



ABTCP-TAPPI 2000

Congresso Internacional de Celulose e Papel
23 a 26 de Outubro de 2000
São Paulo - Brasil

Pulp and Paper International Congress
October 23rd to 26th, 2000
Sao Paulo - Brazil

ESTUDOS DE APROVEITAMENTO DE REJEITO FIBROSO INDUSTRIAL DA POLPAÇÃO KRAFT DE EUCALIPTO NA PRODUÇÃO DE PAPÉIS RECICLADOS



**Cassiano Geraldo Castanho
Rubens Chaves de Oliveira**

Universidade Federal de Viçosa

Português / Portuguese



ESTUDOS DE APROVEITAMENTO DE REJEITO FIBROSO INDUSTRIAL DA POLPAÇÃO KRAFT DE EUCALIPTO NA PRODUÇÃO DE PAPÉIS RECICLADOS

Cassiano Geraldo Castanho¹
Rubens Chaves de Oliveira¹

¹Universidade Federal de Viçosa - Viçosa-MG, Brasil.

RESUMO

Na busca por alternativas que otimizem a utilização de recursos florestais, mantendo os níveis de qualidade atingidos pela tecnologia contemporânea, sem representar comprometimento econômico do produto acabado, o presente trabalho foi desenvolvido no sentido de criar formas de aproveitamento do rejeito fibroso industrial proveniente do setor de depuração da indústria de celulose kraft de eucalipto para a produção de papéis e/ou na recuperação das propriedades físico-mecânicas de papéis reciclados. Para a utilização do rejeito foram utilizados sistemas mecânicos de eliminação de impurezas e de otimização do nível quantitativo de recuperação do rejeito como polpa marrom superior a 96% do total, o qual, apresentou-se potencialmente apto a melhorar a qualidade dos papéis reciclados produzidos.

Palavras-chaves: Reciclagem; Papéis; Celulose; Rejeitos; Eucalipto

Keywords: Recycling; Papers; Cellulose; Rejects; Eucalyptus

1. INTRODUÇÃO

A redução dos recursos naturais e aumento da população do nosso planeta, exigem buscas técnicas que permitam o melhor aproveitamento de tais recursos e reduza o acúmulo de resíduos urbanos. O lixo gerado pela comunidade é um dos grandes problemas causadores de poluição. Nos tempos atuais, estocados em aterros sanitários, o lixo ocupa uma grande área, atrai doenças, exala odores desagradáveis e podem levar séculos para se bio-decompor. Alternativas como a incineração pode provocar a emissão de gases tóxicos. A participação do papel no lixo é de aproximadamente dois terços do total.

Contestações da qualidade de produtos reciclados surgem dentro da sociedade as quais não deixam de ter fundo real. No caso do papel, algumas limitações técnicas comprometem a qualidade dos produtos gerados por fibras que cumpriram um ciclo de utilização e sofreram transformações físicas e químicas em sua estrutura. Em geral, estas situações podem prejudicar a colocação dos produtos gerados a partir de fibras secundárias no mercado.

Em contrapartida, as vantagens da reciclagem para a conservação de recursos naturais são apresentadas por vários pesquisadores, como por exemplo, a menor necessidade de florestas plantadas, menor demanda energética e hídrica, menor poluição atmosférica que segundo Wincosin Consumer Packaging Council - USA, citado por OLIVEIRA & SABIONI 1998, pode apresentar a taxa de 79% inferior aos processos convencionais de polpação. Estas vantagens levaram órgãos governamentais a criarem leis que obrigam produtores de papéis a optarem pela reciclagem. Para acompanhar tais tendências é importante o fortalecimento do setor de reciclagem de papéis com a disponibilização de alternativas que permitam maior flexibilização dos produtores frente as instabilidades do mercado em relação as variações nos preços da celulose de fibra virgem e da disponibilidade de material coletado para a reciclagem. No primeiro quadrimestre deste ano o preço de aparas saltou de R\$90,00 a tonelada para R\$ 170,00 em maio de 1999, gerando forte pressão sobre o custo de produção.

Por outro lado temos a potencialidade de recuperação de material proveniente de plantas de polpação de eucalipto, que são descartadas do processo na etapa de depuração fina, e que, pode se tornar uma fonte de fibras virgens para a indústria de papéis e serem também utilizadas para

recuperação da qualidade de papéis reciclados. Atualmente o Brasil, é o maior produtor de celulose fibra curta do mundo, sendo responsável por 50% da produção mundial.

As oportunidades estarão em aproveitar fibras virgens descartadas como rejeito, agregando este material à fibras secundárias, aliando as vantagens ecológicas, econômicas e sociais da reciclagem com a aplicação mais nobre de um material de baixo custo que é descartado em processos químicos de obtenção de polpa.

As modificações estruturais ocorridas na fibra em decorrência da fabricação do papel, tem sido nos últimos anos, estudada por vários pesquisadores. Hoje já se tem um bom conhecimento do que ocorre com a fibra. Estes conhecimentos direcionam a comunidade científica na busca da reversão das influências negativas à formação de um papel com qualidade, a pelo menos, similar àqueles confeccionados com fibras virgens. Atualmente, algumas técnicas como mistura de polpas, adição de produtos químicos, deslignificação e refino permitem a total ou parcial recuperação das propriedades dos papéis reciclados.

Em nossos estudo procuramos desenvolver formas de aproveitamento do rejeito fibroso industrial proveniente do setor de depuração fina da indústria de celulose kraft de eucalipto e avaliar o seu potencial de utilização na indústria de papéis reciclados.

2. REVISÃO DE LITERATURA

As perdas da qualidade das fibras secundárias como matéria-prima para a produção de papéis, são decorrentes de transformações físicas e químicas na superfície da parede celular das fibras, que interferem na capacidade de formação de ligações inter-fibras.

A reciclabilidade das fibras é afetada por várias operações do processo que causam transformações na estrutura da fibra. HOWARD 1991, aponta as operações do refino inicial, a prensagem úmida, a secagem e a calandragem do papel. BOBALEK & CHATURVERDI 1989, atribuem tais mudanças totalmente aos efeitos da secagem, enquanto, HOWARTH, SKERRY & MANN 1983 e OLIVEIRA & SABIONI 1998, que estas ocorrem predominantemente na fase de secagem do papel quando a razão fibra/água atinge valor próximo a 1.

Para CARDWELL & ALEXANDER 1977, VAN WYK & GERISCHER 1982 e OLIVEIRA & SABIONI 1998, nos primeiros ciclos de reciclagem do papel observa-se as maiores perdas nas suas propriedades, tendendo a se estabilizar após o 4^o ciclo, porém, a fibra secundária oferece grande potencial de recuperação.

As principais conseqüências ocorridas nas fibras secundárias e nos papéis que as diferenciam das fibras virgens são: Aumento do freeness; Redução do comprimento médio da fibra; Redução das propriedades de resistência do papel; Aumento da opacidade; Menor capacidade de estabelecer ligações; Menor capacidade de hidratação das fibras; Menor flexibilidade das fibras; Menor capacidade de reter água; Presença de delaminação interna da fibra; e Redução de fibrilação (SPAGERBERG 1993). Segundo CULLINAM 1993, outro fator que prejudica o potencial ligante das fibras é a perda de hemicelulose da superfície das fibras durante o repolpeamento.

Durante a fabricação do papel a eliminação da água dos espaços interfibrilares permitem a fibra estabelecer ligações inter e intrafibras através de ligações hidrogênio. Este efeito causa uma diminuição dos poros da parede fibrilar, e o colapso das macromoléculas de polissacarídeos que associado a grande formação de ligações hidrogênio intramolecular e melhor direcionamento causada pela tensão da folha, aumenta a cristalinidade da fibra (MINOR 1993; HOWARD 1991; BUGAJER 1976; CULLINAM 1993; LUMIAINEM 1992; CLARK 1985 e OLIVEIRA & SABIONI 1998). Este fenômeno é denominado "hornification", resultado do efeito de histerese e causa a perda em flexibilidade, permeabilidade e capacidade higroscópica da fibra secundária. A hornificação é um processo irreversível e a flexibilidade da fibra não é recuperada pela simples permanência em água. A reciclagem reduz a capacidade de entumescência e de estabelecer ligações da fibra (BHAT & HEITMANN & JOYCE 1991; MINOR, SCOTT & ATALLA 1993; MINOR, ATALLA & HARTEN 1993 e VAN WYK & GERISCHER 1982) e, Segundo Szwaresztajn & Prsybysz citado por HOWARD 1991, o efeito da hornificação ocorre também com os finos e estes não recuperam suas propriedades com o refino na reciclagem do papel e passarão a se comportar como uma carga sem contribuir para as propriedades de resistência. A hornificação durante a secagem da fibra também é observada em fibras com alto teor em hemicelulose (JAPPE 1958).

Segundo Back citado por HOWARD 1991, os fatores que participam do processo de hornificação da fibra são: a queda de grau de polimerização das cadeias celulósicas, através da cisão hidrolítica das ligações covalentes que unem um monômero ao outro; a inativação da superfície da celulose pela deposição de estruturas olefinicas como ácidos graxos migrados do interior para a superfície da parede celular ou adicionados durante a colagem; e as reações de ligação entre moléculas vizinhas de polissacarídeos.

