Durante o processo de fabricação de papel, as fibras são continuamente submetidas a um conjunto de esforços que tendem a deformá-las, especialmente na última fase do processo, a secagem. Uma fibra pode se deformar plástica ou elasticamente. No primeiro caso, a fibra não retorna a sua posição primitiva quando cessa o efeito deformante. No segundo, a fibra se recupera tão logo cesse o efeito e volta à sua posição original. Na formação do papel interessa a deformação plástica das fibras, uma vez que no caso da deformação elástica, a fibra, ao retornar a sua posição original durante a secagem desencadeia tensões no papel que se está fabricando.

O processo de fibrilação interna faz com que as fibras fiquem mais flexíveis plasticamente. Esse processo supõe a ruptura dos enlaces laterais entre moléculas adjacentes, dentro da região amorfa do hidrato de carbono. Essa região está preferencialmente localizada entre as superfícies interna e externa das capas coaxiais e por isso, a fibrilação interna, ao romper preferentemente os enlaces que conferem uma estrutura rígida às fibras, tornam-nas mais flexíveis. Quer dizer, as capas coaxiais, em consequência do refino podem deslizar umas sobre as outras, fazendo que a fibra adquira uma deformação plástica. (ANDRIONI, 2009).

b. Efeitos secundários da refinação sobre as propriedades do papel

A maior resistência que um tipo de papel adquire não se deve aos enlaces interfibrilares, mas sim a um aumento do número de ligações nas superfícies unidas, mediante ligações de hidrogênio. O aumento no inchamento da fibra durante o refino torna a fibra flexível, aumentando a conformação de uma fibra com a outra. Isso possibilita que a probabilidade de formação de enlaces entre as fibras adjacentes seja maior. A fibrilação externa e a formação de finos também contribuem, ainda que em menor escala, para o aumento das zonas enlaçadas de fibras vizinhas. Isso se dá em consequência do aumento nas forças de tensão superficial, nas primeiras etapas do refino, que aproximam umas fibras das outras.

A densidade está intimamente relacionada com a fibrilação interna, já que, durante a secagem, quando se produz o colapso da fibra, estas se compactam mais. A produção de finos é importante nesse caso, ainda que menos que o da fibrilação interna, já que se reúnem os interstícios existentes entre as fibras aumentando a densidade. (ANDRIONI, 2009).

c. Fatores que afetam na refinação

Os fatores que afetam a refinação são: potência de refinação; tipo de fibra; processos de obtenção de polpa; consistência da polpa; vazão e pressão da alimentação; consumo de energia e pressão específica; pH da polpa e eletrólitos; temperatura da polpa; viscosidade da fibra; duração da refinação; direção do fluxo; velocidade; dimensão das lâminas; arranjo e fluxo dos refinadores; inclinação das lâminas; intersecção das lâminas; fechamento entre as lâminas; natureza das guarnições.

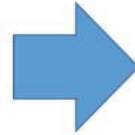
3.3.3 Parâmetros que avaliam a refinação

Um dos parâmetros para avaliar a refinação é a determinação do grau de *Schopper-riegler*, o qual, consiste em verificar o grau de drenabilidade de uma polpa celulósica em relação ao tempo de refinação.

3.3.3.1 Determinação do grau de *Schopper-riegler*

O grau *Schopper-riegler* ($^{\circ}\text{SR}$) de uma pasta celulósica apresenta uma indicação do grau de refinação por meio da drenabilidade de uma suspensão aquosa de fibras. Segundo a norma ABNT NBR 14031:2004, 1000ml de uma suspensão aquosa de pasta são drenados, através de uma tela, para um funil que possui na sua parte inferior dois orifícios calibrados. O volume drenado e escoado através do orifício lateral é medido em um cilindro especial graduado em ($^{\circ}\text{SR}$), onde cada $1^{\circ}\text{SR}=10\text{ ml}$, $0^{\circ}\text{SR}=1000\text{ ml}$, $100^{\circ}\text{SR}=0\text{ ml}$. Conforme a FIGURA 10, pode-se observar o equipamento *Shopper-riegler*.

FIGURA 10 – SHOPPER-RIEGLER



FONTE: O autor (2018).

Determina-se o grau de refino para estabelecer comparativos entre polpas, e também para padronizar uma determinada receita de papel. Assim, pode-se fabricar papéis com características muito próximas, quando utilizado um determinado grau de refino para uma polpa fabricada em dado processo.

É muito importante que o grau de refino seja corrigido, pois o aparelho é calibrado para uso com 2 g de celulose. Se houver mais que isso, o grau real estará abaixo do nível lido no aparelho, necessitando de maior refino. Caso o peso da massa testada seja menor que 2 g; o grau real é maior, o que acarreta consumo desnecessário de energia e, em ambos os casos, as características físicas da polpa são afetadas e, conseqüentemente, o papel produzido nessas condições (ANDRIONI, 2009).

Percebe-se que a refinação causa mudanças no comprimento médio das fibras e grau de hidratação.

3.4 POLPA CELULÓSICA MICROFIBRILADA

A celulose microfibrilada (CMF) também é chamada de microfibrila de celulose, celulose microfibrilar, ou mais atualmente, celulose nanofibrilada (CNF),

particularmente em termos de aplicações de nanocompósitos (SIQUEIRA et al., 2010a; SIRÓ & PLACKETT, 2010; KLEMM et al., 2011).

A celulose microfibrilada está presente no setor acadêmico desde a década de 1980, mas o interesse por esse material vem crescendo significativamente no setor industrial, à medida que se torna comercialmente disponível (JOVIC, 2017).

Celulose microfibrilada pode ser vista como um material celulósico, composto por celulose expandida de alto volume, moderadamente degradada e expandida em área de superfície, e obtido por uma homogeneização (HERRICK, CASEBIER, HAMILTON e SANDBERG, 1983; TURBAK, SNYDER e SANDBERG, 1985).

A celulose microfibrilada consiste em agregados de microfibrilas de celulose. Seu diâmetro está na faixa de 20 a 60 nm e tem um comprimento de vários micrômetros. Se considerarmos que as microfibrilas têm uma estrutura de celulose fibrosa de 2 a 10 nm de espessura e comprimento de várias dezenas de microns (Siró & Plackett, 2010), então CMF é composto por 10 a 50 microfibrilas.

O primeiro benefício do uso deste material é que ele pode fortalecer e clarear materiais de fibra de forma sustentável, obtendo produtos com uso reduzido de material, mas com o mesmo desempenho. Por exemplo, usar apenas 1% da CMF pode resultar em uma melhoria de desempenho do produto de 15% a 20%. As fibras de CMF podem apresentar um material mais forte e mais rígido que o vidro ou fibra de carbono e mais leve ao mesmo tempo (JOVIC, 2017).

As celulosas microfibriladas, CMF's, foram produzidas pela primeira vez em 1983 por Turbak et al., usando polpa de madeira e um homogeneizador de alta pressão, que promoveu a desintegração de fibras celulósicas em sub-estruturais fibrilas e microfibrilas com comprimentos na escala micron e larguras variando de 10 a algumas centenas de nanômetros (TURBAK et al., 1983).

Hoje, CMF's com diâmetros na faixa de 10 a 100 nm podem ser produzidas a partir de várias fontes, como fibras de madeira e não-madeira, bacterianas e celulose (TANIGUCHI e OKAMURA 1998). Segundo Hentze (2010) as microfibriladas, podem possuir diâmetro de 5 a 50 nm e comprimento de 10 nm a 100 nm, dependendo dos parâmetros de preparação das microfibrilas de celulose.

As CMF's são tipicamente produzidas por quatro métodos: homogeneização, microfluidização, micromoagem (desfibrilação) e crioesmagem (maceração em baixíssima temperatura), cada um deles com vantagens e desvantagens, mas todos produzem CMF com diâmetros na faixa de 1 a 10nm (SPENCE *et al.*, 2011).

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

3.5 PAPÉIS DE EMBALAGEM

Nas aparas marrons, existe um ciclo fechado, onde a apara é utilizada na produção de papel, que é encaminhada para a produção de caixas, nas quais, após seu uso, volta a ser matéria-prima para o papel, em um ciclo que dura entre três a quatro meses. Nessa condição, qualquer desequilíbrio no consumo de caixas implica em fortes quedas nos preços das aparas de papelão ondulado (VILAS BOAS, 2018).

A expedição de caixas, acessórios e chapas de papelão ondulado totalizou 304.682 toneladas, em março de 2018, segundo o Boletim Estatístico da Associação Brasileira do Papelão Ondulado (ABPO).

A celulose microfibrilada poderá ser usada para revestimento de papel, desde que, o desbaste de cisalhamento seja fácil de aplicar, e a camada de revestimento torne-se mais fina, fazendo com que melhore as propriedades de impressão. No entanto, a celulose microfibrilada pode reduzir o brilho do papel e, possivelmente combina melhor com papel *matte*, pois este tipo de papel é indicado para impressões em que não é necessário o brilho no resultado final, e com isso, a qualidade final na imagem é muito melhor. O revestimento de celulose microfibrilada também melhora as propriedades de barreira de oxigênio e graxa. É muito higroscópico, absorvendo a água, uma das propriedades de barreira, mas isso pode ser melhorado adicionando alguns elementos hidrofóbicos para o revestimento.

A celulose microfibrilada pode melhorar a força úmida em embalagens de papel e multicamadas (TAIPALE *et al.* 2010; KAJANTO e KOSONEN, 2012).

Também pode ser usada para aumentar a quantidade de enchimentos em papel, o que melhora as propriedades ópticas e reduz o custo, diminuindo a gramatura (HENTZE, 2010).

3.6 PRINCÍPIO DOS MÉTODOS DOS TESTES FÍSICOS DO PAPEL

As propriedades do papel e os ensaios usados para a sua avaliação distinguem-se por uma série de fatores, como o tamanho, quantidade de fibras retidas na folha e a interação entre as fibras, e representam a qualidade e aplicação final de um papel. Portanto, nesse caso, espera-se que as propriedades variem positivamente com a adição das microfibrilas de celulose no papel.

As propriedades físicas e mecânicas do papel estão descritas nos tópicos seguintes:

- a. Volume específico (bulk): Com as folhas condicionadas, realizou-se ensaios de espessura e volume específico (usualmente é chamado de *Bulk*), ambos seguindo a ABNT NBR NM ISO 534:2006. A espessura foi determinada por meio de um micrômetro digital conforme a FIGURA 11, e o volume específico (dado em cm^3/g) determinou-se por meio da razão entre espessura (em μm) e a gramatura (em g/m^2). O objetivo da determinação do volume específico, foi verificar a acomodação das fibras no papel formado. **Princípio:** Medida da **espessura de uma só folha** ou **espessura média das folhas num maço**, de acordo com os requisitos de ensaio, por meio de um micrômetro de alta precisão. Cálculo da **densidade aparente de uma só folha** ou **densidade aparente das folhas num maço** de papel ou cartão através de sua gramatura e da espessura. Cálculo do **volume aparente específico de uma só folha** ou **volume aparente específico das folhas num maço** de papel ou cartão através de sua gramatura e da espessura.

FIGURA 11 – MICRÔMETRO DIGITAL



FONTE: O autor (2019).

- b. Mullen tester: Quanto à resistência físico-mecânica, foram realizados o ensaio de arrebatamento do papel seguindo a norma ABNT NBR NM ISO 2758:2007. **Princípio:** Um corpo-de-prova colocado sobre um diafragma circular elástico, é preso rigidamente nas bordas, mas livre para se expandir junto com o diafragma. Um fluido hidráulico é bombeado a uma velocidade constante, expandindo o diafragma até a ruptura do corpo-de-prova. A resistência ao arrebatamento do corpo-de-prova é o valor máximo da pressão hidráulica aplicada. Isto pode ser visualizado na FIGURA 12.

FIGURA 12 – MULLEN TESTER



FONTE: O autor (2019).

- c. Gurley: Por ser uma propriedade essencial para papéis de embalagem, avaliou-se a permeância e resistência ao ar por meio do equipamento Densímetro *Gurley*, conforme a FIGURA 13, seguindo a norma ABNT NBR NM ISO 5636-5:2006, o qual indicou-se a resistência à passagem do ar através do papel, sendo medido em segundos 1/100 ml de ar. **Princípio:** O ar é comprimido pôr o peso de um cilindro vertical flutuando em um líquido. Um corpo-de-prova está em contato com o ar comprimido e o cilindro abaixa uniformemente enquanto o ar passa através do corpo-de-prova. O tempo para um dado volume de ar passar através do corpo-de-prova é medido e partir deste a permeância ao ar é calculada.

FIGURA 13 – DENSÍMETRO GURLEY



FONTE: O autor (2019).

- d. RCT: O ensaio de compressão do anel, conhecido como *Ring Crush Test* (RCT), consiste no esmagamento de um anel formado por uma tira de papel com dimensões 12,7 x 152 mm preso a um suporte e comprimindo com a prensa *Crush* de acordo com a norma ABNT NBR ISO 12192:2012, podendo ser visto na FIGURA 14. **Princípio:** Um corpo de prova de papel ou cartão, na forma de uma tira estreita mantida em forma de anel, é submetido a uma força crescente de compressão na borda, até o início do colapso. A resistência ao esmagamento do anel é calculada a partir da força máxima de compressão e do comprimento do corpo de prova.

FIGURA 14 – PRENSA CRUSH



FONTE: O autor (2019).

3.7 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO Z

O ensaio físico-mecânico para determinação da resistência interna do cartão na direção Z ou ZDT (*Z - Direction Tensile Strength*) é comumente utilizado para avaliar o grau de resistência interna dos papéis, sendo aplicado na delaminação. O mesmo é realizado através de um dinamômetro, sendo que esse pode ser observado na FIGURA 15.

FIGURA 15 – DINAMÔMETRO DI-21



FONTE: O autor (2018).

