

MAURO MANFREDI

DESENVOLVIMENTO DE PROPRIEDADES DE PAPÉIS RECICLADOS POR
TRATAMENTO ULTRASSÔNICO E ADIÇÃO DE XILANAS

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Ciência Florestal, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2010

MAURO MANFREDI

DESENVOLVIMENTO DE PROPRIEDADES DE PAPÉIS RECICLADOS POR
TRATAMENTO ULTRASSÔNICO E ADIÇÃO DE XILANAS

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Ciência Florestal, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 22 de Julho de 2010.

Prof. José Lívio Gomide
(Coorientador)

Prof. Jorge Luiz Colodette
(Coorientador)

Prof^a. Andréia da Silva Magaton

Prof^a. Ana Márcia L. M. Carvalho

Prof. Rubens Chaves de Oliveira
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família. Meu pai Vail, minha mãe Teresa e meus irmãos Bruno e Vitor. Deixo um agradecimento muito especial à minha tia Emília que me abasteceu com muitos pãezinhos deliciosos enquanto escrevia essa tese.

Agradeço à todos meus amigos de Viçosa, colegas de turma ou de república. Em especial ao Butz, Pitt, Mila, Jhonny, Pablito, Alberto, Robson, Angelo e Diego.

Aos professores do Laboratório de Celulose e Papel Rubens Chaves de Oliveira, Claudio Mudado, José Lívio Gomide e Jorge Luiz Colodette.

Aos funcionários do Laboratório de Celulose e Papel da UFV.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Florestal da UFV, em especial à Ritinha.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

BIOGRAFIA

Mauro Manfredi nasceu em 23 de abril de 1983, Americana, São Paulo Brasil.

Passou sua infância em Coqueiral (ES) onde estudou na Escola Ativa. Mais tarde mudou-se para Mucuri (BA) onde estudou nos colégios Universitário Leon Feffer e Casa do Estudante. Concluiu o ensino médio no colégio Nacional de Vitória (ES). Em Março de 2003 iniciou o curso de Engenharia Florestal na Universidade Federal de Viçosa, sendo o mesmo concluído em janeiro de 2008.

Em Agosto de 2008, iniciou o curso de pós-graduação no nível de Mestrado em Ciência Florestal na Universidade Federal de Viçosa, sendo o mesmo concluído em julho de 2010.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
RESUMO	x
ABSTRACT	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. Reciclagem	4
2.2. Refino de aparas	11
2.3. Ultrassom	14
2.4. Refino com ultrassom	16
2.4.1. <i>Efeitos nas propriedades</i>	17
2.4.2. <i>Condições operacionais</i>	19
2.5. Hemiceluloses	20
2.5.1. <i>Retenção</i>	20
2.5.2. <i>Relação com as propriedades do papel</i>	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1. Material	26
3.2. Preparo de massa e formação das folhas	27
3.2.1. <i>Tratamento Ultrassônico</i>	27
3.2.2. <i>Refino em PFI</i>	29
3.2.3. <i>Adição de Hemiceluloses</i>	29
3.3. Testes físicos e mecânicos	30
3.4. Análise do material fibroso	31
3.5. Análises químicas	31

3.7. Análise estatística.....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1. Ultrassonificação da polpa	32
4.1.1 . <i>Otimização do tratamento</i>	32
4.1.2 <i>Ultrassom vs refino em PFI</i>	38
4.2. Adição de hemiceluloses.....	42
4.2.1. <i>Retenção</i>	42
4.2.2. <i>Efeitos da dosagem</i>	45
4.2.3. <i>Influencia do grau de refino e de ultrassonificação</i>	51
5. CONCLUSÕES	55
REFERÊNCIAS.....	56
APÊNDICES.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição do consumo brasileiro de aparas em 2007	4
Tabela 2 – Composição fibrosa do OCC (<i>Old Corrugated Container</i>), base peso	26
Tabela 3 - Procedimentos analíticos	30
Tabela 4 – Teores de hemiceluloses nas polpas referência, refinada em PFI e ultrassonificada	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Resposta de pasta de alto rendimento à reciclagem	9
Figura 2 – Resposta de polpa química à reciclagem	9
Figura 3 – Efeito da reciclagem na configuração da rede fibrosa de polpa kraft e pasta de alto rendimento	10
Figura 4 – Fenômeno de cavitação	15
Figura 5 – Microscopia de fibras secundárias antes (a) e depois (b) de tratamento ultrassônico (barra = 100µm)	18
Figura 6 – <i>Layout</i> do tratamento ultrassônico	28
Figura 7 – Efeito do tratamento ultrassônico na resistência à compressão RCT quando o tratamento foi realizado em pH 7 (a) e pH 10 (b)	33
Figura 8 – Efeito do tratamento ultrassônico na resistência à compressão CMT quando o tratamento foi realizado em pH 7 (a) e pH 10 (b)	34
Figura 9 – Efeito do tratamento ultrassônico na resistência à tração quando o tratamento foi realizado em pH 7 (a) e pH 10 (b)	35

Figura 10 – Efeito do tratamento ultrassônico na energia absorvida durante a tração (T.E.A.) quando o tratamento foi realizado em pH 7 (a) e pH 10 (b).....	35
Figura 11 – Efeito do tratamento ultrassônico no volume específico aparente quando o tratamento foi realizado em pH 7 (a) e pH 10 (b).....	36
Figura 12 – Efeito do tratamento ultrassônico na resistência ao rasgo quando o tratamento foi realizado em pH 7 (a) e pH 10 (b).....	37
Figura 13 – Efeitos do tratamento ultrassônico e do refino em PFI, em pH 7(a) e pH 10(b), no RCT	38
Figura 14 – Efeitos do tratamento ultrassônico e do refino em PFI, em pH 7(a) e pH 10(b), no CMT	39
Figura 15 – Efeitos do tratamento ultrassônico e do refino em PFI, realizados em pH 7(a) e pH 10(b), na resistência à tração.....	40
Figura 16 – Efeitos do tratamento ultrassônico e do refino em PFI, realizados em pH 7(a) e pH 10(b), no grau Schopper Riegler, tendo volume específico como propriedade de referência.....	41
Figura 17 – Efeitos do tratamento ultrassônico e do refino em PFI, realizados em pH 7(a) e pH 10(b), na resistência à passagem de ar (Gurley)	41
Figura 18 – Teor de finos de amostras ultrassonificadas ou refinadas em PFI.....	42
Figura 19 – Adsorção de hemiceluloses em polpas não refinadas (referência), refinadas (com 200 revoluções em PFI) e ultrassonificadas (por 20 minutos).....	43
Figura 20 – Efeito da adição de hemiceluloses na resistência à tração.....	46
Figura 21 – Efeito da adição de hemiceluloses na resistência de ligações interfibras...	47

Figura 22 – Efeito da adição de hemiceluloses na resistência à compressão (RCT).....	48
Figura 23 – Efeito da adição de hemiceluloses volume específico aparente	48
Figura 24 – Efeito na resistência a drenagem decorrente da adição de hemiceluloses, refino em PFI ou ultrassonificação	49
Figura 25 – Efeito da adição de hemiceluloses em polpas ultrassonificadas e refinadas em PFI na resistência à compressão (RCT)	51
Figura 26 – Efeito da adição de hemiceluloses em polpas ultrassonificadas e refinadas em PFI na resistência à compressão (CMT)	52
Figura 27 – Efeito da adição de hemiceluloses em polpas ultrassonificadas e refinadas em PFI na resistência à tração	52
Figura 28 – Efeito da adição de hemiceluloses no volume específico aparente em polpas ultrassonificadas e refinadas em PFI	53

RESUMO

MANFREDI, Mauro, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2010.
Desenvolvimento de propriedades de papéis reciclados por tratamento ultrassônico e adição de xilanas. Orientador: Rubens Chaves de Oliveira. Co-orientadores: Jorge Luiz Colodette e José Lívio Gomide.

Nesse estudo foi avaliado o potencial de utilização de vibrações ultrassônicas e adição de hemiceluloses para o desenvolvimento de propriedades mecânicas do papel reciclado. Inicialmente, foi realizado um estudo onde se objetivou determinar as condições mais adequadas para realização do tratamento ultrassônico. Foram avaliadas as influências do pH, consistência de massa e tempo de tratamento. A consistência de massa não afetou significativamente os resultados do tratamento. Por outro lado, elevando o pH e o tempo do tratamento, os incrementos das propriedades foram maiores. Após a otimização do tratamento ultrassônico, foi realizado um estudo com a finalidade de comparar os efeitos da ultrassonificação com os efeitos do refino em PFI. O tratamento ultrassônico se demonstrou eficiente em desenvolver as propriedades de resistência mecânica do papel. As propriedades se desenvolveram de forma semelhante ao observado quando a polpa foi refinada em PFI, embora de forma menos pronunciada. O tratamento ultrassônico atuou principalmente promovendo o desfibrilamento externo das fibras. Para um mesmo volume específico aparente, a ultrassonificação desenvolveu de forma mais expressivas as propriedades mecânicas do papel quando comparado com o refino em PFI. Posteriormente, foi realizado um estudo onde se buscou melhorar a qualidade do papel reciclado através da adição de hemiceluloses na polpa. Os resultados demonstraram que elevar o teor de hemiceluloses da polpa resultou em aumento de resistência do papel de forma mais significativa do que o observado através do refino em PFI ou da ultrassonificação da polpa. Pequenas dosagens de hemiceluloses foram

suficientes para aumentar significativamente a resistência mecânica do papel. O desenvolvimento de propriedade decorrente da adição de hemiceluloses foi potencializado pelo refino em PFI, atingindo um valor máximo da propriedade com baixos níveis de refino. Com isso, a adição de hemiceluloses reduziu a necessidade de refino da polpa. O desenvolvimento de propriedades decorrente da adição de hemiceluloses foi semelhante entre a polpa não refinada e as polpas ultrassonificadas por 5, 10 e 20 minutos.

ABSTRACT

MANFREDI, Mauro, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2010. **Development of recycled paper properties by ultrasonic treatment and xylans addiction.** Advisor: Rubens Chaves de Oliveira. Co-advisors: Jorge Luiz Colodette and José Lívio Gomide.

This study evaluates the potential of ultrasonic treatment and hemicelluloses addiction to develop mechanical properties of recycled papers. Initially a study was conducted which aimed to determine the better condition to performing the ultrasonic treatment. Were evaluated the effect of pH, pulp consistency and treatment time. Pulp consistency didn't affect the results. On the other hands, increasing pH and treatment time greater is the development of properties. After the optimization of ultrasonic treatment was performing a study to compare the effects of ultrasonification and the effects of refine in PFI. The ultrasonic treatment was efficient to develop the mechanical strength of paper. The properties were developed as a similar manner to that observed when pulp was refines in PFI, although less pronounced. The ultrasonic treatment acted mainly causing fibre external defibrillation. To the same bulk, the ultrasonification developed more the mechanical strength of the paper compared to refine in PFI. After, was performed a study where aimed increase the recycled paper quality by addiction of hemicelluloses to the pulp. The results showed that increasing the content of hemicelluloses the paper strength is enhanced as a more intense manner than observed by refine in PFI or ultrasonification of the pulp. Low charges of hemicelluloses were enough to increase significantly the paper strength. The development of properties due to hemicelluloses addiction was enhanced by refine in PFI, reaching a maximum value of the properties with low levels of refine. With that, the hemicelluloses addiction decreased the need of refine. The level of ultrasonification of the pulp didn't affect the results of hemicelluloses addiction.

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, a indústria de fibra secundária (fibra reciclada) vem contribuindo cada vez mais com o setor papelero. No Brasil, a taxa de reciclagem de papel é de aproximadamente 45,4% (CEMPRE, 2007). O papelão ondulado é o tipo de papel mais reciclado, correspondendo com 66,3% do total (BRACELPA, 2009), com uma taxa de recuperação de 77,4% (SBS, 2007). O sucesso da atividade de reciclagem de papel se deve muito aos investimentos em pesquisa que resultaram em novas tecnologias e permitiram o desenvolvimento da qualidade do papel reciclado.

Quando as fibras são submetidas ao processo de fabricação de papel, ocorrem modificações na estrutura fibrilar. Tais modificações reduzem a habilidade das fibras de formarem uma rede fibrosa de qualidade ao serem submetidas a um novo ciclo de produção. Com isso, o papel perde qualidade conforme é submetido à reciclagem. Para minimizar esse efeito, uma estratégia muito utilizada é refinar as fibras secundárias.

O refino de aparas é uma operação relativamente delicada. As fibras secundárias muitas vezes já sofreram refinamentos anteriores, o que diminui a intensidade necessária de tratamento e as torna mais susceptíveis aos efeitos negativos do refino. Em geral, é uma operação mais suave do que a que se aplica às fibras primárias. Mesmo assim essa operação com refinadores convencionais pode causar danos às estruturas das fibras. Esses efeitos contribuem para a redução da integridade estrutural das fibras, podendo impactar negativamente em algumas etapas do processo de fabricação do papel.

A operação de refino mecânico envolve equipamentos que necessitam de um amplo espaço físico e elevado consumo de energia. Tais equipamentos são pouco flexíveis quanto às condições operacionais, operando de forma similar para os diferentes tipos de fibras presentes nas aparas. Como a indústria de papel reciclado trabalha com

matéria-prima heterogênea, e cada material necessita de um tratamento específico, as fibras acabam por receber um tratamento de refino nem sempre apropriado. Dessa forma, o refino produz alguns resultados indesejados e o potencial de qualidade das fibras secundárias para a formação do papel é mal aproveitado. Portanto, porque não utilizar uma tecnologia mais seletiva e menos agressiva do que o tratamento mecânico?

A partir da década de 50, pesquisadores vêm estudando a aplicação da tecnologia de ultrassom na indústria de celulose e papel. Muitos trabalhos obtiveram resultados positivos comprovando a eficácia do tratamento ultrassônico. No entanto, a tecnologia da época inviabiliza a aplicação em nível industrial devido ao elevado consumo de energia desses equipamentos. Atualmente, com a evolução tecnológica, os equipamentos tornaram-se mais econômicos, o que pode viabilizar o seu uso. Além do mais, com o mercado consumidor cada vez mais exigente, a busca pela qualidade do papel e pelo diferencial de produto força os fabricantes a buscarem a inovação tecnológica.

O tratamento ultrassônico da massa pode ser realizado em diversos pontos do processo, como tanques e tubulações, e de maneira relativamente rápida. É uma tecnologia que necessita de equipamentos pouco volumosos, e permite ajustes operacionais tornando a operação flexível quanto ao tipo de material a ser tratado.

O tratamento ultrassônico pode ser uma alternativa para ser utilizada em operação conjunta ou vir a substituir o refino mecânico das aparas. Isso porque promove de forma similar ao refino mecânico as modificações desejadas na estrutura das fibras, sem gerar, entretanto, danos exagerados à sua integridade estrutural. Essa substituição pode ser interessante por permitir alterar as propriedades do papel de forma mais seletiva, minimizando, ou até mesmo eliminando, alguns efeitos negativos observados quando é realizado o refino mecânico convencional. Dessa forma, a ativação de segmentos de fibras secundárias através da ultrassonificação pode resultar em melhores condições operacionais e qualidade do produto final.

Além do tratamento ultrassônico, outra tecnologia proposta nesse estudo para aumentar a qualidade do papel reciclado é a adição de hemiceluloses. Naturalmente, a formação de ligações interfibras do papel é influenciada pelo teor de hemiceluloses das polpas. As hemiceluloses presentes nas superfícies das fibras formam ligações interfibras, contribuindo significativamente para a resistência do papel.

As hemiceluloses constituintes da parede fibrilar auxiliam na hidratação das fibras, favorecendo assim o colapsamento das mesmas. Ao se elevar o grau de colapsamento

das fibras, mais flexível se torna a estrutura resultando em melhor conformação das fibras umas sobre as outras, elevando assim a área de contato entre elas. Quanto maior for a área de contato interfibras, mais sítios de ligação estarão sujeitos a formarem ligações interfibras. Tais características contribuem para a melhor formação da rede fibrosa resultando em maior resistência mecânica do papel.

Nesse estudo objetivou-se desenvolver a qualidade do papel reciclado através do tratamento ultrassônico de suas fibras e da adição de hemiceluloses. Mais especificamente, buscou-se através da ultrassonificação das fibras promover as modificações estruturais que conferissem às fibras maior habilidade de formação da rede fibrosa. Adicionalmente, foi desenvolvida a técnica de adição de hemiceluloses para intensificar a formação de ligações interfibras, e com isso elevar a resistência mecânica do papel reciclado.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Reciclagem

Segundo a Associação Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA, 2009), nos últimos 10 anos o consumo brasileiro de aparas aumentou cerca de 63%, passando de 2,24 milhões para 3,64 milhões de toneladas por ano. Tais números evidenciam a relevante participação da reciclagem no setor papelero no Brasil, e a tendência de crescimento da atividade para os próximos anos. A Tabela 1 apresenta a composição do consumo brasileiro de aparas.

Tabela 1 – Composição do consumo brasileiro de aparas em 2007 (BRACELPA, 2009)

Tipo	1.000 t.	Part.
Ondulados	2.315,9	63,6%
Branças	454,9	12,5%
Kraft	279,1	7,7%
Mistas	213,7	5,9%
Jornais	160,8	4,4%
Cartolinas	63,9	1,8%
Tipografia	93,7	2,6%
Outras	60,5	1,7%
Total	3.642,5	100%

A evolução do consumo de aparas é motivada pela necessidade de reduzir custos de produção e minimizar o impacto de resíduos sólidos, através do uso de matéria-prima barata, e viabilizada pelo desenvolvimento tecnocientífico da atividade. Portanto, o

constante desenvolvimento e aprimoramento dos processos industriais são fundamentais para o sucesso da reciclagem.

As operações envolvidas no processo de reciclagem consistem, basicamente, de hidratação e desagregação, limpeza, refino, mistura de fibras, adição dos aditivos, drenagem e secagem. Algumas dessas etapas podem não existir, assim como outras operações podem estar presentes no processo, dependendo de cada indústria (tipo de apara, produto final, etc.).

O processo de reciclagem causa modificações nas fibras, das quais muitas são de difícil reversão. Muitos estudos foram desenvolvidos com o intuito de compreender os efeitos do processo de reciclagem nas propriedades do papel. Estes estudos serão relatados no decorrer desta revisão. No entanto, existem alguns conflitos na literatura devido às diferenças, no que diz respeito à composição e natureza, entre as aparas. Em outras palavras, o efeito da reciclagem pode ser bastante variado entre fibras longas e fibras curtas, polpas químicas e pastas de alto rendimento, fibras refinadas e fibras não refinadas, entre outros. Entretanto, de uma maneira geral, a reciclagem reduz a qualidade do papel.

Para compreender o impacto da reciclagem na qualidade do papel, é necessário primeiramente conhecer os seus efeitos sobre o material fibroso. As principais modificações que geralmente ocorrem com as fibras durante o processo de reciclagem são: variação dimensional, estrutural, superficial e de composição do material fibroso.

Dentre as modificações dimensionais, destaca-se de forma geral a variação do comprimento médio das fibras, redução do diâmetro do lume e da área seccional. Essas modificações podem ocorrer principalmente durante a hidratação, dispersão, refino e secagem da folha.

Ellis & Sedlachek (1993) observaram redução do diâmetro externo e do *coarseness*, mas nenhum impacto no comprimento das fibras. Segundo Howard & Bichard (1992), a reciclagem, na ausência de refino, não altera de forma significativa o comprimento médio das fibras. A mesma observação foi reportada por Gavazzo *et al.* (1995) em estudo com pasta de alto rendimento de fibra longa, e por Moraes (2004) com polpa kraft de eucalipto. Por outro lado, Cardoso *et al.* (1998) relataram redução do comprimento de fibras tanto em pasta mecânica quanto em polpas químicas de fibra curta e de fibra longa. Segundo Moraes (2004), quando não há refino, a reciclagem reduz a espessura de parede, o diâmetro do lúmen e a largura da fibra kraft de eucalipto.

Algumas dessas variações dimensionais das fibras ocorrem devido a modificações na estrutura da parede celular. Essas modificações estruturais ocorrem principalmente durante a secagem. Conforme relatos na literatura, a secagem é a etapa que mais afeta a estrutura fibrilar, ou seja, a secagem do papel é a etapa responsável pela maior perda de qualidade do papel reciclado. Nessa operação ocorre a *hornification* da parede celular, tornando as fibras mais rígidas. A redução da flexibilidade das fibras compromete a formação de ligações interfibras uma vez que diminui a área de contato entre elas. Dessa forma a resistência mecânica do papel diminui (MINOR & ATALLA, 1992; GAVAZZO *et al.*, 1995; PEIXOTO & OLIVEIRA, 2003;).

A *hornification* consiste da formação de regiões pseudocristalinas na estrutura da parede celular. Quando em suspensão aquosa, as regiões amorfas da parede celular são ocupadas por moléculas de água. Com a remoção dessas moléculas durante a secagem do papel, ocorre o contato entre as cadeias de celulose, aumentando assim o grau de cristalinidade da celulose (MINOR & ATALLA, 1992). Com a substituição das regiões amorfas por regiões pseudocristalinas, a fibra vai perdendo sua capacidade de absorver água tornando-se um material mais rígido.

Outro tipo de modificação decorrente da reciclagem são aquelas relacionadas às propriedades das superfícies das fibras. Muitas dessas modificações se devem à ação de reagentes químicos (branqueamento, aditivos, etc.). Ações mecânicas como o refino também promovem modificações significativas nas superfícies das fibras.

Durante a secagem do papel as microfibrilas e fibrilas são adsorvidas pela superfície da fibra (MINOR & ATALLA, 1992). Essas estruturas, quando parcialmente desprendidas da fibra, contribuem para a formação de ligações interfibras. Quando adsorvidas pela superfície da fibra, o número de ligações interfibras formadas durante a formação da rede fibrosa é menor, resultando na redução da resistência mecânica do papel.

Além das modificações na estrutura do material fibroso, a reciclagem também pode afetar o seu conteúdo (MINOR & ATALLA, 1992; PEIXOTO & OLIVEIRA, 2003). Etapas de limpeza da massa, fracionamento e drenagem tendem a eliminar finos e outros materiais indesejáveis. A redução do teor de finos pode contribuir para a perda de resistência mecânica do papel e maior facilidade de drenagem da massa.

O teor de finos também pode aumentar com a reciclagem. Isso ocorre se houver refino entre os ciclos e, principalmente, se esses materiais não forem significativamente removidos por etapas como lavagem e fracionamento. A variação do teor de finos

também depende do grau de recirculação desses materiais e da utilização de agentes de retenção (GESS, 1998).

Estudando os efeitos da reciclagem de polpa kraft de eucalipto sem refino entre os ciclos e sem recirculação de água, Moraes (2004) observou redução do teor de finos. Segundo Gavazzo *et al.* (1995), pastas de alto rendimento quando recicladas são mais facilmente drenadas do que quando virgens, quando não há refino entre os ciclos, o que indica uma possível redução do teor de finos. Peixoto & Oliveira (2003), observaram redução do Schopper Riegler com a reciclagem de polpas químicas de eucalipto e de pinus, independente da ação do refino, porém sem reciclo da água drenada.