Segundo ROBERSON 1976 e MCCOMB & WILLIANS 1981, em meio ácido pode ocorrer hidrólise ácida das cadeias celulósicas. O ácido penetra nas regiões amorfas das fibras e causa a quebra das ligações β -glicosídica, enquanto as reações de oxidação entre oxigênio e as unidades de celulose, podem quebrar as ligações carbono oxigênio. Estas reações provocam a redução do grau de polimerização dos carboidratos gerando fragilidade para a fibra secundária, principalmente, sob a ação do refino. Porém, Stockman & Tedder 1963 citados por NAZHAD & PASZNER 1994, não observaram qualquer variação significativa no grau de polimerização da celulose, causada pela secagem das fibras em temperaturas entre 70 e 140° C, mas, observaram também que a polpa kraft branqueada se mostrou muito sensível a temperaturas superiores a 140° C. Segundo MCCOMB & WILLIANS 1981, as fibras secundárias oriundas de papéis manufaturadas em meio alcalino tem melhor resposta a reciclagem, aproximando-se mais das características de fibras virgens.

OLIVEIRA & SABIONI 1998, Acreditam existir um ponto crítico durante a secagem do papel, onde ocorre um aumento da plasticidade nas interfaces da parede da fibra, em função das tensões internas que causam a delaminação das camadas da parede, provocadas pela temperatura e também pela descontinuidade física nas paredes celulares. Este aumento em plasticidade da fibra significa perda em elasticidade.

3.METODOLOGIA

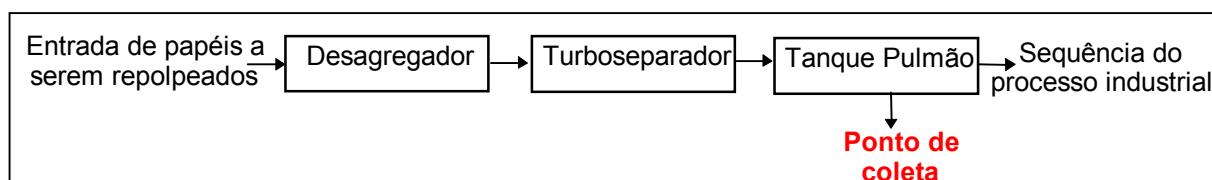
3.1.COLETA E PREPARO DAS AMOSTRAS

A amostragem das fibras virgens a serem recuperadas foi realizada na saída das prensas de desaguamento do rejeito industrial oriundo da depuração fina do processo de polpação kraft, que utiliza como matéria-prima madeira de eucalipto. O rejeito industrial foi exaustivamente lavado e desarenado em laboratório, através de decantação, e posteriormente desaguado em centrífuga e estocada em sacos de polietileno. Neste ponto o teor de fibras apropriadas ao uso classificadas por depuração em peneiras com malhas de 0,2mm estava em 68,37%. Para otimizar este aproveitamento procedeu-se a desagregação do material em refinador BAUER modelo MD/3000 tipo Regmed com discos de desagregação, sistema de recirculação externa e câmara com 50L de capacidade, sob as seguintes condições:

Distância entre discos: 1,4 mm; Tempo de exposição ao tratamento: 10 minutos; Potência: 4.2 KW; Corrente: 22 A; Consistência: 4%; Volume total de polpa: 50L; Comprimento total das lâminas (estator e rotor): 313,1 cm

Em seguida a polpa obtida do rejeito foi novamente depurada em depurador laboratorial equipado com peneira ranhurada com fendas de 0,2 mm de abertura, neste ponto o rendimento alcançou níveis de 96.64%. Sem causar alterações no grau de drenabilidade da polpa, determinado de acordo com a norma TAPPI.

A amostra de fibras secundárias para realização deste experimento foi coletada em sistema industrial de repolpeamento de papéis recicláveis, tal sistema é alimentado com matéria prima classificada como ondulado II. A desagregação ocorreu a 4% de consistência, a temperatura de aproximadamente 40°C por um tempo de aproximadamente 25 minutos sem ajuste de pH que se manteve em condições normais de operação entre 6.8 a 7.0. O ponto de coleta da amostra de fibras secundárias está esquematicamente representado abaixo:



A amostra coletada a cerca de 4% de consistência foi desaguada em centrífuga até teor seco de aproximadamente 30% e acondicionadas em sacos de polietileno para o transporte. Como pode ser observado na representação esquemática mostrada acima, a amostra de fibras secundárias foi coletada sem passar por sistemas de eliminação de materias indesejáveis, os quais neste ponto, estão presentes em percentual de aproximadamente 5%, e por este motivo foi necessário proceder a limpeza do material em laboratório. Para eliminação destas impurezas foram utilizadas técnicas classificatórias que tem como princípio a separação por diferença de peso específico e por diferença de forma. A primeira realizou-se por decantação e a segunda por depuração da matéria prima com dupla passagem por depurador laboratorial tipo flat screen com placa ranhurada e fendas de 0,2mm

de abertura. Após a eliminação de impurezas a amostra foi armazenada em refrigerador à aproximadamente 4°C e teor absolutamente seco de 35,54%.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS POLPAS

Após a etapa inicial de preparo das amostras para uso em nosso estudo, determinou-se as características químicas das polpas. As análises realizadas são listadas no quadro abaixo com as respectivas normas adotadas.

Quadro 1: Análises químicas utilizadas para caracterização das polpas.

Análises	Normas
Extrativos totais	TAPPI T 624 om-82*
Lignina insolúvel	GOMIDE e DEMUNER**
Lignina solúvel	GOLDSHIMID, 1971
Pentosanas	TAPPI T 223 cm-84
Holocelulose	***
Número Kappa	TAPPI T 236 cm-85
Viscosidade	TAPPI T 230 om-89
Alfa, beta e gama celulose na polpa	TAPPI T 203 om-93
Índice de retenção de água	TAPPI Useful Method 256

* A extração com etanol-benzeno 1:2 foi substituída por etanol-tolueno 1:2 devido a alta toxicidade do benzeno. A análise foi realizada de forma quantitativa.

** Procedimento derivado do método TAPPI T 222 om-83.

*** Determinado matematicamente, com base na polpa seca pela subtração dos valores percentuais de extrativos totais, lignina solúvel e insolúvel, respectivamente.

Para ambas as amostras, a polpa reciclada e a polpa recuperada do rejeito industrial, tiveram suas fibras mensuradas. Uma amostra equivalente a 1 grama de cada polpa foi diluída em aproximadamente 70mL de água destilada e com o auxílio de agitador magnético as fibras foram individualizadas. A partir desta suspensão, foram montadas lâminas, as quais foram alocadas a um vídeo microscópio, acoplado a um sistema de análise de imagem computadorizado, onde foram mensurados: o comprimento, a largura, o diâmetro de lúmen e espessura da parede da fibra.

3.3. FORMAÇÃO E TESTES FÍSICO-MECÂNICOS DOS PAPÉIS

No preparo de massa para formação dos papéis cada polpa foi inicialmente refinada em refinador laboratorial centrifugal jokro, com consistência de 6% e pH ajustado para 7. As folhas confeccionadas foram submetidas a uma série de teste físico-mecânicos para que pudessemos derivar da curva de refino o nível mais adequado a ser aplicado a cada uma das polpas. Um nível de 750 revoluções do moinho foi escolhido como adequado para refinar a polpa reciclada (35°SR) e 4500 para a polpa recuperada do rejeito industrial de eucalipto (39°SR).

Uma vez determinado o nível de refino adequado para cada uma das polpas, procedeu-se a formação de folhas a partir da polpa reciclada com a inclusão de 0, 25, 50, 75 e 100% da polpa recuperada de eucalipto. As folhas produzidas foram acondicionadas em sala climatizada com umidade de 50±2% e com temperatura de 23±1°C e posteriormente submetidos a testes físico mecânicos de acordo com normas TAPPI.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados de comportamento dos papéis produzidos com diferentes níveis percentuais de adição de fibras virgens recuperadas do rejeito industrial, aos papéis produzidos com fibras secundárias, apresentaram ganhos gradativos para praticamente todas as propriedades físico-mecânicas. A adição de fibras virgens contribui para melhorar a qualidade do papel reciclado. Provavelmente, isto acontece não apenas pela maior atividade da superfície das fibras virgens, mas também pela maior presença de finos ativos neste tipo de polpa (Szwarcosztajn & Przybysz citados por HOWARD 1991).

A adição de fibras virgens contribui para a melhoria da qualidade do papel, porém, deve-se observar que o comportamento das fibras secundárias e da fibras virgens são diferenciados frente a ação do refino por diferenças na estrutura da parede celular. Isto ocorre porque as características

estruturais da parede celular das fibras virgens são diferentes das fibras recicladas por razões naturais de morfologia mas também por ter a fibra secundária, passado por pelo menos um ciclo de utilização, envolvendo a secagem, grande responsável por alterações na extensão da região cristalina dos carboidratos, e que provoca a perda de parte da flexibilidade e prejudica a higroscopicidade da fibra. Um destes fenômenos que ocorre com a fibra secundária é a "hornification" da parede celular, o outro é a desativação da superfície da fibra que Segundo Gallay 1958 citado por NAZHAD & PASZNER 1994, pode ser atribuído a perda ou conversão química da hemicelulose presente na superfície da fibra. A perda de hemicelulose ocorre durante o processo produtivo de reutilização da fibra e pode acontecer durante o repolpeamento de papéis recicláveis. Quanto a conversão química, Stamm 1964 também citado por NAZHAD & PASZNER 1994, aborda que as hemiceluloses da madeira quando submetida à altas temperaturas sofrem conversões químicas e passam a formar polímero furfural que tem menos afinidade por moléculas de água prejudicando o reumidecimento da fibra.

