

JORGE TAMEZAVA

INFLUÊNCIA DE ALGUNS ADITIVOS NAS
PROPRIEDADES DE PAPÉIS KRAFT DE *Pinus strobus*
var. *chiapensis* E DE *Eucalyptus grandis*

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Curso de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do Grau de "Magister Scientiae".

VIÇOSA - MINAS GERAIS

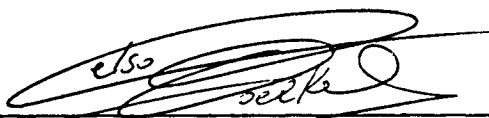
1981

INFLUÊNCIA DE ALGUNS ADITIVOS NAS
PROPRIEDADES DE PAPÉIS KRAFT DE *Pinus strobus*
var. chiapensis E DE *Eucalyptus grandis*

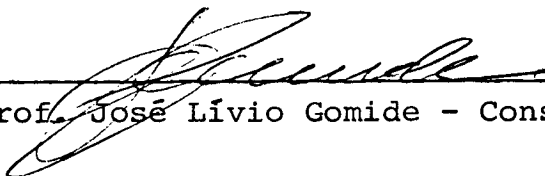
por

JORGE TAMEZAVA

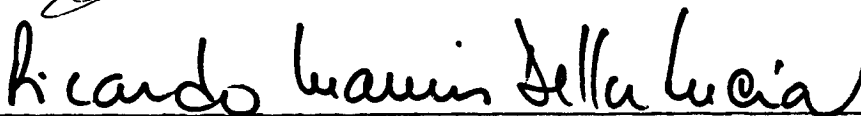
APROVADA:



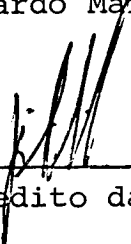
Prof. Celso Edmundo B. Foelkel - Orientador



Prof. José Lívio Gomide - Conselheiro



Prof. Ricardo Marius Della Lucia - Conselheiro



Prof. Benedito da Rocha Vital



Prof. Laede Maffia de Oliveira

À memória de meu pai,

À minha mãe,

Aos meus irmãos e irmãs

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Celso Edmundo Bochetti Foelkel pelo incentivo, orientação, dedicação e colaboração dados durante o curso e na realização do presente trabalho.

Ao Professor Conselheiro Ricardo Marius Della Lucia, pelas sugestões e esclarecimentos.

Ao Professor Conselheiro José Lívio Gomide, pelos ensinamentos e dedicação.

Ao Professor Conselheiro Adair José Regazzi, do Departamento de Matemática, pelo auxílio e orientação cuidadosa das análises estatísticas realizadas.

À Celulose Nipo-Brasileira S/A - CENIBRA, que num esforço conjunto com a Universidade Federal de Viçosa, possibilitou a realização deste curso a nível de Mestrado em Ciência Florestal - Opção Tecnologia de Celulose e Papel, e pela bolsa de estudos concedida ao autor durante o curso.

Aos técnicos e funcionários da CENIBRA, pela inestimável colaboração prestada, quando de nossas visitas às suas dependências.

À Universidade Federal de Viçosa, por meio do Departamento de Engenharia Florestal, que nos possibilitou o treinamento e posterior desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do curso, pela amizade.

Aos funcionários do Laboratório de Celulose e Papel da U.F.V. pela prestatividade e auxílio recebidos no decorrer do trabalho.

Finalmente, a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA DO AUTOR

JORGE TAMEZAVA, filho de Aizi Tamezava e de Massa Tamezava, nasceu em Lucélia, Estado de São Paulo, em 1º de agosto de 1947.

Concluiu o curso primário no Grupo Escolar de Junqueirópolis - SP, cursando o ginásial no Ginásio Estadual de Adamantina - SP. Ingressou na Escola Técnica de Química Industrial "Eduardo Prado", em São Paulo, formando-se como Técnico Químico no ano de 1969.

Em 1972, ingressou na Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo, graduando-se em Engenharia Florestal no dia 15 de dezembro de 1975.

Em 1977, iniciou o Curso de Mestrado em Ciência Florestal com opção para Tecnologia de Celulose e Papel, concluindo os requisitos para a obtenção do grau de "Magister Scientiae" em fevereiro de 1981.

SUMÁRIO

	<u>Página</u>
LISTA DE QUADROS.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	xiii
EXTRATO.....	xiv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	3
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	16
3.1. Preparação dos aditivos.....	17
3.1.1. Amido.....	17
3.1.2. Celulose sulfito neutro de medula de ba gaço de cana.....	18
3.1.3. Celulose sulfito neutro de <i>Eucalyptus</i> <i>urophylla</i>	18
3.1.4. Polímeros.....	18
3.2. Produção de celulose.....	19
3.2.1. Condições dos cozimentos.....	20
3.2.2. Cozimentos.....	22
3.2.3. Lavagem e depuração das celulosas.....	22

	<u>Página</u>
3.3. Determinação do rendimento bruto em celulose..	23
3.4. Determinação do número kappa das celulosas...	23
3.5. Determinação da viscosidade das celulosas....	23
3.6. Determinação das dimensões das fibras das celulosas.....	23
3.7. Determinação da composição química das celulosas.....	25
3.8. Preparação dos corpos de prova de papel.....	26
3.8.1. Refino ou moagem.....	26
3.8.2. Mistura de aditivos.....	27
3.8.3. Determinação do grau de refino.....	27
3.8.4. Formação de folhas para ensaios.....	28
3.8.5. Acondicionamento das folhas.....	28
3.9. Ensaios físico-mecânicos das folhas de papel.	28
3.9.1. Resistência à tração.....	29
3.9.2. Resistência ao arrebatamento.....	29
3.9.3. Resistência ao rasgo.....	29
3.9.4. Esticamento.....	29
3.9.5. Densidade aparente.....	30
3.9.6. Volume específico aparente.....	30
3.10. Análise estatística dos resultados.....	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1. Dimensões das fibras das celulosas.....	31
4.2. Relações entre as dimensões fundamentais das fibras das celulosas.....	32
4.3. Composição química das celulosas.....	33