De acordo com Howard (1990), a reciclagem geralmente aumenta o *freeness* da massa, desde que não haja refino entre os ciclos. Em outro trabalho, Howard & Bichard (1992), observaram que mesmo sem refino, se houver recirculação dos finos, o *freeness* decresce com a reciclagem. Cardoso *et al.* (1998) recirculando a água e utilizando agentes de retenção, observaram aumento no teor de finos de polpa química (fibra longa e fibra curta). Segundo Howard & Bichard (1992), a alteração no teor de finos afeta a amplitude das variações das propriedades, mas não as tendências das mesmas.

Devido a todas essas modificações, as fibras secundárias são diferentes das fibras primárias (virgens) e necessitam de tratamento diferenciado. Algumas características básicas das fibras secundárias, segundo Pantiño & Kiyohara (1997) são: maior conteúdo de finos e partículas coloidais, diminuição do inchamento, menor flexibilidade e plasticidade, redução da drenabilidade e perda de resistência mecânica do papel. Algumas dessas características podem ser diferentes dependendo do tipo de apar.

Como já mencionado, os variados tipos de fibras respondem de forma diferente à reciclagem. Segundo Howard (1990), quanto mais acentuado for o tratamento das fibras (refino, drenagem, secagem e calandragem) menor será o potencial de reciclagem da polpa.

As fibras longas são mais modificadas com a reciclagem do que as fibras curtas (PANTIÑO & KIYOHARA, 1997; OLIVEIRA & SABIONI, 2002; PEIXOTO & OLIVEIRA, 2003). Fibras mecânicas, quando recicladas, geralmente se tornam mais planas e flexíveis, originando papeis mais fortes, enquanto fibras químicas formam papeis com menor resistência mecânica (HOWARD & BICHARD, 1992). De fato, as polpas químicas são mais modificadas durante a reciclagem do que as pastas de alto rendimento (GAVAZZO *et al.*, 1995; PANTIÑO & KIYOHARA, 1997; CARDOSO *et al.*, 1998).

O fato de as pastas de alto rendimento serem menos afetadas pela reciclagem que as polpas químicas, provavelmente, está relacionada com a *hornification*. Pastas de alto rendimento contêm um material gelatinoso, constituído de lignina e hemiceluloses entre as macrofibrilas e microfibrilas. Esse material reduz as áreas de contato entre as fibrilas e microfibrilas celular durante a secagem, dificultando assim a formação de regiões pseudocristalinas (HOWARD & BICHARD, 1992). Em outras palavras, o fenômeno de *hornification* é menos intenso em pastas de alto rendimento.

Como mencionado anteriormente, a reciclagem pode impactar negativamente na qualidade do papel por reduzir a capacidade de ligações interfibras. No entanto, tal evento não é o único fenômeno indesejável da reciclagem. A resistência intrínseca da fibra também pode ser afetada pela reciclagem.

Ellis & Sedlachek (1993), estudando os efeitos da reciclagem sem refino em polpas de folhosa e coníferas, observaram que a resistência intrínseca da fibra, avaliada pelo teste *zero-span*, diminui após os ciclos de produção. Howard & Bichard (1992), avaliando diversos tipos de fibras (fibra longa, fibras curta, polpa química, pasta mecânica, refinada e não refinada), não encontraram redução de *zero-span* em nenhuma situação (não houve refino entre os ciclos). Segundo Gavazzo *et al.* (1995), polpas químicas e pastas de alto rendimento apresentam maior resistência ao rasgo quando recicladas sem refino entre os ciclos. Howard (1990) comenta que a reciclagem, mesmo com refino em cada ciclo, forma papeis com maior resistência ao rasgo.

Para Peixoto e Oliveira (2003), a resistência ao rasgo de polpa química de pinus aumenta nos primeiros ciclos de reciclagem, decrescendo lentamente nos ciclos posteriores. Pantiño & Kiyohara (1997) observaram que as polpas químicas de fibra curta e de fibra longa sofrem ligeira melhoria na resistência ao rasgo devido à reciclagem (sem refino entre os ciclos), mas que o mesmo não ocorre com pasta de alto rendimento.

Como pode ser observado, diferentes comportamentos são encontrados na literatura com relação aos efeitos da reciclagem na resistência intrínseca das fibras. Os efeitos da reciclagem nas propriedades mais relacionadas à formação da rede fibrosa são mais comuns entre os diferentes tipos de aparas. De uma maneira geral, papeis reciclados tendem a ter menor resistência à tração e ao estouro, mas maior opacidade e maciez.

As Figuras 1 e 2 apresentam alguns efeitos da reciclagem em pasta de alto rendimento e polpa química, respectivamente. As propriedades do papel reciclado

mudam mais drasticamente nos primeiros ciclos de reciclagem. Geralmente, essas alterações ocorrem até cerca de 4 ou 5 ciclos. A partir desse ponto tende a haver uma estabilização nos valores das propriedades.

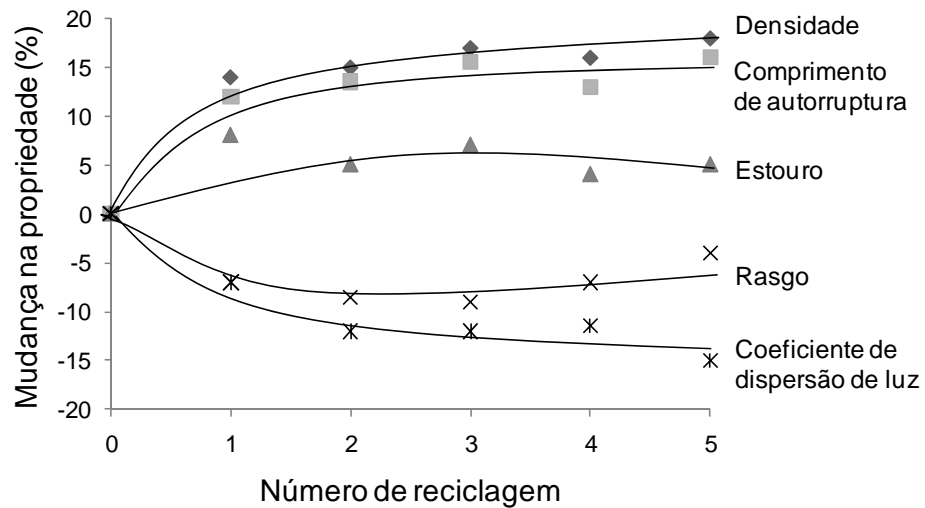


Figura 1 – Resposta de pasta de alto rendimento à reciclagem (HOWARD, 1992).

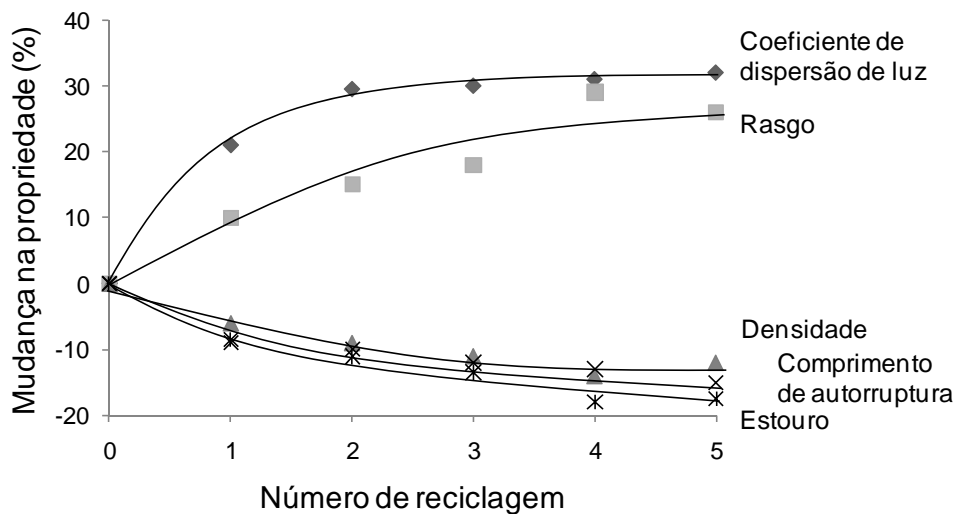


Figura 2 - Resposta de polpa química à reciclagem (HOWARD, 1992).

Diferentes tipos de aparas podem apresentar distintas respostas à reciclagem. Em fibras de eucalipto, a reciclagem tende a reduzir propriedades de resistência mecânica, como índice de tração, índice de arrebentamento, índice de rasgo, energia de deformação e módulo de elasticidade, além de resistência a passagem do ar e lisura. Por outro lado, propriedades como volume específico aparente, opacidade e maciez tendem

a aumentar com o número de ciclos de reciclagem (OLIVEIRA & SABIONI, 2002; PEIXOTO & OLIVEIRA, 2003; MORAES, 2004).

Enquanto a reciclagem reduz a resistência à tração e ao arrebentamento de polpas quimicamente tratadas, pastas mecânicas podem apresentar comportamento contrário (GAVAZZO *et al.*, 1995). Os autores também observaram que com a reciclagem a densidade de pastas quimiomecânicas (CMP) reduz, enquanto que a de pastas termomecânicas (TMP) aumenta e a de pastas quimitermomecânicas (CTMP) não varia. Segundo Howard & Bichard (1992), a densidade de pastas de alto rendimento aumenta, enquanto que em polpas químicas reduz, com a reciclagem. A Figura 3 apresenta imagens microscópicas ilustrando o diferente efeito da reciclagem na formação da folha de polpa química e de pasta mecânica.

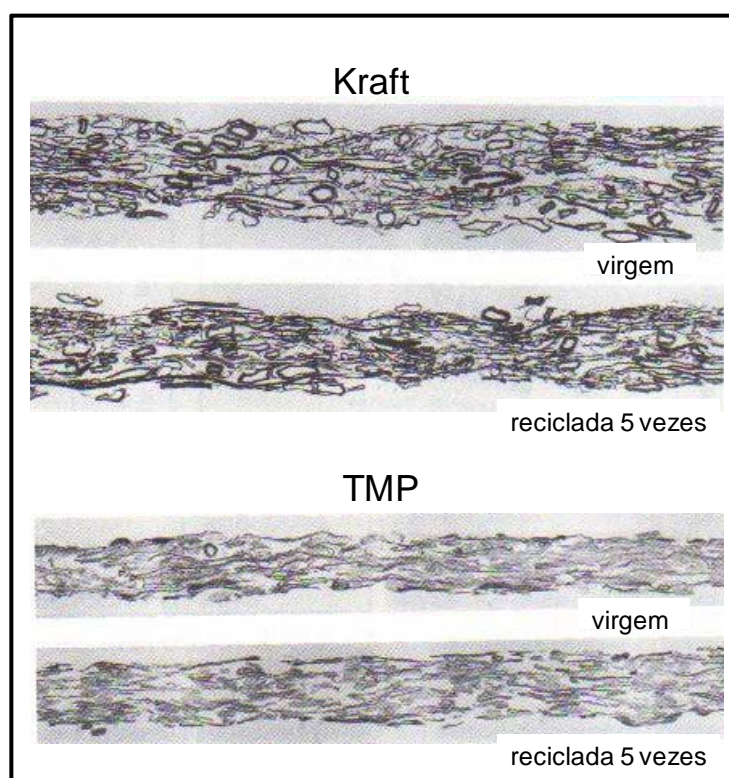


Figura 3 – Efeito da reciclagem na configuração da rede fibrosa de polpa kraft e pasta de alto rendimento (HOWARD, 1992).

De uma maneira geral, sempre que as fibras passam por um processo de reciclagem, ocorre perda da capacidade de formação do papel devido ao menor número de ligações interfibras. A redução do número de ligações interfibras ocorre devido a redução da área de contato entre as fibras e do menor grau de desfibrilamento externo

das mesmas. De acordo com a literatura, a redução da qualidade do papel quando reciclado está mais relacionada com a pior formação da folha do que com as perdas de resistência intrínseca das fibras.

2.2. Refino de aparas

Devido aos efeitos da reciclagem, as fibras secundárias potencialmente formam um papel com menor resistência mecânica que a rede formada por fibras virgens. Para contornar esse problema, as indústrias de papel reciclado podem adotar algumas estratégias como o fracionamento de fibras, a adição de fibras virgens, o uso de aditivos químicos e o refino.

De uma maneira geral, a rede fibrosa necessita de resistência mecânica, mesmo que seja apenas para suportar as forças envolvidas no processo de produção. Diversos autores têm reportado que o refino de aparas aumenta significativamente o potencial do material para a produção de papel. Segundo Lumiainen *et al.* (1992), o refino é a operação com maior potencial para recuperar habilidade de formação e propriedades do papel reciclado.

Lumiainen (1992a) realizou testes de refino com diferentes tipos de aparas. Esta pesquisa revelou que em todos os casos o refino proporcionou aumento da resistência mecânica, exceto ao rasgo, mas que tais aumentos foram acompanhados da redução do volume específico aparente.

Além desses efeitos, Holik (2000) também observou maior dificuldade na drenagem e redução da opacidade e da alvura. É importante lembrar que essa tendência pode ser bem diferente, dependendo da composição das aparas. Nesse estudo foi observado aumento de opacidade com refino de aparas de pastas de alto rendimento.

Avaliando o efeito do refino de fibra longa secundária, Lumiainen (2002b) observou aumento da resistência à tração e ao arrebentamento, e em alguns casos aumento de resistência ao rasgo. Em estudo com eucalipto, Oliveira & Sabioni (2002) observaram que o refino permite aumentar a resistência ao arrebentamento, à tração, ao rasgo, energia de deformação, módulo de elasticidade e a lisura, e redução da maciez e do *freeness*. Para Peixoto & Oliveira (2003), tanto para eucalipto quanto para pinus, o refino das aparas possibilita aumentar as propriedades de resistência do papel.

O aumento da resistência mecânica do papel ocorre devido às modificações na estrutura das fibras decorrentes das ações do refino. O refino promove o desfibrilamento interno e externo das fibras.

O desfibrilamento interno cria sítios de ligação hidrofílicos no interior da parede celular. Tais sítios adsorvem moléculas de água aumentando a hidratação da parede celular, tornando-a mais flexível. O aumento da flexibilidade confere às fibras a habilidade de se conformarem umas sobre as outras, aumentando a área de contato entre elas. Conseqüentemente, maior número de ligações interfibras serão gerados aumentando a resistência mecânica do papel.

O número de ligações interfibras também depende das características superficiais das fibras. As fibras secundárias (recicladas) apresentam uma superfície relativamente inativa. O desfibrilamento externo, resultado do refino, consiste do desprendimento parcial das fibrilas e microfibrilas da superfície da parede condensadas durante o processo de secagem do papel. Fenômeno também conhecido com ativação da superfície fibrilar. Com isso, o refino permite recuperar a capacidade de formação de ligações interfibras que fora perdida durante o processo de produção das aparas.

Tem se relatado de forma bastante clara que o refino de aparas contribui para a melhor formação da rede fibrosa. No entanto, essa operação também acarreta em algumas modificações indesejáveis. Dentre elas, destacam-se a produção de finos (LUMIAINEN, 1992b; MINOR *et al.* 1993) e a possível redução da resistência intrínseca das fibras (LUMIAINEN, 1992b; HOLIK, 2000).

A presença de finos dificulta a drenagem da massa. Com isso, o andamento de máquina é prejudicado, há maior perda de material fibroso, maior consumo de energia na secagem e se eleva a necessidade de manutenção. No entanto, a presença de finos é importante para a resistência mecânica, uma vez que esses materiais aumentam a área de ligação interfibras. Porém, um teor de finos muito elevado é indesejável uma vez que os fatores negativos superam os benefícios de sua presença.

A produção de finos durante o refino está relacionada com a fragmentação das fibras, devido às ações mecânicas, cortes de fibras e desprendimento de estruturas fibrilares da parede celular que danificam a estrutura das fibras. Tais danos reduzem a resistência intrínseca das fibras. De fato, muitos estudos apontam para redução do *zero-span* e da resistência ao rasgo de papeis reciclados que sofreram refino mecânico (HOLIK, 2000). Algumas pesquisas apontam também redução do comprimento médio das fibras devido ao refino mecânico (LUMIAINEN, 1992b; HOLIK, 2000).

O refino de aparas é uma operação que deve ser conduzida com cuidado. Devido aos danos estruturais causados pelo processo de reciclagem, as fibras secundárias são mais sensíveis ao refino. Além do mais, muitas dessas fibras já sofreram pelo menos uma vez a ação de refino, e com isso necessitam de menor intensidade ao serem novamente refinadas.

O refino de aparas deve ser suave e conduzido de forma específica e cuidadosa, para que não cause danos desastrosos. Lumiainen (1992a) comenta que, a partir de certo grau de refino, as perdas de propriedades são muito acentuadas. Caso o refino seja realizado de forma inapropriada, pode ocorrer redução excessiva do comprimento médio das fibras, elevada resistência à drenagem e perda de resistência intrínseca das fibras.

Segundo Holik (2000), o refino de aparas geralmente é realizado com baixa consistência, entre 3 e 6%. Mas também podem ser refinadas em consistência superior à 30%. O refino de OCC (*Old Corrugated Container*) em baixa consistência (3,5%) favorece maior resistência ao estouro e compressão, menor porosidade e menor consumo de energia específica quando comparado com o refino em alta consistência (30%) (DEFOE, 1993). O refino em alta consistência é mais indicado quando se objetiva manter a resistência ao rasgo (DEFOE, 1993; HOLIK, 2000).

Outra condição operacional que pode afetar a ação do refino é o pH. Em meio alcalino a hidratação das fibras é facilitada devido à maior ocorrência de regiões hidrofílicas na parede celular. As fibras quando hidratadas tornam-se mais susceptíveis à ação dos discos de refino, intensificando os efeitos da operação. No entanto, nem sempre se observa diferença entre refinamentos em diferentes valores de pH. Oliveira e Sabioni (2002), não encontraram diferença significativa entre os refinamentos de aparas em pH 5 e pH 9.

As aparas são formadas de vários tipos de materiais fibrosos (fibra longa, fibra curta, pasta de alto rendimento, polpa química, refinada, não refinada). Cada tipo de fibra necessita de um tratamento específico de refino. Aparas contendo elevado teor de pastas de alto rendimento são menos susceptíveis ao refino (LUMIAINEN, 1992a). Segundo Peixoto & Oliveira (2003), a recuperação do potencial papeleiro das aparas através do refino, é mais evidente em fibras de eucalipto do que em fibras de pinus.

2.3. Ultrassom

Ondas ultrassônicas são ondas mecânicas primárias longitudinais com frequência superior à 20kHz. A denominação “ultrassom” é designada por se tratar de ondas com frequência além da faixa perceptível pelo sistema auditivo humano (10 à 19.000 Hz) (CTA, 2009).

Ondas mecânicas são todas aquelas geradas por uma perturbação em um material deformável ou elástico. Como exemplo, podemos citar a movimentação de uma corda ou mola, e a perturbação de um meio fluido como a água e o ar. Por se tratar de um meio elástico, a energia introduzida pela perturbação é propagada pelo meio fluido em formas de ondas mecânicas. Ao atirar uma pedra em um lago, a superfície absorve a energia do impacto do objeto e a dissipa na forma de ondas mecânicas (PEIXOTO, 2002). É importante lembrar que não há transporte de matéria com as ondas, apenas de energia.

Ondas mecânicas podem ser transversais ou longitudinais. As ondas transversais são aquelas que a vibração ocorre no sentido perpendicular à direção de propagação da onda. Por exemplo, ondas propagando em uma corda. As ondas longitudinais são aquelas em que as vibrações ocorrem na mesma direção que a propagação da onda. Nessa classe encontram-se as ondas sonoras e o ultrassom.

O ultrassom pode ser compreendido como energia sendo propagada através de vibrações moleculares. Toda onda apresenta um nível de vibração, que é expresso como frequência de vibração, ou Hertz (Hz). A frequência é obtida pelo número de ciclos de vibração por unidade de tempo (segundos). Um ciclo de vibração por segundo equivale a 1Hz (CTA, 2009).

As ondas ultrassônicas são geradas através de um dispositivo constituído essencialmente de um gerador de corrente elétrica de alta frequência e de um transdutor. O gerador transforma a corrente elétrica de baixa frequência para alta frequência, e a direciona para o transdutor. O transdutor é um equipamento com capacidade de transformar energia elétrica em energia mecânica, liberando-as no meio. A eficiência energética do equipamento depende do percentual de energia elétrica transformada em energia mecânica (PEIXOTO, 2002).

Um empecilho para o uso do ultrassom é o elevado consumo de energia dos equipamentos (LAINE *et al.*, 1977). Tal fato fez com que essa tecnologia fosse deixada de lado após vários estudos realizados entre as décadas de 50 e 70. No entanto,

atualmente existem equipamentos energeticamente mais eficientes que podem viabilizar a sua aplicação em nível industrial (PEIXOTO, 2002).

A tecnologia de ultrassom é muito utilizada para promover limpeza de equipamentos e peças. Para tal finalidade as vibrações ultrassônicas são bastante eficientes. Na indústria de celulose e papel, diversas aplicações para o ultrassom têm sido testadas ao longo dos anos.

Um estudo realizado por Brodeur & Gerhardstean (1998), apontou que essa tecnologia já foi testada para facilitar a polpação e o branqueamento, refino de fibras, destintamento e tratamento de aparas, melhorar a formação do papel, medição de consistência da massa, medição do teor de gases em suspensão fibrosa, penetração de líquido em papel, determinação de maciez e diversas análises laboratoriais. Muitas dessas aplicações só são possíveis devido ao fenômeno de cavitação (Figura 4).

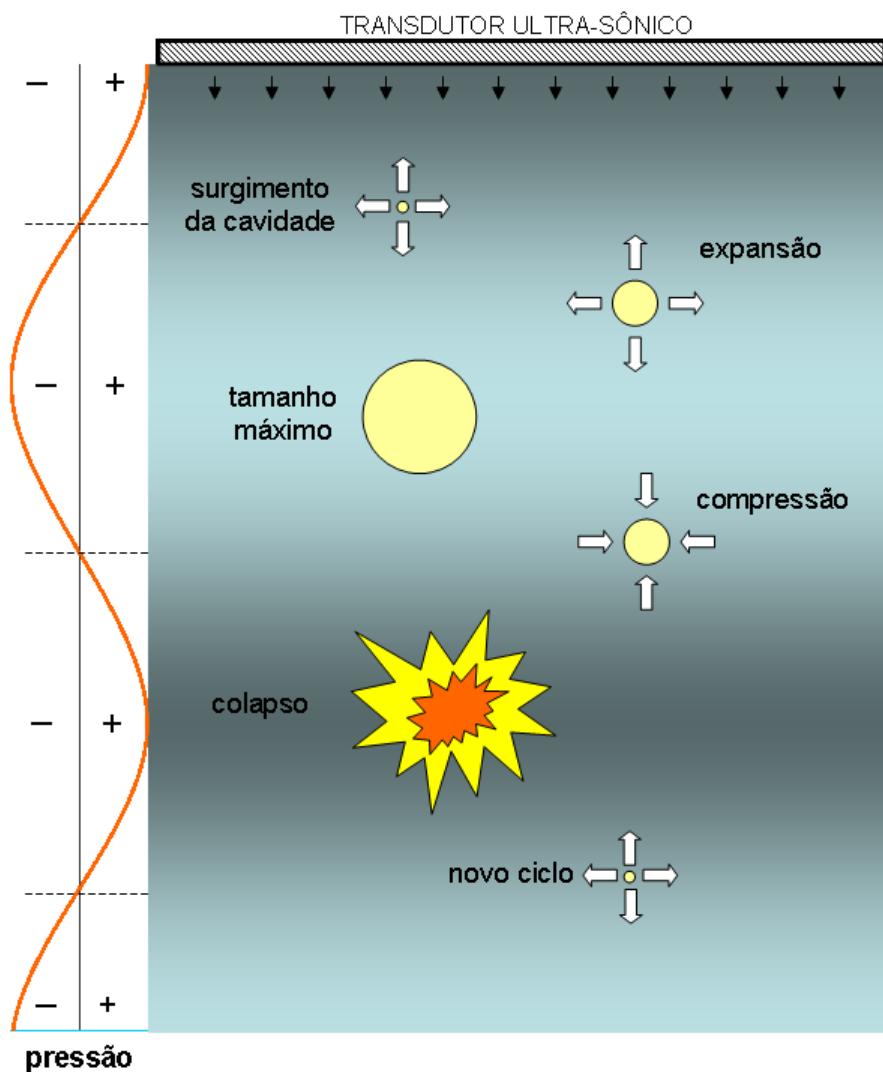


Figura 4 – Fenômeno de cavitação.