Portanto, o refino em separado foi necessário ao sucesso do nosso trabalho visto que o comportamento da polpa secundária difere em relação a polpa recuperada. Para se atingir o ponto adequado da refinação para a polpa reciclada foram necessárias 750 revoluções ao refinador JOKRO, ao passo que para se obter o nível adequado para a polpa recuperada de eucalipto foi necessário um número de revoluções seis vezes superior, da ordem de 4500 revoluções.

Fibras com maior conteúdo de hemicelulose são mais facilmente refinadas por serem estas formadoras de regiões amorfas ou não-cristalinas na parede celular permitindo com maior facilidade a inserção de moléculas de água no interior da fibra. Isto favorece o deslocamento coaxial das camadas que formam a parede celular e assim, as fibras passam a ter maior flexibilidade, permitindo o incremento da área relativa de contato entre fibras adjacentes durante a formação do papel. E conseqüentemente há aumento na probabilidade de estabelecimento de ligações hidrogênio entre estas, onde a distância entre os grupos hidroxilas é de vital importância para a formação do campo de atração eletrostáticas, característica deste tipo de ligação. Uma outra contribuição das hemiceluloses ao estabelecimento de ligações entre as fibras refere-se a formação da substância coloidal que se forma da delaminação superficial da parede celular pelas barras do refinador e pela presença de carboidratos de baixo peso molecular predominantemente nas camadas mais externas (S1) da fibra. No caso da fibra secundária a camada mais externa da parede celular já foi parcialmente ou totalmente eliminada de sua superfície em refinamentos anteriores, o que impossibilita a ocorrência deste fenômeno em ciclos de reutilização subsequentes destas fibras.

Estes fatores exigem que o refino das fibras secundárias seja um tratamento brando para que não ocorra o comprometimento das propriedades dos papéis produzidos, porque tornam a fibra mais susceptível ao corte e conseqüente redução do comprimento médio quando submetida à ação das barras do refinador. Em contrapartida as fibras virgens exigem mais do refino, sendo necessário uma demanda maior de energia para fibrilar a fibra. Possivelmente devido a maior resistência intrínseca da parede celular em relação às fibras. Apesar dos resultados das mensurações das dimensões das fibras indicarem valores médios próximos, a grande variabilidade dos componentes fibrosos presentes na polpa reciclada, e ainda a existência de uma boa quantidade de fibras com parede celular delgada, nos permite salientar que estas fibras foram alteradas física e quimicamente tornando-as mais densa, rígidas e com menor capacidade de reter umidade.

O refino, tanto de fibras secundárias quanto de fibras virgens tem por objetivo recuperar ou causar entumescimento das fibras e melhorar a capacidade de ligações interfibras, no caso das fibras secundárias, perdidas durante o ciclo de utilização do papel (REINER 1994). No passado, acreditava-se que o refino levaria ao encurtamento das fibras, ao serem fraturadas pela ação das barras do refinador. Atualmente segundo vários autores a refinação conduzida com baixa intensidade, pode reverter os efeitos negativos causados à estrutura da fibra na reciclagem, obtendo bons resultados tanto em refinadores laboratoriais quanto em refinadores de escala piloto e industrial. O Índice de retenção de umidade - WRV aumenta com a ação do refino e reduz com a secagem das fibras. O refino pode portanto recuperar até certo ponto a capacidade de hidratação da parede celular por aumento de volume vazio na parede e acessibilidade a água.

REDKO 1984, aborda que a refinação é mais importante do que as propriedades das fibras para se obter um papel forte. Segundo a mesma autora, uma celulose com boa resistência intrínseca, produzirá papéis fortes, independente das dimensões de suas fibras, se a refinação for conduzida adequadamente.

Segundo EBELING 1980 as modificações da fibra durante o refino se devem ao deslocamento de lamelas e formação de zonas de compressão e separação ou corte parcial da parede celular. Tais modificações promovem maior flexibilidade às fibras e em casos mais intensos a ruptura da parede celular e o conseqüente corte das fibras. FOX, BRODKEY e NISSAN 1982 abordam ainda a fibrilação molecular que é definida como a solubilização parcial de compostos da parede celular, principalmente hemiceluloses.

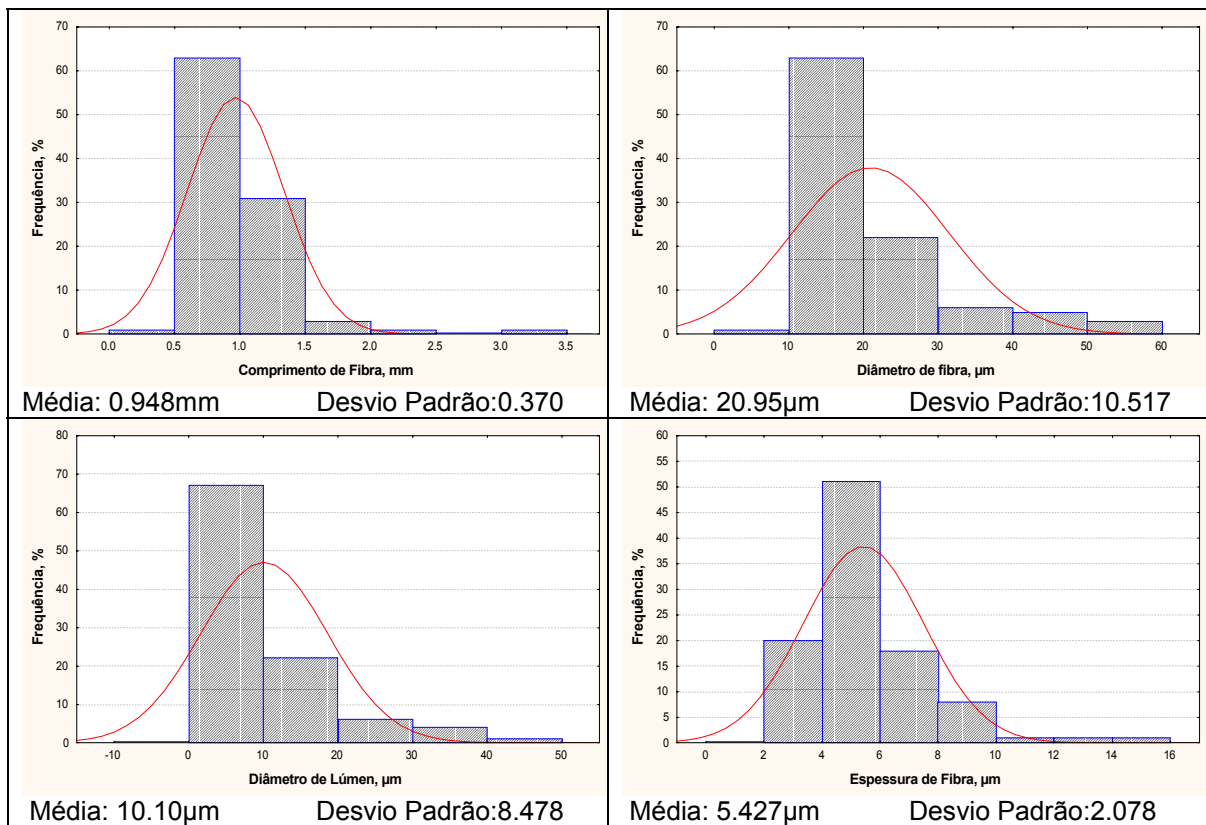


Figura 1: Gráficos de distribuição das dimensões das fibras recicladas.