Para realização, se baseia na norma ABNT NBR ISO 15754:2010 ou TAPPI T 541, aplicando-se uma fita adesiva dupla face em ambos os lados do papel ou cartão, colocando-o entre dois pratos sob pressão especificada. Sobre o corpo de prova aplica-se uma tensão uniforme na direção perpendicular ao plano da amostra (direção Z) até que haja separação das camadas, em que o resultado se expressa em kPa.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo serão utilizados papéis reciclados oriundos de ondulados (caixas de papelão velhas), classificados de acordo com a norma ABNT NBR 15483:2009, sendo selecionadas apenas do tipo I e II.

Para esta etapa, foram coletadas cinco caixas velhas de papelão ondulado, sendo todas rastreadas e identificadas quanto ao fabricante, buscando obter um material heterogêneo, aproximando ao máximo a matéria-prima utilizada em indústrias de *papéis reciclados*.

Toda a pesquisa, se desenvolveu nas dependências do laboratório do SENAI de Telêmaco Borba, atual Instituto SENAI de Tecnologia em Papel e Celulose.

4.1 Caracterização da matéria-prima

Por ser uma polpa heterogênea, foi realizado o número *kappa* para cada reciclado selecionado, buscando justificar o comportamento das fibras em relação a suas propriedades e características.

Como o número *kappa* possui uma relação linear com o conteúdo de lignina na polpa, após a caracterização, a matéria prima coletada foi mesclada e hidratada durante aproximadamente 72 horas \pm 2 horas para ser submetida à desagregação, onde se formou uma suspensão fibrosa em um desintegrador modelo DSG – 21 com rotação de 2000 rpm durante tempo aproximado de 10 minutos \pm 5 segundos.

A suspensão fibrosa apresentou partículas não desagregadas (pastilhas). Assim sendo, foi submetida à depuração, para remoção de rejeitos em um depurador do tipo *Somerville*, sendo o aceite (fibras aproveitáveis) utilizado para as análises. Na FIGURA 16 observa-se a amostra controle.

FIGURA 16 – AMOSTRA CONTROLE



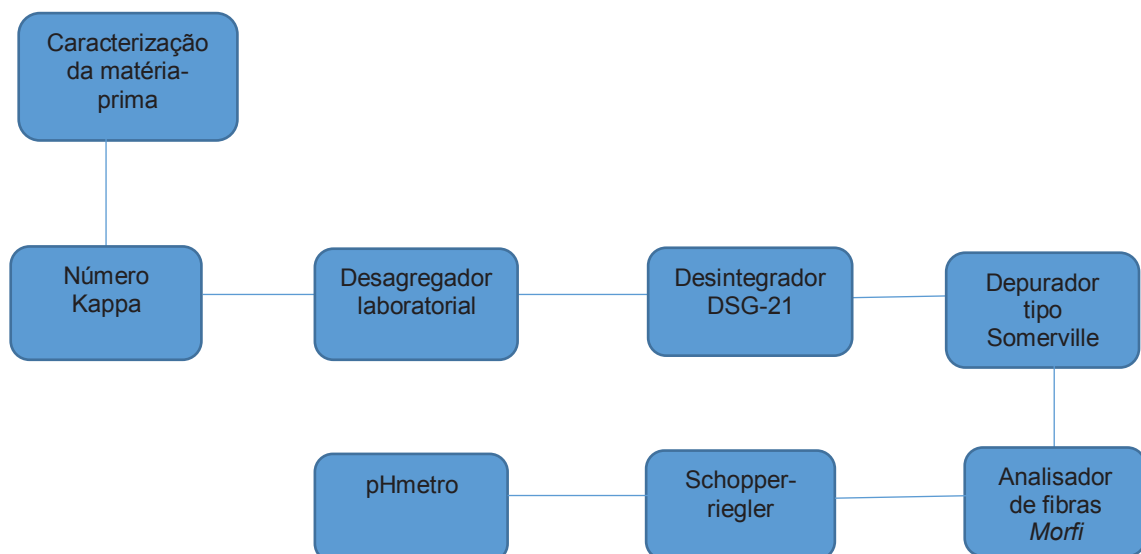
FONTE: O autor (2018).

Para caracterizar a polpa quanto a sua composição fibrosa, foram realizadas análises morfológicas utilizando o equipamento *Morfi* (analisador de fibras), o qual verificou o comprimento médio, espessura média das fibras e teor de finos.

Buscando o ponto inicial para os ensaios posteriores, realizou-se o ensaio de *Schopper-riegler*, e a medição e correção do pH até atingir 8,5, sendo este valor desejável no processo produtivo para fabricação de papel.

Para a caracterização da matéria-prima de aparas de papelão ondulado (OCC) foram utilizados os equipamentos que podem ser visualizados na FIGURA 17.

FIGURA 17 – FLUXOGRAMA DA CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA



FONTE: O autor (2018).

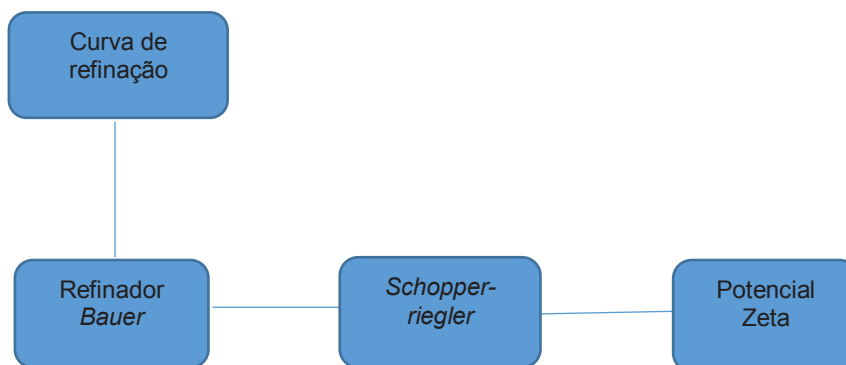
4.2 Curva de refinação

Como teste preliminar, realizou-se uma curva de refino no refinador de discos Bauer com aproximação entre discos de 0,06 mm, sendo refinada nos tempos 2, 4, 6 e 8 minutos. Em cada tempo de refino, foi feito o ensaio de grau *Schopper-riegler*, buscando compreender o comportamento da polpa na refinação, alcançando um grau de refino de um papel para embalagem, sendo este em torno de 25 a 35°SR.

Assim sendo, realizou-se o potencial zeta, buscando averiguar a interferência da refinação na química da superfície.

Na curva de refinação, tem-se os equipamentos descritos na FIGURA 18.

FIGURA 18 – FLUXOGRAMA DA CURVA DE REFINAÇÃO



FONTE: O autor (2018).

4.3 Obtenção e caracterização da celulose microfibrilada

A caracterização da celulose microfibrilada foi dividida em duas etapas, a caracterização física e morfológica.

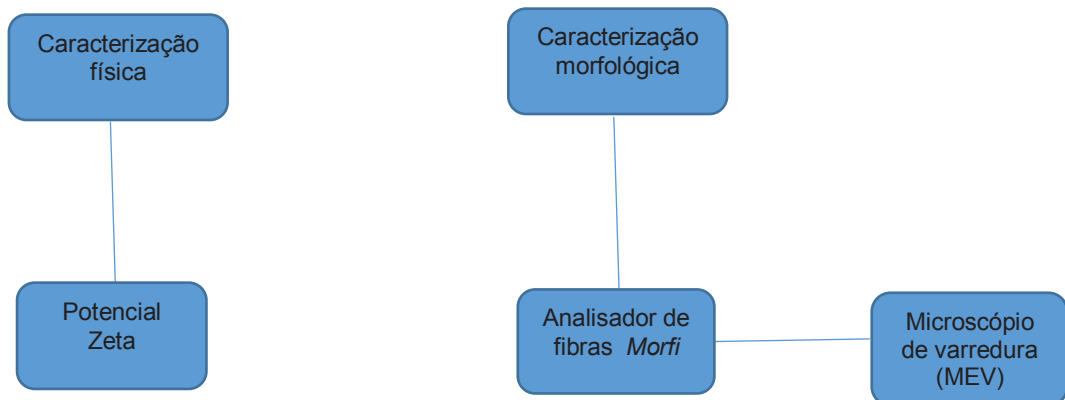
Para a caracterização física da celulose microfibrilada, realizou-se o potencial zeta, buscando averiguar a interferência na química da superfície.

Para caracterizar a polpa quanto a sua composição fibrosa, foram realizadas análises morfológicas utilizando o equipamento *MorFi*, no qual verificou-se o comprimento médio, espessura média das fibras e teor de finos. Também foi feita

microscopia eletrônica de varredura (MEV) podendo visualizar a presença das microfibrilas.

Para a caracterização física e morfológica, visualiza-se os seguintes equipamentos na FIGURA 19.

FIGURA 19 – FLUXOGRAMA DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MORFOLÓGICA



FONTE: O autor (2018).

4.4 Dosagem da celulose microfibrilada e caracterização das amostras

Após o preparo das matérias-primas, realizou-se a dosagem de 5, 10, 15 e 20% em massa de celulose microfibrilada nas polpas preparadas de aparas, valores definidos de dosagem baseadas em literaturas, separando as amostras de acordo com a TABELA 2.

TABELA 2 – IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS QUANTO A DOSAGEM DE CELULOSE MICROFIBRILADA (CMF)

Amostra controle	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
0 % CMF	5% CMF	10% CMF	15% CMF	20% CMF

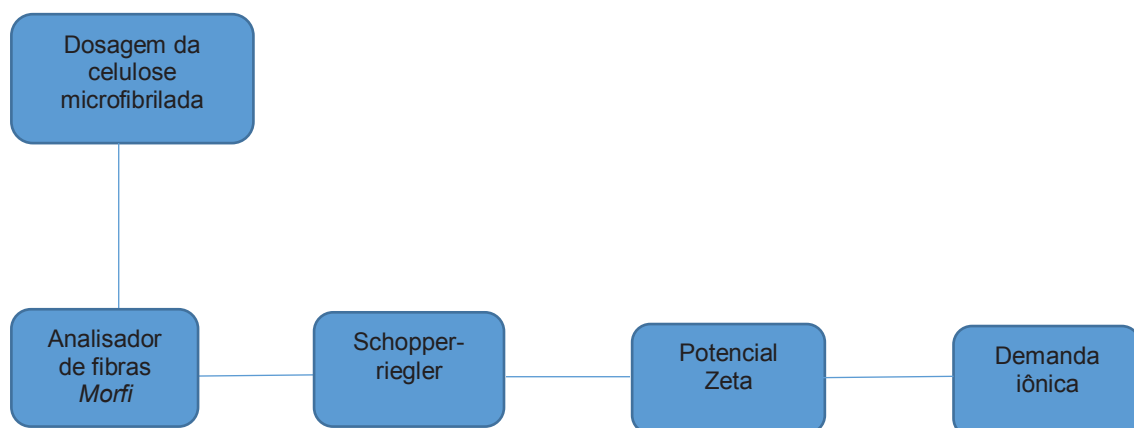
FONTE: O autor (2018).

Cada amostra representada na TABELA 2 foi caracterizada quanto à morfologia (comprimento médio, espessura média das fibras e teor de finos). Quanto ao grau *Schopper-riegler*, verificou-se o que ocorreu com o grau de refinação após mistura.

As amostras também foram submetidas à caracterização elétrica, sendo medido o potencial zeta de cada amostra e a demanda iônica, a qual é um fator importante para formação de folhas. Nesta etapa, esperou-se que a presença de celulose microfibrilada alterasse tanto a carga superficial da fibra quanto a demanda iônica.

Para a dosagem da celulose microfibrilada e caracterização das amostras, observa-se os equipamentos na FIGURA 20.

FIGURA 20 – FLUXOGRAMA DA DOSAGEM DA CELULOSE MICROFIBRILADA E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

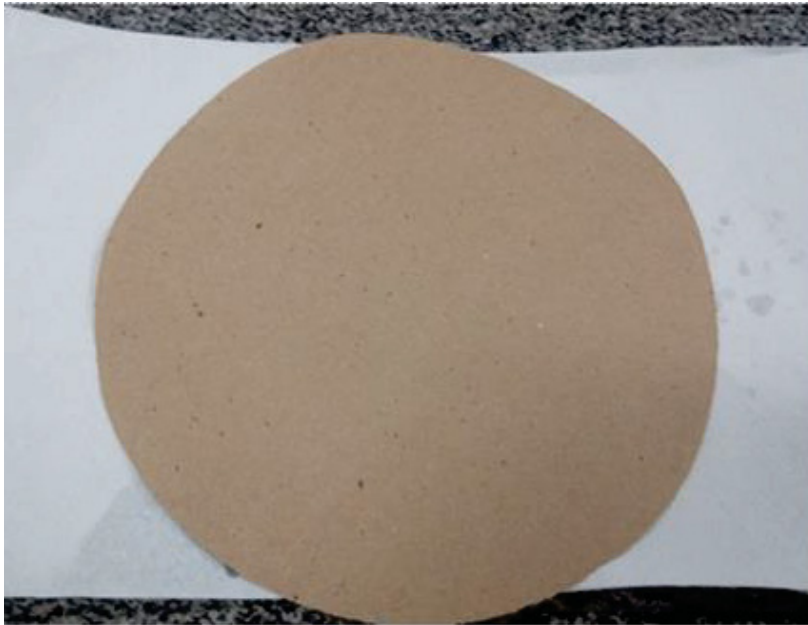


FONTE: O autor (2018).

4.5 Formação de folhas

As folhas foram formadas com gramatura de 120 g/m² utilizando o formador automático método *rapid kothern* (normas ABNT NBR ISO 5269/2:2006 e ABNT NBR ISO 5269/3:2008), prensadas em prensa pneumática modelo *SP-21* para remoção do excesso d'água na folha úmida e seca em um cilindro secador com temperatura constante de 170°C (cilindro simulador de secagem em máquina de papel). Na FIGURA 21 pode-se visualizar a formação de folha de papel microfibrilada.