A cavitação ocorre quando as ondas ultrassônicas se propagam em um meio líquido. Com a passagem das ondas, a pressão em determinado ponto do meio varia dependendo da região da onda. Quando a pressão é reduzida, as moléculas no líquido se afastam umas das outras, ocorrendo o surgimento de cavidades. As cavidades são microbolhas formadas por gases dissolvidos no meio e vapor (UNIQUE, 2009).

Com o aumento da pressão, as cavidades são comprimidas acarretando na elevação brusca da temperatura do gás até o colapso. Dependendo da intensidade das ondas, o colapso das microbolhas pode ser bastante agressivo, liberando grande quantidade de energia no meio (LAINE *et al.*, 1977). A Figura 4 ilustra de forma simplificada as fases da cavitação.

Muitos fatores afetam o fenômeno de cavitação, como as características das ondas e do meio. A temperatura interfere significativamente no fenômeno. Isso porque a cavitação é afetada por algumas características do meio que dependem da temperatura. Tais características são: viscosidade, taxa de difusão de gases dissolvidos, solubilidade de gases e temperatura de vapor.

2.4. Refino com ultrassom

O tratamento de fibras secundárias com ultrassom vem sendo muito estudado para remoção de tintas das aparas. Alguns estudos indicam que a tecnologia tem apresentado resultados satisfatórios. Além de promover o destintamento, o tratamento ultrassônico pode resultar em modificações da estrutura fibrilar e influenciar nas propriedades fisicomecânicas do papel. No entanto, há pouco conhecimento detalhado sobre tais efeitos (TATSUMI *et al.*, 2000).

Nas décadas de 50, 60 e 70, foram realizados alguns experimentos visando melhorar as propriedades do papel através do tratamento ultrassônico. Tais estudos demonstraram que a ultrassonificação da polpa modifica as propriedades do papel de forma semelhante à observada com o refino convencional. No entanto, naquela época o elevado consumo de energia do ultrassom inviabilizou a sua aplicação em escala industrial. Atualmente, com o desenvolvimento tecnológico de geradores e transdutores pizeletrônicos, os equipamentos de ultrassom são energeticamente mais eficientes, o que pode viabilizar o emprego dessa tecnologia (PEIXOTO, 2002).

Segundo Brodeur & Gerhardstean (1998), a idéia do refino ultrassônico é muito atrativa por permitir controlar as modificações nas fibras através da manipulação da

frequência e da potência das ondas. Outro ponto positivo dessa tecnologia é a necessidade de menos equipamentos e de espaço físico que o utilizado pelo refino convencional. O tratamento ultrassônico pode ser realizado em diversos pontos do processo, como tubulações e tanques. Isso reduz o investimento de capital necessário para a implementação da tecnologia.

No caso da indústria de fibras recicladas, o ultrassom pode ser interessante uma vez que tais fibras não necessitam de um tratamento muito acentuado. Com isso, uma tecnologia mais suave pode promover as modificações desejadas, sem causar os danos na estrutura das fibras observados com o refino convencional. Além do mais, as condições utilizadas no tratamento ultrassônico podem ser manipuladas mais facilmente do que as condições operacionais do refino mecânico. Esse melhor controle operacional permite um tratamento mais cuidadoso da polpa.

2.4.1. Efeitos nas propriedades

Alguns estudos demonstram que é possível promover modificações estruturais nas fibras através do tratamento ultrassônico (LAINE *et al.*, 1977; LAINE & GORING, 1977; WON & LEE, 1996; BRODEUR & GERHARDSTEAN, 1998; TATSUMI *et al.*, 2000; PEIXOTO, 2002). Segundo os pesquisadores citados, os efeitos na estrutura fibrilar resultantes do tratamento ultrassônico afetam significativamente as propriedades do papel.

Peixoto (2002) submeteu polpa kraft de eucalipto ao tratamento ultrassônico e comparou os resultados com o refino mecânico. Segundo o autor, a ultrassonificação desenvolve as propriedades físico-mecânicas do papel de forma similar ao refino mecânico, preservando mais a estrutura das fibras e as propriedades óticas do papel. Para o autor, o tratamento com ondas ultrassônicas até índice de tração de 40 N.m/g aumenta significativamente as propriedades do papel dependentes da capacidade de ligações interfibras, mas decresce um pouco a resistência intrínseca das fibras.

Comparando com o refino mecânico, o tratamento com ultrassom é mais eficiente para promover o desfibrilamento externo sem causar muitos cortes de fibras, desenvolver as propriedades do papel sem significante perda da capacidade de drenagem, obter maiores valores de índice de rasgo em altos valores de °Schopper Riegler e maior resistência à tração para uma mesma densidade (LAINE *et al.*, 1977).

Won & Lee (1996), em estudo com polpa kraft branqueada de conífera, observaram que o tratamento ultrassônico reduz o *freeness* da massa e aumenta o índice de retenção de água, resistência ao estouro e ao rasgo, maciez, densidade e o comprimento de auto-ruptura. O aumento da maciez do papel acompanhado do desenvolvimento das propriedades de resistência também foi observado por Peixoto (2002).

O tratamento ultrassônico de polpa kraft branqueada de coníferas também foi avaliado por Tatsumi *et al.* (2000). Segundo os autores, o ultrassom aumenta a flexibilidade e o volume das fibras.

Laine & Goring (1977), promoveram o tratamento ultrassônico de polpa química de conífera por um período de 3 horas. Os autores observaram que o tratamento resultou no desprendimento da parede primária e da camada S1 da parede secundária. O fato demonstra que o ultrassom atua na superfície externa das fibras resultando no desprendimento, parcial ou total, de fibrilas da parede. Assim como no estudo de Laine & Goring (1977), outros experimentos têm observado que as vibrações ultrassônicas são bastante eficientes em promover desfibrilamento externo das fibras (TATSUMI *et al.*, 2000; PEIXOTO, 2002).

A Figura 5, tirada do estudo de Tatsumi *et al.* (2000), demonstra o efeito de desfibrilamento externo decorrente do tratamento ultrassônico. Nesse trabalho o tratamento foi realizado por 10 min., com 200W e frequência de 20 kHz, a 1% de consistência.

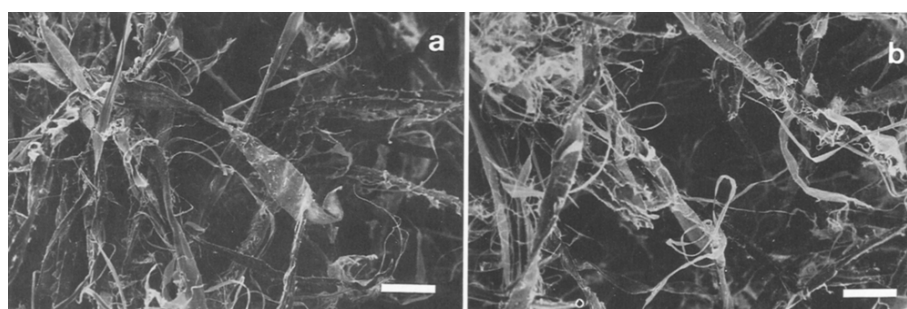


Figura 5 – Microscopia de fibras secundárias antes (a) e depois (b) de tratamento ultrassônico (barra = 100 μ m) (TATSUMI *et al.*, 2000).

Por atuar na superfície das fibras promovendo o arrancamento de material fibroso, o tratamento ultrassônico aumenta o teor de finos da massa (LAINE *et al.*, 1977; LAINE & GORING, 1977; WON & LEE, 1996; TATSUMI *et al.*, 2000; PEIXOTO, 2002). A produção de finos está diretamente relacionada com o desfibrilamento externo

seguido de desprendimento das fibrilas. Elevando o teor de finos da massa, maior será a resistência a drenagem. Para um mesmo grau de colapsamento das fibras, quanto maior for o teor de finos, maior será o °Schopper Riegler. O teor de finos da massa interfere no processo de produção do papel, bem como na qualidade do produto final.

Além do desfibrilamento externo, outro evento que interfere na qualidade do papel é o desfibrilamento interno das fibras. Tal ação facilita a entrada de água na estrutura da parede, aumentando o grau de hidratação da fibra. Fibras mais hidratadas se colapsam com maior facilidade tornando-se mais flexíveis. A maior flexibilidade das fibras permite que as mesmas se conformem umas sobre as outras aumentando assim a área de contato interfibras.

Alguns trabalhos demonstram que o tratamento ultrassônico promove o desfibrilamento interno das fibras (LAINE *et al.*, 1977; TATSUMI *et al.*, 2000; PEIXOTO, 2002). Segundo Peixoto (2002), o aumento da espessura da parede da fibra é um indicativo da ocorrência de desfibrilamento interno.

Submeter as fibras ao tratamento ultrassônico aumenta a porosidade da parede celular (LAINE & GORING, 1977). Segundo os autores, o aumento da porosidade da parede foi resultado da dilatação dos poros já existentes, e não do surgimento de novos poros.

Ao promover o desfibrilamento interno das fibras, o tratamento ultrassônico facilita a hidratação da fibra. Fibras mais hidratadas tendem a se colapsarem com maior facilidade, aumentando assim a área de contato interfibras. Com isso a formação de ligações interfibras é favorecida elevando assim a resistência mecânica do papel.

2.4.2. Condições operacionais

Peixoto (2002) realizou testes com polpa kraft de eucalipto variando potência do equipamento, tempo de exposição (20 à 60 min), pH (5, 7 e 8) e consistência da massa (0,5 à 3). A frequência de onda utilizada foi de 20 kHz. O autor concluiu que quanto maior forem o tempo de exposição, a potência, a consistência e o pH, mais acentuadas serão as modificações das propriedades. No entanto, a influência do pH e da consistência foi pouco expressiva.

Com relação ao efeito da consistência de massa no tratamento ultrassônico, existem divergências entre alguns pesquisadores. Enquanto que para Peixoto (2002) o aumento da consistência (de 0,5% até 3%) favorece a ação do tratamento, Dolgin &

Akim (1964), citados por Laine *et al.* (1977), relataram que aumentar a consistência de 0,5% para 3,5% reduziu em até 3 vezes a intensidade do tratamento. Segundo Laine *et al.* (1977), Kocurek (1967) obteve melhores resultados da ultrassonificação da polpa elevando a consistência da massa para 5%. De acordo com Laine *et al.* (1977), a literatura aponta que o tratamento é mais eficiente quando realizado em baixas consistências (0,06 % à 0,9%) e elevadas frequências (acima de 3MHz).

No caso do efeito do pH no tratamento, quanto maior for a alcalinidade, mais intenso será o impacto na fibra (WON & LEE, 1996; PEIXOTO, 2002). Em meio alcalino as fibras se encontram mais hidratadas, resultando numa melhor formação da rede fibrosa, e consequente aumento da resistência mecânica do papel.

2.5. Hemiceluloses

Hemiceluloses são heteropolissacarídeos de baixo grau de polimerização (aproximadamente 200 unidades de açúcares) podendo ser formadas basicamente por hexoses, pentoses e ácidos. Os principais açúcares constituintes das hemiceluloses são: D-xilose, D-manose, D-galactose, D-glicose, L-arabinose, ácido 4-O-metilglicurônico, ácido D galacturônico e ácido D-glicurônico (COLODETTE, 2009).

As principais hemiceluloses encontradas nas madeiras de folhosas são Acetato de 4-O-metilglicourono-xilana e as glicomananas. Nas madeiras de coníferas, as estruturas de Arabino 4-O-metilglicourono-xilanas e Acetato de Galactoglicomananas são as predominantes. (COLODETTE, 2009)

Por serem estruturas ramificadas e amorfas, as hemiceluloses conferem caráter hidrofílico à parede celular. Quanto maior for o teor de hemiceluloses da fibra, mais regiões amorfas serão encontradas na parede celular, facilitando a penetração de líquidos. Com isso, polpas com alto teor de hemiceluloses são interessantes para a produção de determinados tipos de papéis.

2.5.1. Retenção

Diversos estudos foram realizados visando a aumentar o conteúdo de hemiceluloses da polpa (YLLNER & ENSTRÖM, 1956; YLLNER & ENSTRÖM, 1957; AURELL, 1965; HANSON & HARTLER, 1969; HENRIKSSON &

GATENHOLM, 2001; SCHÖNBERG *et al.*, 2001; LINDER *et al.*, 2003; DANIELSSON & LINDSTRÖM, 2005; DANIELSSON, 2007; KÖHNKE & GATENHOLM, 2007; KÖHNKE *et al.*, 2008; MUGUET, 2009). Utilizando diferentes técnicas, os pesquisadores têm obtido resultados de grande relevância para a indústria de celulose e papel.

Uma estratégia utilizada pelos pesquisadores para produzir polpas com alto teor de hemiceluloses consiste em reduzir a quantidade desses polímeros que é perdida durante o processo de fabricação de celulose. Etapas como a polpação e o branqueamento indesejavelmente podem degradar e eliminar estruturas de hemiceluloses das fibras.

Outra estratégia que pode ser utilizada é adicionar hemiceluloses à polpa. Nesse caso é necessário remover as hemiceluloses de uma determinada fonte e introduzi-las à massa. O grande empecilho dessa estratégia é a dificuldade de se obter hemiceluloses de forma economicamente viável.

Quando se adiciona hemiceluloses à massa, a retenção das mesmas pode ocorrer em dois momentos. Parte das hemiceluloses pode ser adsorvida durante o tempo de tratamento enquanto a outra parte pode ser retida durante a drenagem da massa.

Durante o tempo em que as fibras estão em contato com as hemiceluloses, alguns desses polímeros penetraram na estrutura fibrilar se alojando nos poros da parede e superfície interna das fibras. Ocorre também a adsorção das hemiceluloses. Quando em contato com as fibras as cadeias de hemiceluloses formam ligações de hidrogênio com os sítios de ligação presente na superfície fibrilar aumentando assim a superfície específica das fibras.

O mecanismo que envolve a adsorção das hemiceluloses abrange diversos fatores. Segundo Linder *et al.* (2003), a adsorção está ligada principalmente com a formação de agregados de hemiceluloses. Esses polímeros estão presentes na suspensão fibrosa tanto como moléculas isoladas quanto em agregados. Segundo o autor, algumas cadeias podem estar ligadas com resíduos de lignina o que confere caráter hidrofóbico à molécula induzindo-as a formarem agregados em meio aquoso. Com o aumento do tamanho do agregado, a estrutura se torna menos solúvel no meio favorecendo assim sua deposição na superfície da fibra. Uma vez depositadas na superfície fibrilar ocorre a formação de interações químicas entre as fibras e as hemiceluloses.

De acordo com Henriksson e Gatenholm (2001), o mecanismo de adsorção é governado pela afinidade entre as moléculas de hemiceluloses e de celulose. De acordo

com os autores, assim como a celulose, as hemiceluloses possuem numerosos sítios de ligação aptos a formarem ligações de hidrogênio com outras moléculas. Uma vez em contato com a superfície da fibra, as hemiceluloses se ligam quimicamente às cadeias de celulose, ficando assim retidas nas fibras.

De uma maneira geral, a retenção de hemiceluloses à polpa é favorecida pelo emprego de condições agressivas de tratamento como tempo, temperatura e pH (HENRIKSSON & GATENHOLM, 2001; HANNUKSELA *et al.*, 2002; KÖHNKE *et al.*, 2008; MUGUET, 2009).

Segundo Henriksson e Gatenholm (2001), o tempo e a temperatura de tratamento têm grande impacto no mecanismo de adsorção de hemiceluloses, enquanto o efeito do pH é pouco expressivo. Hannuksela *et al.*, (2002) observaram que o efeito da temperatura pode ser diferente dependendo do tipo de hemicelulose a ser adsorvida.

A quantidade de hemiceluloses adicionada e a consistência da suspensão fibrosa afetam o resultado do tratamento. Quanto menor for a dosagem de hemiceluloses, mais rapidamente ocorrerá a adsorção máxima (KÖHNKE & GATENHOLM, 2007). Entretanto, quanto maior for a dosagem, mais hemiceluloses tende a ser retida na polpa.

A estrutura das hemiceluloses também afeta a sua adsorção às fibras. Alguns grupos laterais presentes no polímero diminuem a sua afinidade com a celulose. Dessa forma, a presença desses grupos reduz a adsorção das hemiceluloses (HANNUKSELA *et al.*, 2002; LINDER *et al.*, 2003; DANIELSSON & LINDSTRÖM, 2005; KABEL *et al.*, 2007; KABEL *et al.*, 2007; WESTBYE *et al.*, 2007; KÖHNKE *et al.*, 2008).

Alguns grupos laterais presentes na cadeia de hemiceluloses dificultam a formação de agregados desfavorecendo assim a adsorção das hemiceluloses (LINDER *et al.*, 2003). Quanto menos ácidos glicurônicos estiverem ligados às cadeias das hemiceluloses, mais intensa será a formação dos aglomerados (WESTBYE *et al.*, 2006).

Por outro lado, a presença de fragmentos de lignina ligados às cadeias de hemiceluloses pode beneficiar a adsorção desses polímeros às fibras. A lignina confere caráter hidrofóbico ao polissacarídeo induzindo-os a formarem agregados quando em meio aquoso (LINDER *et al.*, 2003; WESTBYE *et al.*, 2006; WESTBYE *et al.*, 2007).

Além da adsorção durante o tratamento, outro momento que contribui para a retenção das hemiceluloses no papel é a etapa de drenagem da massa (LINDER *et al.*, 2003). Durante a drenagem ocorre a formação da rede fibrosa que, conforme vai sendo constituída passa a agir como um filtro, retendo o material fibroso enquanto permite a passagem da água. A rede fibrosa contém poros por onde as hemiceluloses podem

passar ou serem retidas, dependendo principalmente do tamanho dos polímeros e dos poros.

As características estruturais da rede fibrosa estão estreitamente relacionadas pelo grau de flexibilidade das fibras, características anatômicas das fibras e teor e tipos de finos presentes na massa. Dessa forma, todas as características que afetam a drenabilidade da massa potencialmente influenciam a retenção de hemiceluloses. Quanto maior for a flexibilidade das fibras e o teor de finos lamelares na massa, menos porosa será a rede fibrosa e, conseqüentemente, maior será a quantidade de hemiceluloses retida no papel. Essas características da polpa interferem na retenção de hemiceluloses durante a drenagem da massa.

2.5.2. Relação com as propriedades do papel

As hemiceluloses são estruturas de extrema importância para a indústria papelreira. Variações significativas no teor desses carboidratos alteram a qualidade do produto final e o processo de produção do papel.

Diversos estudos avaliaram a relação entre o teor de hemiceluloses da polpa e as propriedades do papel (MILANEZ *et al.*, 1982; SCHÖNBERG *et al.*, 2001; MOLIN & TEDER, 2002; ANJOS *et al.*, 2005; DANIELSSON & LINDSTRÖM, 2005; KÖHNKE & GATENHOLM, 2007; KÖHNKE *et al.*, 2008; MOLINA *et al.*, 2008). Conforme o esperado, os resultados desses estudos demonstram que as hemiceluloses contribuem positivamente para as propriedades do papel. Principalmente para as propriedades fortemente influenciadas pela capacidade de formação de ligações interfibras.

As hemiceluloses são responsáveis por grande parte das ligações interfibras da rede fibrosa (LEOPOLD & MCINTOSH, 1961; PETTERSSON & RYDHOLM, 1961; SPIEGELBERG, 1966; KETTUNEM *et al.*, 1982; OSTERBERG *et al.*, 2001; SCHÖNBERG *et al.*, 2001; KÖHNKE *et al.*, 2008). Esses polissacarídeos contêm diversos grupos hidroxílicos ligados à moléculas de água quando em suspensão fibrosa. Durante a secagem do papel, a remoção das moléculas de água aproxima os grupos hidroxílicos, unindo-os uns aos outros e conectando as cadeias de hemiceluloses às fibras. Dessa forma, as hemiceluloses agem como uma “ponte” ligando as fibras, formando uma rede fibrosa mais interligada.

As hemiceluloses também auxiliam na hidratação da parede fibrilar, facilitando assim o refino da polpa (VAALER *et al.*, 2002; ANJOS *et al.*, 2005; KÖHNKE & GATENHOLM, 2007; KÖHNKE *et al.*, 2008; MOLINA *et al.*, 2008;). Por serem estruturas amorfas e hidrofílicas, a sua presença na parede das fibras auxiliam na penetração de líquidos na fibra. Com isso, quanto mais hemiceluloses estiver presente na parede da fibra, maior será a facilidade dessa fibra em absorver água.

Em estudo realizado por Schönberg *et al.* (2001), foi observado que a propriedade *Scott Bond* é mais positivamente afetada com aumento do teor de hemiceluloses na superfície das fibras, enquanto que a resistência à tração se eleva principalmente com o incremento do teor total de hemiceluloses da fibra. A propriedade *Scott Bond* é um bom indicativo da capacidade de ligações interfibras (SCHÖNBERG *et al.*, 2001).

Segundo Milanez *et al.* (1982), o teor de hemiceluloses influencia mais drasticamente nas resistências ao estouro e comprimento de autoruptura do que na resistência ao rasgo. Resultados como esse são muito encontrados na literatura sugerindo que o principal mecanismo de ação das hemiceluloses é a formação de ligações interfibras.

Para um mesmo grau de refino (revoluções em PFI), polpas com maiores teores de hemiceluloses formam papel com maior densidade, maior resistência à drenagem e maior resistência à tração (ANJOS *et al.*, 2005). De fato, as hemiceluloses favorecem a hidratação da parede celular intensificando o colapsamento das fibras para um mesmo grau de refino.

Köhnke & Gatenholm (2007) obtiveram ganhos de até 35% na resistência à tração decorrente do enriquecimento da polpa com hemiceluloses. Segundo os autores, para uma mesma densidade, o teor de hemiceluloses não afetou a resistência à tração, sugerindo que os polímeros atuam principalmente facilitando o colapsamento das fibras.