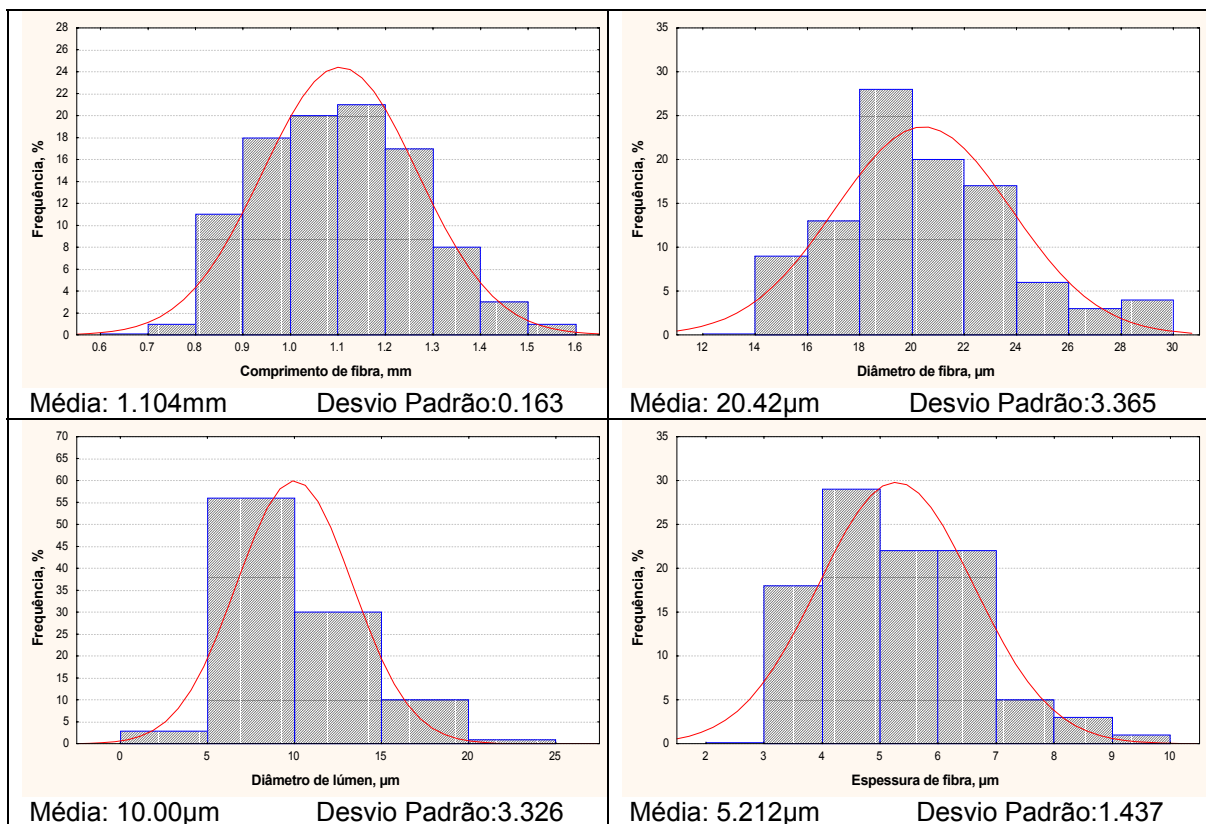


Figura 2: Gráficos de distribuição das dimensões das fibras recuperadas.

Nas determinações das dimensões das fibras podemos observar que na polpa recuperada o comprimento médio das fibras é de 1,104 mm, expressivo para fibras com comprimento médio de

0,966mm como é o caso da polpa reciclada. Além disso, podemos notar no gráfico de distribuição de classes (figura 1) que apesar desta ter uma curva mais assintótica, aproximadamente 60% do espaço amostrado da polpa reciclada está concentrado à esquerda da média. Em contrapartida, nas fibras recuperadas (figura 2) os valores do comprimento médio das fibras recuperada estão mais uniformemente distribuídos. Esta situação também se repete para as demais dimensões das fibras determinadas em nosso estudo.

Já é reconhecido que as maiores mudanças nas dimensões da parede celular são provocadas pela secagem inicial. Em tratamentos consecutivos de secagem, a redução do tamanho das fibras e aumento do colapso continua a ocorrer, porém, com menor intensidade, sem que ocorra durante estes ciclos de secagem e reidratação, perda de massa das fibras, com conseqüente aumento da densidade e redução da área da parede celular pela contração desta.

As fibras com parede mais densa, apresentam menor volume livre em seu interior e menor área superficial de parede celular. Isto causa redução da capacidade de retenção de água, ou seja, ocorre redução no WRV, pelo fechamento dos poros e na estrutura molecular, pelo estabelecimento de ligações entre os polissacarídeos da parede celular. O WRV se comporta de maneira semelhante à dimensões da fibra com maior declínio na primeira secagem e moderada queda em secagens subsequentes (BAWDEN & KIBBLEWHITE 1997 e LAW; VALADE & QUAN 1996). A saturação da folha de papel em meio ácido, também pode provocar queda no WRV por transformações dos grupos carboxílicos da fibra da forma ionizada para uma forma mais hidrofóbica (MATSUDA; ISOGAI & ONABE 1994). Segundo KLUNGNESS & CAULFIELD 1982, o valor de retenção de água pela fibra é função do número de grupos hidroxila acessíveis a água.

Folhas de papéis que contenham grupos carboxílicos, principalmente grupos ácidos livres (-COOH), também participam na formação de ligações hidrogênio estáveis durante o processo de secagem. LINDSTRÖM E CARLSSON 1982, tratam que os grupos carboxílicos presentes formam ésteres com grupos hidroxilas durante o tratamento térmico, o que pode também, reduzir o WRV. Como poderíamos esperar o índice de retenção de água da polpa recuperada foi superior ao da polpa reciclada, como pode ser visto na Figura 3.

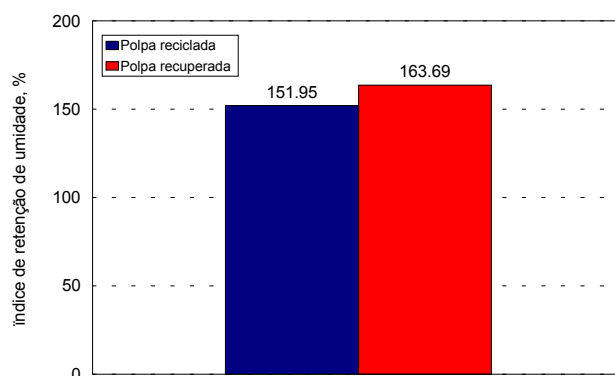


Figura 3: índice de retenção de água - WRV das polpas reciclada e recuperada.

4.1.RESISTÊNCIA A TRAÇÃO

A resistência à tração é determinante na aplicabilidade de alguns tipos de papéis e é o valor máximo de resistência oferecida por um corpo de prova quando submetido a regime de tração. O índice de tração é o valor derivado deste primeiro através da razão matemática entre a resistência a tração e a gramatura do corpo de prova. O índice de tração do papel é largamente influenciado pelo número de ligações interfibrilares estabelecidas no papel durante a sua formação. Como discutido anteriormente a atividade da superfície da fibra e a flexibilidade das fibras são importantes para o incremento do número de ligações formadas entre as fibras. No caso das fibras secundárias, estes aspectos foram prejudicados pela ação das diversas etapas do processo de fabricação do papel e de reutilização destas fibras, no entanto, as fibras virgens estão com suas características de cristalinidade e atividade superficial da parede celular ainda preservadas o que favorece a ação do refino e a formação de ligações interfibras. Além do mais a polpa recuperada possui um número kappa muito inferior ao da polpa reciclada evidenciando uma quantidade menor de lignina na polpa. A lignina faz parte da composição química da parede celular e é considerada rígida e hidrofóbica.

As fibras virgens apresentam maior habilidade no estabelecimento de ligações interfibrilares o que é comprovado pelos valores encontrados neste estudo. Podemos observar na Figura 4, que os papéis produzidos com mistura de fibras secundárias e fibras virgens recuperadas apresentaram

variação positiva do índice de tração com o aumento do percentual aplicado de fibra virgem recuperada atingindo um valor 67,42% superior quando totalmente substituída. O incremento do índice de tração é consequência do aumento da resistência da ligações interfibras no papel, mostrado posteriormente na figuras 8.

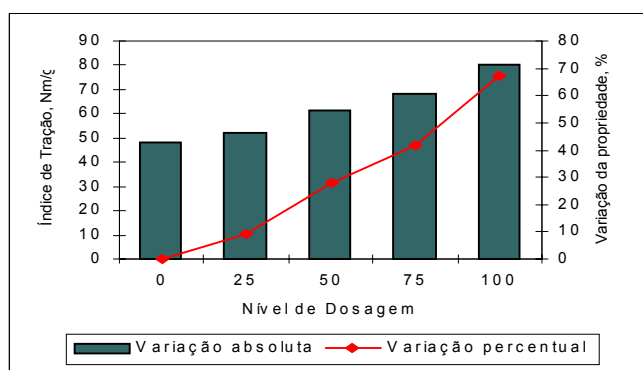


Figura 4: Índice de tração em função do nível de dosagem de fibra recuperada.

4.2.RESISTÊNCIA AO RASGO

A resistência ao rasgo será apresentada neste trabalho como índice de rasgo e indica a razão entre a energia potencial não transformada em energia cinética pelo pêndulo do aparelho ELMENDORF ao rasgar um conjunto de folhas sob condições pré-estabelecidas, dividido pela gramatura do corpo de prova.

No caso da resistência ao rasgo o comprimento e a espessura da parede celular das fibras participam na composição da força que se opõe ao deslocamento do pêndulo no momento do teste. A reciclagem de papéis acarretam prejuízos a capacidade das fibras de estabelecer ligações com outras fibras, porém, segundo alguns autores isto não significa queda na resistência intrínseca da parede celular. É certo que durante o refino da polpa, parte da energia consumida é absorvida pela parede celular, mas, acredita-se que o efeito de "hornification" possa causar a recuperação desta resistência por aumento da região cristalina da fibra. MCKEE 1971, encontrou resultados inferiores em resistência à tração e ao arrebentamento em papéis confeccionados de fibras secundárias, porém, resistência ao rasgo e rigidez de flexão apresentaram aumento, e concluiu que os maiores efeitos da reciclagem se dão quanto à capacidade de estabelecer ligações das fibras do que na sua resistência intrínseca. VAN WYK & GERISCHER 1982, observaram durante 10 níveis de reciclagem, perda na resistência à tração, enquanto os valores de Zero-span praticamente permaneceram constante o que está de acordo com BOESEN & BJÖRKMAN 1983, CHATTERJEE KORTSCHOT, ROY & WHITING 1993 e LAW; VALADE & QUAN 1996. SMOOK 1990, também relata aumento do índice de rasgo nos primeiros níveis de reciclagem.