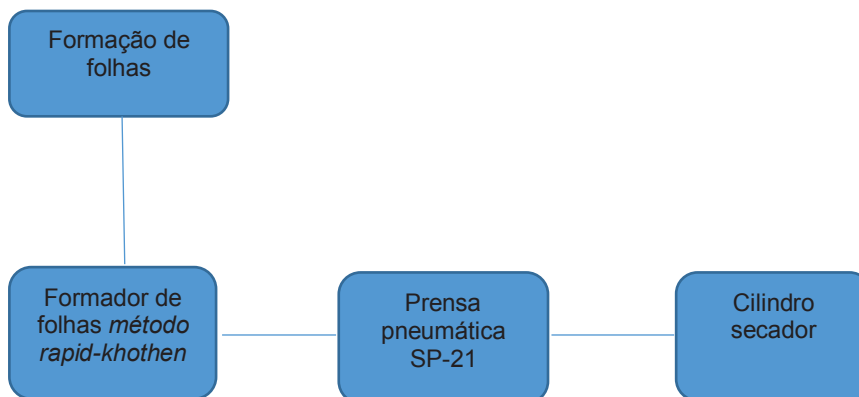
FIGURA 21 – FOLHA DE PAPEL MICROFIBRILADA



FONTE: O autor (2018).

Para formação de folhas, tem-se os equipamentos descritos na FIGURA 22.

FIGURA 22 – FLUXOGRAMA DE FORMAÇÃO DE FOLHAS



FONTE: O autor (2018).

4.6 Ensaios no papel

As folhas formadas, inicialmente foram submetidas à climatização, sendo mantidas em um ambiente com $23 \pm 1^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $50 \pm 2\%$, por período de 5 horas, seguindo a norma ABNT NBR NM ISO 187:2000.

Com as folhas condicionadas, realizou-se ensaios de espessura e volume específico (usualmente o volume específico é chamado de *Bulk*), ambos seguindo a norma ABNT NBR NM ISO 534:2006.

A espessura foi determinada por meio de um micrômetro digital, e o volume específico (dado em cm^3/g) por meio da razão entre espessura (em μm) e a gramatura (em g/m^2).

O objetivo da determinação do volume específico, foi verificar a acomodação das fibras no papel formado.

Para quantificar a resistência físico-mecânica do papel formado, foram realizados os ensaios mais comuns em papéis para embalagem, sendo as amostras de aparas de papelão ondulado tipo I e II.

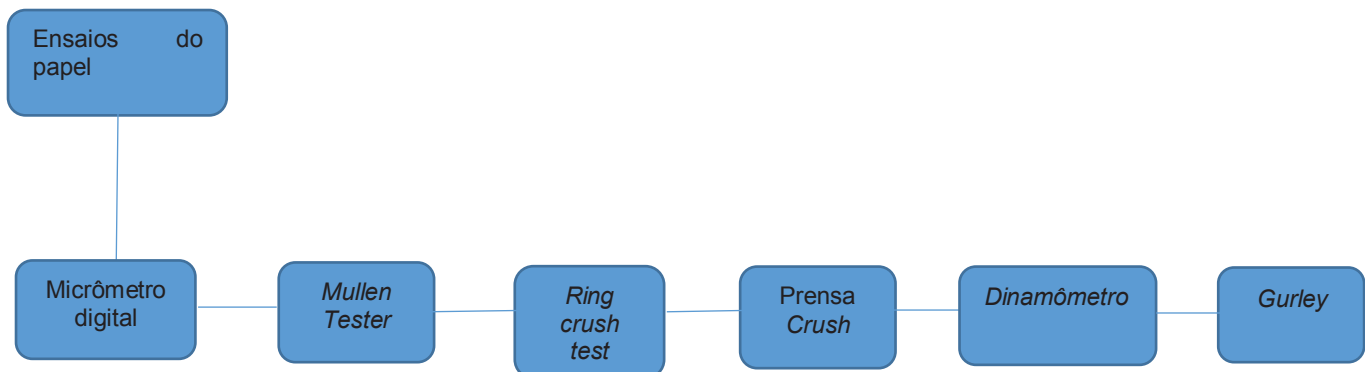
Quanto à resistência físico-mecânica, foi realizado o ensaio de arrebatamento do papel seguindo a norma ABNT NBR NM ISO 2758:2007 por meio do equipamento *Mullen* e o ensaio de compressão do anel, conhecido como *Ring Crush Test* (RCT), que consiste no esmagamento de um anel formado por uma tira de papel com dimensões 12,7 x 152 mm, preso a um suporte e comprimindo com a prensa *Crush*, de acordo com a norma ABNT NBR ISO 12192:2012.

Para se determinar a resistência à tração na direção z, usou-se um dinamômetro, segundo a norma ABNT NBR ISO 15754:2010.

Por ser uma propriedade essencial para papéis de embalagem, avaliou-se a permeância e resistência ao ar por meio do equipamento *Gurley*, seguindo a norma ABNT NBR NM ISO 5636-5:2006, o qual indicou-se a resistência à passagem do ar através do papel, sendo medido em segundos 1/100 ml de ar.

Nos ensaios do papel, utilizou-se os seguintes equipamentos observados na FIGURA 23.

FIGURA 23 – FLUXOGRAMA DOS ENSAIOS DO PAPEL



FONTE: O autor (2018).

5 RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA POLPA E CURVA DE REFINO

Durante a caracterização da polpa utilizada, foi verificado um valor médio no número *Kappa* de 62 ml de $\text{KMnO}_4/\text{g.s}$ de polpa, com desvio padrão de 0,77. Para gerar esse valor, produziu-se uma única amostra, a qual foi homogeneizada e realizados todos os ensaios apresentados no capítulo 4.

Após isso, a polpa foi submetida ao ensaio do grau de drenabilidade pelo método *Schopper-riegler*, apresentando 17°SR com desvio padrão de 0,86, sendo que esse parâmetro, de acordo com a norma ABNT NBR 14031 (2003), apresenta grande relação com a refinação da polpa.

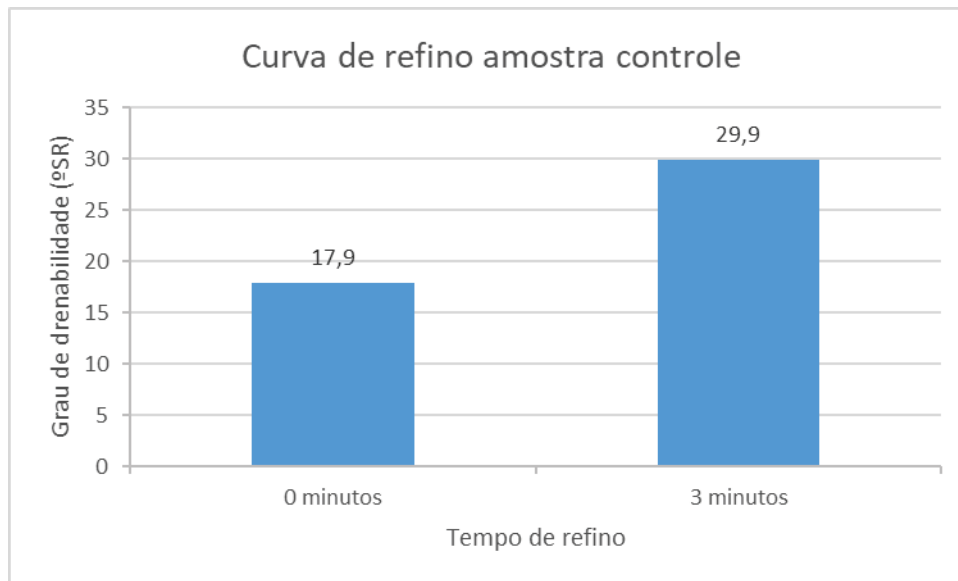
Em seu trabalho, Cardoso (2015) verificou que o número *Kappa* de aparas de papelão ondulado podem variar de 57 a 100 ml de $\text{KMnO}_4/\text{g.s}$, e observou que essa variação afeta as características da polpa e seu comportamento nas etapas de desagregação e refinação, afirmando que quanto menor o número *Kappa*, maior o grau de drenabilidade das aparas após desagregação, o que facilita o processo de refinação.

De acordo com Lopes et al. (2018), as aparas de papelão ondulado são conhecidas por apresentarem elevado teor de lignina e grande heterogeneidade em sua composição. Os autores verificaram, que as amostras de papelão ondulado apresentaram número *Kappa* entre 55 e 66 ml de $\text{KMnO}_4/\text{g.s}$ de polpa, o que causou grande variação no comportamento da polpa durante seus ensaios.

Antes de iniciar o tratamento mecânico na polpa por meio da refinação, foi verificado seu pH, o qual estava em 6,3, sendo que de acordo com Jansson (2015), o pH ideal para a refinação é de 8,5. Dessa forma, o pH foi corrigido utilizando solução de hidróxido de sódio com concentração de 0,25N até atingir pH de 8,5, sendo que esta prática de correção é realizada numa escala industrial para fabricação de papel.

Com o pH corrigido, a amostra foi dividida em dois grupos, sendo um considerado a amostra controle, a qual foi refinada tendo como objetivo atingir grau de drenabilidade de 30°SR, conforme mostra o GRÁFICO 1.

GRÁFICO 1



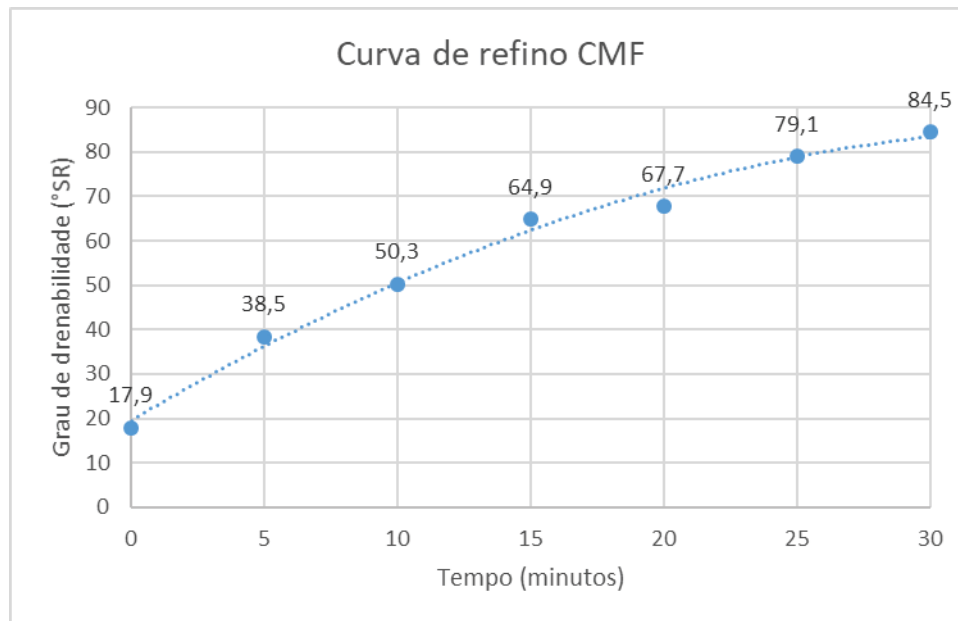
FONTE: O autor (2018)

Inicialmente, o plano para essa refinação era realizar amostragem a cada 3 minutos até atingir grau de drenabilidade de 30°SR, montando uma curva relacionando o grau de drenabilidade com o tempo de refino, porém, conforme mostra o gráfico, em 3 minutos de refinação, a polpa já atingiu o grau de drenabilidade alvo para amostra controle, tendo elevação de 12 pontos em relação à amostra antes do refino.

De acordo com Cardoso (2015) e Lopes (2018), essa elevação do grau de drenabilidade em função do tempo de refino em laboratório nas aparas de papelão ondulado, tem grande relação com as características da polpa, entre elas o número Kappa, comprimento da fibra e teor de finos.

O segundo grupo de amostras, foi submetido à curva de refino para obtenção da CMF, a qual tinha como objetivo alcançar grau de drenabilidade de 85°SR, obtendo os resultados mostrados no GRÁFICO 2.

GRÁFICO 2



FONTE: O autor (2018)

Para essa refinação, baseada na refinação da amostra controle, foi realizada amostragem a cada 5 minutos, sendo realizado o ensaio do grau de drenabilidade, em que a amostra levou total de tempo de 30 minutos até atingir 84,5°SR.

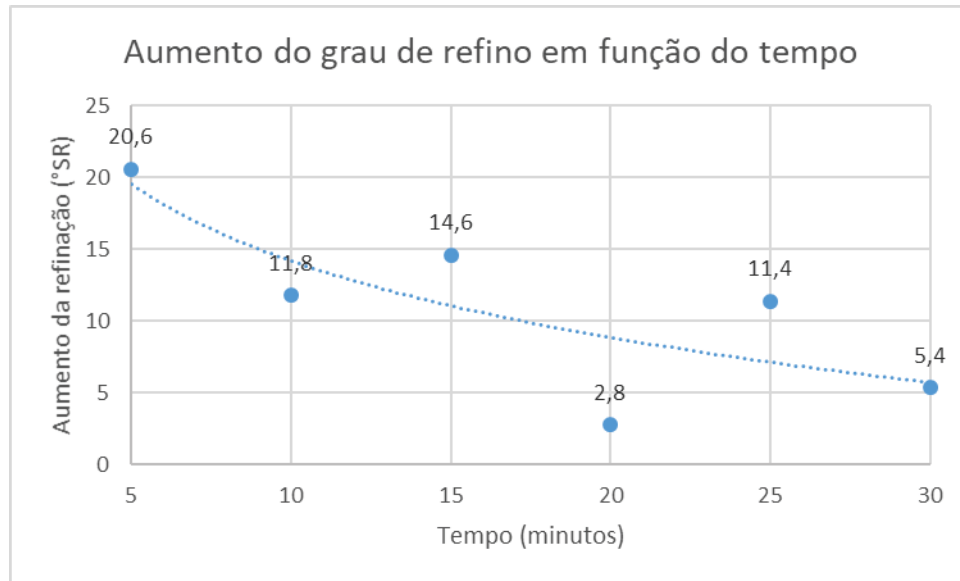
A curva da refinação gerou uma curva polinomial de ordem 2, com erro relativo médio de 3,8%, sendo o grau de drenabilidade em função do tempo dado na EQUAÇÃO 1.

$$^{\circ}\text{SR} = -0,0484.t^2 + 3,5829.t + 19,538 \quad (1)$$

A comparação de tempo entre a refinação da amostra controle e a refinação para obtenção da CMF mostra diferença de 10 vezes, sendo que, se for feita uma inferência do consumo de energia em relação ao tempo de refinação, pode-se dizer que para a amostra utilizada, no refinador utilizado, com as condições estipuladas, a obtenção da CMF necessitou de aproximadamente 10 vezes mais energia em relação ao processo convencional de refinação.