Uma síntese dos relatos de alguns autores nos permite mencionar que as hemiceluloses atuam principalmente promovendo as ligações interfibras, enquanto outros sugerem ser mais relevante a atuação na hidratação das fibras. Essa divergência de idéias pode existir devido aos diferentes métodos utilizados nos experimentos.

Quando se investiga a influencia das hemiceluloses nas propriedades utilizando a estratégia de remoção dos polímeros da polpa, as alterações no teor de hemiceluloses ocorrem principalmente na parede da fibra. Por outro lado, quando o teor de hemiceluloses é alterado através de adição do polímero, as modificações ocorrem

principalmente na superfície das fibras. Dessa forma, os pesquisadores podem encontrar diferentes causas para a influência nas propriedades do papel.

De forma geral podemos inferir que o processo de reciclagem reduz o teor de hemiceluloses da massa apta a formar ligações interfibras. Isso contribui para a perda de qualidade do papel. As cadeias de hemiceluloses presentes nas fibras de um papel estão condensadas à parede. Para recuperar a habilidade de formação do papel é preciso desprendê-las parcialmente. Para tal, uma técnica muito utilizada é o refino. Nem sempre se alcança resultados muito satisfatórios, e com isso, uma estratégia muito interessante pode ser a adição de hemiceluloses.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Material

O material utilizado nesse estudo foi aparas do tipo OCC (*Old Corrugated Container*). Esse tipo de aparas foi escolhido devido a sua significativa participação no setor de reciclagem, representando mais de 60% das aparas consumidas no Brasil. A Tabela 2 apresenta algumas características do OCC utilizado. As camadas miolo, capa interna e capa externa, correspondiam com 64%, 18% e 18%, respectivamente, do peso do OCC.

Tabela 2 – Composição fibrosa do OCC (*Old Corrugated Container*), base peso.

Camadas do OCC	Pinus (%)	Eucalipto (%)	Polpa química (%)	Pasta mecânica (%)	Comprimento médio do material fibroso (mm)	Teor de finos (%)
Capa Externa	16	84	76	24	0,91	11,2
Miolo	36	64	80	20	0,97	22,4
Capa Interna	77	23	33	67	1,49	18,1

O estudo da composição fibrosa do OCC foi realizado de acordo com procedimento da norma T 401 om-93. A técnica consistiu de separar as camadas do OCC, individualizar as fibras, tratá-las com corante Craff "C", e com o auxílio de um microscópico, realizar a contagem das fibras pertencente a cada tipo (fibra de eucalipto ou de pinus, e de processo químico ou mecânico). A diferenciação entre fibra de eucalipto e fibra de pinus foi baseada na morfologia das fibras. A diferenciação entre

fibras proveniente de processo químico de fibras provenientes de processo mecânico foi feita por diferença de cor, baseado nos padrões indicados pela norma T 401 om-93.

Para os testes com a adição de hemiceluloses, utilizou-se um licor rico em hemiceluloses (15g/L), obtido através de uma extração alcalina a frio em polpa kraft não branqueada de eucalipto. O equivalente a 300 gramas absolutamente seco de polpa foi tratada com 240g de NaOH por 30 minutos, sob temperatura de 25°C e consistência de 10% (base polpa). Repetiu-se a operação até se obter a quantidade necessária de licor.

3.2. Preparo de massa e formação das folhas

As aparas passaram por um processo de hidratação de 12 horas em água destilada. Em seguida, as fibras foram individualizadas em um desagregador laboratorial. A massa foi então centrifugada e armazenada em sacos plásticos sob refrigeração adequada para posterior preparo de massa e formação das folhas.

Após os devidos tratamentos foram formadas folhas com gramatura de 120g/m² para os testes de compressão e folhas de gramatura de 60g/m² para os demais testes. A confecção das folhas foi feita seguindo as instruções da norma TAPPI 205 sp-95. As folhas foram mantidas em ambiente climatizado com temperatura de 23 ± 1 °C e umidade relativa do ar de 50 ± 2 % para realização dos testes físicos e mecânicos.

3.2.1. Tratamento Ultrassônico

Para realização da ultrassonificação da massa foi utilizado o equipamento ultrassônico Virsonic 475. Esse equipamento trabalha com diferentes níveis de potência, podendo atingir até 475 Watts, e gera ondas ultrassônicas com frequência de 20kHz. Seguindo orientações do fabricante, o equipamento foi ajustado para trabalhar com a potência de 190W.

A polpa foi submetida à 30.000 revoluções em desagregador laboratorial, sob consistência de 0,8% e em seguida submetidas ao tratamento ultrassônico. Em cada operação foi tratado 1 litro de suspensão fibrosa, dentro de um béquer de 2 litros. Dessa forma, repetindo a operação para obtenção de uma quantidade de polpa tratada que fosse suficiente para a realização do experimento. Todos os tratamentos foram realizados com a temperatura inicial da suspensão em 30°C. O béquer foi acondicionado

sobre um agitador magnético a fim de manter a suspensão fibrosa sob agitação constante e com isso promover o tratamento homogêneo das fibras. A haste do transdutor de ondas foi inserida na suspensão fibrosa mantendo a ponta da haste no centro da massa (Figura 6).

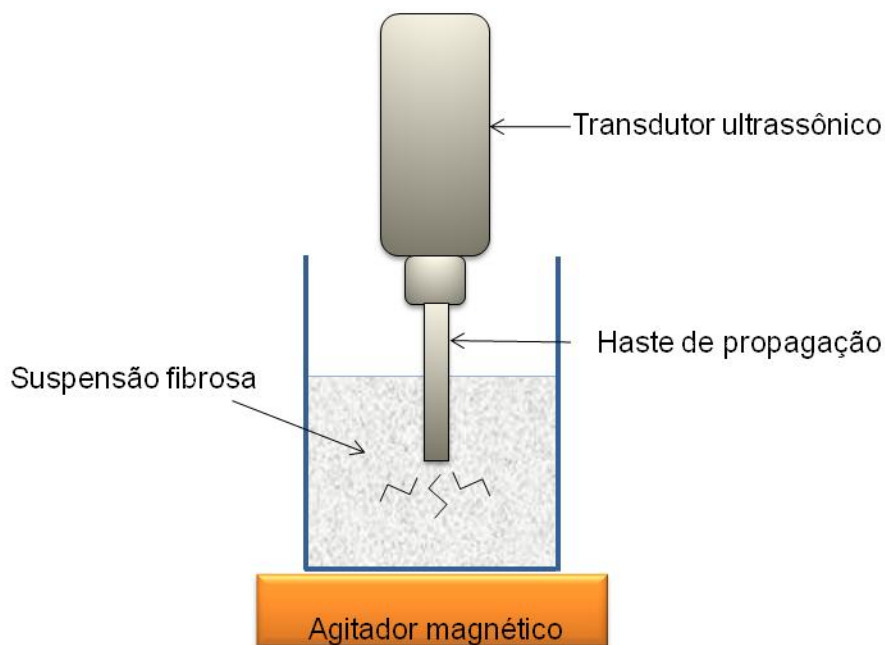


Figura 6 – *Layout* do tratamento ultrassônico.

Inicialmente foram realizados testes preliminares para determinação de condições mais adequadas de tratamento. Para isso foram testadas faixas de pH, consistência de massa e tempo de tratamento. As consistências testadas foram de 0,5%, 1%, 2% e 4%. Para cada consistência foram testados os pHs 7 e 10 a fim de avaliar o efeito da alcalinidade do meio. Todos esses tratamentos foram realizados por 5, 10 e 20 minutos. A escolha dessas condições de funcionamento do equipamento foi baseada em consulta bibliográfica (PEIXOTO, 2002; TATSUMI *et al.*, 2000) e experiência da equipe do laboratório de celulose e papel da UFV.

Após o estudo de otimização do tratamento ultrassônico, foi determinada a condição de ultrassonificação da polpa mais adequada a ser utilizada na fase seguinte do experimento (comparação entre o refino em PFI e o tratamento ultrassônico), e no estudo de adição de hemiceluloses. Nessa fase posterior e na de adição de hemiceluloses, a polpa foi ultrassonificada por 20 minutos, com temperatura inicial de 30°C, pH 8 e 3% de consistência de massa.

3.2.2. Refino em PFI

Objetivando comparar os efeitos da ultrassonificação e com os efeitos do refino convencional, foi também realizado o refino da polpa em moinho laboratorial tipo PFI. O refino convencional foi realizado seguindo a norma TAPPI 248 sp-08. Foram desagregadas, em desagregador laboratorial, com 30.000 revoluções, 30g de polpa a uma consistência de 0,8%. A massa foi então drenada até consistência de 10% e submetida ao refino. Os níveis de intensidade de refino foram determinados a fim de se obter índices de tração semelhantes aos obtidos pelo tratamento ultrassônico.

Após o refino, a massa foi desagregada com 10.000 revoluções em desagregador laboratorial. A consistência foi corrigida para determinação de grau Schopper-Riegler e formação das folhas, conforme norma TAPPI 220 sp-96.

3.2.3. Adição de Hemiceluloses

O licor proveniente do CCE (*Cold Caustic Extraction*) teve seu teor de hemiceluloses quantificado através de cromatografia (conforme procedimento descrito no item 3.5). Foi encontrado um teor de 15g de hemiceluloses por litro de licor. O licor foi armazenado sob baixas temperatura sem correção de pH, que era de 13,7.

A adição de hemiceluloses foi feita sempre após o refino ou o tratamento ultrassônico. A adição de hemiceluloses na polpa se deu através da mistura do licor proveniente do CCE à suspensão fibrosa presente em um béquer, sob condições que favoreçam a adsorção desses carboidratos às fibras. Com o intuito de trabalhar com condições que viabilize a aplicação em indústrias, optou-se por trabalhar sob temperatura de 60°C, pH 8, e com 60 minutos de tratamento. Trabalhou-se com consistência de massa de 3%, sempre mantida sob leve agitação. As dosagens de hemiceluloses testadas foram de 1%, 2,5%, 5% e 10% base peso seco de polpa.

Em uma segunda estratégia, foi fixada a dosagem de 10% de hemiceluloses e variou-se o número de revoluções em PFI (200, 400 e 600) e o tempo de tratamento ultrassônico (5, 10 e 20 minutos) a fim de avaliar os efeitos do grau de refino e de ultrassonificação da polpa na retenção das hemiceluloses.

3.3. Testes físicos e mecânicos

Todos os testes fisicomecânicos foram realizados seguindo os procedimentos das normas técnicas da TAPPI, conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3 - Procedimentos analíticos.

Testes	Normas
Espessura	TAPPI 551 om-06
Gramatura	TAPPI 410 om-08
Resistência ao arrebentamento	TAPPI 403 om-02
Resistência ao rasgo (Elmendorf)	TAPPI 414 om-04
Resistência à passagem de ar	TAPPI 536 om-07
Resistência à tração	TAPPI 494 om-06
Alongamento	TAPPI 494 om-06
Energia de deformação (TEA)	TAPPI 494 om-06
Módulo de elasticidade (MOE)	TAPPI 494 om-06
Resistência à compressão (RCT)	TAPPI 822 om-93
Resistência à compressão (CMT)	TAPPI 809 om-99
Peso específico aparente	TAPPI 220 sp-06
Volume específico aparente	TAPPI 220 sp-06
Resistência de ligações interfibras	TAPPI 541 om-05 (adaptada)

Para realização dos testes em regime de tração: índice de tração, alongamento, energia absorvida durante a tração (TEA), módulo de elasticidade específico (MOE) e resistência de ligações interfibras, foi utilizado o aparelho de testes do tipo Instron-modelo 4204, conforme norma TAPPI T494 om-96, com as seguintes condições de teste: Velocidade de teste de 25 mm/min.; Capacidade da célula de carga de 1000N; Dimensões do corpo de prova de 160 x 15 mm e distância entre garras de 100 mm. A leitura dos valores das forças aplicadas foi feita pelo uso de célula de carga e, a determinação das deformações pelo deslocamento da barra de tracionamento do equipamento. Ambos os equipamentos foram conectados através de um sistema de aquisição de dados controlado por computador, o qual permite o controle automatizado da coleta de dados e derivação das propriedades.

Para determinação do índice de rasgo, arrebentamento e resistência à passagem do ar, foram utilizados, respectivamente, os aparelhos Elmendorf, Mullen e Porosímetro de Gurley. A espessura de folhas foi determinada através de um Micrômetro automático.

3.4. Análise do material fibroso

A análise do material fibroso consistiu na mensuração do comprimento médio ponderado e largura média das fibras, *coarseness* e teor de finos. Nessa análise, foi considerado sendo finos todo elemento com comprimento inferior e igual à 0,07mm. A análise foi realizada com o equipamento Galai CIS-100 conectado à um microcomputador para processamento e armazenamento dos dados através do software-*Wshape*. Para o cálculo das dimensões médias das fibras, o software considerou-se apenas os materiais com comprimento entre 0,07 mm e 3,0 mm.

Foram preparadas suspensões fibrosas na consistência de 0,001%, com água destilada e 2% (base peso seco de polpa) de agente dispersante. As suspensões foram mantidas em repouso por um período mínimo de 4 horas para hidratação do material fibroso.

Assim que introduzida no equipamento, a suspensão foi mantida em circulação, passando por uma cubeta de quartzo. Um feixe de laser captou cerca de 3000 imagens da suspensão durante o período de circulação da suspensão. Baseado nessas imagens, o sistema forneceu os dados da análise. As análises foram realizadas em triplicata.

3.5. Análises químicas

As análises químicas consistiram de análises de carboidratos da polpa, e foram realizadas em equipamento HPLC (*High Performance Liquide Chromatography*), seguindo a norma TAPPI T249 cm-00. Foi realizada uma hidrólise ácida onde os polímeros foram convertidos em monômeros quantificáveis. O hidrolisado foi então filtrado e diluído para a concentração de leitura do cromatógrafo HPLC. A separação e quantificação dos açúcares ocorrem através de mecanismo de troca iônica.

3.7. Análise estatística

Para análise estatística dos dados empregou-se um teste de identidade de modelos com teste F, proposto por REGAZZI (2003) e REGAZZI & SILVA (2004). Os modelos foram obtidos com auxílio do software Curve Expert 1.4. O teste F foi realizado com 95% de confiança.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Ultrassonificação da polpa

4.1.1. Otimização do tratamento

Os resultados demonstraram que o tratamento das fibras com vibrações ultrassônicas permite desenvolver as propriedades físico-mecânicas do papel. O potencial da ultrassonificação para desenvolver as propriedades do papel também foi reportado por outros pesquisadores (LAINE *et al.*, 1977; LAINE & GORING, 1977; WON & LEE, 1996; BRODEUR & GERHARDSTEIN, 1998; TATSUMI *et al.*, 2000; PEIXOTO & OLIVEIRA, 2003).

Na Figura 7 é possível observar que o tratamento ultrassônico resultou em aumento da resistência à compressão avaliada pelo RCT (*Ring Crush Test*). O tratamento ultrassônico quando realizado por 20 minutos resultou no incremento de 25,4% e 15,2% no RCT das amostras tratadas em pH 7 e pH 10, respectivamente. Na condição de pH 7 o valor inicial de RCT era menor do que na condição de pH 10. Com isso, a polpa apresentava maior potencial de desenvolvimento. O que explica o percentual de incremento maior.

Comparando os efeitos dos tratamentos quando realizados em pH 7 (Figura 7a) e em pH 10 (Figura 7b), nota-se que o comportamento do desenvolvimento da propriedade é semelhante, mas com valores maiores na condição mais alcalina. O efeito do pH fica bastante evidente quando se observa os valores da propriedade sem tratamento ultrassônico (zero minuto de tratamento). Nessa condição, a polpa mais

alcalina apresentou um RCT 13% maior que o da polpa com pH 7. Esse percentual representa o ganho de propriedade decorrente apenas do efeito da alcalinidade da massa.

De acordo com um teste de identidade de modelo com 95% de confiança, não houve diferença significativa entre os resultados das diferentes consistências testadas. Com isso, todas as consistências foram representadas por apenas uma curva gerada por uma equação comum (apresentada no gráfico).

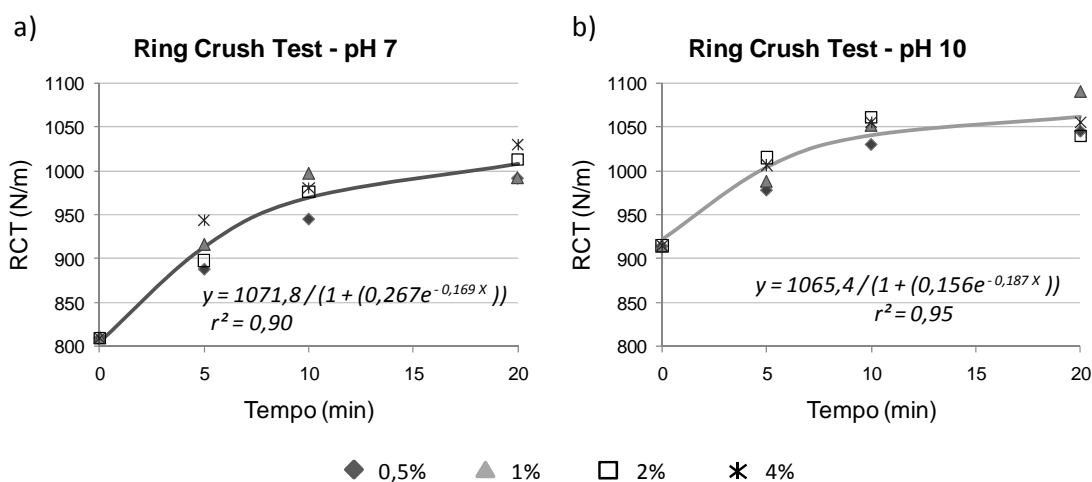


Figura 7 - Efeito do tratamento ultrassônico na resistência à compressão RCT quando o tratamento foi realizado em pH 7 (a) e pH 10 (b).

Comportamento semelhante ao observado com o desenvolvimento do RCT ocorreu na propriedade de resistência à compressão avaliada pelo teste de CMT (*Corrugating Medium Test*). Na condição de pH 10, os valores da propriedade foram maiores que os obtidos com o pH 7, para um mesmo tempo de tratamento ultrassônico. No entanto o desenvolvimento da propriedade com o tempo de aplicação do ultrassom apresentou comportamento bem semelhante nos diferentes pHs (Figura 8).

Diferente do observado com RCT, a consistência de massa influenciou o resultado do tratamento ultrassônico (Figura 8b). Quando o tratamento foi realizado em pH alcalino, a elevação da consistência beneficiou o desenvolvimento da propriedade. Embora a diferença não tenha sido muito expressiva, foi estatisticamente significativa e o fato sugere que nas consistências de 2% e 4% ocorre mais ação das vibrações ultrassônicas do que nas consistências de 0,5% e 1%.

A Figura 8 também indica que o tempo de tratamento exerce forte influencia na propriedade. Ultrassonificar a polpa por 20 minutos resultou num aumento de 38% e 44% no CMT das amostras em pH 7 e pH 10, respectivamente. Conforme o esperado, o

desenvolvimento na propriedade é mais acentuado nos primeiros minutos de tratamento, e tende a se tornar menos pronunciado com o decorrer do tratamento. Tal fenômeno é mais evidente quando o tratamento foi realizado em pH 10, uma vez que nessa condição com curtos períodos de tratamento o desenvolvimento da propriedade é mais expressivo que em pH 7.

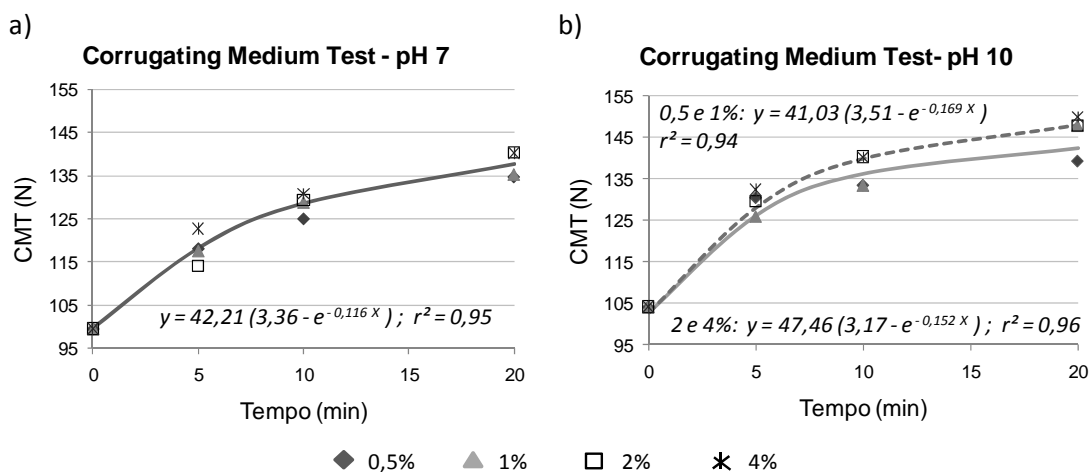


Figura 8 - Efeito do tratamento ultrassônico na resistência à compressão CMT quando o tratamento foi realizado em pH 7 (a) e pH 10 (b).

Como demonstrado nas figuras 7 e 8, elevando-se o pH, menor será o tempo de tratamento ultrassônico necessário para obter determinado valor de propriedade. Esse fenômeno se torna ainda mais evidente quando estudamos os efeitos dos tratamentos nas propriedades do papel que são fortemente influenciadas pela capacidade de ligações interfibras, como o índice de tração (Figura 9) e o T.E.A (*Tensile Energy Absorption*) (Figura 10). O desenvolvimento dessas duas propriedades do papel foi fortemente beneficiado pelo aumento do pH do meio. Tal beneficiamento foi mais evidente do que o observado no caso das propriedades de resistência à compressão RCT e CMT.

Como as propriedades de resistência à compressão estão estreitamente relacionadas com a conformação da rede fibrosa (colapsamento das fibras), e as propriedades de resistência à tração são fortemente influenciadas pela capacidade de ligação interfibras (que dependem da área de contato entre as fibras e das características de superfície das fibras), o maior desenvolvimento de propriedade observado com o aumento do pH deve estar relacionado, principalmente, com as modificações na superfície das fibras, e possivelmente menos relacionado com o colapsamento.