Em nosso estudo, ao compararmos os valores de índice de rasgo encontrados para ambas as polpas, verificamos que praticamente não existem diferenças entre os papéis produzidos. Para as composições com diferentes dosagem, ou seja com 25% de aplicação de polpa recuperada há uma pequena queda, em torno de 2,5%, em relação ao papel produzido com fibras secundárias. As composições de 50 e 75% contribuíram, possivelmente, para uma melhor interação de atividade da superfície da parede celular com a viscosidade das fibras virgens recuperadas, que aliadas a possível permanência de resistência intrínseca das fibras secundárias podem ter promovido um efeito sinérgico entre ambas as polpas. Neste caso, o valor do índice de rasgo apresentou incremento de 2,58 e 2,80%, respectivamente. Porém, com acréscimos ou decréscimos tão pequenos não é seguro estabelecermos conclusões sob quais efeitos participaram nestas interações, sob o risco de precipitadamente, não estarmos levando em consideração as variações aleatórias inerentes a experimentações laboratoriais. Portanto devemos inferir que praticamente não houve variações nos índices de rasgo, considerando que estas variações em torno de 2,5% podem ter sido geradas ou absorvidas durante a realização dos testes. (veja a Figura 5)

Outro fator importante que deve ser levado em conta em nossas considerações é que o índice de rasgo obtido pela polpa recuperada não apresentou valores inferiores aos dos papéis produzidos com fibras virgens normais de produção.

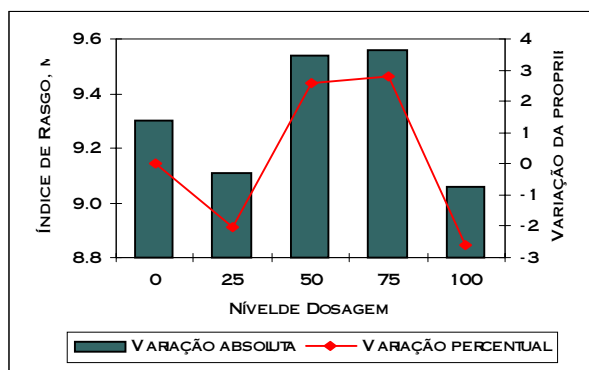


Figura 5: Índice de rasgo em função do nível de dosagem de polpa recuperada.

4.3. RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

A resistência à compressão foi determinada pela compressão de uma amostra de papel em forma de anel afixada por um suporte circular apropriado (Ring Crush test-RCT). A velocidade foi constante até o colapso da amostra. O valor de resistência à compressão é expresso em função da relação matemática entre a carga máxima de compressão pelo comprimento total de circunferência da amostra.

Esta propriedade assim como o rasgo é dependente da resistência da parede celular da fibra, mas também dos números de ligações interfibras formadas na estrutura do papel. Estes fenômenos geram um efeito sinérgico atribuindo maior estabilidade da coluna sob compressão. Portanto, o ganho observado nesta propriedade em função da quantidade de fibra virgem recuperada adicionada ao papel foi substancial. Podemos observar que com apenas 25% de aplicação de fibras virgens recuperadas ao papel o ganho desta propriedade atingiu a ordem de 20% podendo chegar a quase 40% quando totalmente substituída. (veja a Figura 6)

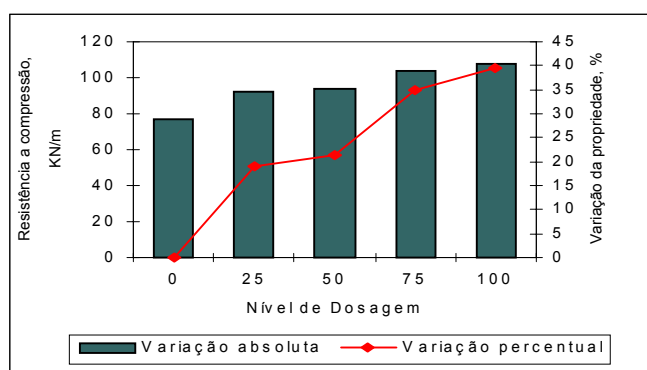


Figura 6: Resistência a compressão em função do nível de dosagem de polpa recuperada.

4.4. RESISTÊNCIA AO ARREBENTAMENTO

Neste estudo a resistência ao arrebentamento foi expressa em termos de índice de arrebentamento. Razão entre a resistência oferecida por uma folha de papel quando submetida a um esforço uniformemente crescente transmitida por um diafragma elástico do equipamento e a gramatura da folha. É uma propriedade muito influenciada pelas condições da parede celular das fibras, já que a deformação causada pelo diafragma do aparelho müllen gera zonas de tração e compressão no papel. Fibras com maior comprimento favorecem a resistência ao arrebentamento porque possuem maior número de ligações covalente do tipo β -glicosídica, que unem os monômeros dos polissacarídeos da parede celular. Este tipo de ligação, por ser covalente exige maior energia de ativação, 20 vezes superior, quando comparada a energia de ativação para se formar ou romper uma ligação hidrogênio. A forma com que o esforço chega até estas ligações depende do arranjo fibrilar das macromoléculas de carboidratos da parede celular.

Como mencionado anteriormente o comprimento médio encontrado para a polpa reciclada foi inferior ao comprimento médio de fibras da polpa recuperada, portanto, criando a expectativa que

poderíamos esperar resultados inferiores do índice de arrebatamento para os papéis feitos com fibras secundárias. Outro aspecto que também podem ser ponderado é a perda de flexibilidade da fibra causada pela “hornification” da parede celular da polpa reciclada. Um outro aspecto que demonstra o maior grau de polimerização da polpa recuperada é a viscosidade encontradas para estes materiais que foi de 31,6 mPa/s para a polpa recuperada e de 12,6 mPa/s para a polpa reciclada.

A figura 7 mostra o incremento positivo no índice de arrebatamento das folhas formadas com o aumento do teor de fibra recuperada aplicada. Este ganho está ligado a maior atividade da superfície da parede celular e pelo maior comprimento médio e flexibilidade das fibras recuperadas.

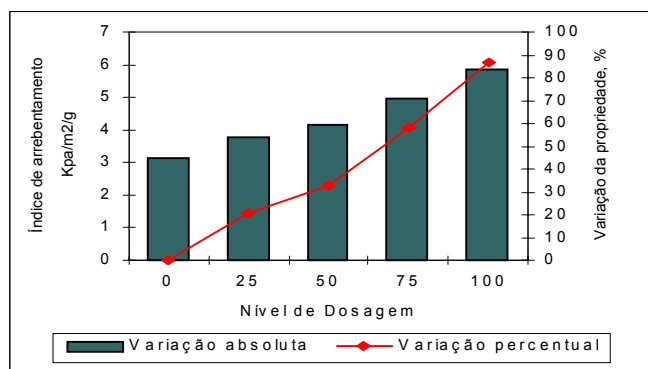


Figura 7: Índice de arrebatamento em função do nível de dosagem de polpa recuperada.

4.5.RESISTÊNCIA DE LIGAÇÕES INTERFIBRAS

A parede celular da fibra possui capacidade de estabelecer não apenas contato físico durante a formação do papel mas também de desenvolver ligações químicas com as fibras adjacentes. Estas ligações são do tipo hidrogênio e/ou forças de Van Der Waals, destas as mais importantes são as ligações hidrogênio. Essas ligações tem importante participação na formação estrutural da folha, influenciando no comportamento de diversas propriedades do papel. O teste de resistência das ligações fibrilares busca determinar a habilidade das fibras que compõe o papel no estabelecimento de ligações. As características morfológicas das fibras, método de polpação, refino, conteúdo de finos ou cargas, quantidade de agentes ligantes e modificações químicas na parede celular, são determinantes nos índices encontrados.

A determinação da Resistência das Ligações Fibrilares é obtido através de delaminação, uma camada superficial do material fibroso. A resistência das ligações fibrilares (RLF) é dada pela energia de quebra das ligações por unidade de área delaminada da amostra, (GARLET 1995) calculada por :

$$RLF = W/(Lr)$$

onde:

- RLF = Resistência das ligações fibrilares, J/m²
- W = Energia de quebra das ligações, J
- L = Comprimento de delaminação, m
- r = Largura da amostra, m; no caso r = 0,025m

Como exposto na revisão de literatura as fibras secundárias são alteradas tanto na estrutura física quanto química da parede celular o que prejudica algumas propriedades mecânicas dos papéis produzidos a partir deste tipo de matéria prima. A principal causa deste declínio é a redução do número de ligações hidrogênio intra e interfibra causado pela inativação da superfície da parede celular. A secagem do papel causa na fibra o aparecimento de tensões diferenciais, microcompressões na parede celular causadas pelo comportamento diferenciado de contração das camadas S₂ e S₁ da parede celular. O resultado dessas tensões é a formação de trincas ao longo da seção transversal da fibra, o que altera as condições superficiais da fibra e prejudica o seu potencial de ligação. As trincas na parede celular ocorre pela delaminação da camada S₁ que se afasta da camada S₂ (HOWARD 1991; Okayama Et al. 1982 citado por BAWDEN & KIBBLEWHITE 1997 e OLIVEIRA & SABIONI 1998).