Para compreender o comportamento da refinação na polpa utilizada, buscou-se o perfil de aumento do grau de refino em função do tempo, mostrada no GRÁFICO 3, sendo que para obter esse perfil, foi calculado o aumento do grau de drenabilidade em cada amostragem.

GRÁFICO 3



FONTE: O autor (2018)

Dessa forma é verificado que, quanto maior o tempo de refino, menor o aumento do grau de drenabilidade, sendo que já nos primeiros 5 minutos houve um aumento de 20,6 °SR, motivo disso é devido a parede primária e parte da parede secundária já ter sido removida, fazendo com que ocorra fibrilação já no início da refinação.

Também se nota que para a polpa estudada, a fibrilação ocorre rapidamente no início da refinação, tendo uma queda com uma tendência quase logarítmica com o passar do tempo de refino, podendo concluir que quanto mais refinada estiver a polpa, menor será o impacto da fibrilação no grau de drenabilidade medido pelo *Schopper-riegler*.

Importante ressaltar que de acordo com Lopes et al. (2018), a variação nas características da polpa de papelão reciclada faz com que os ensaios realizados apresentem baixa reprodutibilidade, porém mostra uma tendência de comportamento.

5.2 COMPARAÇÃO ENTRE AMOSTRA CONTROLE E A CELULOSE MICROFIBRILADA

Para avaliar a potencial comparação entre a amostra controle e as amostras (1, 2, 3 e 4 – Tabela 2) de celulose microfibrilada foram necessárias realizar algumas

análises como: a comparação morfológica, a de microscopia eletrônica de varredura (MEV), e a física.

5.2.1 Comparação morfológica

Para caracterizar a polpa celulósica quanto a sua composição fibrosa, foram realizadas análises morfológicas utilizando o equipamento Morfi (analisador de fibras), o qual se verificou o comprimento médio, espessura média das fibras e teor de finos. Observa-se nos gráficos 4 e 5 essa distribuição entre a amostra controle e a microfibrilada. O GRÁFICO 4 mostra o comprimento de fibras na amostra controle.

GRÁFICO 4

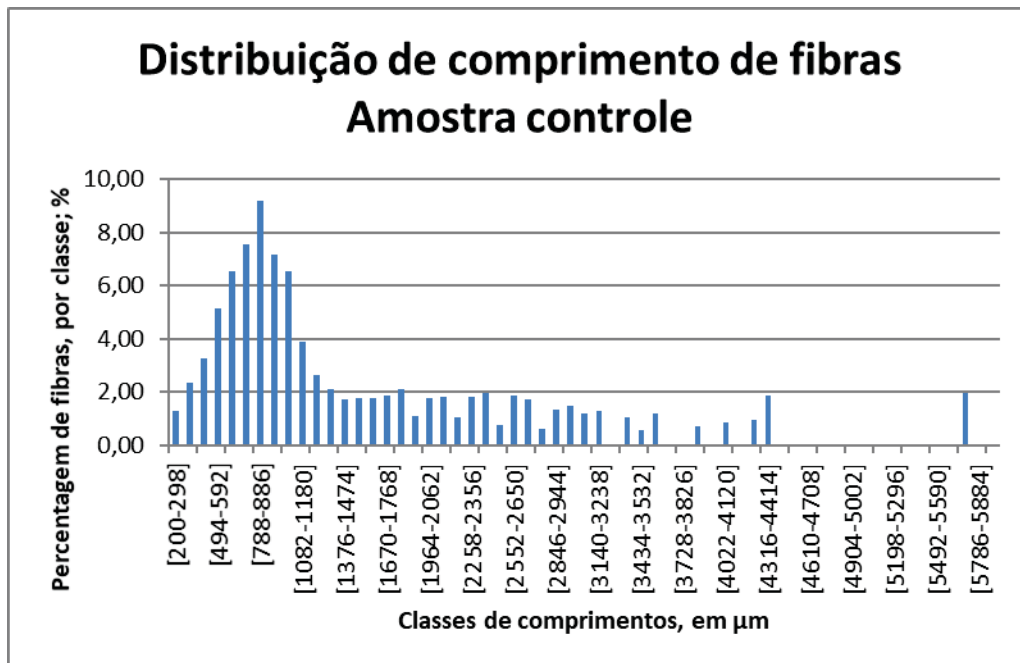
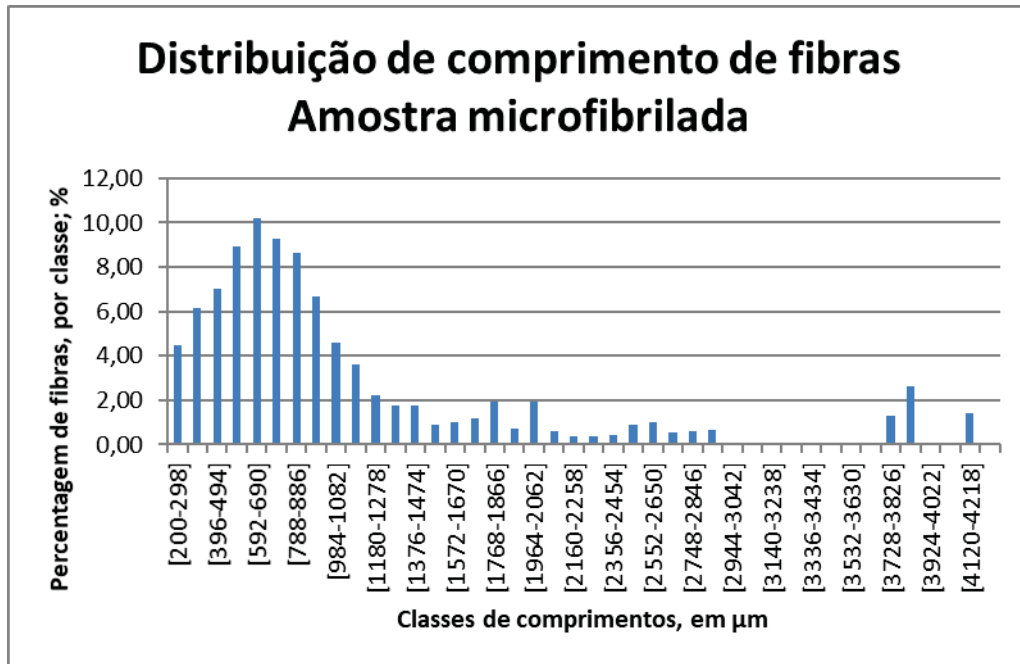


GRÁFICO 5

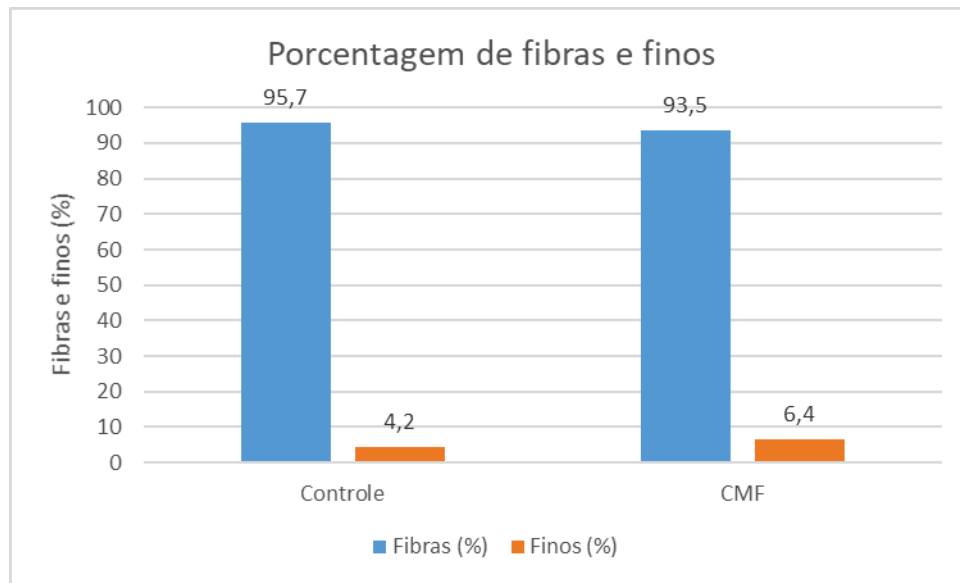


FONTE: O autor (2018).

O GRÁFICO 5 apresenta um comportamento da classe de comprimentos na amostra microfibrilada em relação à porcentagem de fibras por classe, com uma maior variação de comprimentos na fibra entre 592 e 690 μm atingindo 10% desse percentual de fibras, concluindo que, o comprimento das fibras da amostra microfibrilada é maior que da amostra controle.

No GRÁFICO 6 tem-se uma comparação percentual de fibras e finos da amostra controle e microfibrilada.

GRÁFICO 6



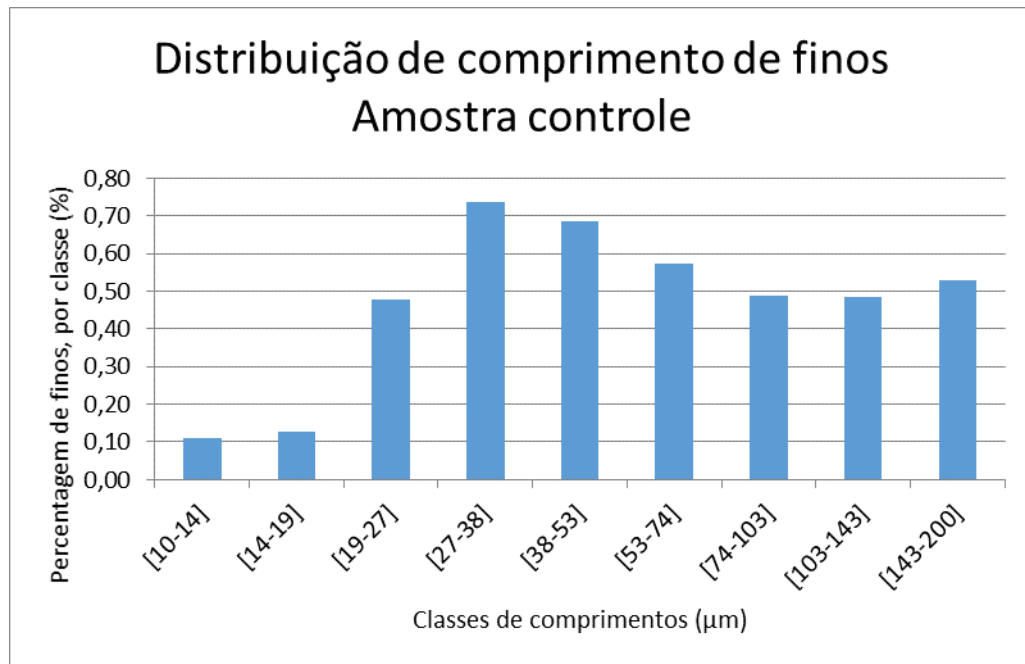
FONTE: O autor (2018).

No GRÁFICO 6, visualiza-se um comportamento das fibras na amostra controle de 95,7% e na microfibrilada de 93,5%, sendo que, o percentual das fibras na controle se sobressai em relação à CMF. E, quanto ao comportamento de finos, a amostra microfibrilada tem uma porcentagem de 6,4% enquanto a controle de 4,2%, concluindo assim que, o percentual de finos é maior na CMF do que na controle.

As amostras de polpa de OCC consistem de uma variedade de fibras inteiras e fragmentos fibrosos. Segundo Sixta (2006), as dimensões das fibras dependem principalmente das espécies usadas como fonte de fibras, além disso, dentro de uma mesma espécie as dimensões variam de acordo com vários fatores tais como: condições de crescimento, idade, posição na altura (base/topo; medula/casca), melhoramento genético, espaçamento, entre outros.

Para a distribuição do comprimento de finos na amostra controle observa-se o GRÁFICO 7.