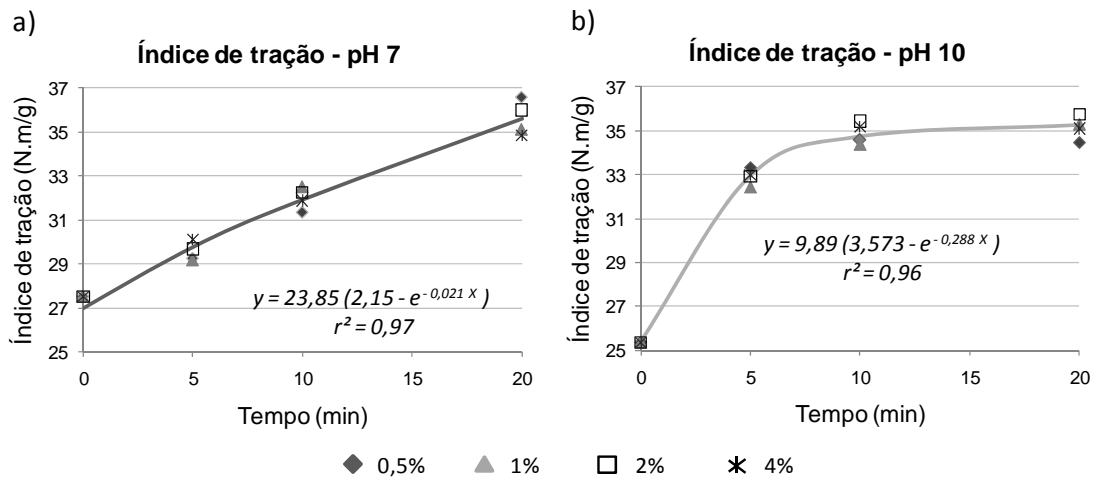


Figura 9 - Efeito do tratamento ultrassônico na resistência à tração quando o tratamento foi realizado em pH 7 (a) e pH 10 (b).

Assim como ocorreu para a maioria das propriedades avaliadas, a consistência da massa não afetou os resultados da ultrassonificação avaliados pelo índice de tração e o T.E.A., sendo portanto representadas por uma única curva comum.

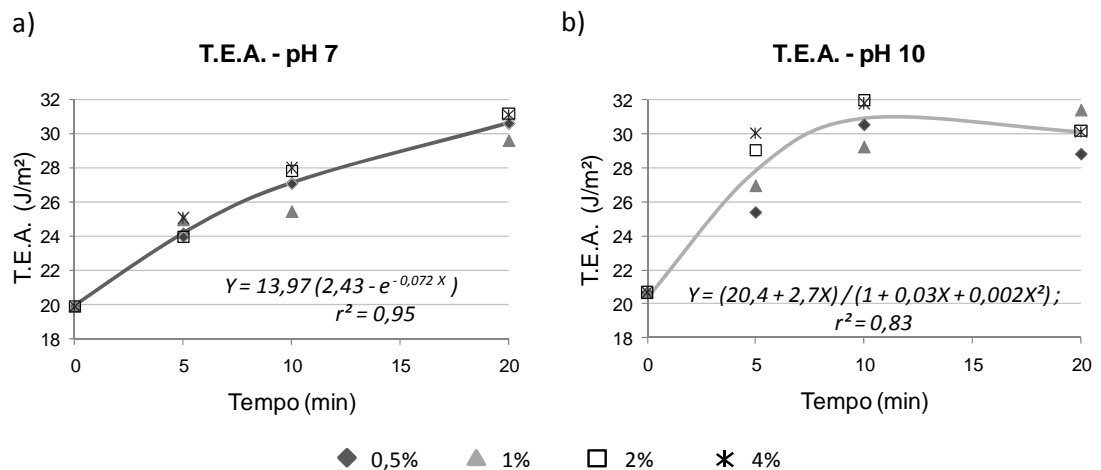


Figura 10 - Efeito do tratamento ultrassônico na energia absorvida durante a tração (T.E.A.) quando o tratamento foi realizado em pH 7 (a) e pH 10 (b).

Uma forma de estudar as hipóteses proposta acima é avaliar os efeitos dos tratamentos no Volume Específico Aparente do papel. Para uma mesma celulose, essa propriedade é governada pelo grau de colapsamento das fibras. O grau de colapsamento das fibras afeta diretamente a flexibilidade das mesmas e, conseqüentemente, a conformação da rede fibrosa determinando assim a área de contato interfibras.

Os resultados mostraram que o comportamento do Volume Específico Aparente com decorrer do tratamento ultrassônico foi semelhante entre o pH 7 (Figura 11a) e o

pH 10 (Figura 11b). Em ambos os casos o Volume Específico Aparente foi pouco afetado, reduzindo aproximadamente 3,5% após 20 minutos de ultrassonificação. Resultados semelhantes foram obtidos por Laine *et al.* (1977), Peixoto & Oliveira (2003) e Tatsumi *et al.* (2000).

Adicionalmente, para essa propriedade a polpa em pH 10 não se apresentou mais susceptível ao tratamento. Reforçando a idéia de que o tratamento ultrassônico atua predominantemente promovendo o desfibrilamento externo das fibras. No entanto, os resultados parecem demonstrar que o tratamento ultrassônico também resulta em aumento do grau de colapsamento das fibras, embora de forma pouco expressiva. Tal fato se relata nos perfis de tendência de desenvolvimento das propriedades de índice de tração e TEA mostrados anteriormente nas Figuras 9a, 9b e 10a, 10b, respectivamente.

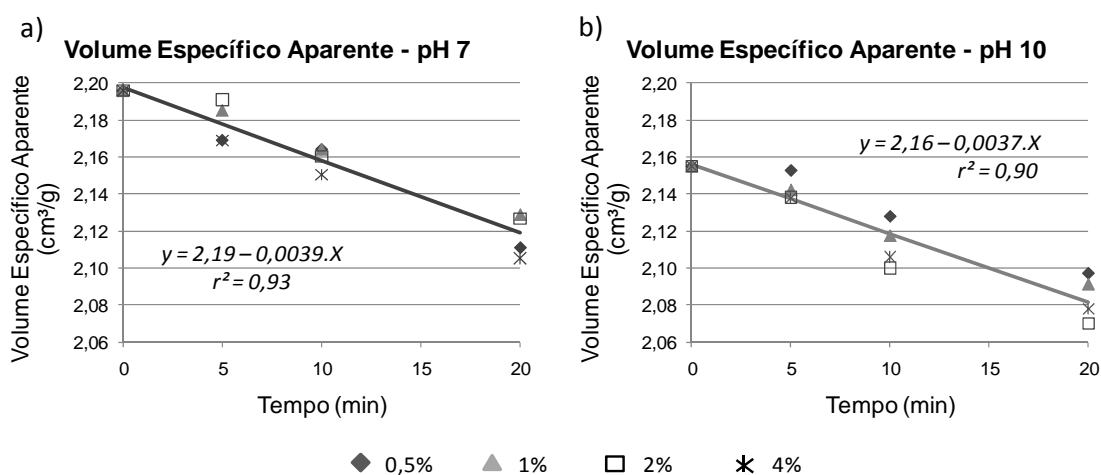


Figura 11 - Efeito do tratamento ultrassônico no Volume Específico Aparente quando o tratamento foi realizado em pH 7 (a) e pH 10 (b).

A fim de avaliar os impactos na estrutura das fibras, foi estudado o efeito do tratamento na resistência ao rasgo do papel. A resistência ao rasgo é influenciada por diversos fatores como comprimento de fibras, espessura de parede, fração parede, grau de colapsamento e capacidade de ligações interfibras. Entretanto, para uma mesma polpa, avaliar o índice de rasgo permite obter informações sobre o efeito de determinado tratamento na estrutura das fibras.

A Figura 12 demonstra que o tratamento ultrassônico gera poucos danos relevantes à estrutura fibrilar, possivelmente não afetando assim de forma relevante a resistência intrínseca das fibras. Nesse caso o pH praticamente não afetou os resultados. O pequeno aumento na propriedade deve estar relacionado com a melhor formação da

rede fibrosa. Novamente a consistência de massa não afetou os resultados. Portanto o desenvolvimento do índice de rasgo pode ser representado por uma única curva comum aos quatro níveis de consistências avaliados.

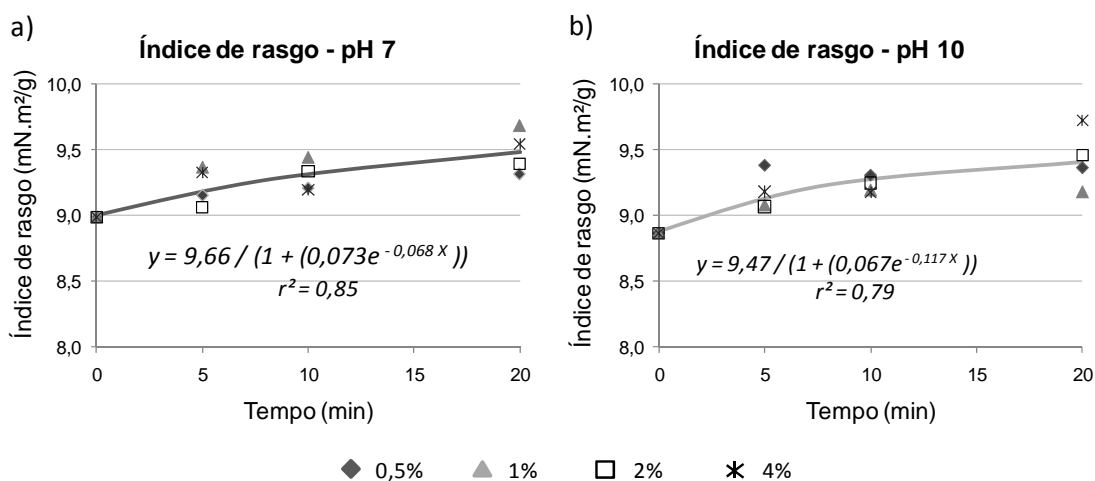


Figura 12 - Efeito do tratamento ultrassônico na resistência ao rasgo quando o tratamento foi realizado em pH 7 (a) e pH 10 (b).

Ainda em relação à Figura 12, diferente do pH e do tempo de tratamento, a consistência de massa pouco impactou nos efeitos do tratamento ultrassônico sobre a propriedade de índice de rasgo. Apesar de estatisticamente não haver diferença, houve uma tendência de maior eficiência do tratamento ultrassônico no índice de rasgo com o aumento da consistência de massa.

Em termos gerais nesse estudo, os valores de propriedades mecânicas obtidos para a consistência de 4% em quase todos os casos se apresentaram ligeiramente maiores do que os obtidos quando o tratamento foi realizado com consistência de 0,5%. Esse favorecimento causado pelo aumento da consistência de massa também foi observado nos estudos de Peixoto & Oliveira (2003).

Os resultados demonstraram que realizar a ultrassonificação da polpa em pH alcalino favorece o desenvolvimento das propriedades do papel. Esse comportamento também foi observado por Won & Lee (1996) e Peixoto (2002). Em meio alcalino as fibras estão mais hidratadas, o que facilita o colapsamento das mesmas durante a formação do papel, contribuindo para o desenvolvimento de propriedades de resistência. Essa afirmação é comprovada quando se compara os valores de volume específico aparente das polpas antes da ultrassonificação em pH 7 e pH 10, que foram de 2,20 cm³/g e 2,15 cm³/g respectivamente.

A diferença nas propriedades entre os pHs não se deve apenas aos efeitos do pH isoladamente nas fibras (efeito do maior colapsamento devido ao maior grau de hidratação da parede), mas também à sua interferência na eficiência do tratamento ultrassônico. Em condições alcalinas, as fibras estão mais susceptíveis aos efeitos das ondas ultrassônicas sendo eficientemente afetadas em menor tempo. No meio alcalino as superfícies das fibras se encontram mais abertas, com maiores diâmetros de seus micro poros. Com isso intensifica-se o surgimento de cavitação nas áreas da superfície das fibras, resultando em um desfibrilamento externo mais pronunciado.

4.1.2 Ultrassom vs refino em PFI

Quando comparado com o refino em PFI, a ultrassonificação foi menos eficiente para desenvolver a resistência à compressão RCT, tomando-se o °Schopper Riegler como propriedade de referência (Figura 13). Para um mesmo °Schopper Riegler, o RCT da polpa refinada em PFI é maior que o da polpa ultrassonificada.

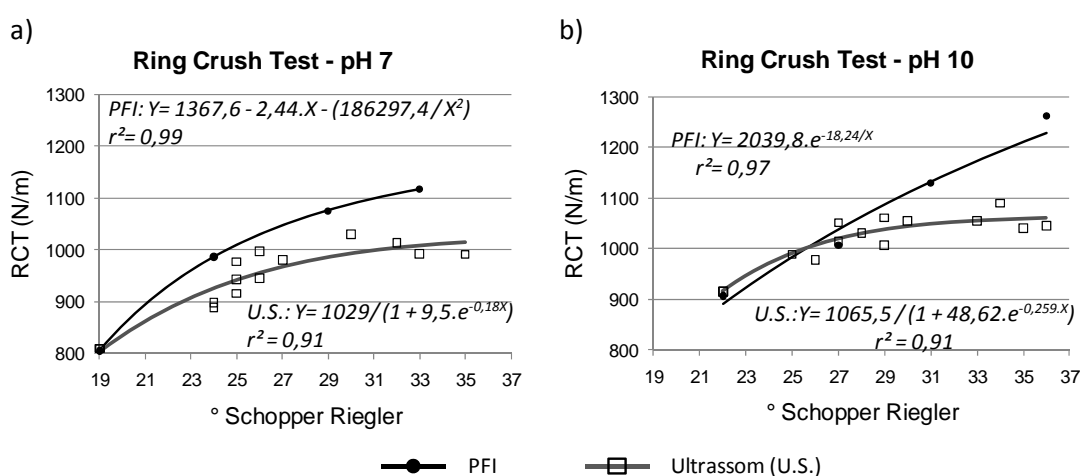


Figura 13 - Efeitos do tratamento ultrassônico e do refino em PFI, em pH 7(a) e pH 10(b), no RCT.

Efeito semelhante ao observado com o RCT ocorreu com o CMT (Figura 14). Com o aumento do tempo de ultrassonificação eleva-se o ° Schopper Riegler da polpa. Inicialmente, o aumento do °Schopper Riegler é acompanhado do desenvolvimento do RCT (Figura 13) e do CMT (Figura 14). A partir de determinado tempo de tratamento, observa-se o aumento do °Schopper Riegler sem desenvolvimento significativo das

propriedades RCT e CMT. O fato pode estar relacionado à elevada produção de finos acompanhada do pequeno impacto no colapsamento das fibras.

De fato, como será discutido adiante, a ultrassonificação produz mais finos que o refino em PFI para um mesmo desenvolvimento de propriedade. Para menores intensidades de tratamento, ou seja, na faixa de 28 a 30 °Schopper Riegler, a ultrassonificação alcançou os mesmos resultados da polpa refinada em PFI.

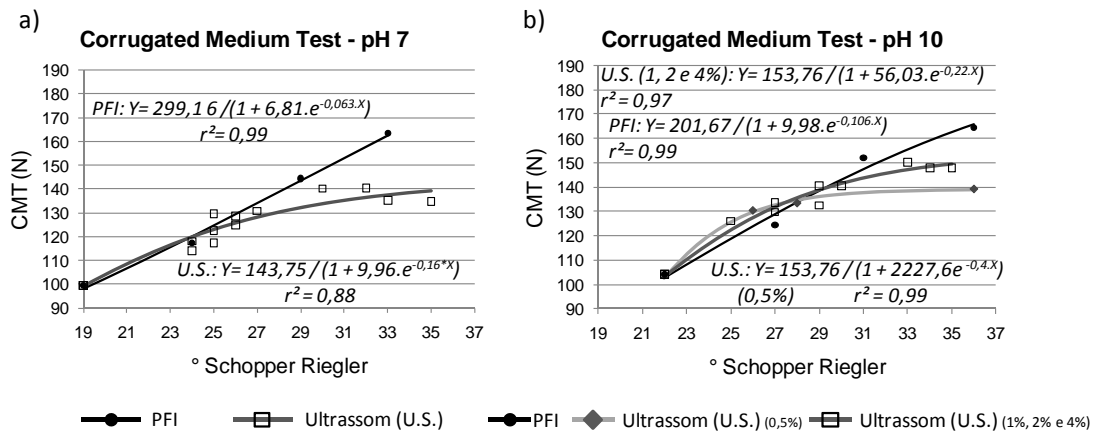


Figura 14 - Efeitos do tratamento ultrassônico e do refino em PFI, em pH 7(a) e pH 10(b), no CMT.

A consistência de massa não afetou os resultados da ultrassonificação quando o tratamento foi realizado em pH 7 (Figura 14a). Dessa forma, todas as consistências foram representadas por uma curva comum. No entanto, quando o tratamento ultrassônico foi realizado em pH 10, observou-se influência da consistência no desenvolvimento do CMT (Figura 14b). Neste caso, as consistências de 1%, 2% e 4% foram estatisticamente iguais entre si, diferindo da consistência de 0,5%, que apresentou o menor desenvolvimento do CMT.

O refino em PFI eleva mais o índice de tração do que a ultrassonificação, para um mesmo incremento do °Schopper Riegler (Figura 15). Entretanto a ultrassonificação também se apresentou eficiente em desenvolver a propriedade. O índice de tração nos indica uma idéia da capacidade de ligações interfibras. Analisando ainda a Figura 15 fica evidente que para um mesmo °Schopper Riegler, o refino em PFI promove maior capacidade de ligações interfibras. Como o tratamento ultrassônico pouco afeta o colapsamento das fibras e conseqüentemente a conformabilidade das mesmas umas sobre as outras, a maior capacidade de ligações se deve provavelmente por ação de desfibrilamento e as ligações interfibras obtida pelo PFI se deve à maior área de contato

entre as fibras por colapsamento. Todas as consistências de massa avaliadas estão representadas por uma curva comum uma vez que a consistência não afetou os resultados do tratamento ultrassônico.

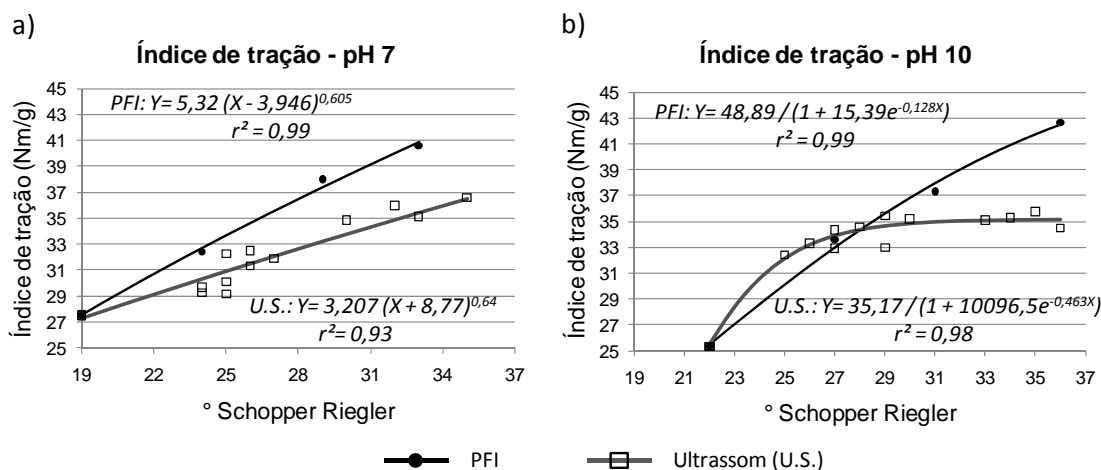


Figura 15 - Efeitos do tratamento ultrassônico e do refino em PFI, realizados em pH 7(a) e pH 10(b), na resistência à tração.

De maneira geral, as Figuras 13, 14 e 15 demonstram que para um mesmo aumento no °Schopper Riegler o PFI desenvolve mais as propriedades do papel do que o tratamento ultrassônico. Conforme discutido previamente, a ultrassonificação não é tão eficiente quanto o refino em PFI para promover o colapsamento das fibras. Entretanto, o tratamento ultrassônico atua na superfície das fibras promovendo o desfibrilamento externo, desprendendo materiais das fibras e elevando o teor de finos da massa (LAINE *et al.*, 1977; LAINE & GORING, 1977; WON & LEE, 1996; TATSUMI *et al.*, 2000; PEIXOTO, 2002).

Essas observações indicam que para um mesmo grau de enfiamento das fibras, o ultrassom apresenta um maior °Schopper Riegler. Esse fenômeno foi observado e está apresentado na Figura 16. Nesta Figura os tratamentos ultrassônicos realizados em diferentes consistências de massa são representados por uma curva comum uma vez que a consistência não influenciou nos resultados. Ainda na Figura 16 pode ser observado que independentemente do pH, o tratamento ultrassônico resulta em maior °Schopper Riegler que refino em PFI, para um mesmo Volume Específico Aparente.

A resistência a drenagem, expresso neste estudo pela determinação do °Schopper Riegler é afetada principalmente pelo grau de colapsamento das fibras e pelo teor de finos lamelares na formação do papel. O tratamento ultrassônico eleva o °Schopper Riegler com pouco impacto no volume específico aparente (que é diretamente

relacionado com o grau de colapsamento das fibras). O fato indica que a ultrassonificação em aparas não branqueadas resulta em elevada produção de finos. Tal consideração é fortalecida pelo comportamento do papel avaliado pelo teste de resistência à passagem de ar (Figura 17).

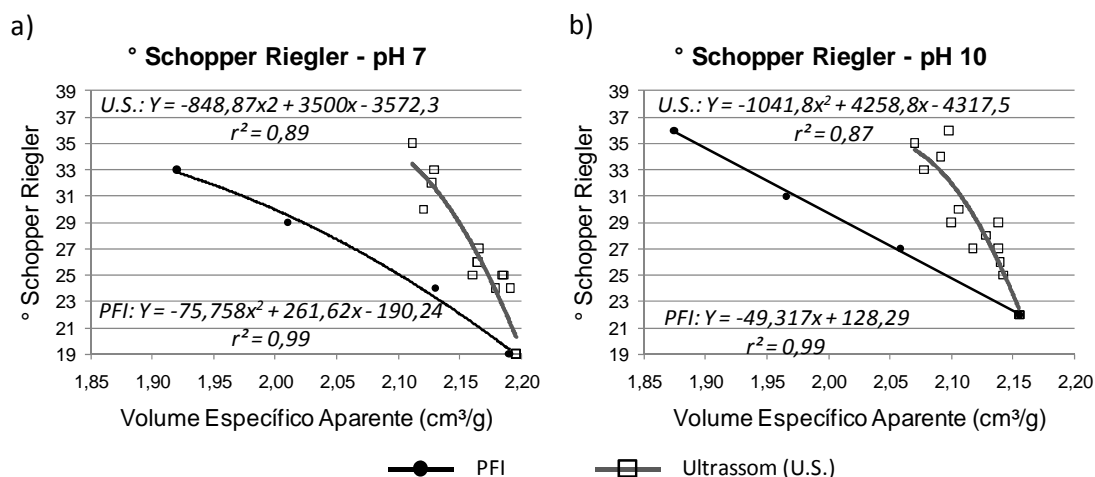


Figura 16 - Efeitos do tratamento ultrassônico e do refino em PFI, realizados em pH 7(a) e pH 10(b), no grau Schopper Riegler, tendo volume específico como propriedade de referência.

O teste de resistência à passagem de ar (Gurley) fornece informações sobre a porosidade da rede fibrosa. Assim como a resistência a drenagem (°SR), a resistência à passagem de ar é afetada pela conformidade das fibras (estritamente relacionada com o grau de colapsamento das mesmas) e pelo teor e tipo de finos.