A superioridade da fibra virgem em estabelecer um maior número de ligações interfibrilares fica evidenciado nos resultados do teste de resistência das ligações interfibrilares demonstrado na Figura 8. Nesta Figura podemos observar uma variação positiva desta propriedade com o aumento no

percentual adicionado de fibras virgens recuperada, alcançando um valor 26,95% superior quando a polpa reciclada foi totalmente substituída. A contribuição das fibras recuperadas para o incremento destes valores está na maior atividade superficial de sua parede celular, provavelmente pelo maior número de grupos hidroxilas fisicamente desimpedido ao estabelecimento de ligações entre as fibras adjacentes e entre si mesmo. Uma outra evidência deste maior número de grupos hidroxilas livres na polpa recuperada é o índice de retenção de umidade (WRV) que foi superior em quase 12 pontos percentuais à polpa reciclada (veja Figura 3). Como abordado na revisão de literatura, WRV tem seu valor influenciado pelos números de grupos hidroxilas estericamente favoráveis, dentro da parede celular, ao estabelecimento de ligações hidrogênio com as moléculas de água, servindo como um bom referencial na quantificação destes grupos. O aspecto mais importante para a resistência de ligações interfibrilares é o número de ligações hidrogênio e estas se formam entre os grupos hidroxilas livres das fibras. O valor de WRV pode indicar a maior capacidade da fibra virgem recuperada de estabelecer um maior número de ligações hidrogênio com as fibras adjacentes quando comparadas as fibras secundárias, estas considerações também se estendem aos finos presentes nas duas polpas. A maior presença de lignina que é hidrofóbica, na polpa reciclada também prejudica a capacidade de hidratação da parede celular. Estas situações em conjunto com o fenômeno de hornificação da fibra impedem fisicamente a maior aproximação e contato entre as fibras e a formação de ligações entre fibras adjacentes.

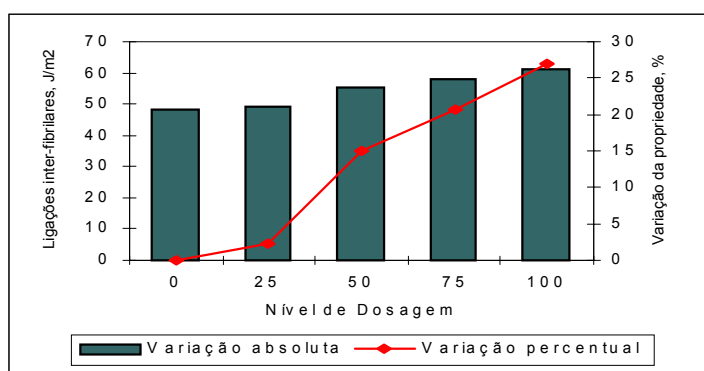


Figura 8: Resistência das ligações interfibrilares em função do nível de dosagem de polpa recuperada.

Outro aspecto que pode ter contribuído para o aumento do número de ligações e consequentemente dos valores de resistência do papel refere-se a flexibilidade da fibra. Porém, para nós, não é seguro estabelecer conclusões de que as fibras recuperadas sejam mais flexíveis do que as fibras secundárias, baseando apenas no argumento da extensão em região cristalina dos carboidratos da parede celular ter sido aumentada com as sucessivas secagens do papel. Porém, o aumento do peso específico aparente da folha de papel com incremento percentual de fibra virgem recuperada adicionada ao papel, mostra um aumento do nível de compactação ou acamação das fibras durante a formação do papel. A acomodação das fibras na folha está muito ligado a flexibilidade da fibra, sendo este um elemento participativo no aumento da resistência das ligações interfibrilares.

4.6. MÓDULO DE ELASTICIDADE

Módulo de elasticidade específico expressa a habilidade do corpo-de-prova em resistir à deformações em função das tensões aplicadas. É obtido pela divisão do módulo de elasticidade pelo peso específico do corpo-de-prova. O módulo de elasticidade é determinado pela inclinação da porção inicial linear do diagrama da relação tensão-deformação. É obtido, pela divisão do valor da tensão aplicada pela correspondente deformação sofrida pelo corpo-de-prova, em qualquer ponto da porção inicial linear do diagrama, onde a tensão é proporcional à deformação, conforme a Lei de Hooke. Expresso em MN.m/Kg.

Como podemos observar na Figura 9, o módulo de elasticidade específico aumenta com o aumento do percentual aplicado de fibra virgem recuperada, acompanhando a tendência das outras propriedades dependentes do número de ligações fibrilares, como por exemplo, o índice de tração, de arrebentamento e resistência a compressão. O módulo de elasticidade da polpa recuperada atingiu valores quase 37% superior ao da polpa reciclada, provavelmente, porque o maior número de ligações interfibrilares nestas polpas faz com que o papel resista mais a deformação durante o esforço de tração, por estarem as fibras melhor unidas umas as outras.

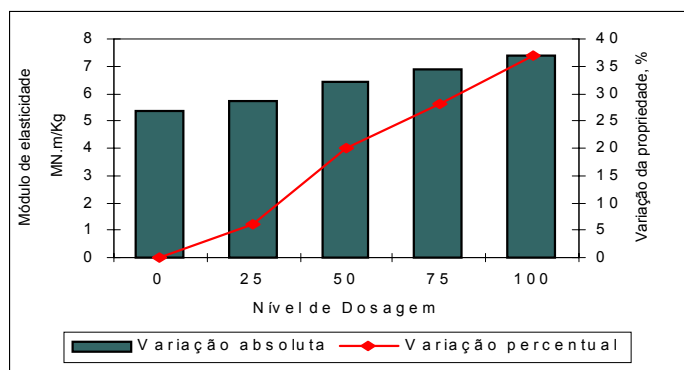


Figura 9: Módulo de elasticidade específico em função do nível de dosagem de polpa recuperada.

4.7. ENERGIA DE DEFORMAÇÃO

Energia de deformação ou “Tensile Energy Absorption” - TEA, representa a habilidade de um corpo-de-prova em absorver energia sob condições de aplicação de carga e indica o trabalho realizado pelo mesmo, ao ser submetido a variações crescentes de carga até o ponto de ruptura. TEA é calculada pela relação da área sob a curva de Força-deformação, dividida pela área facial do respectivo corpo-de-prova. É obtida utilizando a seguinte expressão, em conformidade com a norma TAPPI T 494 om-81:

$$TEA = 10.000 A/LW$$

onde:

TEA= energia de deformação(“Tensile Energy Absorption”), J/m²
 A= área sob a curva de força-deformação, obtida por integração, J
 L= distância inicial entre garras, cm
 W= largura do corpo-de-prova, cm

A energia de deformação é indicador da qualidade do papel quando este é submetido a repetitivos ciclos de deformação e estresse como é o caso de sacos multifoliados. Dentre todas as propriedades avaliadas neste trabalho, os maiores incrementos observados foram para a propriedades de lisura(apresentada posteriormente no sub-item 4.9) que aumentou 177,94% em relação ao inicial seguido pela energia de deformação com 130,81% de incremento, ambos os valores apresentados refere-se a variação entre papéis produzidos com fibras secundárias ou totalmente produzido com fibras virgens recuperadas.

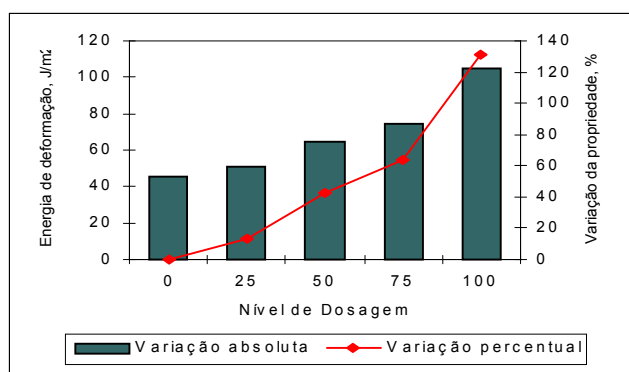


Figura 10: Energia de deformação em função do nível de dosagem de polpa recuperada.

4.8. RESISTÊNCIA A PASSAGEM DE AR

O método de mensuração determina o tempo necessário para uma determinada quantidade de ar transpassar um corpo de prova fixado em dois anéis concêntricos, sob pressão gerada por um cilindro com deslocamento vertical sob a ação da gravidade e selado com óleo(porosímetro de Gurley). Esta propriedade varia com relação as características estruturais e dimensionais das fibras,

grau de hidratação, orientação e compactação das fibras, e outras que afetam a densidade dos papéis.

Para as polpas recuperadas e recicladas pouca variação foi observada, sendo mais presente quando foi produzido papéis com 25% de aplicação de polpa recuperada, neste caso, o valor de resistência a passagem de ar foi 14,42% superior. (Figura 11)

A fibra secundária, por ter passado por um processo de fabricação do papel, se encontra colapsada e na formação de uma nova estrutura a passagem de ar é dificultada. As menores dimensões das fibras virgens recuperadas de eucalipto em relação as recicladas, maior número de fibras por grama, e possivelmente maior capacidade de formar ligações interfibrilares, produz um papel de estrutura mais fechada, produzindo papéis com considerável oposição a passagem de ar.

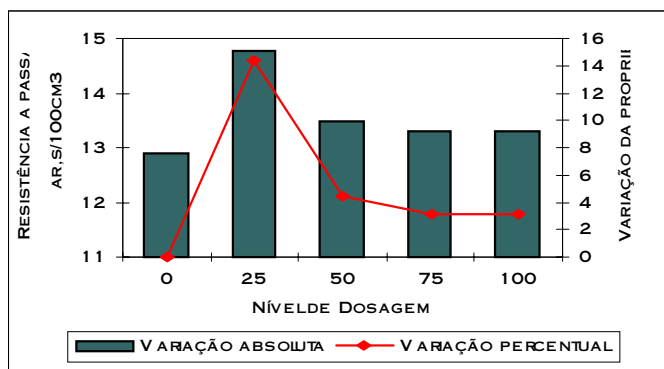


Figura 11: Resistência a passagem de ar em função do nível de dosagem de polpa recuperada.