GRÁFICO 7

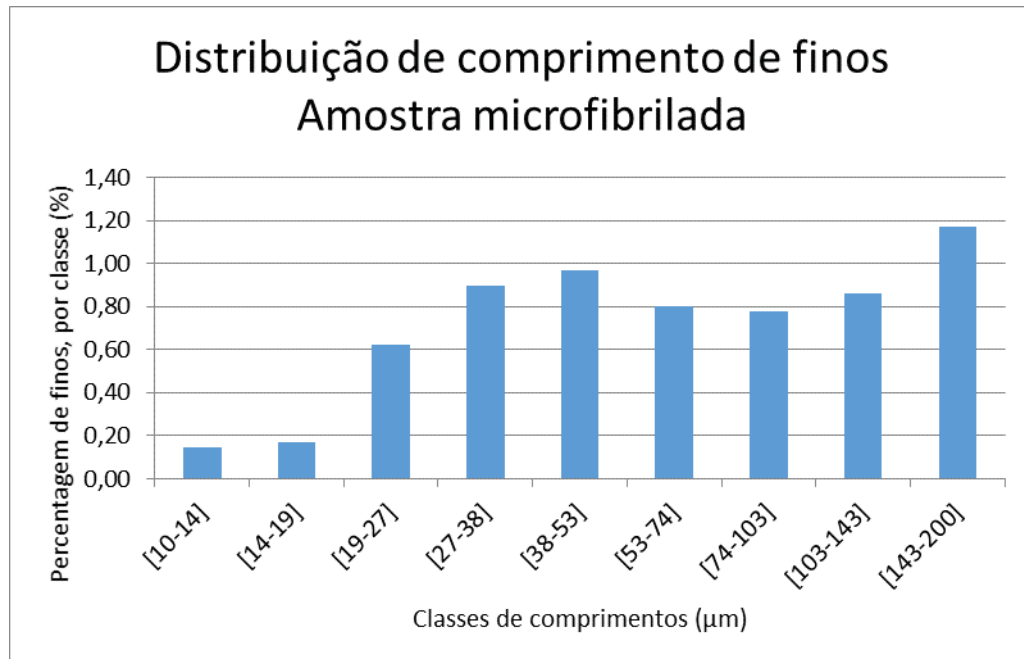


FONTE: O autor (2018).

No GRÁFICO 7 observa-se que, a classe de comprimentos na amostra controle em relação à porcentagem de finos por classe, tem uma variação de comprimentos de finos entre 27 e 38 μm atingindo um percentual maior que 0,7% de finos.

E no GRÁFICO 8, tem-se a distribuição da classe de comprimentos na amostra microfibrilada em relação a porcentagem de finos por classe, atingindo um valor de comprimento entre 143 a 200 μm chegando a um percentual de 1,2% de finos, concluindo que, o comprimento de finos na CMF é maior que na controle.

GRÁFICO 8



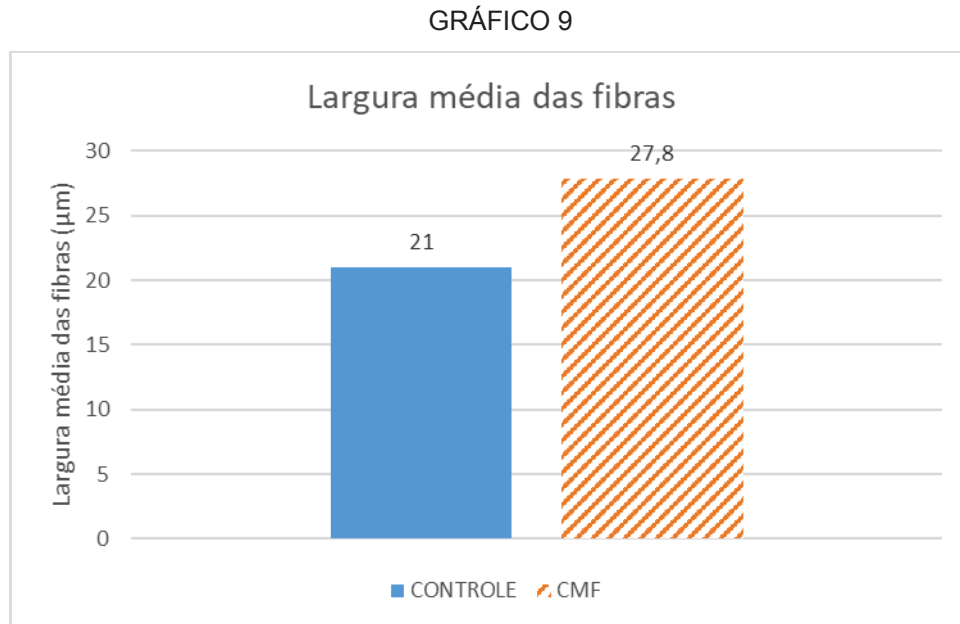
FONTE: O autor (2018).

Nazhad & Sotdivarakul (2004) e Wan et al (2011) também caracterizam as fibras de OCC, concordando que apresentam grande quantidade de fibras curtas e grande quantidade de finos.

Gavazzo e Pavlik (2008) salientam que as polpas recicladas de OCC perdem menos finos e cargas durante a depuração, o que sugere melhores características de retenção em máquina ao se usar este tipo de polpa.

De acordo com Foekel (2011), quanto mais rígidas e lignificadas são as fibras, maior se torna a importância dos finos para promover ligações entre elas. Como é o caso daqueles gerados no processo de reciclagem de OCC. O autor destaca que os finos dessas polpas são bastante hidrofílicos em função de possuir maiores teores de hemiceluloses. Sendo mais plásticos e com maior propensão a terem cargas iônicas superficiais, pelo fato de serem muito hidrofílicos e carregados de cargas negativas tendem a se agregar aos compostos com carga oposta (amido, resinas, etc.). Isso favorece as contaminações e acúmulo de sujeira nos equipamentos. Eles apresentam altíssima capacidade de ligação, devido possuir enorme área superficial por unidade de peso.

Já o GRÁFICO 9 apresenta a largura média das fibras, onde observa-se que a CMF chega a um valor de 27,8 μm e a controle 21 μm , concluindo que a largura da microfibrilada é maior que a controle.

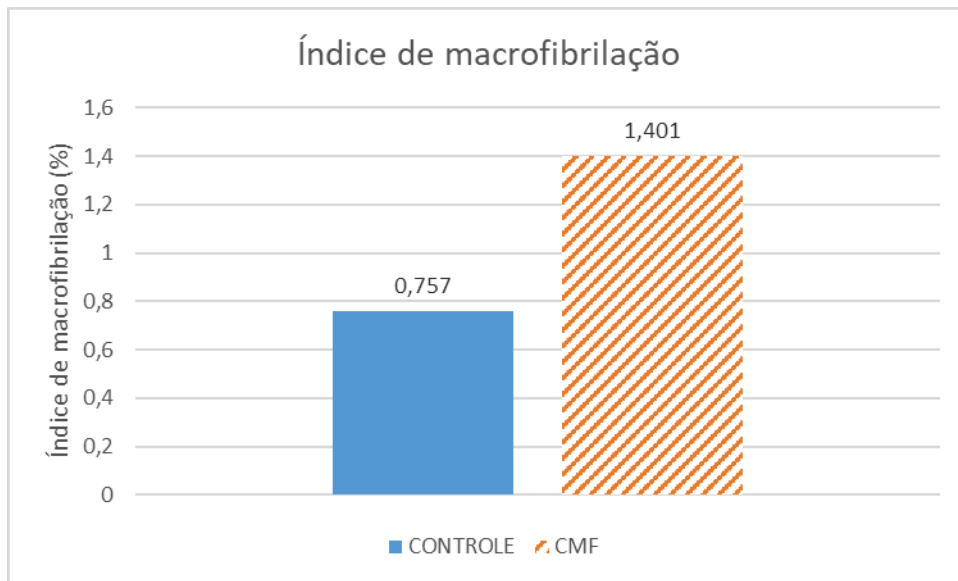


FONTE: O autor (2018).

O comprimento médio das fibras nas amostras de OCC oscilou entre 653,91 μm na amostra microfibrilada e 888,93 μm na amostra controle e largura média variou de 21 μm na amostra controle e 27,8 μm na amostra microfibrilada. Segundo Cardoso (2015), esta informação converge com as observações anteriores da composição fibrosas, pois as amostras compõem-se de polpa kraft de pinus e eucaliptos e uma ligeira presença de polpa mecânica. Notou-se que, à medida que se aumenta o teor de lignina residual na polpa, há uma tendência no aumento nas dimensões das fibras (comprimento e largura média). Isto significa que, esse aumento no teor de lignina influencia diretamente no tratamento mecânico da desagregação, necessitando de condições mais enérgicas. Também permite a inferência que as amostras analisadas foram recicladas poucas vezes.

No GRÁFICO 10, observa-se o índice de macrofibrilação das amostras controle e CMF. A CMF chega a um valor de aproximadamente 1,4% e a controle 0,7%, sendo que, esse índice de macrofibrilação da microfibrilada é o dobro de percentual de fibrila do que a controle. Portanto, nota-se que esse índice remete à presença de fibrila em porcentagem, melhorando assim, a resistência das fibras entrelaçadas.

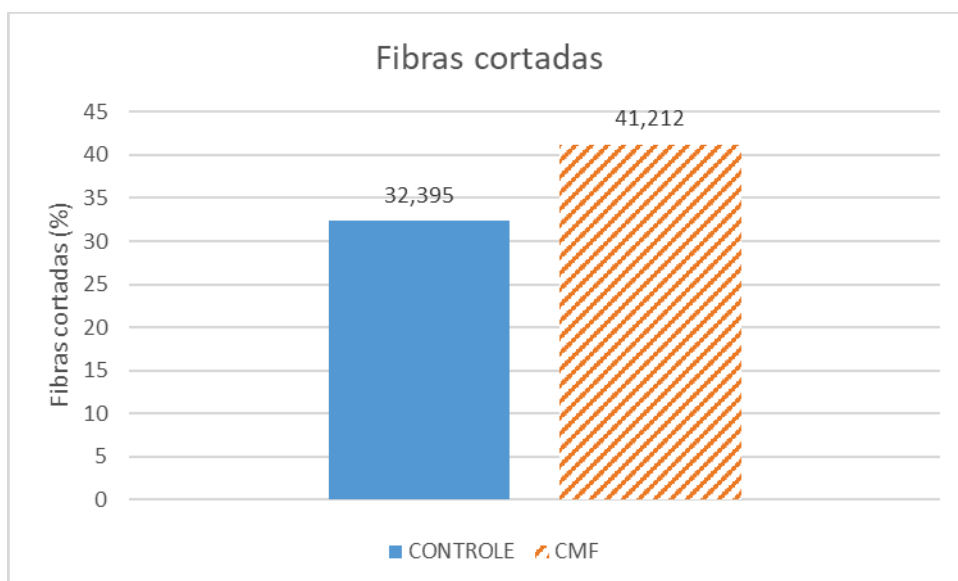
GRÁFICO 10



FONTE: O autor (2018).

O GRÁFICO 11 apresenta as fibras cortadas, onde a CMF tem um percentual de 41,2% e a Controle, 32,4%, concluindo assim, que a microfibrilada obteve mais fibras cortadas em relação à controle, por causa da flexibilidade da fibra em relação à sua resistência, pois isso, é comprovado no GRÁFICO 10 com a presença de mais fibrila na CMF do que na controle.

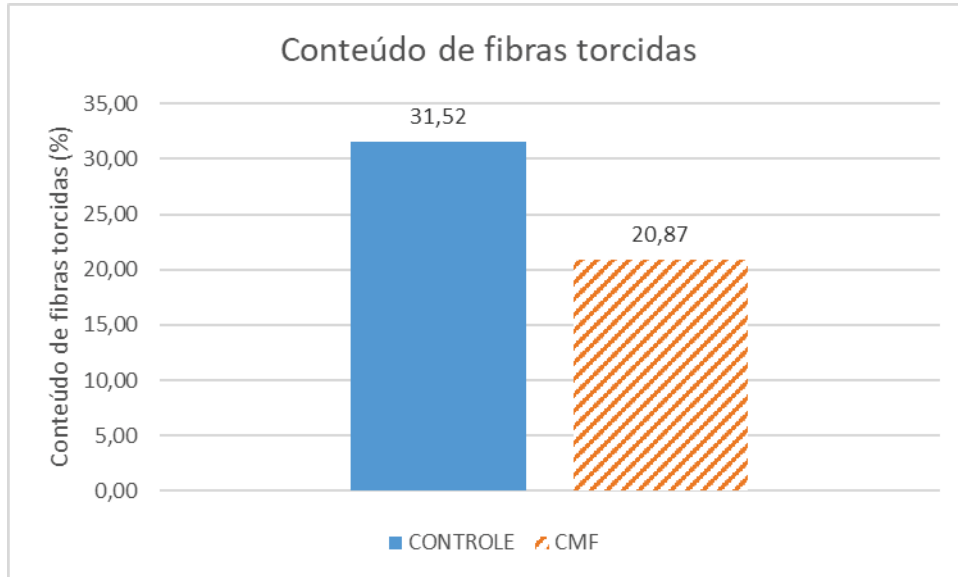
GRÁFICO 11



FONTE: O autor (2018).

Conforme o GRÁFICO 12, em que se visualiza o conteúdo de fibras torcidas, a controle chega a um percentual de 31,5% e a CMF, 20,8%. Logo, a amostra controle apresenta mais fibras torcidas do que a microfibrilada, porque quanto maior a fibra mais torção se realizará ao conteúdo da mesma.

GRÁFICO 12 – CONTEÚDO DE FIBRAS TORCIDAS

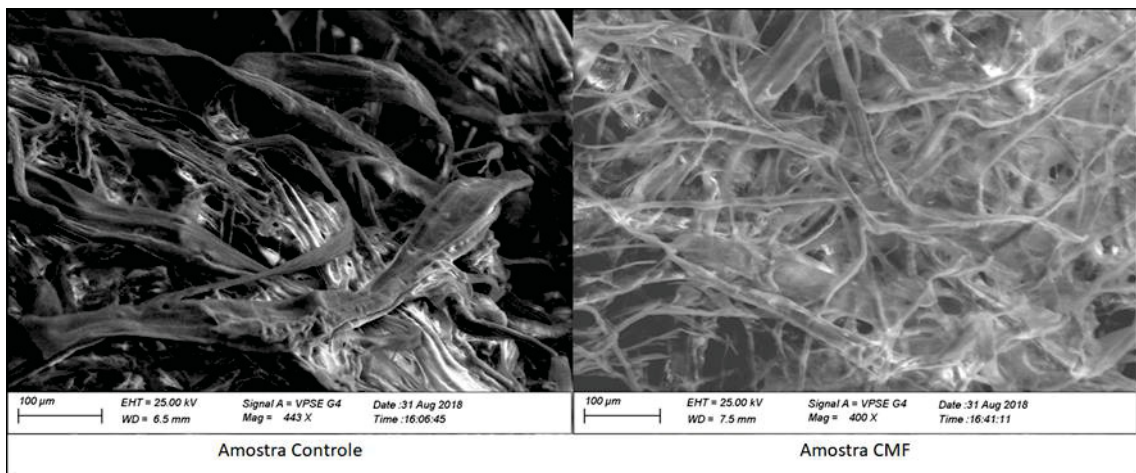


FONTE: O autor (2018).