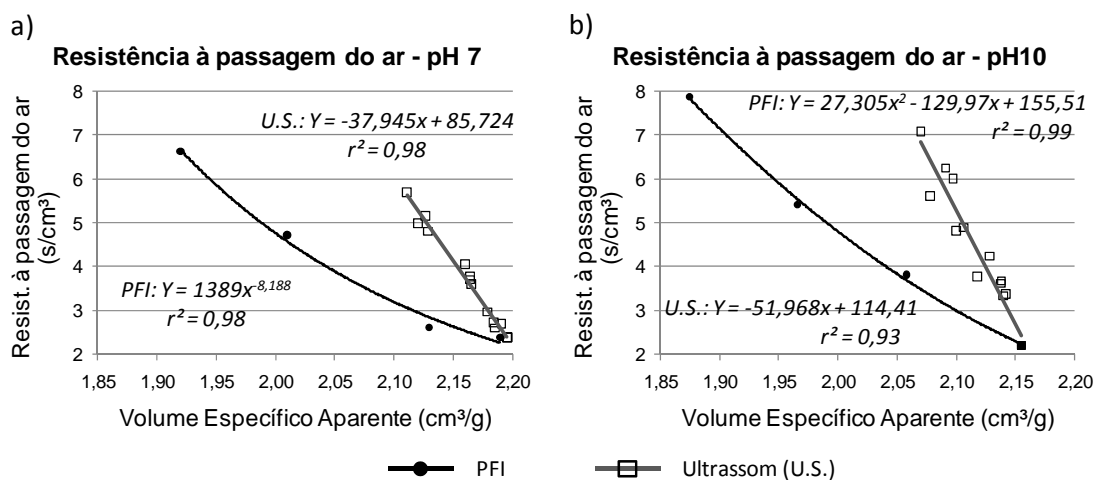


Figura 17 - Efeitos do tratamento ultrassônico e do refino em PFI, realizados em pH 7(a) e pH 10(b), na resistência à passagem de ar (Gurley).

Os resultados apresentados na Figura 17 demonstraram que para um mesmo volume específico aparente, ou seja, para um semelhante grau de colapsamento, a rede fibrosa do papel ultrassonificado se apresentava mais resistente à passagem de ar por estar com seus poros mais fechados “entupidos”. Esse maior entupimento da rede fibrosa se deve à presença em maior quantidade dos finos.

Para comprovar as considerações das propostas teóricas mencionadas anteriormente, as amostras refinadas em PFI e as amostras ultrassonificadas tiveram seus teores de finos quantificados. Os resultados confirmaram que a polpa (aparas de OCC recicladas) submetida ao tratamento ultrassônico contém maior teor de finos, para um mesmo ° Schopper Riegler (Figura 18). Para essa análise o material foi tratado em pH 8 e ultrassonificado em consistência de 3%.

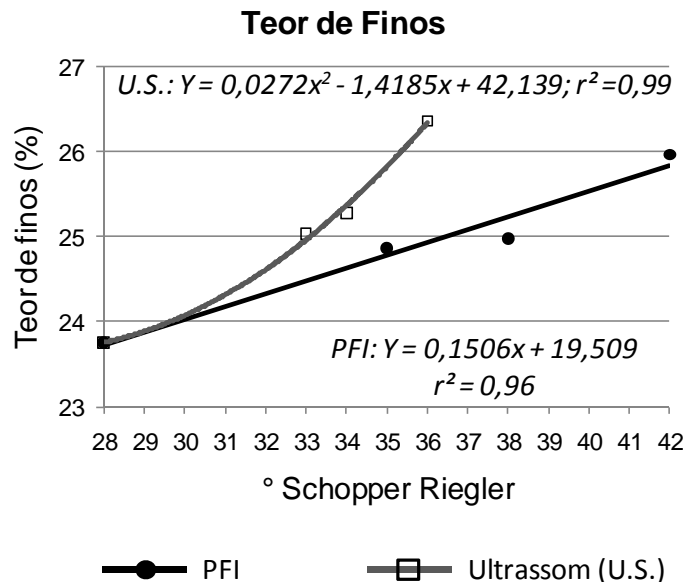


Figura 18 – Teor de finos de amostras ultrassonificadas ou refinadas em PFI.

4.2. Adição de hemiceluloses

4.2.1. Retenção

Os resultados demonstraram que apenas uma parcela das hemiceluloses adicionadas fica retida na rede fibrosa durante a formação do papel. Esse comportamento era esperado uma vez que o tratamento foi realizado sob condições que

possam ser aplicáveis industrialmente, diferindo um pouco das condições mais indicadas (temperatura e tempo mais elevados) para a retenção das hemiceluloses.

A Figura 19 demonstra que a polpa refinada em PFI (200 revoluções do moinho) e a polpa ultrassonificada (por 20 minutos) retêm mais hemiceluloses do que a polpa não refinada e não ultrassonificada (referência). Quando submetida à ultrassonificação ou ao refino em PFI, a superfície externa das fibras se encontra desfibrilada, o que aumenta o número de sítios de ligação aptos à adsorver as hemiceluloses. Além do mais, tais polpas tendem a reter maior quantidade de hemiceluloses durante a drenagem da massa na formação do papel.

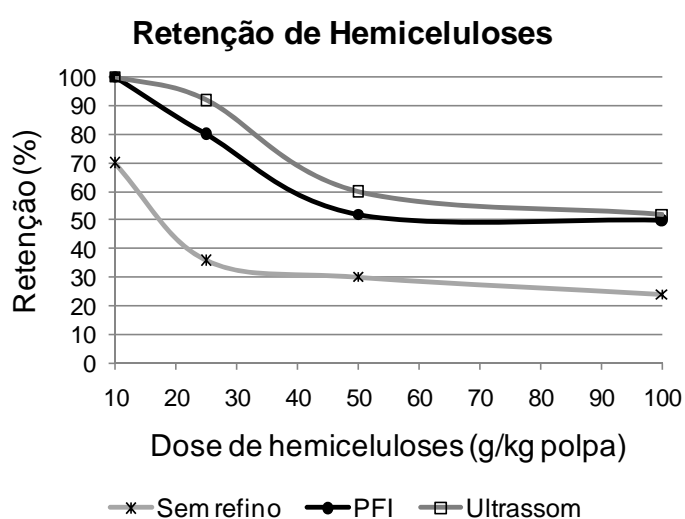


Figura 19 - Adsorção de hemiceluloses em polpas não refinadas (referência), refinadas (com 200 revoluções do PFI) e ultrassonificadas (por 20 minutos).

As fibras quando submetidas ao refino PFI ou à ultrassonificação se tornam mais colapsadas, conseqüentemente mais flexíveis e com maior capacidade de enfiamento. Com isso, durante a confecção do papel as fibras se conformam melhor umas sobre as outras, formando uma rede fibrosa mais fechada. Essa redução da porosidade da rede fibrosa favorece a retenção de hemiceluloses durante a drenagem da massa na formação das folhas de papéis.

Para baixas dosagens (10g/kg) a retenção foi de 100% para as polpas refinadas ou ultrassonificadas, mas de apenas 70% para a polpa referência. As taxas de retenção decresceram significativamente com o aumento da dosagem, tendendo a uma estabilização a partir da dosagem de 50g/kg. As menores taxas de retenção foram de 24%, para a polpa referência, e de 50% para as polpas tratadas com ultrassom ou

refinadas em PFI.

O decréscimo na taxa de retenção com o aumento da dosagem pode ser explicado pela disponibilidade de sítios de ligação aptos para adsorver as hemiceluloses. As fibras contêm limitados sítios de ligação onde as hemiceluloses podem se ligar. Quando aplicadas pequenas dosagens, as cadeias de hemiceluloses se conectam facilmente com esses sítios devido à disponibilidade dos mesmos, o que não acontece em altas dosagens. Com o aumento da dosagem, os polímeros encontram maior dificuldade para se ligarem às fibras, pois passam a disputar os sítios de ligação. Dessa forma, muitas moléculas não conseguem se ligar às fibras, reduzindo assim a taxa de retenção.

Quando se aplica dosagens bastante elevadas, observa-se que o percentual de retenção pouco se altera. Passando da dosagem de 50g/kg para 100g/kg o percentual de retenção permaneceu praticamente o mesmo (50%). Isso significa que, com esse aumento de dosagem, aproximadamente o dobro de hemiceluloses foi retida no papel. Esse fenômeno foi observado tanto no caso da polpa referência, como no caso das polpas refinadas em PFI ou ultrassonificadas.

Uma possível explicação é que conforme se aumenta a concentração de hemiceluloses no meio (aumento da dosagem de 50g/kg para 100g/kg), mais intenso se torna a formação de agregados de hemiceluloses (LINDER *et al.*, 2003). A formação de agregados de hemiceluloses favorece a adsorção desses polímeros nas fibras (HENRIKSSON & GATENHOLM, 2001; HANNUKSELA *et al.*, 2002; LINDER *et al.*, 2003; KABEL *et al.*, 2007; KÖHNKE *et al.*, 2008).

Uma análise mais detalhada da polpa demonstrou que o teor de xilanas foi o único que sofreu incremento expressivo com o tratamento (Tabela 4).

A hemiceluloses utilizada nesse tratamento foi obtida de uma polpa kraft branqueada de eucalipto. Nessa polpa o principal tipo de hemiceluloses é composto predominantemente de estruturas de xilanas. Com isso, o licor adicionado à massa continha principalmente xilanas.

Quando o tratamento foi realizado na polpa referência, o teor de hemiceluloses elevou-se de 20% para 22,4%, representando um incremento de 12%. Para a polpa refinada em PFI o teor de hemiceluloses aumentou 26,4%, passando de 19,7% para 24,9%, aproximadamente. Semelhante à polpa refinada em PFI, a polpa ultrassonificada apresentou um incremento de 25,6%, elevando seu teor de hemiceluloses de 20,3% para 25,5%.

Tabela 4 – Teores de hemiceluloses nas polpas referência, refinada em PFI e ultrassonificada.

	Dosagem de hemiceluloses (g/kg polpa)	Xilanas (%)	Galactanas (%)	Mananas (%)	Arabinanas (%)	Hemiceluloses (%)
Polpa não refinada	0	13,3	0,6	5,5	0,6	20
	10	13,4	0,8	5,8	0,7	20,7
	25	13,9	0,9	5,3	0,8	20,9
	50	14,9	0,6	5,3	0,7	21,5
	100	15,9	0,8	5	0,7	22,4
Polpa refinada em PFI (200 rev.)	0	12,6	0,8	5,4	0,9	19,7
	10	13,7	0,8	5,9	0,9	21,3
	25	14,4	0,8	5,7	0,8	21,7
	50	15,5	0,7	5,5	0,6	22,3
	100	17,9	0,8	5,3	0,9	24,9
Polpa tratada com ultrassom (20min.)	0	13,2	0,8	5,5	0,8	20,3
	10	14,5	0,8	5,7	0,7	21,7
	25	15	0,9	5,8	0,9	22,6
	50	16,3	0,7	5,6	0,7	23,3
	100	18,7	0,9	5,1	0,8	25,5

4.2.2. Efeitos da dosagem

A Figura 20 demonstra o efeito da adição de hemiceluloses na resistência à tração do papel. Os resultados apontaram que elevar o teor de hemiceluloses da polpa aumenta a resistência à tração do papel. Esse mesmo efeito é largamente reportado na literatura (SCHÖNBERG *et al.*, 2001; ANJOS *et al.*, 2005; DANIELSSON & LINDSTRÖM, 2005; SHIN & STROMBERG, 2006; KÖNHKE & GATENHOLM, 2007; KÖNHKE *et al.*, 2008; MOLINA *et al.*, 2008). A análise de identidade de modelos indica que o comportamento das polpas não refinada, refinada em PFI e ultrassonificada diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade. Portanto, o índice de tração foi representado por três curvas distintas.

O desenvolvimento máximo da propriedade foi obtido com a dosagem de 10% (100g/kg de polpa). Nessa condição, foi observado um incremento na resistência à tração de aproximadamente 37% na polpa referência, 43% na polpa refinada em PFI e 36% na polpa ultrassonificada. No entanto, é interessante notar que, mesmo com a dosagem de 1%, as resistências à tração da polpa referência, da polpa refinada em PFI e da polpa ultrassonificada aumentaram 12,8%, 13,4% e 14,7% respectivamente.

A dosagem de hemiceluloses afetou significativamente o grau de desenvolvimento da resistência à tração. Elevando a dosagem de 1% para 5%, a resistência à tração da polpa referência apresentou um incremento de 18,7%. No caso das polpas refinadas em PFI ou ultrassonificadas os desenvolvimentos da propriedade

após o mesmo aumento da dosagem foram de 19% e 18%, respectivamente.

Os resultados demonstram que há pouco efeito na propriedade quando se eleva a dosagem de 5% para 10%. Nessas dosagens a taxa de retenção foi de aproximadamente 50% nas polpas refinadas ou ultrassonificadas e de 24% e 30%, respectivamente, na polpa referência. Isso significa que, ao aumentar a dosagem de 5% para 10%, praticamente se dobra a quantidade de hemiceluloses retidas. No entanto, esse incremento no teor de hemiceluloses da polpa não afetou significativamente a resistência do papel.

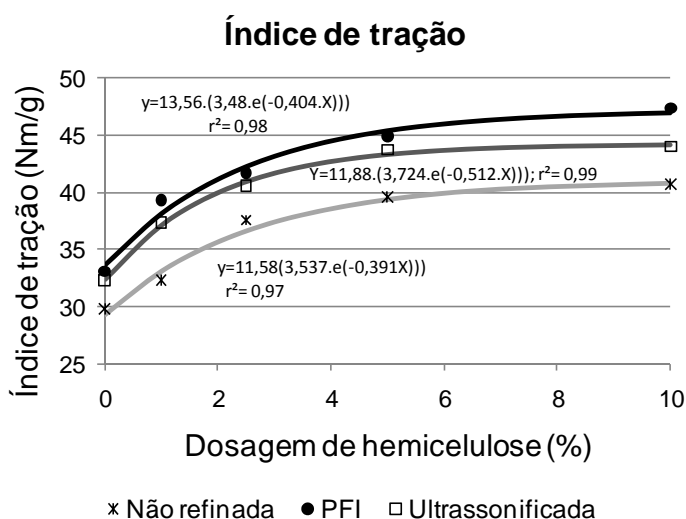


Figura 20 - Efeito da adição de hemiceluloses na resistência à tração.

Para avaliar a ação das hemiceluloses como formadoras de ligações interfibras, foi realizado o teste resistência de ligações interfibras. A resistência do papel quando mensurada através desse teste é muito influenciada pela capacidade de ligações interfibras (SCHÖNBERG *et al.*, 2001). Os resultados comprovaram que a adição de hemiceluloses aumenta significativamente a força de ligação interfibras (Figura 21).

A polpa referência e a polpa refinada em PFI apresentaram um incremento máximo de 48% e 50%, respectivamente, na resistência de ligações interfibras. A polpa ultrassonificada teve um incremento máximo de 43%. No entanto, para dosagens de apenas 1%, a propriedade aumentou 27% na polpa tratada com o ultrassom, enquanto que na polpa referência e na refinada em PFI apenas 17% e 18%, respectivamente. Na dosagem de 1% de hemiceluloses, a polpa ultrassonificada apresentou um incremento na propriedade maior do que o observado com a polpa refinada em PFI (embora tenha retido a mesma quantidade de hemiceluloses (Figura 19)). Esse comportamento pode

ser explicado pelo fato de que a polpa ultrassonificada inicialmente apresentava um menor valor da propriedade, apresentando assim um maior potencial para o seu desenvolvimento.

A polpa referência apresentava o menor valor inicial da propriedade, mas não teve um percentual de desenvolvimento muito elevado. Isso ocorreu porque a retenção de hemiceluloses nesse material foi significativamente menor do que as observadas nas outras polpas (70% de retenção na polpa referência e 100% de outras duas polpas (Figura 19)).

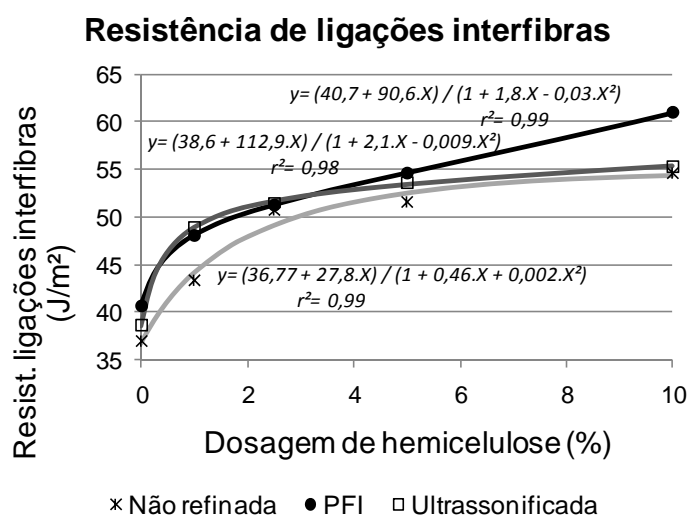


Figura 21- Efeito da adição de hemiceluloses na resistência de ligações interfibras

A resistência do papel à compressão, avaliada pelo teste de RCT, também foi beneficiada pela adição de hemiceluloses (Figura 22). A polpa refinada em PFI foi a que mais desenvolveu a propriedade, apresentando um incremento de 81,5%. A polpa ultrassonificada e a polpa referência apresentaram um incremento máximo de 46,8% e 55,2%, respectivamente. A análise de identidade de modelos indica que o comportamento das polpas não refinada, refinada em PFI e ultrassonificada diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade. Portanto, o índice de tração é representado por três curvas distintas.

A resistência à compressão foi fortemente influenciada pela adição de hemiceluloses, mesmo quando adicionadas pequenas quantidades. Com a dosagem de 1% (10g/kg de polpa) o RCT da polpa referência, da polpa refinada em PFI e da polpa ultrassonificada aumentou 31,5%, 34,7% e 27,4%, respectivamente.

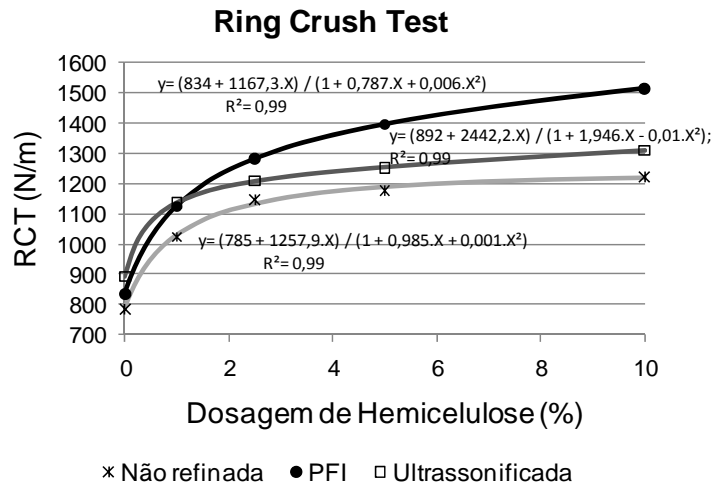


Figura 22 - Efeito da adição de hemiceluloses na resistência à compressão (RCT).

Além de atuar formando ligações interfibras, as hemiceluloses facilitam a hidratação das fibras intensificando assim o colapsamento das mesmas (VAALER *et al.*, 2002; ANJOS *et al.*, 2005; KÖHNKE & GATENHOLM, 2007; MOLINA *et al.*, 2008; KÖHNKE *et al.*, 2008). Uma forma indireta de se avaliar o grau de colapsamento das fibras é através do volume específico aparente do papel.

A adição de hemiceluloses reduziu o Volume Específico Aparente do papel (Figura 23). Esses resultados sugerem que, quanto maior for o teor de hemiceluloses da polpa, mais intenso é o colapsamento das fibras. Esse comportamento foi menos pronunciado na polpa referência uma vez que, para uma mesma dosagem, a retenção de hemiceluloses é menor.

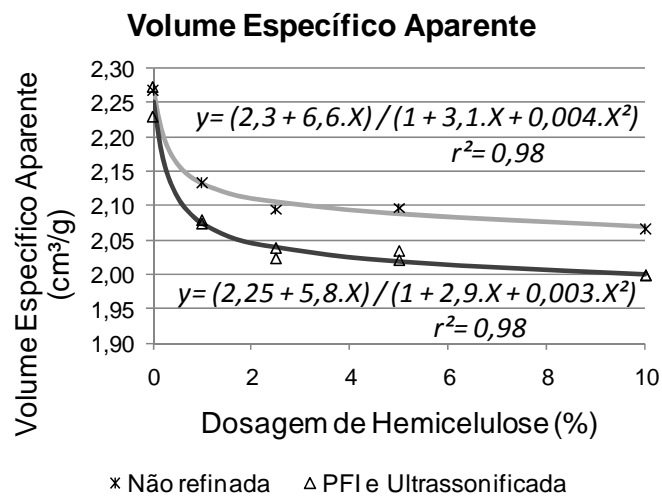


Figura 23 - Efeito da adição de hemiceluloses no volume específico aparente das folhas de papéis formadas.

As polpas refinadas em PFI ou ultrassonificadas não diferiram estatisticamente, sendo assim representadas pela mesma curva de comportamento na Figura 23. Fato este não observado quando comparadas com a polpa não refinada, diferindo portanto dos dois tratamentos com 95% de confiabilidade estatística.

A adição de hemiceluloses também aumentou o °Schopper Riegler da polpa (Figura 24). Na Figura 24 o aumento da dosagem de hemiceluloses é representado pelo desenvolvimento do índice de tração, uma vez que adicionar hemiceluloses na polpa aumentou a resistência à tração do papel. Ao analisar a curva referente a polpa enriquecida com hemiceluloses (Figura 24), observa-se que a partir de determinada dosagem (dosagem que confere um índice de tração de 35N.m/g à polpa), o aumento da dosagem (representado pelo aumento do índice de tração) não afetou o °Schopper Riegler da polpa. Em outras palavras, a partir de certa dosagem, introduzir mais hemiceluloses desenvolve a resistência à tração do papel sem impactar na resistência a drenagem da massa.

O incremento no °Schopper Riegler decorrente da adição de hemiceluloses é semelhante ao observado com o refino em PFI e com a ultrassonificação, para um mesmo aumento do índice de tração (Figura 24). Utilizando o índice de tração como propriedade referência, foi observado que para pequenos desenvolvimentos na resistência à tração (30 a 35 N.m/g), o desenvolvimento do °Schopper Riegler foi semelhante entre as três tecnologias avaliadas.

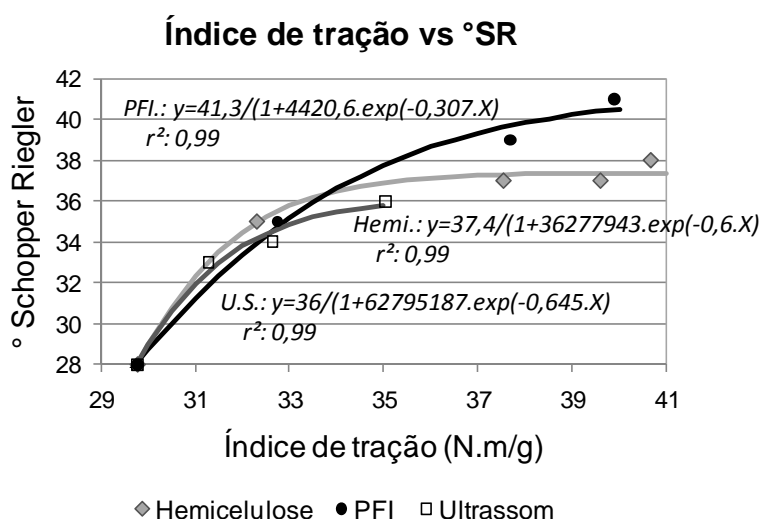


Figura 24 - Efeito na resistência a drenagem decorrente da adição de hemiceluloses, refino em PFI ou ultrassonificação.