4.9. LISURA E MACIEZ

As determinações de lisura e maciez, assim como, a resistência a passagem de ar são feitas no aparelho Gurley, e no caso, das duas primeiras o teste é semelhante ao que ocorre com o teste de resistência a passagem de ar, porém, os anéis que fixam a folha na base do aparelho são substituídos por aquele específico para cada avaliação, assim como a forma de preparo e o número de folhas que constituem os corpos de provas.

Nos resultados de lisura podemos observar grande variação, com ganho de quase 40% com aplicação de 25% sobre a polpa reciclada e em relação ao papel produzido totalmente com a polpa reciclada a diferença chega 177,94% (Figura 12). Isto acontece por que a flexibilidade da fibra virgem recuperada é superior a da fibra secundária, a flexibilidade é importante para a acomodação das fibras na estrutura do papel, quanto melhor acomodadas as fibras mais lisa será a superfície do papel.

Com relação a maciez, a menor capacidade do material fibroso em estabelecer ligações interfibrilares beneficia tal propriedade, portanto, poderíamos criar expectativas de uma possível queda na maciez, com a adição de fibras virgens recuperadas. Porém, a fibra de eucalipto por ser mais rígida do que as fibras de coníferas, é considerada como uma boa fonte de matéria-prima para a utilização em papéis "tissue", onde a maciez é uma das propriedades mais importante. As interações destes aspectos com as características das fibras secundárias não foram observadas grandes alterações nos valores obtidos para esta propriedade.

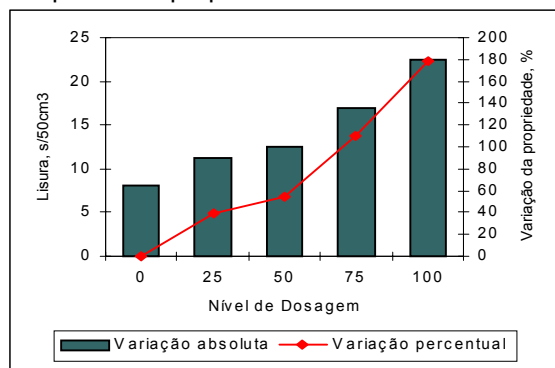


Figura 12: Lisura em função do nível de dosagem de polpa recuperada.

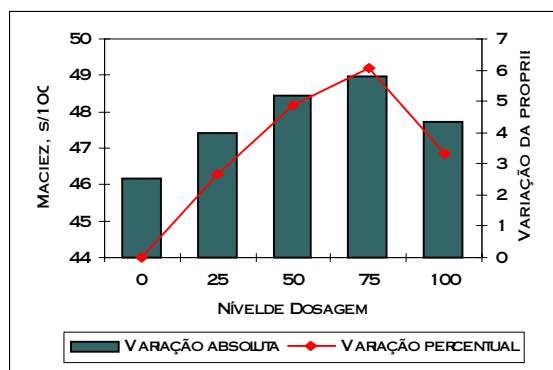


Figura 13: Maciez em função do nível de dosagem de polpa recuperada.

4.10. TEOR DE CARBOIDRATOS

A análise de alfa(α), beta(β) e gama(γ)-celulose determina as quantidades percentuais de carboidratos e consiste de dois tratamentos, o primeiro alcalino e o segundo ácido. Na polpa a ser analisada, o ambiente alcalino provoca a solvatação e a solubilização das hemiceluloses e celulose de baixo peso molecular. A fração não solubilizada composta por carboidratos de maior peso molecular, ou seja celulose, irá compor a α -celulose. O segundo tratamento é a acidificação do meio, assim, as moléculas de celulose degradadas a priori precipitam e passam a formar a β -celulose. A fração remanescente, ainda solubilizada compõe a γ -celulose e consiste principalmente de hemicelulose. Subseqüentes titulações permitem quantificar a α -celulose e a γ -celulose, a β -celulose é obtida por artifício matemático.

A Figura 14 mostra de maneira geral, a composição química das polpas. Os resultados apresentados na Figura 15 mostram maior quantidade de α -celulose e menor quantidade de β -celulose presente na polpa recuperada. Neste caso, acreditamos que as etapas de produção do papel intensificadas com as atividades de reciclagem geram perda do grau de polimerização das cadeias celulósicas. O fenômeno de "hornificação" da parede celular podem provocar cisão hidrolítica e conseqüentemente, redução da viscosidade das polpas. A viscosidade encontrada para a polpa reciclada é 2,5 vezes inferior a da polpa recuperada. Isto reforça a observação anterior, pois a viscosidade da polpa é uma propriedade que está relacionada com o tamanho e a forma das moléculas e diretamente com a massa molecular média da amostra. Os valores de γ -celulose da polpa reciclada indica, ao contrário do que poderíamos esperar, maior quantidade de hemicelulose nesta polpa. No entanto, parte desta deste valor pode estar representado também por celulose de cadeias degradadas e com graus de polimerização inferior as encontradas para β -celulose. Mesmo com este maior teor na polpa reciclada ainda devemos considerar que os efeitos de perda de higroscopicidade da fibra é causada em grande parte pela hornificação da parede celular. Pois este fenômeno não ocorre com a participação de cadeias originalmente lineares como é o caso da celulose, mas também com cadeias de hemicelulose que na madeira é ramificada e ao passar pelo processo de produção de celulose passa a ser menos ramificadas. É o caso das xilanas que sofrem as perdas dos grupos laterais acetilas.

A análise quantitativa de pentosanas, determina a presença de compostos químicos, que produzem xilose e arabinose, por hidrólise. E como poderíamos esperar este valor é maior para a polpa recuperada, porque no caso das madeiras de folhosas, as hemiceluloses são predominantemente polissacarídeos formados por pentoses.

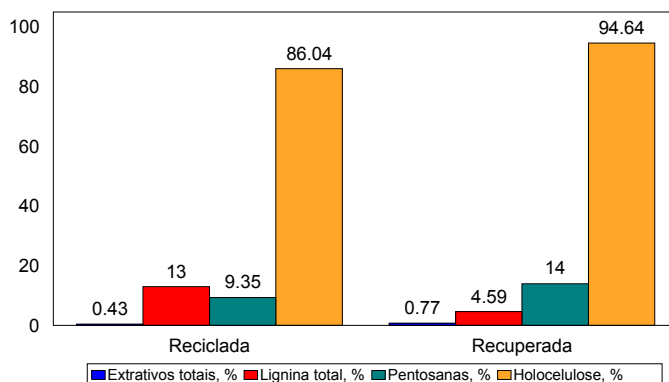


Figura 14: Resultados da caracterização química da polpa reciclada e recuperada.

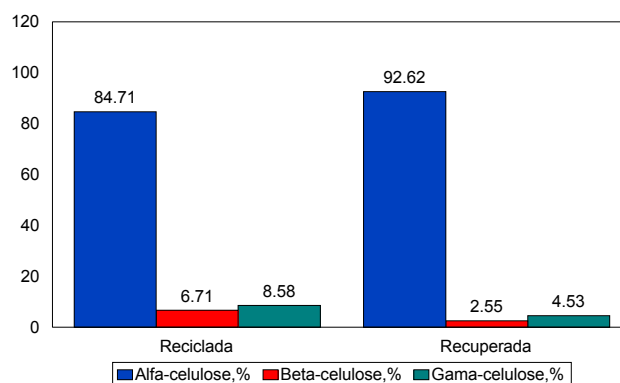


Figura 15: Resultados da determinação de alfa, beta e gama-celulose da polpa reciclada e recuperada.

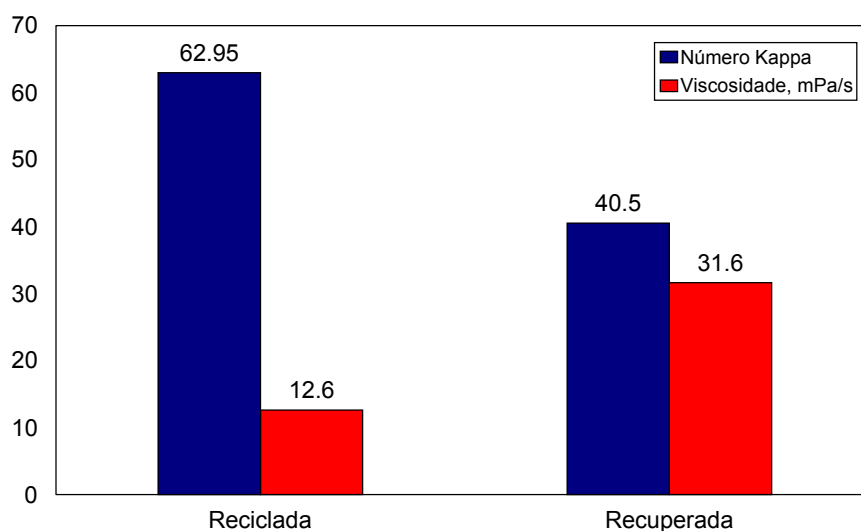


Figura 16: Resultados de número kappa e viscosidade da polpa reciclada e recuperada.