5.2.2 Comparação com microscópio eletrônico de varredura (MEV)

A FIGURA 24 apresenta as imagens obtidas mediante a utilização da técnica de microscopia eletrônica de varredura, para ilustrar as fibras de celulose livre de tratamentos (amostra controle) e das microfibrilas de celulose (amostra CMF).

FIGURA 24 – MICROGRAFIA DAS FIBRAS DE CELULOSE E DAS MICROFIBRILAS DE CELULOSE - MEV



FONTE: O autor (2018).

NOTA: MEV - Amostra controle - Aumento 443x – escala: 100 μm ;
Amostra microfibrilada – Aumento 400x – escala: 100 μm

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

Na FIGURA 24, nota-se detalhes das fibras de celulose em relação à dimensão e à interação entre fibras, e também é possível visualizar como se apresentam as microfibrilas de celulose. As fibras de celulose têm aproximadamente 21 μm de largura, enquanto que as microfibrilas apresentam um valor de 27,8 μm .

Com base na FIGURA 24, percebe-se que as dimensões das CMF's assemelham-se as descritas por Hentze (2010), com diâmetro de 5 a 50 nm e comprimento de 10 nm a 100 nm.

5.2.3 Comparação física

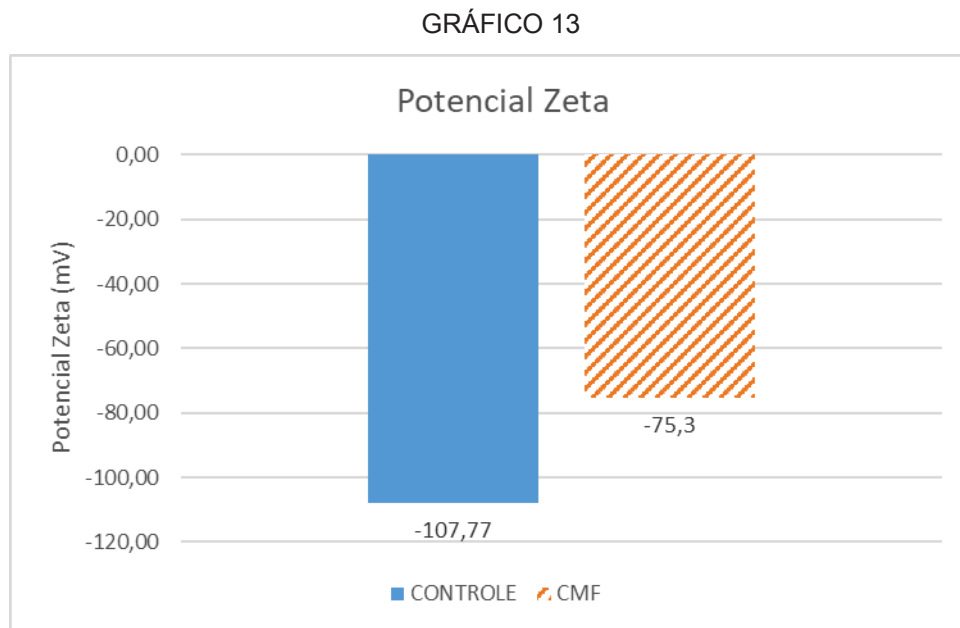
Para a caracterização física, a polpa celulósica será submetida ao ensaio do potencial zeta, buscando averiguar a interferência na química da superfície e, também, à caracterização elétrica, sendo medido o potencial zeta de cada amostra e a demanda iônica, a qual é um fator importante para formação de folhas. Nesta etapa, se espera que a presença de celulose microfibrilada altere tanto a carga superficial da fibra quanto a demanda iônica.

O potencial zeta fornece uma indicação a respeito da estabilidade da suspensão. Quando partículas sólidas estão presentes em uma dispersão aquosa gera-se uma carga superficial que pode ser negativa ou positiva dependendo da composição química e de suas interações com a água. No caso específico da polpa celulósica, essa adquire uma carga superficial aniônica em função dos grupos funcionais de ácido carboxílicos, carbonilas, ácidos sulfônicos entre outros (ABRIL e MOGOLLÓN, 2012).

Devido à superfície fibrosa ter carga negativa, essa atrai íons positivos formando uma camada estável e fixa. A certa distância da superfície das fibras, onde as forças de atração diminuem, forma-se uma camada iônica denominada de camada difusa ou móvel. O potencial elétrico da interface entre a camada fixa e a difusa é chamada de potencial zeta (BURKE e RENAULD, 2003; HUBBE, 2006). No

GRÁFICO 13, os valores medidos entre as amostras, resultou em $-107,77\text{mV}$ para a controle e $-75,3\text{mV}$ para a CMF.

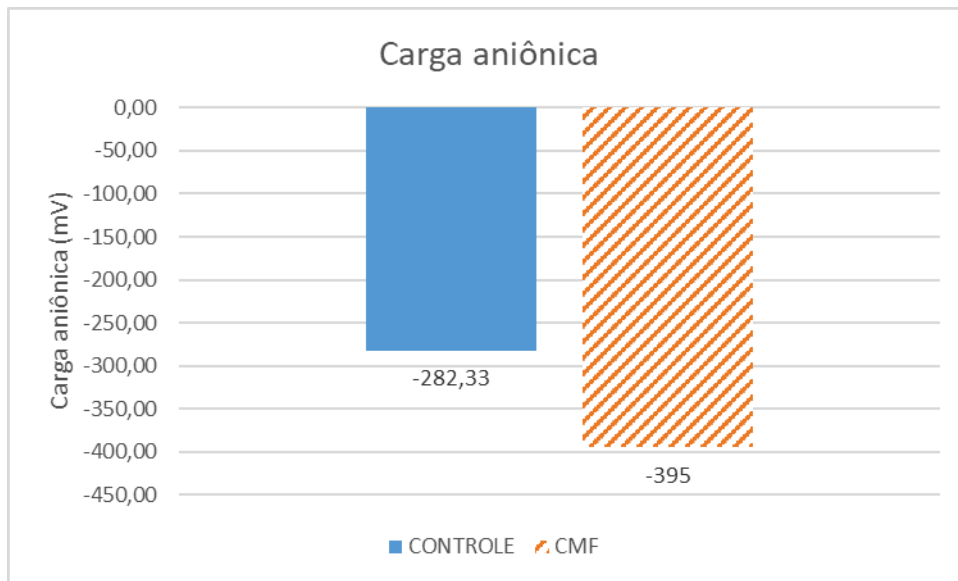
Guo et al. (2009) salienta que as medidas do potencial zeta permitem conhecer a capacidade de adsorção das fibras e avaliar a adsorção químicas dos aditivos em relação às fibras e finos.



FONTE: O autor (2018).

No GRÁFICO 14, observa-se a carga aniônica das respectivas amostras, em que a controle apresenta uma carga aniônica de $-282,33\text{mV}$ e a CMF, -395mV , concluindo que, a microfibrilada tem uma carga superficial da fibra maior que a amostra controle, devido a uma maior área superficial específica, expondo conseqüentemente, maior quantidade de hidroxilas na sua superfície.

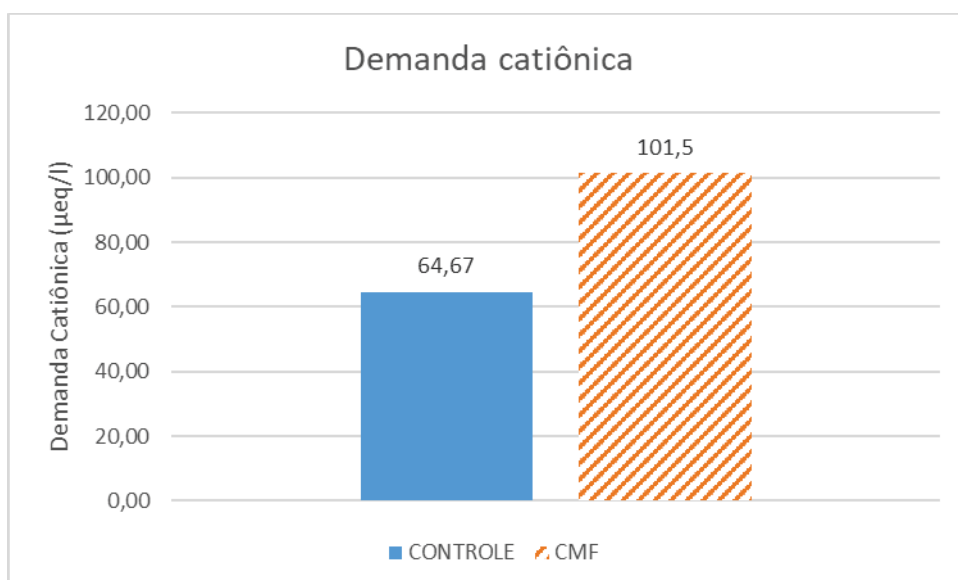
GRÁFICO 14



FONTE: O autor (2018).

Nota-se no GRÁFICO 15, que a demanda catiônica entre as amostras tem uma demanda de 64,67 $\mu\text{eq/l}$ para a controle e a CMF, 101,5 $\mu\text{eq/l}$, resultando em uma demanda catiônica da microfibrilada maior que a amostra controle, pois a demanda aumenta para ocorrer a microfibrilação, em que a fibra libera maior quantidade de hidroxilas e colóides negativos para a água.

GRÁFICO 15



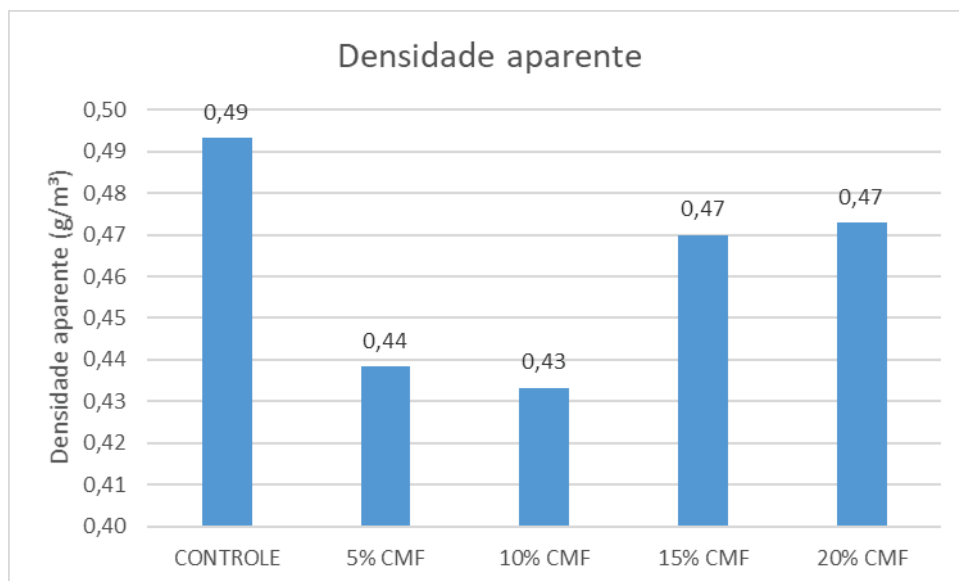
FONTE: O autor (2018).

5.3 IMPACTO DA ADIÇÃO DA CMF EM PAPÉIS RECICLADOS

Conforme a TABELA 2, as porcentagens de celulose microfibrilada foram dosadas em 5%, 10%, 15% e 20%, e, neste item iremos tratar, qual foi o impacto da adição dessas CMF's em papéis reciclados como: densidade aparente, volume específico (bulk), permeância ao ar, teste de esmagamento do anel (RCT), índice de arrebetamento e tração em Z.

No GRÁFICO 16 observa-se a densidade aparente na controle e nas respectivas CMF's, em que a densidade aparente da amostra controle chega a 0,49 g/m³ enquanto que, nas microfibriladas de dosagem 5% e 10%, obtém-se um valor próximo de 0,44g/m³ e nas de 15% e 20%, 0,47g/m³, concluindo assim, que nesses últimos percentuais, há uma relação com a espessura do papel. Segundo POTULSKI (2012), a densidade aparente confirma a tendência notada, pois quanto menor a espessura maior a densidade aparente do papel com uma mesma massa.

GRÁFICO 16

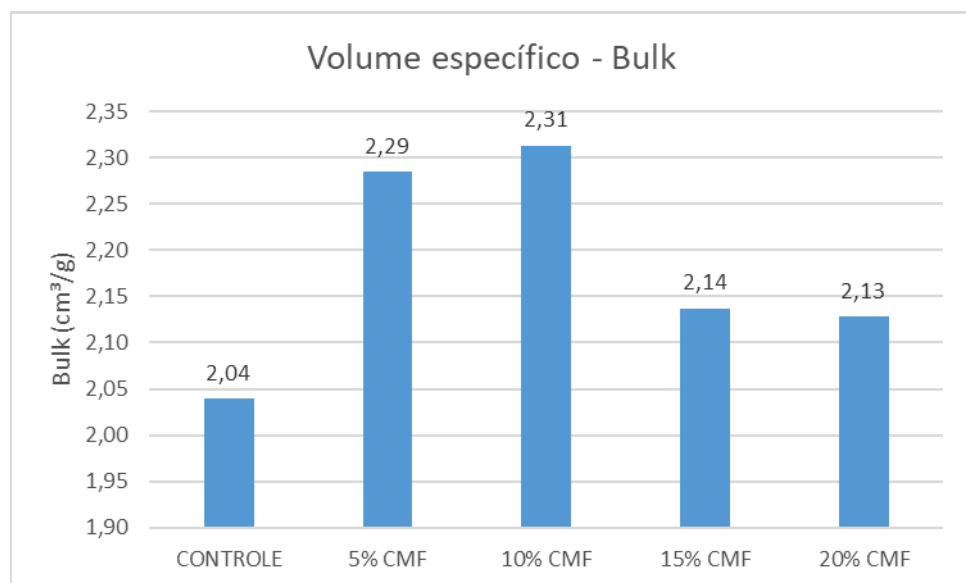


FONTE: O autor (2018).