A Figura 24 indica que para índices de tração mais elevados a adição de hemiceluloses impacta menos na resistência à drenagem da massa do que o refino em PFI. Esse diferente comportamento entre o PFI e a adição de hemiceluloses pode ser explicado pelos efeitos no colapsamento das fibras. Diferente da adição de hemiceluloses, o refino PFI continuamente promove o colapsamento das fibras. Como representado indiretamente pelo volume específico aparente mostrado na Figura 23, a partir de determinada dosagem, a adição de hemiceluloses não afeta o volume específico aparente do papel. Mesmo sem impactar no volume específico aparente, o incremento do teor de hemiceluloses continua elevando a resistência mecânica do papel, conforme apresentado e discutido anteriormente.

Os resultados comprovaram que a adição de hemiceluloses, mesmo em baixas quantidades, desenvolve significativamente a resistência mecânica dos papéis. Esse efeito está de acordo com o descrito na literatura (MILANEZ, 1982; SCHÖNBERG *et al.*, 2001; MOLIN & TEDER, 2002; ANJOS *et al.*, 2005; DANIELSSON & LINDSTRÖM, 2005; KÖHNKE & GATENHOLM, 2007; KÖHNKE *et al.*, 2008; MOLINA *et al.*, 2008).

De uma maneira geral, as propriedades do papel são favorecidas pelo aumento do teor de hemiceluloses até certo valor. Como demonstrado nas Figuras 20, 21 e 22, a partir de certa dosagem (5g/kg), o grau de desenvolvimento das propriedades físico-mecânicas do papel tende a ser pouco acentuado, mesmo havendo um incremento significativo no teor de hemiceluloses da polpa. O fato sugere que a partir de determinada quantidade de hemiceluloses retida no papel, a retenção de mais hemiceluloses ocorre de forma que não afete a resistência do papel.

A polpa refinada em PFI apresentou o maior potencial de desenvolvimento das propriedades decorrente da adição de hemiceluloses. Comparando com a polpa referência, esse comportamento pode ser explicado devido à diferença entre a taxa de retenção de hemiceluloses (maior na polpa refinada em PFI). No entanto, a polpa ultrassonificada reteve a mesma quantidade de hemiceluloses que a polpa refinada em PFI, mas desenvolveu menos intensamente as propriedades do papel. Como demonstrado anteriormente, o ultrassom atua intensamente na superfície externa das fibras. Segundo Laine & Goring (1977), essa ação resulta em expressivos danos estruturais na superfície das fibras. Com isso, a hipótese aqui sugerida é de que parte das hemiceluloses adsorvidas pode estar atuando preenchendo esses danos estruturais, reduzindo assim o número de cadeias aptas a formarem ligações interfibras.

4.2.3. Influencia do grau de refino e de ultrassonificação

Outra estratégia adicional utilizada no estudo foi avaliar os efeitos do grau de refino e do tempo de tratamento ultrassônico da polpa no resultado da adição de hemiceluloses. Para isso fixou-se a dosagem de hemiceluloses (100g/kg de polpa). Os refinamentos em PFI foram realizados com 200, 400 e 600 revoluções, e a ultrassonificação nos tempos de 5, 10 e 20 minutos. Posteriormente, a adição de hemiceluloses foi realizada.

As figuras 25(a) e 25(b) apresentam os efeitos do refino em PFI e da ultrassonificação, respectivamente, na resistência a compressão (RCT) em polpa controle e em polpa enriquecidas com hemiceluloses (100g/kg de polpa). Nota-se que através da adição de hemiceluloses houve maior desenvolvimento das propriedades do que quando foi realizado apenas o refino em PFI ou o tratamento ultrassônico. Enquanto que apenas com a adição de hemiceluloses obteve-se um aumento de 53% no RCT, o refino em PFI elevou a propriedade em 44% e o tratamento ultrassônico resultou no incremento de apenas 25% na propriedade de RCT. Obviamente, estatisticamente diferentes em 5% de probabilidade pelos testes de identidade de modelos.

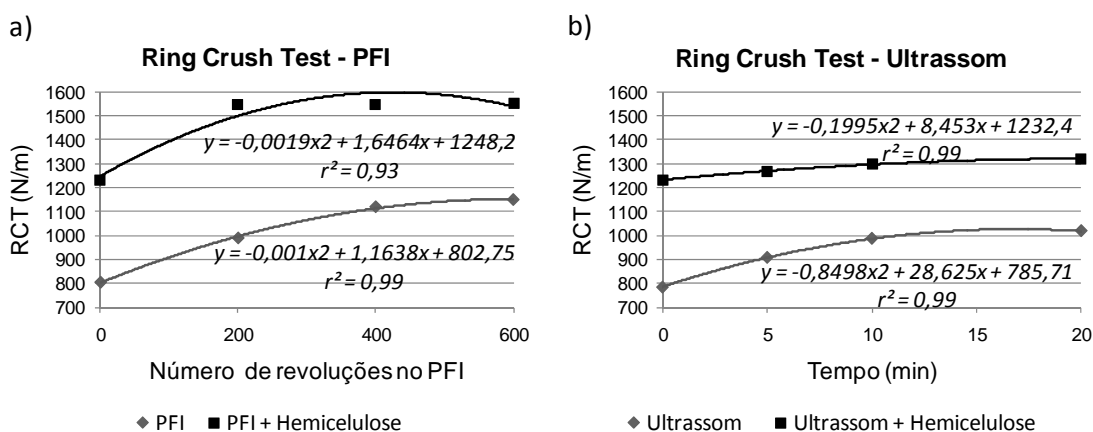


Figura 25 - Efeito da adição de hemiceluloses em polpas ultrassonificadas e refinadas em PFI na resistência à compressão (RCT).

A resistência à compressão avaliada pelo CMT apresentou comportamento semelhante ao da propriedade RCT (Figura 26). O enriquecimento com hemiceluloses da polpa não refinada resultou num aumento de 51% no CMT. Conforme o esperado, as curvas foram estatisticamente diferentes em 5% de probabilidade de acordo com o teste de identidade de modelos.

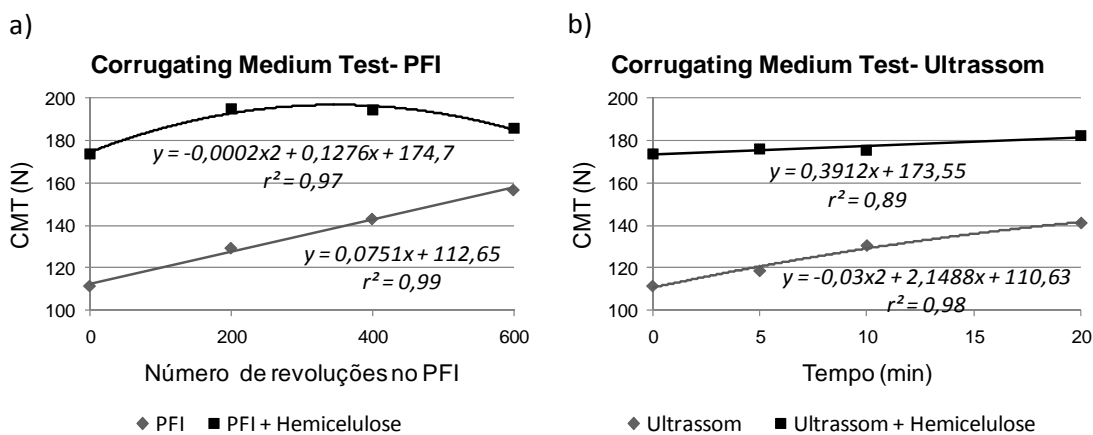


Figura 26 - Efeito da adição de hemiceluloses em polpas ultrassonificadas e refinadas em PFI na resistência à compressão (CMT).

A Figura 27 apresenta o efeito da adição de hemiceluloses (100g/kg de polpa) na resistência à tração do papel. A adição das hemiceluloses foi tão eficiente quanto o refino em PFI até o nível máximo de 600 revoluções avaliado, e mais eficiente do que a ultrassonificação para o desenvolvimento da propriedade.

Semelhante ao ocorrido com as propriedades de compressão, o desenvolvimento da propriedade de tração decorrente da adição de hemiceluloses foi o mesmo independentemente do tempo de ultrassonificação ao qual a polpa fora submetida. O fato demonstra, pela linearidade da equação, que os benefícios da adição de hemiceluloses não foram intensificados pelo tempo de tratamento ultrassônico da polpa na qual as hemiceluloses foram adicionadas. Entretanto, elevando-se o grau de refino de uma polpa, maior será o incremento do índice de tração ao se adicionar hemiceluloses.

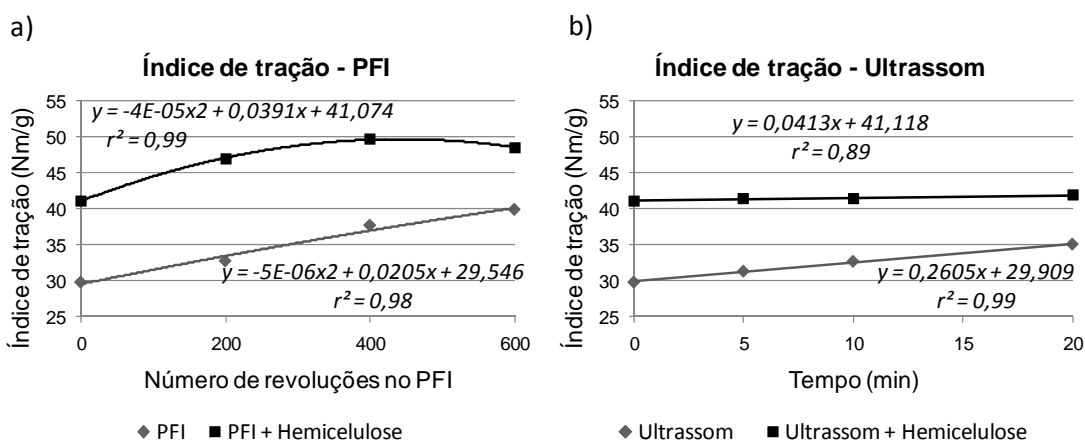


Figura 27 - Efeito da adição de hemiceluloses em polpas ultrassonificadas e refinadas em PFI na resistência à tração.

Os resultados demonstraram que quando se realiza a adição de hemiceluloses, se torna menor a necessidade de refino para se obter o desenvolvimento máximo de uma propriedade. Embora, passar de 400 revoluções em PFI para 600 não intensificou os efeitos da adição de hemiceluloses nas propriedades do papel.

Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura. As hemiceluloses auxiliam na hidratação da parede fibrilar, intensificando assim o colapsamento das fibras o que reduz a necessidade de refino (VAALER *et al.*, 2002; ANJOS *et al.*, 2005; KÖHNKE & GATENHOLM, 2007; KÖHNKE *et al.*, 2008; MOLINA *et al.*, 2008).

O efeito do teor de hemiceluloses no grau de colapsamento das fibras pode ser observado indiretamente na Figura 28(a). O volume específico aparente foi utilizado como indicativo do grau de colapsamento das fibras.

Os resultados demonstraram que, através do refino em PFI, a polpa enriquecida com hemiceluloses apresentou maior redução do Volume Específico Aparente do que a polpa referência (sem adição de hemiceluloses). Além do mais, mesmo sem refino em PFI ou ultrassonificação, a polpa contendo maior teor de hemiceluloses apresentou menor Volume Específico Aparente. O mesmo ocorreu quando a polpa foi ultrassonificada (Figura 28b). Quando foi adicionada hemiceluloses, houve redução do volume específico aparente (Figura 28b). Sem a adição de hemiceluloses a ultrassonificação não afetou de forma significativa o Volume Específico Aparente do papel.

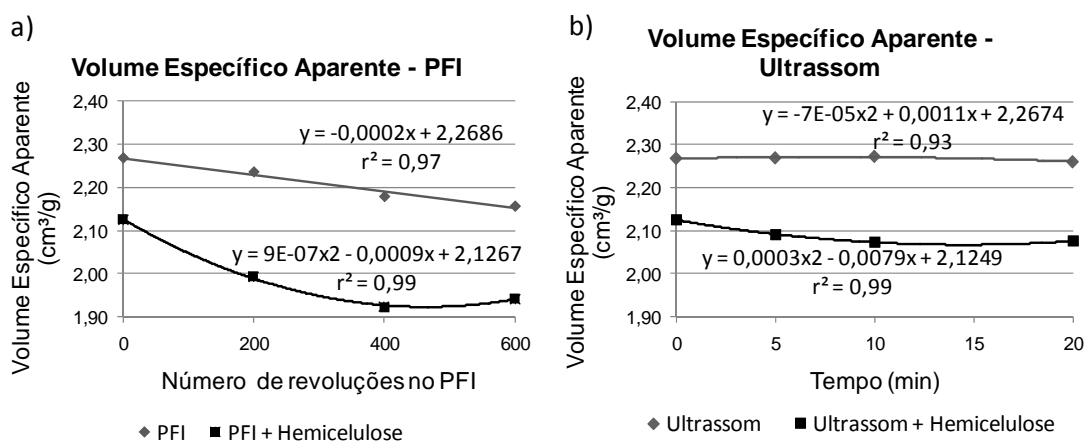


Figura 28 - Efeito da adição de hemiceluloses no volume específico aparente em polpas ultrassonificadas e refinadas em PFI.

Como demonstrado nas Figuras 25b, 26b, 27b e 28b, o desenvolvimento das

propriedades do papel decorrente da adição de hemiceluloses é pouco influenciado pelo grau de ultrassonificação da polpa (tempo de tratamento ultrassônico que a polpa sofreu antes das hemiceluloses serem adicionadas à polpa). Uma possível explicação é que o grau de ultrassonificação da polpa pouco influenciou na retenção de hemiceluloses. Como demonstrado na Figura 18b, o tratamento ultrassônico pouco afetou o volume específico do papel. O Volume Específico Aparente influencia na porosidade do papel durante a formação da folha. Como mencionado anteriormente no item 4.2.1, a retenção de hemiceluloses é favorecida pela redução da porosidade do papel durante a formação da folha. Por impactar pouco no volume específico aparente, o tratamento ultrassônico possivelmente pouco afeta a retenção de hemiceluloses.

No entanto, mesmo não promovendo significativamente o colapsamento das fibras (conforme discutido anteriormente no item 4.1.1), o ultrassom produz considerável quantidade de finos, o que tende a afetar a porosidade da rede fibrosa. Entretanto, esse impacto na drenabilidade, avaliado pelo °Schopper Riegler, foi menos expressivo do que o observado quando a polpa foi refinada em PFI (Figura 18). Com o tempo de tratamento ultrassônico de 20 minutos o °Schopper Riegler aumentou 28%, enquanto que com 600 revoluções em PFI o incremento nessa propriedade foi de 50%.

Tais considerações sugerem que o tempo de tratamento ultrassônico pode influenciar na retenção de hemiceluloses, uma vez que afeta a drenabilidade da massa. No entanto, o favorecimento na retenção de hemiceluloses devido ao grau de ultrassonificação da polpa deve ser pouco expressivo e neste caso surtindo pouco efeito nas propriedades do papel. Para reforçar essa idéia, de acordo com discussões anteriores no item 4.2.3, parte das hemiceluloses retidas na polpa ultrassonificada não contribui no desenvolvimento das propriedades do papel.

5. CONCLUSÕES

A tecnologia de ultrassonificação avaliada nesse experimento demonstrou ser eficiente para desenvolver as propriedades do papel reciclado. Os efeitos da ultrassonificação da polpa foram intensificados com o aumento do pH da polpa e do tempo de tratamento. A consistência de massa praticamente não afetou o tratamento ultrassônico.

A ultrassonificação da polpa pode substituir o refino convencional ou ser utilizado em conjunto. A substituição do refino convencional pelo tratamento ultrassônico pontencialmente resultaria na produção de papel reciclado com maior resistência mecânica para um mesmo valor de volume específico aparente.

Os resultados demonstraram que aumentar o teor de hemiceluloses da polpa através da adição de licor rico em hemiceluloses, contribui significativamente para o desenvolvimento das propriedades do papel reciclado. Baixas dosagens de hemiceluloses foram suficientes para aumentar a resistência mecânica do papel. A adição de hemiceluloses à polpa resultou em um desenvolvimento da resistência mecânica do papel de forma mais expressiva do que o desenvolvimento observado através do refino em PFI ou do tratamento ultrassônico da polpa.

A retenção de hemiceluloses foi favorecida quando a polpa foi previamente refinada em PFI ou ultrassonificada. Refinar ou ultrassonificar a polpa antes de adicionar as hemiceluloses aumenta a eficiência dessa tecnologia, aumentando assim a sua viabilidade econômica.

Os resultados desse experimento demonstram que submeter as fibras secundárias ao tratamento ultrassônico, ou adicionar hemiceluloses na massa, permite um relevante aumento da qualidade do papel reciclado.

REFERÊNCIAS

1. ANJOS, O.; SANTOS, A.; SIMÕES, R. Efeito do teor de hemiceluloses na qualidade do papel produzido com fibra de Eucalipto In: Congresso Florestal Nacional, 5, 2005, Portugal. **Actas das comunicações**. Viseu: SPCF, 2005. Disponível em: <www.esac.pt/cernas/cfn5/tema4.htm>. Acesso em: 15 dez. 2009.
2. BRACELPA - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. Apresenta informações sobre o setor brasileiro de celulose e papel. Disponível em: <www.bracelpa.org.br>. Acesso em: 22 abr. 2009.
3. AURELL, R. Increasing kraft pulp yield by redeposition of hemicelluloses. **Tappi Journal**, Atlanta, n. 48, v. 2, p. 80-84, fev. 1965.
4. BRODEUR, P. H. & GERHARDSTEIN, J. P. Overview of applications of ultrasonics in pulp and paper industry. In: Ultrasonics Symposium, 1998, Japan. **Proceedings**. Sendai. Disponível em: <www.ieeexplore.ieee.org>. Acesso em: 23 de fev. 2010.
5. CARDOSO, G. S.; ANDRIONI, J. L. L.; COELHO, G. A.; PITA, J. M. Avaliação das propriedades óticas e morfológicas das misturas de fibras em função do número de reciclagens, através da teoria de Kubelka-Munk. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL ABTCP, 31, 1998, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1998.

6. COLODETTE, J. L. **Química da Madeira**. Viçosa: UFV, 2009. 116 p. Apostila.
7. CEMPRE - COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM. Apresenta informações sobre as diversas atividades de reciclagem no Brasil. Disponível em: <<http://www.cempre.org.br>>. Acesso em: 22 abr. 2009.
8. CTA - CENTRO DE TECNOLOGIA AVANÇADA INDÚSTRIA E COMERCIO Ltda. Apresenta informações sobre a tecnologia de ultrassom. Disponível em: <<http://www.cta-ultrasom.com.br/index.htm>>. Acesso em: 12 mai. 2009.
9. DANIELSSON, S. **Xylan reactions in kraft cooking: Process and product considerations**. 2007. 73 p. Tese (Doutorado) - Royal Institute of Technology, Stockholm.
10. DANIELSSON, S.; LINDSTRÖM, M. E. Influence of birch xylan adsorption during kraft cooking on softwood pulp strength. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, Stockholm, v. 20, n. 4, p. 436-441, 2005.
11. DEFOE, R. J. Optimal reining conditions for development of OCC pulp properties. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 76, n. 2, p. 157-161, fev. 1993.
12. ELLIS, R. L. & SEDLACHEK, K. Recycled vs virgin fiber characteristics: a comparison. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 76, n. 2, p. 143-146, fev. 1993.
13. GAVAZZO, G. B.; VALADE, J. L.; LAW, K. N.; PARIS, J. Comportamiento de pulpas termomecânicas, quimitemecânicas y quimimecânicas de píceas negra durante el reciclado In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL ABTCP, 28., 1995, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1995. p. 343-357.
14. GESS, M. J. **Retention of fines and fillers during papermaking**. Atlanta: TAPPI, 1998. 357 p.

15. HANNUKSELA T, TENKANEN M, HOLMBOM B (2002) Sorption of dissolved galactoglucomannans and galactomannans to bleached kraft pulp. **Cellulose**, v. 9, n. 3-4, p. 251–261, set. 2002.
16. HANSON, J. A. & HARTLER, N. Sorption of hemicelluloses on cellulose fibers. **Svensk Papperstidning**, Stockholm v.17, n.72, p. 521-530, 1969.
17. HENRIKSSON, Å.; & GATENHOLM, P. Controlled assembly of glucuronoxylans onto cellulose fibres. **Holzforschung**, Berlin, v. 55, n. 5, p. 494-502, 2001.
18. HOLIK, H. Unit operations and equipment in recycled fiber processing. In: GÖTTSCHING, L. & PAKARINEN, H. **Recycled fiber and deinking**. Helsinki: PI/TAPPY PRESS, 2000, cap. 5, p. 91-209.
19. HOWARD, R. C. & BICHARD, W. The basic effects of recycling on pulp properties. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montreal, v. 18, n. 4, p. 151-159, jul. 1992.
20. HOWARD, R. C. The effects of recycling on paper quality. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montreal, v. 16, n. 5, p. 143-149, set. 1990.
21. KABEL, M. A.; BORNE, H.; VINCKEN, J. P.; VORAGEN, A. G. J.; SCHOLS, H. A. Structural differences of xylans affect their interaction with cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 1, p. 94-105, mai. 2007.
22. KETTUNEM, J.; LAINE, J. E., YRJÄLÄ, I.; VIRKOLA, N.-E. Aspects of strength development in fibres produced by different pulping methods. **Paperi Ja Puu**, Helsinki, v. 64, n. 4, p. 205-211, 1982.
23. KÖHNKE, T.; GATENHOLM, P. The effect of controlled glucouronoxylan adsorption on drying-induced strength loss of bleached softwood pulp. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, Stockholm, v. 22, n. 4, p. 508-515, 2007.