5.CONCLUSÕES

- O rejeito industrial kraft de eucalipto oferece potencial de utilização como matéria prima para a indústria papelera.
- O nível de aproveitamento do rejeito industrial kraft de eucalipto em polpa recuperada é bastante satisfatório e apresenta razoável valor de aquisição e boa regularidade de fornecimento

- Em praticamente todas as propriedades físico-mecânicas avaliadas em papéis produzidos com a polpa recuperada apresentaram valores superiores aos encontrados em papéis produzidos com a polpa reciclada.

- Em composição com a polpa reciclada a polpa recuperada mostrou-se potencialmente capaz de recuperar diversas propriedades físico-mecânicas do papel produzido. Os valores de índice de tração, índice de arrebentamento, resistência a compressão, peso específico aparente, resistência das ligações interfibras, lisura, alongamento, energia de deformação, tensão ao limite de proporcionalidade e módulo de elasticidade variam positivamente com a quantidade de polpa recuperada adicionada.

- Praticamente as propriedades de resistência ao rasgo, resistência a passagem de ar, maciez e deformação ao limite de elasticidade não foram afetados pela adição de polpa recuperada.

- A recuperação das propriedades do papel reciclado depende da quantidade de fibras virgens recuperadas adicionadas ao papel e do controle das variáveis de refino.

- A operação de refino das polpas recicladas e recuperadas devem ser realizados em separado.

6. BIBLIOGRAFIA

1. BAWDEN, A.D. & KIBBLEWHITE, R.P. **Effects of multiple drying treatments on kraft fibre walls.** JPPS. 1997. 23(7):j340-j345p.
2. BHAT, G.R.; HEITMANN, J.L. **Novel techniques for enhancing the strength of secondary fiber.** TAPPI journal. 1991. 74(9):151-157p.
3. BOBALEK, J.F. & CHATURVEDI, M. **The effects of recycling on the physical properties of handsheets with respect to specific wood species.** TAPPI journal. 1989. 72(6):123-125p.
4. BOESEN, C.E. & BJORKMAN. **Secondary fibers - secondary quality?** Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium 37. 1983. 1071-1085p.
5. BUGAJER, E.; SILVA, O.F.; PIRES, F.S. **Influência do pH na refinação de pastas celulósicas,** Anais do 17º congresso anual da ABCP, São Paulo, 1984, 31-39p.
6. BUGAJER, S. **O efeito de reciclagem de fibras secundárias sobre as propriedades do papel kraft.** O Papel. 1976. 37(12):108-112p.
7. CARDWELL, R.D. & ALEXANDER, S.D. **Effects of recycling on softwood kraft pulp properties.** APPITA. 1977. 30(4):327-333p.
8. CARVALHO, H.G. **Efeito da idade de corte nas propriedades da celulose kraft branqueada de eucalipto.** Tese mestrado. Outubro 1997. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa-MG. 103p.
9. CHATTERJEE, A.; KORTSCHOT, M.; ROY, D.N. & WHITING, P. **Tear and fracture behavior of recycled paper.** TAPPI journal. 1993. 76(7):109-112p.
10. CLARK, J.D'A. **Pulp technology and treatment for paper.** Miller Freeman Publications. São Francisco. 1985. 615p.
11. CULLINAN, H.T. **A distribuição de idade da fibra reciclada.** O Papel. 1993. 54(1): 53-56p.
12. D'ALMEIDA, M.L.O., CAHEN, R. **Reciclagem do papel.** O Papel. 1991. 52(11): 131-135p.
13. DENCE, C.W. **Pulp Bleaching - Principles and Practice.** TAPPI Press. 1996. 868p.
14. FURMAN, N.H. **Standard methods of chemical analysis.** 6ed. Huntington, New York. Robert E. Krieger. 1962. V.1. 950-975p.
15. GARLET, V.N. **Influência do espaçamento das árvores de *eucalyptus grandis* na qualidade da madeira para a produção de polpa celulósica kraft.** Tese mestrado. Julho 1995. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa-MG. 118p.
16. HOWARD, R.C. **The effects of recycling on paper quality.** Paper technology. 1991. 32(4): 20-25p.
17. HOWARTH, P.; SKERRY, A.M. & MANN, S. **The affects of paper making on cellulose fibres.** Paper Technology and Industry. 24(4):126-134p.
18. JAPPE, N.A. **Hypochlorite as the third stage in bleaching aspen neutral sulphite semi-chemical pulp.** TAPPI journal. 1958. 41(5):224-231p.
19. **Jornal da Sociedade de Investigação Florestal - SIF.** 1999. 8(63):6p.
20. KLUNGNESS, J.H. & CAULFIELD, D.F. **Mechanism affecting fiber bonding during drying and aging of pulps.** TAPPI journal. 1982. 65(12):94-97p.
21. KONING, J.W. **Recycled fibre: recent work at forest products laboratory.** APPITA. 1982. 37(3):202-203p.
22. LAW, K.N.; VALADE, J.L. & QUAN, J. **Effects of recycling on papermaking properties of mechanical and high yield.** TAPPI journal. 1996. 79(03):167-174p.

23. LUMIAINEM, J. et al. **Do recycled fibres need refining?**. Paperi Ja Puu Paper and Timber. 1992. 74(4): 319-322p.
24. LUNDBERG, R. & RUVO, A. **The influence of defibration and beating conditions on the paper making potential of recycled paper**. Svensk Papperstidning. 1978. 81(12):383-386p.
25. MABBE, W.E. **La importancia de las fibras recuperadas para el suministro mundial de fibra**. Unasylva 193. 1998. 49: 31-36p.
26. MANFREDI, V.; VILELA, C.B.; CLÁUDIO-da-SILVA, J. **Efeitos da variáveis operacionais do refino na evolução das propriedades da polpa refinada**, Anais do 19º congresso anual da ABCP, São Paulo, 1986, 189-207p.
27. MATSUDA, Y.; ISOGAI, A. & ONABE, F. **Effects of thermal and hydrothermal treatments on the reswelling capabilities of pulps and papersheets**. JPPS. 1994. 20(11):j323-j327p.
28. McCOMB, R.E. & WILLIAMS, J.L. **The value of alkaline papers for recycling**. TAPPI journal. 1981. 64(4):93-99p.
29. McKEE, R.C. **Effect of repulping on sheet properties & fiber characteristics**. 1971. 155(5):34-40p.
30. MINOR, J.L.; SCOTT, C.T.; ATALAI, R.H. **Restoring bonding strength to recycled fiber**. Recycling Symposium. 1993. 379-385p.
31. MINOR, J.L.; ATALLA, R.H. & HARIEN, T.M. **Improving interfibre bonding of recycled fibres**. JPPS. 1993. 19(4):j152-j155p. NAZHAD, M.M. & PASZNER, L. **Fundamentals of strength loss in recycled paper**. TAPPI journal. 1994. 77(9):171-179p.
32. MORRISON, R. & BOYD, R. **Química orgânica**. Fundação Calouste Gulbenkian. 6ª edição. 1972. 1394p.
33. MOSS, P.A. & RUTELAINEN, E. **Effect of lines on fibre bonding: cross-sectional dimensions of TMP fibres at potential bonding sites**. JPPS. 1997. 23(8):j382-j388p.
34. NAZHAD, M.M. & PASZNER, L. **Fundamental of strength loss in recycled paper**. TAPPI Journal. 1994. 77(9):171-179p.
35. NEVES, J.M. & BLANCO, A.P. **Recuperação de fibras secundárias de materiais com resistência a úmido: cartões para embalagens de leite**. O Papel. 1996. 57(1): 44-52p.
36. NEVES, J.M. **Perspectivas para o uso de fibras secundárias no Brasil**. O Papel. 1994. 55(2): 40-46p.
37. OHLWEILER, O.A. **Química analítica quantitativa**. 3ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos. 1981. 226p.
38. OLIVEIRA, R.C. & SABIONI, L. **Impacto de variáveis de refino e da adição de fibras virgens na recuperação da qualidade de papéis de eucalipto decorrentes da reciclagem**. 1998. 75-88p.
39. PHILIPP, P. E D'ALMEIDA, M.L.O. **Celulose e Papel - Tecnologia de Fabricação do Papel**. 2ª ed. Vol.2. SENAI-IPT, 1988. 964p.
40. RAINIERS, E.; DEMLER, C.L. **Estamos obtendo o melhor na refinação de pastas de eucalipto?**, Anais do 24º congresso anual da ABCP, São Paulo, 1991, 603-612p.
41. REDKO, B.V.P., Companhia florestal Monte Dourado, **Sobre o mecanismo de refinação**, Anais do 17º congresso anual da ABCP, São Paulo, 1984, 579-597p.
42. REINER, F.J.M. **Mecanismo de ligação entre fibras e a importância do refino**. O Papel. 1994. 55(1): 29-32p.
43. ROBERSON, D.D. **The evaluation of permanence and durability**. TAPPI journal. 1976. 59(12):63-69p.
44. SMOOK, G.A. **Handbook for pulp & paper technologists**. TAPPI press. 4ª ed. 1987. 396p.
45. SPANGERBERG, R.J. **Secondary fiber recycling**. TAPPI press. 1993. 268p.
46. STRÖM, M.; BERGNOR-GIDNERT, E. & MELLANDER, P. **Shive and knot elimination with TCF and ECF bleaching sequence**. TAPPI. 1998. 81(6):163-169p.
47. **TAPPI TEST METHODS - T 200 a T1210**, 1996-1997.
48. VAN WYK & GERISCHER. **The influence of recycling on strength properties of machine made paper**. Paeri Ja Puu. 1982. 64(9):529-533p.