O GRAFICO 17 mostra o volume específico nas diferentes amostras, segundo a ABNT NBR NM ISO 534:2006, em que o objetivo da determinação do volume específico é verificar a acomodação das fibras no papel formado. O volume específico ou bulk da folha, geralmente medido em cm³/g, é considerado o volume que determinada massa de fibras ocupa no espaço ao passar pelo processo de

deformação de uma folha de papel. O volume específico é inversamente proporcional à densidade aparente do papel como observado nos GRÁFICOS 16 e 17, em que nas dosagens de microfibrilada 5% e 10% (densidades menores – GRÁFICO 16), obteve-se valores de volume específico (GRÁFICO 17) de 2,29 e 2,31 cm^3/g , respectivamente. Segundo FOELKEL (2009), folhas volumosas têm suas desvantagens, pois quanto maior o volume do papel, ou seja, uma folha muito porosa tem menos ligação entre fibras originando em um papel com baixa resistência superficial.

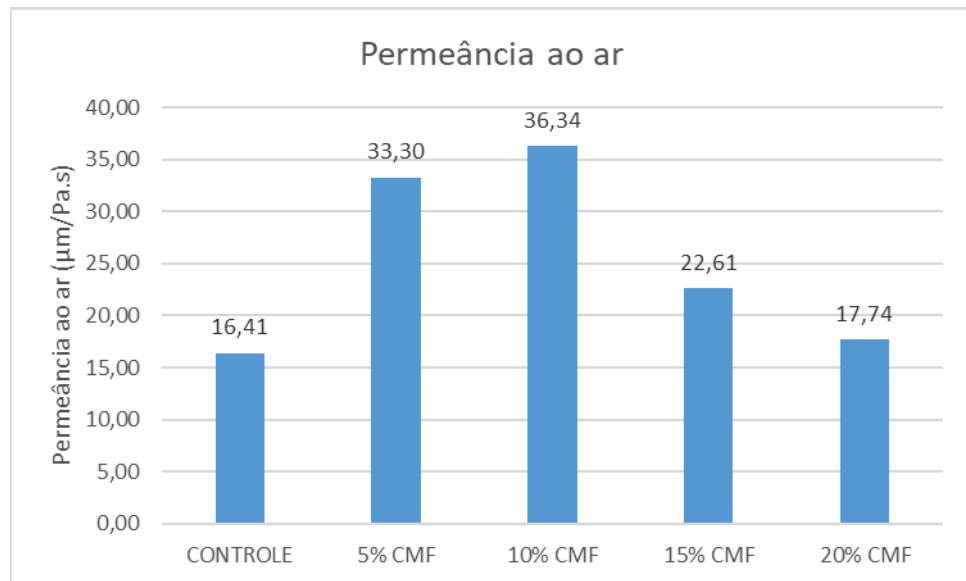
GRÁFICO 17



FONTE: O autor (2018).

No GRÁFICO 18, segundo a ABNT NBR NM ISO 5636-5:2006, o qual indicará a resistência à passagem do ar através do papel, observa-se que na amostra controle o valor é de 16,41 $\mu\text{m}/\text{Pa}\cdot\text{s}$, e nas microfibriladas tem-se uma variação nos valores de 17,74 a 36,34 $\mu\text{m}/\text{Pa}\cdot\text{s}$, concluindo que a CMF de 10% apresenta uma maior resistência à passagem do ar através do papel. Segundo POTULSKI (2012), a propriedade de resistência à passagem do ar está relacionada com o volume aparente do papel e apresentou uma tendência crescente com a adição das CMF's e com o tratamento de refino, ou seja, com uma maior quantidade de materiais de pequenas dimensões, que ocupam os pequenos espaços entre as fibras, a passagem do ar é dificultada.

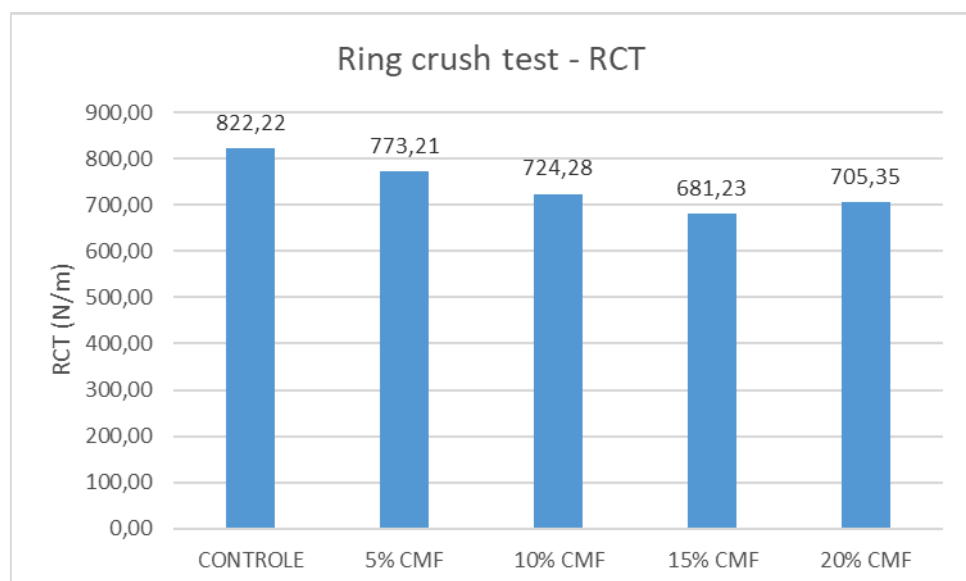
GRÁFICO 18



FONTE: O autor (2018).

Segundo a norma ABNT NBR ISO 12192:2012, o GRÁFICO 19 mostra o ensaio de compressão do anel (*Ring crush test*), que consiste no esmagamento de um anel formado por uma tira de papel. A amostra controle obteve um RCT de 822,22 N/m e as microfibriladas tiveram uma variação de 681,23 e 773,21 N/m, resultando assim, que a controle se sobressaiu no ensaio de compressão do anel perante as CMF's, porque o RCT está relacionado diretamente à densidade aparente da amostra (a controle tem maior densidade aparente, conforme o GRÁFICO 16).

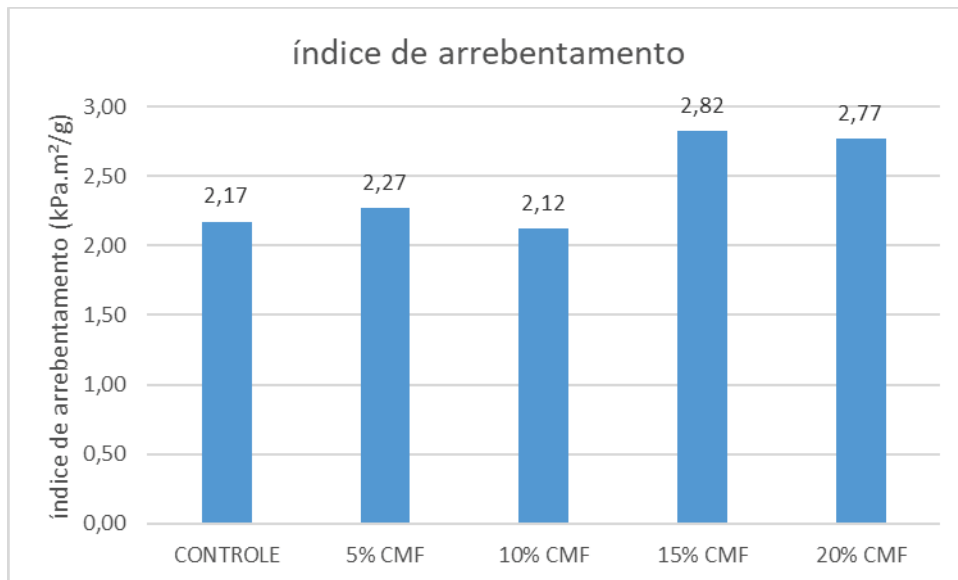
GRÁFICO 19



FONTE: O autor (2018).

O GRÁFICO 20 demonstra o ensaio de arrebetamento do papel segundo a norma ABNT NBR NM ISO 2758:2007, em que observa-se um índice de arrebetamento na controle de 2,17 kPa.m²/g e, nas CMF's de 2,12 e 2,77 kPa.m²/g, sendo que a microfibrilada de 15% teve um ensaio de arrebetamento do papel melhor que as demais amostras. Isso significa uma tendência de crescimento da resistência com a adição das CMF's e com o tratamento de refino. Segundo FERREIRA (2008), a provável justificativa para a tendência observada a resistência ao arrebetamento é que esta propriedade seja afetada, principalmente, pela capacidade de ligação entre as fibras. Outros fatores que podem afetar essas propriedades são o comprimento das fibras, o processo de refino e a formação da estrutura da folha.

GRÁFICO 20 – ÍNDICE DE ARREBENTAMENTO

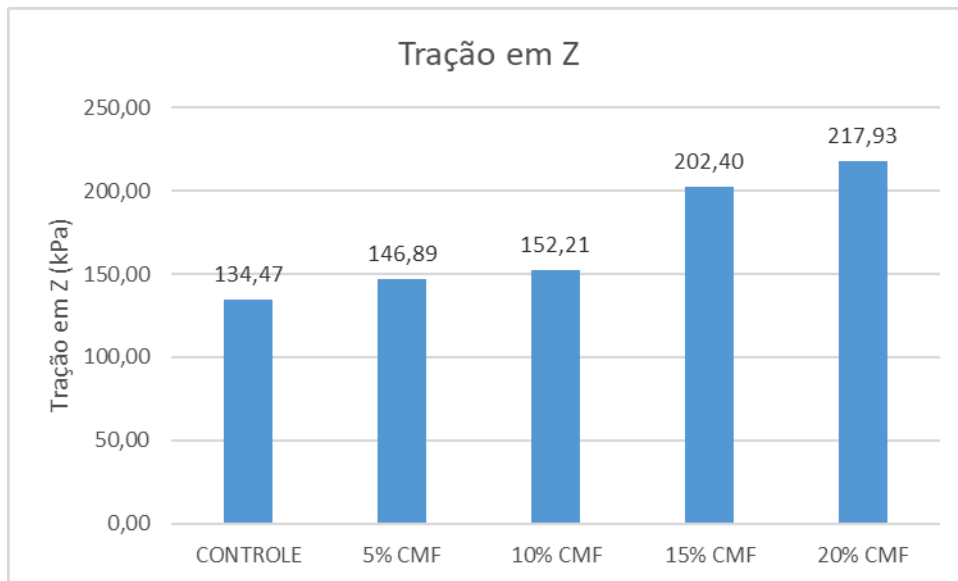


FONTE: O autor (2018).

Conforme a norma ABNT NBR ISO 15754:2010, para determinação da resistência interna do cartão na direção Z, o GRÁFICO 21 avalia o grau de resistência interna dos papéis, sendo aplicado na delaminação. A amostra controle obteve uma tração em Z de 134,47 kPa, enquanto que nas microfibriladas houve uma variação de 146,89 e 217,93 kPa. Com isso, verificamos um aumento nos diferentes valores percentuais de CMF's, em que a de 20% apresentou um grau de resistência interna do cartão na direção Z maior em relação ao comportamento das demais.

A propriedade de tração interna do cartão na direção Z, é influenciada pela tendência do aumento à resistência da folha de papel com o tratamento de refino e, principalmente com a adição das microfibriladas. Isso ocorre devido às características das CMF's ter grande capacidade de ligação entre as fibras, promovendo assim uma melhor formação e folhas mais homogêneas.

GRÁFICO 21



FONTE: O autor (2018).

Portanto, comparando, os tratamentos com adição das CMF's apresentados neste estudo em relação às amostras controle e, demais trabalhos disponíveis na literatura com materiais de características semelhantes, observa-se que a adição das CMF's proporciona um incremento no valor médio das propriedades avaliadas, sendo que, no índice de arrebentamento atingiu-se um valor de 2,82 kPa.m²/g em 15% na microfibrilada e para determinação da resistência interna do cartão na direção Z, o valor chegou a 217,93 kPa na microfibrilada de 20%, ou seja, a resistência do papel à tração em Z teve um acréscimo de 62% na resistência.

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

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

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

- As propriedades físicas e mecânicas foram influenciadas em diferentes graus (5,10,15 e 20%) com as adições das microfibrilas de celulose;
- Quanto às propriedades físicas do papel: gramatura, espessura, densidade, volume aparente e permeância ao ar, foram influenciadas positivamente tanto pelo processo de refino quanto pela adição das microfibrilas de celulose;
- Quanto às propriedades mecânicas, resistência à tração em Z e ao arrebatamento, foram significativas tanto pelo processo de refino quanto pela adição das microfibrilas de celulose comprovando o objetivo geral descrito;
- Entre as propriedades mecânicas, a resistência à tração em Z foi a que causou maior influência pela adição das microfibrilas de celulose em 20%;
- A utilização das microfibrilas de celulose, no processo de fabricação do papel, apresentou-se tecnicamente viável;
- As microfibrilas de celulose podem ser empregadas com o objetivo de desenvolver novos produtos ou, ainda, como base para melhorar a qualidade dos produtos utilizados nos dias de hoje.