24. KÖHNKE, T.; PUJOLRAS, C.; ROUBROEKS, J. P.; GATENHOLM. The effect of barley husk arabinoxylan adsorption on the properties of cellulose fibres. **Cellulose**, v. 15, n. 4, p. 537-546, ago. 2008.
25. LAINE, J. E. & GORING, D. A. I. Influence of ultrasonic irradiation on the properties of cellulosic fibres. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 11, n. 5, p. 561-567, 1977.
26. LAINE, J. E.; MACLEOD, J. M.; BOLKER, H. I.; GORING, D. A. I. Application of ultrasound in pulp and paper technology. **Paper Ja Puu: Paper och Trä**, Specialnummer, Helsinki, v. 59, p. 235-247, 1977.
27. LEOPOLD, B. & MCINTOSH, D. C. Chemical composition and physical properties of wood fibres. III: Tensile strength of individual fibres from alkali extracted loblolly pine holocellulose. **Tappi Journal**, Atlanta, n. 3. v. 44, p. 235-240, 1961.
28. LINDER, A.; BERGMAN, R.; BODIN, A.; GATENHOLM, P. Mechanism of assembly of xylan onto cellulose surfaces. **Langmuir**, v. 19, n. 12, p. 5072-5077, 2003. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la0341355>>. Acesso em: 4 jan. 2010.
29. LUMIAINEN, J. J. Do recycled fibres need refining? **Paper Ja Puu**, Helsinki, v. 74, n. 4, p. 319-322, 1992a.
30. LUMIAINEN, J. J. Refining recycled fibers: advantages and disadvantages. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 75, n. 8, p. 92-97 ago. 1992b.
31. MILANEZ, A. F.; BARTH, P. P. O.; PINHO, N. C.; VESZ, J. B. V. Influência das hemiceluloses nas propriedades óticas e físico-mecânicas da polpa. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL ABTCP, 15, 1982, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, p. 155-170. 1982.

32. MINOR, J. L. & ATALLA, R. H. Strength loss in recycled fibers and methods of restoration. In: MATERIAL RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM, 1992, Pittsburgh. **Proceedings...** p. 215-228. 1992.
33. MINOR, J. L.; SCOTT, C. T.; ATALLA, R. H. Restoring bonding strength to recycled fiber. In. RECYCLING SYMPOSIUM, 1993, New Orelans. **Anais...** Atlanta: Tappi Press, p. 379-381. 1993.
34. MOLIN, U. & TEDER, A. Importance of cellulose/hemicellulose ratio for pulp strength. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, Stockholm, v. 17, n. 1, p. 14-19, 2002.
35. MOLINA, E. M. A.; MOGOLLÓN, G. ; COLODETTE, J. L. Efecto de las xilanas en la refinabilidad y propiedades físico-mecánicas de pulpa kraft de eucalyptus spp.. In: CONGRESO IBEROAMERICANO de INVESTIGACIÓN en CELULOSA y PAPEL, 2008, Guadalajara. **Anais...** CIADICYP, 2008.
Disponível em: < <http://www.riadicyp.org.ar/downloads/ciadi2008/27.pdf>>.
Acesso: 17 mar. 2010.
36. MORAES, R. G. **Secagem por radiações microondas e seus efeitos nas propriedades de papeis reciclados.** 2004. 78 p. Tese (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
37. MUGUET, M. C. S. **Métodos alternativos para deposição de xilanas em polpas de eucalipto.** 2009. 53 p. Dissertação (Mestrado Profissionalizante em Tecnologia de Celulose e Papel) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
38. OLIVEIRA, R. C.; SABIONI, L. Recuperação da qualidade de papeis de eucalipto no processo de reciclagem. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 26, n. 1, p. 107-119, jan. 2002.
39. OSTERBERG, M.; LAINE, J.; STENIUS, P.; KUMPULAINEN, A.; CLAESSEON, P. M. Forces between Xylan-Coated Surfaces: Effect of Polymer Charge Density

- and Background Electrolyte. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 242, p. 59–66, 2001.
40. PATIÑO, O. A. & KIYOHARA, R. S. Estudo laboratorial das características fibrosas em função dos números de reciclagem. In. SEMANA DE CELULOSE E PAPEL, 4., 1997, Curitiba. **Anais...** Curitiba, SENAI-CETCEP, 1997.
 41. PEIXOTO, R. S. & OLIVEIRA, R. C. O efeito da refinação na recuperação das propriedades físico-mecânicas de papeis reciclados de pinus. **O Papel**, São Paulo, v. 64, n. 8, p. 87-99, 2003.
 42. PEIXOTO, R. S. **Utilização de vibrações ultra-sônicas para o refino de celulose kraft de eucalipto**. 2002. 77 p. Tese (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
 43. PETERSON, S. E.; RYDHOLM, S. A. Hemicelluloses and paper properties of birch pulps. **Svensk Papperstidning**, Stockholm, v. 64, n. 1, p. 4-17, 1961.
 44. REGAZZI, A. Teste para identificar a identidade de modelos de regressão e igualdade de alguns parâmetros num modelo polinomial ortogonal. **Revista Ceres**. Viçosa, v. 40, n. 228, p. 176-195, 2003.
 45. REGAZZI, A. J. & SILVA, C. H. Teste para verificar a igualdade de parâmetros e a identidade de modelos de regressão não-linear. I. Dados no delineamento inteiramente casualizado. **Revista de Matemática e Estatística**, São Paulo, v. 22, n. 3, p.33-45, 2004.
 46. SCHÖNBERG, C.; OKSANEM, T.; SUURNÄKKI, A.; KETTUNEM, H.; BUCHERT, J. The importance of xylan for the strength properties of spruce kraft fibres. **Holzforschung**, Berlin, v. 55, n. 6, p. 639-644, 2001.
 47. SHIN, N. & STROMBERG, B. Xylan's impact on eucalyptus pulp yield and strength – Myth or reality? In: WORKSHOP ON CHEMICAL PULPING PROCESS, 1, 2006, Karlstand. **Proceedings...**, 2006.

48. SBS - SOCIEDADE BRASILEIRA DE SILVICULTURA. Apresenta informações sobre a silvicultura no Brasil. Disponível em: <<http://www.sbs.org.br>>. Acesso em: 22 abr. 2009.
49. SPIEGELBERG, H. L. The effect of hemicelluloses on the mechanical properties of individual pulp fibres. **Tappi Journal**, v. 49, n. 9, p. 388-398, set. 1966.
50. TAPPI standard (1995) T205 sp-95. Forming handsheets for physical tests of pulp. Atlanta: TAPPI, 1995.
51. TAPPI standard (1996) T220 sp-06. Physical testing of pulp handsheets. Atlanta: TAPPI, 1996.
52. TAPPI standard (2008) T248 sp-08. Laboratory beating of pulp (PFI mill method). Atlanta: TAPPI, 2008.
53. TAPPI standard (2000) T249 cm-00. Carbohydrate composition of extractive-free wood and wood pulp by gas-liquid chromatography. Atlanta: TAPPI, 2000.
54. TAPPI standard (2000) T403 om-02. Bursting strength of paper. Atlanta: TAPPI, 2000.
55. TAPPI standard (2008) T410 om-08. Grammage of paper and paperboard (weight per unit area). Atlanta: TAPPI, 2008.
56. TAPPI standard (2004) T414 om-04. Internal tearing resistance of paper (Elmendorf-type method). Atlanta: TAPPI, 2004.
57. TAPPI standard (2006) T494 om-06. Tensile properties of paper and paperboard (using constant rate of elongation apparatus). Atlanta: TAPPI, 2006.
58. TAPPI standard (2007) T536 om-07. Resistance of paper to passage of air (high pressure Gurley method). Atlanta: TAPPI, 2007.

59. TAPPI standard (2005) T541 om-05. Internal bond strength of paper (z-direction tensile). Atlanta: TAPPI, 2005.
60. TAPPI standard (2006) T551 om-06. Thickness of paper and paperboard (soft platen method). Atlanta: TAPPI, 2006.
61. TAPPI standard (1999) T809 om-99. Flat crush of corrugating medium (CMT test). Atlanta: TAPPI, 1999.
62. TAPPI standard (1993) T822 om-93. Ring crush of paperboard (rigid support method). Atlanta: TAPPI, 1993.
63. TATSUMI, D.; TAKASHI, H.; KAWAMURA, S.; MATSUMOTO, T. Ultrasonic treatment to improve the quality of recycled pulp fiber. **Journal of Wood Science**, Japão, v. 46, n. 5, p. 405-409, 2000.
64. UNIQUE GROUP. Apresenta informações sobre a tecnologia ultra-sônica. Disponível em: <<http://www.unique.ind.br/ultrasom.html>>. Acesso em: 05 mai. 2009.
65. VAALER, D.; LJONES, S.; RIBE, E. TOVEN, K.; MOE, S. Effects of hemicellulose stabilisation and raw material on the beatability of softwood Kraft pulps. In: EUROPEAN WORKSHOP ON LIGNOCELLULOSICS NA PULP, 7., 2002, Turku. **Proceedings...**, p. 147-150. 2002.
66. WESTBYE, P., KÖHNKE, T., GLASSER, W., GATENHOLM, P. The influence of lignin on the self-assembly behavior of xylan rich fractions from birch (*Betula pendula*). **Cellulose**, v. 14, n. 6, p. 603-613, dez. 2007.
67. WESTBYE, P.; SVANBERG, C.; GATENHOLM, P. The effect of molecular composition of xylan extracted from birch on its assembly onto bleached softwood kraf pulp. **Holzforschung**, Berlin, v. 60, n. 2, p. 143-148, 2006.

68. WON, J-M; LEE, M-K. Effect of ultrasonic treatment on the pulp properties. **Journal of Korea Tappi**, v. 28, n. 2, p. 46-58, 1996.
69. YLLNER, S. & ENSTRÖM, B. Studies of the adsorption of xylan on cellulose fibres during the sulphate cook. Part. 1, **Svensk Papperstidning**, Stockholm, v. 59, n. 6, p. 229-232, 1956.
70. YLLNER, S. & ENSTRÖM, B. Studies of the adsorption of xylan on cellulose fibres during the sulphate cook. Part. 2, **Svensk Papperstidning**, Stockholm, v. 60, n. 6, p. 449-454, 1957.

APÊNDICES

Tabela 4 – Propriedades fisicomecânicos das amostras ultrassonicadas em pH 7, nas consistências de 0,5%, 1%, 2% e 4%.

Ultrassom - pH 7		Consistências											
		0,5 %			1,0 %			2,0 %			4,0 %		
Tempo de tratamento (min)	0	5	10	20	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Consumo de energia (kWh/t)	-	3167	6333	12666	1583	3167	6333	792	1583	3167	396	792	1583
° Schopper Riegler	19	24	26	35	25	26	33	24	25	32	25	27	30
Gramatura (g/m ²)	67,9	67,0	67,0	67,3	65,9	67,0	64,8	63,9	66,2	66,3	66,9	66,0	66,5
Índice de tração (N.m/g)	27,51	29,25	31,34	36,58	29,17	32,51	35,13	29,69	32,27	36,00	30,09	31,90	34,85
Índice de arrebentamento (Kpa.m ² /g)	1,06	1,18	1,26	1,42	1,12	1,28	1,39	1,13	1,28	1,44	1,13	1,29	1,35
Índice de rasgo (mN.m ² /g)	8,99	9,19	9,21	9,31	9,23	9,44	9,69	8,92	9,48	9,39	9,33	9,19	9,54
Alongamento (%)	1,51	1,70	1,74	1,78	1,66	1,70	1,80	1,78	1,79	1,89	1,85	1,84	1,93
Resistência à passagem do ar (s/100cm ³)	2,39	2,97	3,70	5,70	2,60	3,77	4,80	2,70	4,05	5,15	2,73	3,60	4,98
Espessura (µm)	149	146	145	142	144	145	138	140	143	141	146	143	141
Peso específico aparente (kg/m ³)	455,4	459,0	462,1	473,7	457,6	462,1	469,7	456,4	462,9	470,2	457,9	461,8	471,6
Volume específico aparente (cm ³ /g)	2,20	2,18	2,16	2,11	2,19	2,16	2,13	2,19	2,16	2,13	2,18	2,17	2,12
Energia de deformação (TEA) (J/m ²)	19,9	24,0	27,1	30,6	25,0	25,4	29,6	24,0	27,8	31,1	25,1	28,0	31,1
Módulo de elasticidade (MOE) (MN.m/kg)	4,10	4,01	4,10	4,61	4,03	4,20	4,45	4,16	4,29	4,65	4,06	4,13	4,49
Corrugating Medium Test (CMT) (N)	99,6	118,1	125,0	134,6	117,5	128,7	135,1	114,1	129,5	140,4	122,7	130,8	140,3
Ring Crush Test (RCT) (N/m)	810	888	945	991	916	997	992	898	977	1013	943	980	1030

Tabela 5 – Propriedades físico-mecânicas das amostras ultrassonificadas em pH 10, nas consistências de 0,5%, 1%, 2% e 4%.

Ultrassom - pH 10	Consistências												
		0,5 %			1,0 %			2,0 %			4,0 %		
Tempo de tratamento (min)	0	5	10	20	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Consumo de energia (kWh/t)	-	3167	6333	12666	1583	3167	6333	792	1583	3167	396	792	1583
° Schopper Riegler	22	26	28	36	25	27	34	27	29	35	29	30	33
Gramatura (g/m ²)	67,3	65,9	65,8	65,3	66,3	66,1	67,0	66,9	66,7	66,2	65,5	66,5	66,4
Índice de tração (N.m/g)	25,35	33,34	34,58	34,48	32,42	34,36	35,27	32,91	35,44	35,73	32,99	35,18	35,10
Índice de arrebentamento (Kpa.m ² /g)	1,08	1,27	1,38	1,43	1,29	1,35	1,43	1,26	1,43	1,45	1,32	1,40	1,39
Índice de rasgo (mN.m ² /g)	8,86	9,11	9,30	9,36	9,08	9,08	9,31	9,07	9,38	9,46	9,18	9,18	9,72
Alongamento (%)	1,66	1,71	1,88	1,64	1,83	1,88	1,86	1,84	1,91	1,78	1,92	1,88	1,76
Resistência à passagem do ar (s/100cm ³)	2,20	3,33	4,24	6,00	3,37	3,77	6,24	3,67	4,81	7,08	3,62	4,89	5,60
Espessura (µm)	145	141	140	137	142	140	140	143	140	137	140	140	138
Peso específico aparente (kg/m ³)	464,1	467,4	469,9	476,8	466,8	472,3	478,2	467,7	476,2	483,1	467,8	474,9	481,3
Volume específico aparente (cm ³ /g)	2,15	2,14	2,13	2,10	2,14	2,12	2,09	2,14	2,10	2,07	2,14	2,11	2,08
Energia de deformação (TEA) (J/m ²)	20,7	25,4	30,5	28,8	27,0	29,2	31,4	29,0	32,2	30,2	30,1	31,8	30,1
Módulo de elasticidade (MOE) (MN.m/kg)	3,52	4,29	4,42	4,54	4,15	4,24	4,48	4,26	4,39	4,69	4,23	4,34	4,41
Corrugating Medium Test (CMT) (N)	104,2	130,5	133,5	139,3	126,1	133,6	148,0	129,7	140,4	147,9	132,5	140,4	150,0
Ring Crush Test (RCT) (N/m)	915	978	1030	1045	988	1052	1090	1015	1061	1040	1007	1055	1055

Tabela 6 – Propriedades fisicomecânicas das amostras refinadas em PFI sob pH 7 ou pH 10.

PFI	pH 7					pH 10				
	0	200	400	600	800	0	200	400	600	800
Número de revoluções	0	200	400	600	800	0	200	400	600	800
Consumo de energia (kWh/t)	-	66,7	166,7	233,3	366,7	-	100	166,7	233,3	333,3
° Schopper Riegler	19	24	29	33	37	22	27	31	36	40
Gramatura (g/m ²)	67,9	65,0	65,2	65,3	64,9	67,3	66,1	66,1	65,6	66,4
Índice de tração (N.m/g)	27,51	32,39	38,00	40,59	41,74	25,35	33,57	37,32	42,65	44,54
Índice de arrebitamento (Kpa.m ² /g)	1,07	1,27	1,49	1,68	1,74	1,08	1,29	1,52	1,78	1,76
Índice de rasgo (mN.m ² /g)	8,99	10,22	9,51	9,34	9,03	8,86	9,81	9,86	9,50	9,59
Alongamento (%)	1,51	1,66	1,90	2,05	1,85	1,66	1,76	1,97	2,08	2,05
Resistência à passagem do ar (s/100cm ³)	2,39	2,62	4,72	6,63	8,71	2,20	3,81	5,41	7,87	8,53
Espessura (µm)	149	140	131	125	121	145	136	130	123	122
Peso específico aparente (kg/m ³)	455,0	464,0	497,0	522,0	536,0	464,1	485,9	508,7	533,4	544,3
Volume específico aparente (cm ³ /g)	2,19	2,13	2,01	1,92	1,87	2,15	2,06	1,97	1,87	1,84
Energia de deformação (TEA) (J/m ²)	19,9	24,1	33,5	37,7	35,1	20,7	25,6	34,8	41,2	42,5
Módulo de elasticidade (MOE) (MN.m/kg)	4,10	4,46	4,76	4,75	5,09	3,52	4,08	4,33	4,88	5,00
Corrugating Medium Test (CMT) (N)	99,6	117,4	144,4	163,5	180,1	104,2	124,6	151,9	164,4	176,7
Ring Crush Test (RCT) (N/m)	805	987	1074	1117	1235	907	1007	1130	1263	1277

Tabela 7 – Efeitos do grau de ultrassonificação da polpa nos resultados da adição de hemiceluloses

Ultrassom	Sem adição de Hemicelulose				Com adição de Hemicelulose			
	0	5	10	20	0	5	10	20
Número de revoluções								
° Schopper Riegler	28	33	34	36	39	40	41	41
Gramatura (g/m ²)	63,9	63,9	63,8	62,8	66,3	65,1	64,6	65,0
Índice de tração (N.m/g)	29,78	31,29	32,65	35,03	41,12	41,44	41,36	42,00
Índice de arrebentamento (Kpa.m ² /g)	1,21	1,21	1,25	1,38	1,92	1,81	1,82	1,83
Índice de rasgo (mN.m ² /g)	9,03	9,48	9,33	9,52	10,19	10,18	10,10	10,22
Alongamento (%)	1,64	1,66	1,75	1,90	2,34	2,10	2,03	2,08
Espessura (µm)	145	145	145	142	141	136	134	135
Peso específico aparente (kg/m ³)	440,9	440,7	440,1	442,4	470,5	478,3	482,2	481,8
Volume específico aparente (cm ³ /g)	2,27	2,27	2,27	2,26	2,13	2,09	2,07	2,08
Energia de deformação (TEA)(J/m ²)	20,94	23,60	27,84	28,90	40,97	40,17	37,56	37,57
Módulo de elasticidade (MOE) (MN.m/kg)	4,06	4,08	4,09	4,20	4,15	4,27	4,31	4,44
<i>Corrugating Medium Test</i> (CMT) (N)	111,4	118,6	130,6	141,4	174,0	176,1	175,7	182,1
<i>Ring Crush Test</i> (RCT) (N/m)	786	908	987	1018	1232	1270	1297	1322

Tabela 8 – Efeitos do grau de refino da polpa nos resultados da adição de hemiceluloses

PFI	Sem adição de Hemicelulose				Com adição de Hemicelulose			
	0	200	400	600	0	200	400	600
Número de revoluções	0	200	400	600	0	200	400	600
° Schopper Riegler	28	35	38	42	39	39	39	40
Gramatura (g/m ²)	63.93	63.51	63.33	62.13	66.34	65.74	63.44	63.86
Índice de tração (N.m/g)	29.78	32.74	37.69	39.88	41.12	46.99	49.76	48.55
Índice de arrebentamento (Kpa.m ² /g)	1.21	1.38	1.51	1.70	1.92	2.22	2.20	2.05
Índice de rasgo (mN.m ² /g)	9.03	9.49	9.36	9.52	10.19	10.03	10.00	10.19
Alongamento (%)	1.64	1.70	1.89	2.04	2.34	2.40	2.48	2.25
Espessura (µm)	145	142	138	134	141	131	122	124
Peso específico aparente (kg/m ³)	440.9	447.3	458.9	463.7	470.5	501.8	520.0	515.0
Volume específico aparente (cm ³ /g)	2.27	2.24	2.18	2.16	2.13	1.99	1.92	1.94
Energia de deformação (TEA) (J/m ²)	20.94	23.94	30.98	35.86	40.97	50.94	54.35	48.00
Módulo de elasticidade (MOE) (MN.m/kg)	4.06	4.31	4.69	4.83	4.15	4.73	4.91	5.12
<i>Corrugating Medium Test</i> (CMT) (N)	111.4	129.3	143.1	156.8	174.0	195.0	194.3	185.9
<i>Ring Crush Test</i> (RCT) (N/m)	805	990	1120	1150	1232	1548	1549	1554

Figura 9 – Resultados dos testes fisicomecânicos das polpas tratadas com hemiceluloses.

Adição de Hemicelulose	Referência					PFI (200 revoluções)					Ultrassom (20 minutos)				
	0	10	25	50	100	0	10	25	50	100	0	10	25	50	100
Dosagem de Hemicelulose (g/kg)	0	10	25	50	100	0	10	25	50	100	0	10	25	50	100
Retenção de Hemicelulose (%)	-	70	36	30	24	-	100	80	52	50	-	100	92	60	52
Teor de Hemicelulose (%)	20	20,7	20,9	21,5	22,4	19,7	21,3	21,7	22,3	24,9	20,3	21,7	22,6	23,3	25,5
° Schopper Riegler	28	35	37	37	38	35	37	39	39	39	36	39	41	41	41
Gramatura (g/m ²)	63,9	65,6	64,5	64,4	65,3	62,5	65,1	64,9	64,3	65,0	62,8	64,9	64,4	63,9	65,0
Índice de tração (N.m/g)	29,78	32,31	37,55	39,61	40,67	33,11	39,33	41,65	44,90	47,37	32,33	37,32	40,58	43,74	44,00
Índice de arrebentamento (Kpa.m ² /g)	1,21	1,40	1,64	1,73	1,92	1,38	1,66	1,84	2,01	2,30	1,30	1,67	1,81	1,98	2,02
Índice de rasgo (mN.m ² /g)	9,03	9,19	9,27	9,49	10,19	9,74	9,92	9,90	9,94	9,92	9,52	9,93	9,93	10,00	10,00
Alongamento (%)	1,64	1,71	1,78	2,09	2,04	1,70	1,88	2,19	2,56	2,40	1,79	1,80	1,98	1,96	2,08
Espessura (µm)	145	140	135	135	135	142	135	130	130	130	140	135	130	130	130
Peso específico aparente (kg/m ³)	440,9	468,7	477,4	476,9	484,0	440,2	482,2	499,2	494,8	500,3	448,7	481,0	495,5	491,6	500,3
Volume específico aparente (cm ³ /g)	2,27	2,13	2,09	2,10	2,07	2,27	2,07	2,00	2,02	2,00	2,23	2,08	2,02	2,03	2,00
Energia de deformação (TEA) (J/m ²)	20,4	24,8	30,9	37,5	39,3	24,6	32,7	38,8	42,5	49,6	28,9	31,5	36,1	38,3	40,1
Módulo de elasticidade (MOE) (MN.m/kg)	4,00	4,17	4,60	4,78	4,17	4,35	4,49	4,73	4,86	4,73	4,14	4,54	4,93	5,26	4,44
Corrugating Medium Test (CMT) (N)	111,4	145,7	162,5	165,8	172,5	130,5	156,5	167,5	175,9	194,7	124,9	155,9	164,4	171,5	180,9
Ring Crush Test (RCT) (N/m)	786	1023	1146	1178	1221	834	1124	1281	1396	1514	892	1136	1210	1252	1310
Scott Bond (J/m ²)	36,95	43,32	50,65	51,56	54,61	40,71	48,10	51,28	54,65	60,95	38,62	48,96	51,52	53,55	55,71