O benefício do uso das microfibrilas de celulose é que elas podem fortalecer e clarear materiais de fibra de forma sustentável, obtendo produtos com uso reduzido de material, mas com o mesmo desempenho. Por exemplo, usar apenas 1% da CMF pode resultar em uma melhoria de desempenho do produto de 15% a 20%. As fibras de CMF podem apresentar um material mais forte e mais rígido que o vidro ou fibra de carbono e mais leve ao mesmo tempo (JOVIC, 2017).

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

6.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Avaliar os parâmetros de obtenção das microfibrilas de celulose, a fim de desenvolver uma melhor metodologia para a sua produção;
- Propor estudos que visem desenvolver novos produtos a partir das microfibrilas de celulose devido as suas propriedades singulares;
- Avaliar a viabilidade econômica e financeira da produção das microfibrilas de celulose em escala industrial e da utilização das microfibrilas de celulose na produção de papel;
- Sugere-se a adição de CNF (celulose nanofibrilada) à polpa celulósica de aparas de papelão ondulado (OCC), mantendo as propriedades do papel, na produção de papéis de embalagem.

REFERÊNCIAS

ANAP, IBÁ e POYRY. Indústria Brasileira de Árvores - IBÁ, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM ISO 187: **Papel, cartão e pastas celulósicas – Atmosfera normalizada para condicionamento e ensaio e procedimento de controle da atmosfera e condicionamento das amostras.** Rio de Janeiro, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14031: **Papel: Determinação do grau de Shopper Riegler.** Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14031: **Pasta celulósica - Determinação da resistência à drenagem pelo aparelho Shopper-Riegler.** Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM ISO 534: **Papel e cartão - Determinação da espessura, densidade e volume específico.** Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 5269/2: **Pastas celulósicas – Preparação de folhas em laboratório para ensaios físicos. Parte 2: Método Rapid Kothen.** Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM ISO 5636-5: **Papel e cartão – Determinação da permeância e resistência ao ar. Parte 5: Método Gurley.** Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM ISO 2758: **Papel – Determinação da resistência ao arrebentamento.** Rio de Janeiro, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 5269/3: **Pulps – Preparation of laboratory sheets for physical testing. Part 3: Conventional and Rapid-Kothen sheet formers using a closed water system** Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15483: **Aparas de papel e papelão ondulado – Classificação.** Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 15754: **Papel e cartão – Determinação da resistência à tração na direção Z,** 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 12192: **Papel e cartão – Determinação da resistência à compressão – Método do esmagamento do anel.** Rio de Janeiro, 2012.

ABRIL, A.; MOGOLLÓN, G. – Química del papel. In: ZANUTTINI, M (org.). **Reciclado celulósico.** 1ª ed. Santa Fé: Argentina, Riadycip, 2012, p.303.

ANDRIONI, J. L. **Fabricação de papel: Preparo de massa**. SENAI – Departamento Nacional. pp.99-135. Curitiba, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO PAPELÃO ONDULADO. **O setor na economia. Análises de resultados e projeções para 2018**. Revista O Papel. São Paulo, ano LXXIX n.º 5. Maio, 2018.

ACKERMANN C.; GÖTTSCHING L.; PAKARINEN H. (2000) - Papermaking Potential of Recycled Fiber. In: GÖTTSCHING, L.; PAKARINEN, H. **Recycled Fiber and Deinking**. Papermaking Science and Technology series, Book 7. Finish Paper Engineers' Association and TAPPI, 2000.

ALEXANDRE, G. **Redução do material orgânico do lodo final na fabricação de papel tissue através de otimização do processo**, 2011.

BAJPAI, P.K. - Solving the problems of recycled fiber processing with enzymes. **BioResources**, v. 5, n. 2, p. 1311-1325, 2010.

BAJPAI, P. - **Recycling and deinking of recovered paper**. Elsevier, 2013.

BRACELPA – **Reciclagem do papel**. Brasil, 2013. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/bra2/?q=node/172>

BURKE, T.; RENAUD, S. - **Applying charge measurements to papermaking**. In: TAPPI Spring Conference Proceedings. 2003.

CASTANHO, C. G.; OLIVEIRA, R. C. **Estudos de aproveitamento de rejeito fibroso industrial da polpação kraft de eucalipto na produção de papéis reciclados**. In: CONGRESSO DA ABTCPTAPPI Sessão Técnica IV: Papel e Cartão, 33., 2000, São Paulo: ABTCP, 2000. v. 4. p. 1-17.

CARDOSO, S. G. **Modificação das fibras recicladas de papelão ondulado por tratamento enzimático**, 2015.

CHEN, Y.; WAN, J. MA, Y.; TANG, B.; HAN, W.; RAGAUSKAS, A. J. - Modification of old corrugated container pulp with laccase and laccase–mediator system. **Bioresource technology**, v. 110, p. 297-301, 2012.

EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. - **Pulping chemistry and technology**. Walter de Gruyter, vol. 2, 2009.

FALEIROS, M. – **Alta tecnologia e pesquisas são aliadas da reciclagem**. Revista O Papel. São Paulo, ano LXX, n.º 12, p. 22-26, dez. 2009.

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

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

FOEKEL, C. - **As fibras dos eucaliptos e as qualidades requeridas na celulose kraft para a fabricação de papel.** Disponível em: <http://www.eucalyptus.com.br/capitulos/PT03_fibras.pdf>. Acesso em: 14 nov. 2018.

GAVAZZO, G.B.; PAVLIK, C.A. – **Características de pulpas recicladas de papeles de oficina, cartones corrugados y periódicos y sus mezclas.** In: Anais do V Congreso Iberoamericano de Investigación en celulosa y papel, CIADICYP. Guadalajara, Mexico, 2008.

GUO, X.; XUE, G.; ZHAO, T.; CHEN, W. - Studies on the application of charge measurement in papermaking process with recycled pulp. **China Pulp & Paper Industry**, v. 2, p. 014, 2009.

GUO, W., WANG, Y., WAN, J., MA, Y. – **Effects of slushing process on the pore structure and crystallinity in old corrugated container cellulose fibre.** Carbohydrate Polymers, v. 83, n. 1, p. 1-7, 2011.

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

HENTZE, HP. **From Nanocellulose science towards applications**, PulPaper 2010, 3.-5.6. Helsinki, Finland.

HERRICK, F. W., CASEBIER, R. L., HAMILTON, J. K., & SANDBERG, K. R. **Microfibrillated cellulose: Morphology and accessibility.** In Presented at the Conference: 9. Cellulose conference (Vol. 37) Syracuse, NY, USA, (pp. 797–813), 1983.

HUBBE, M. A. – Sensing the electrokinetic potential of cellulosic fiber surfaces. **BioResources**, v. 1, n. 1, p. 116-149, 2006.

HUBBE, M. A. – **Fatores a considerar para melhorar e ampliar a reciclabilidade do papel.** Revista O Papel. São Paulo, ano LXXI, nº 4, p. 40-60, abr. 2010.

IBÁ – **INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES.** São Paulo, 2017.

IBÁ – **INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES.** São Paulo, 2018.

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

JANSSON, J. **The influence of pH on fiber and paper properties.** 2015.

JOVIC, M. **Microfibrillated cellulose: A new material with high potential a new packaging industry.**

KAJANTO I, KOSONEN M. **The potential use of micro- and nanofibrillated cellulose as a reinforcing element in paper and board based packaging**, Tappi International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials.(2012).

KLEMM, D., KRAMER, F., MORITZ, S., LINDSTROM, T., ANKERFORS, M., GRAY, D., et al. **Nanocelluloses: A new family of nature-based materials**. *Angewandte Chemie- International Edition*, 50(24), 5438–5466. (2011)

LI, C.; TANG, Y.; WU, S.; SHUE, G. - Change of chemical compositions of recycled OCC pulp and the fiber damage characterization. **Paper and Paper Making**, v. 7, p. 012, 2010.

LOPES, J.L. et al. **Tratamento enzimático sobre as fibras recicladas e papelão ondulado**. *Revista O Papel*. pp. 80-86. Julho 2018.

LUNDIN, T.; WURLITZER, F.; PARK, S. W.; FARDIM, P. **Análise energética em refinação de baixa consistência de madeira de coníferas**. *O Papel*, São Paulo, v. 70, n. 10, p. 41-60, 2009.

NAZHAD, M.; SODTIVARAKUL, S. – **OCC pulp fractionation – A comparative study of fractionated and unfractionated stock**. *Tappi Journal*. Atlanta, v.3, n.º 1, p. 15-15, 2004.

NAZHAD, M.M.; SODTIVARAKUL, S. **OCC pulp fractionation – A comparative study of fractionated and unfractionated stock**. IN: *Revista Tappi Journal*. Atlanta, v.3, Nº1, p. 35-50, 23/02/2015.

PAULAPURO, H. – Papermaking Part 1: Stock Preparation and Wet End. In: PAULAPURO, H., GULLICHSEN, J. (org.). **Papermaking Science and Technology**. Helsinki: Finland: Fapet Oy, 2000.

POTULSKI, D. C., MUNIZ, G. I., KLOCK, U., & ANDRADE, A. S. **Influência da incorporação de celulose microfibrilada nas propriedades de resistência mecânicas do papel**. *Scientia Forestalis*, pp. 345-351. Setembro, 2014.

SANTOS, G. P., ALVES, D. F., PAIVA, L. D., & NUNES, R. V. ABEPRO. **A cadeia do papel/papelão comum e o reciclado: uma análise comparativa nas indústrias de embalagem**, pp. 1-13. (12 de Outubro de 2010).

SEO, Y.B., YANG, J. YOON, C.S. and KIM, D. **Effect of mechanical impact treatment on fibre morphology and handsheet properties**. *Appita J.*(55) 6, 475-479.(2002).

SILVA, R. P., & OLIVEIRA, R. C. (2000). *Revista Árvore*. **Efeitos da ação do refino e da reciclagem nas propriedades de papéis de Pinus e Eucalipto**, pp. 349-360.

SIQUEIRA, G., BRAS, J., & DUFRESNE, A. **Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications**. *Polymer*, 2(4), 728–765. (2010a)

SIRÓ, I., & PLACKETT, D. (2010). **Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review**. *Cellulose*, 17(3), 459–494.

SIXTA, H. – **Handbook of pulp**. Weinheim, 2006, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, vol. 2, p. 1213-1280.

SMOOK, G. A. – **Handbook for pulp & paper technologists**. 3 ed. Vancouver: Angus wilde publications, 2002, p.205-217.

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

STARPEL EMBALAGENS. starpelembalagens.blogspot.com

TAIPALE, T., ÖSTERBERG, M., NYKÄNEN, A., RUOKOLAINEN, J., & LAINE, J. **Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength**. *Cellulose*, 17(5), 1005–1020. (2010)

TANIGUCHI T, OKAMURA K. **New films produced from microfibrillated natural fibres**. *Polym Int* 47:291–294.(1998)

TORRES, C. E.; NEGRO, C.; FUENTE, E.; BLANCO, A. - Enzymatic approaches in paper industry for pulp refining and biofilm control. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 96, n. 2, p. 327-344, 2012.

TURBAK, A .F. SNYDER, F.W., SANDBERG, K.R., Suspensions containing microfibrillated cellulose (1982), US 4 ,500,546. Weibel, M.K., Well drilling and production fluids employing parenchymal cell cellulose (1983), EP0134084. **Exilva the natural performance enhancer microfibrillated**.

TURBAK, A. F., SNYDER, F. W., & SANDBERG, K. R. (1985). **Micro-fibrillated cellulose and process for producing it**. Patent n CH 648071 (A5).

VAN KESSEL, L. P. M.; WESTENBROEK, A. P. H. - **Fibre Raw Material Technology for a Sustainable Production of Paper and Board**. Arnhem: Centre of Competence Paper and Board, 2004.

VIANA, L. C. **Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da polpa kraft de Pinus sp.** p. 129, 2013.

VILAS BOAS, P. **A evolução do setor nacional dos aparistas 2018**. *Revista O Papel*. ano LXXIX nº4. pp.12-13. São Paulo. Abril, 2018.

Vitalis, W. **Potencial zeta**. *Química e Derivados*. 2013. Disponível em: <https://www.quimica.com.br/potencial-zeta-ao-lidar-com-suspensoes-voce-considera-o-valor-do-potencial-zeta/>. Acesso em 16/11/2018.

WAN, J et al. **Efect of pulp preparation and papermaking processes on the properties of occ fibers.** 2011. Disponível em: <http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_06_2_1615_Wan_YM_W_Pulp_Prep_Paper_Proc_Fiber_Qual>. Acesso em 16/04/2015.

ANEXO 1 – APARAS DE PAPEL E PAPELÃO ONDULADO CLASSIFICAÇÃO

Segundo a norma ABNT NBR 15483:2009, que trata das definições de papéis usados e aparas, são 31 tipos de classificação, de acordo com o papel que lhes dá origem. As categorias estão listadas a seguir:

- Refile de papelão ondulado;
- Papelão ondulado I;
- Papelão ondulado II;
- Papelão ondulado III;
- Refile de papel kraft;
- Papel kraft I;
- Papel kraft II;
- Papel kraft III;
- Papelão microondulado I;
- Papelão microondulado II;
- Cartão de fibra curta revestido;
- Cartão de fibra longa revestido;
- Cartão de fibra curta não revestido;
- Cartão de fibra longa não revestido;
- Aparas de embalagem tipo longa vida;
- Tubetes e barricas;
- Papel Jornal I;
- Papel Jornal II;
- Papel Jornal III;
- Revista I;
- Revista II;
- Papel branco revestido;
- Papel branco I;
- Papel branco II;
- Papel branco III;

- Papel branco IV;
- Papel branco V;
- Aparas de lista telefônica;
- Aparas de papel colorido;
- Aparas mistas I;
- Aparas mistas II.