	<u>Página</u>
4.4. Resultados dos cozimentos.....	35
4.4.1. Rendimento bruto em celulose.....	35
4.4.2. Número kappa das celulosas.....	36
4.5. Viscosidade das celulosas.....	36
4.6. Refino individual das celulosas referências..	38
4.6.1. Propriedades físico-mecânicas da celulose de <i>Pinus strobus</i> var. <i>chiapensis</i> em função do tempo de refino.....	38
4.6.2. Propriedades físico-mecânicas da celulose de <i>Eucalyptus grandis</i> em função do tempo de refino.....	40
4.7. Misturas de aditivos à celulose de <i>Pinus strobus</i> var. <i>chiapensis</i>	42
4.7.1. Grau de refino (°SR).....	42
4.7.2. Resistência à tração.....	46
4.7.3. Resistência ao rasgo.....	48
4.7.4. Resistência ao arrebatamento.....	50
4.7.5. Esticamento.....	52
4.7.6. Densidade aparente das folhas.....	54
4.7.7. Volume específico aparente das folhas.	56
4.8. Misturas de aditivos à celulose de <i>Eucalyptus grandis</i>	58
4.8.1. Grau de refino (°SR).....	58
4.8.2. Resistência à tração.....	61
4.8.3. Resistência ao rasgo.....	63
4.8.4. Resistência ao arrebatamento.....	65
4.8.5. Esticamento.....	67

Página

4.8.6. Densidade aparente das folhas.....	69
4.8.7. Volume específico aparente das folhas.	71
5. RESUMO E CONCLUSÕES.....	74
6. LITERATURA CITADA.....	78

LISTA DE QUADROS

<u>QUADRO</u>	<u>Página</u>
1 Resultados dos testes físico-mecânicos dos pa péis, com a adição de amido cru (MEDEIROS, 1968)	5
2 Resultados dos testes físico-mecânicos dos pa péis, com a adição de amido cozido (MEDEIROS, 1968)	6
3 Influência da fração de finos sobre as carac- terísticas mecânicas das folhas de papel (HTUN e RUVO, 1978)	9
4 Influência da adição de poliacrilamida catiô- nica sobre a resistência do papel (CARLSSON <i>et</i> <i>alii</i> , 1977)	12
5 Influência de dosagens de poliacrilamida ca- tiônica nas propriedades do papel (DOBBINS, 1978)	14
6 Condições do cozimento kraft para <i>Pínus stro-</i> <i>bus</i> var. <i>chiapensis</i>	20

QUADROPágina

7	Condições do cozimento NSSC para <i>Eucalyptus urophylla</i>	21
8	Condições do cozimento NSSC para medula de ba gaço de cana-de-açúcar.....	21
9	Análises químicas realizadas nas celulosas não-branqueadas.....	25
10	Dimensões médias das fibras das celulosas de <i>Pinus strobus</i> var. <i>chiapensis</i> e de <i>Eucalyptus</i> <i>grandis</i>	31
11	Relações entre as médias das dimensões funda- mentais das fibras das celulosas de <i>Pinus stro</i> <i>bus</i> var. <i>chiapensis</i> e de <i>Eucalyptus grandis</i> ..	32
12	Composição química média das celulosas de <i>Pi</i> - <i>nus strobus</i> var. <i>chiapensis</i> e de <i>Eucalyptus</i> <i>grandis</i>	34
13	Rendimento bruto das celulosas (%).....	35
14	Número kappa das celulosas referências.....	36
15	Viscosidade das celulosas (CP).....	37
16	Grau de refino (^o SR) das massas celulósicas - influência dos aditivos comparativamente à ce lulose referência de <i>Pinus strobus</i> var. <i>chia</i> - <i>pensis</i>	43

<u>QUADRO</u>		<u>Página</u>
17	Análise da variância: Avaliação do efeito de aditivos para as propriedades da celulose de <i>Pinus strobus</i> var. <i>chiapensis</i>	44
18	Resistência à tração dos papéis - Influência dos aditivos comparativamente à celulose referência de <i>Pinus strobus</i> var. <i>chiapensis</i>	47
19	Resistência ao rasgo dos papéis - Influência dos aditivos comparativamente à celulose referência de <i>Pinus strobus</i> var. <i>chiapensis</i>	49
20	Resistência ao arrebatamento dos papéis - Influência dos aditivos comparativamente à celulose referência de <i>Pinus strobus</i> var. <i>chiapensis</i>	51
21	Esticamento dos papéis - Influência dos aditivos comparativamente à celulose referência de <i>Pinus strobus</i> var. <i>chiapensis</i>	53
22	Densidade aparente das folhas de papel - Influência dos aditivos comparativamente à celulose referência de <i>Pinus strobus</i> var. <i>chiapensis</i>	55
23	Volume específico aparente das folhas de papel - Influência dos aditivos comparativamente à celulose referência de <i>Pinus strobus</i> var. <i>chiapensis</i>	57
24	Grau de refino (°SR) das massas celulósicas - Influência dos aditivos comparativamente à celulose referência de <i>Eucalyptus grandis</i>	59

QUADROPágina

25	Análise da variância: Avaliação do efeito de aditivos para as propriedades da celulose de <i>Eucalyptus grandis</i>	60
26	Resistência à tração dos papéis - Influência dos aditivos comparativamente à celulose referência de <i>Eucalyptus grandis</i>	62
27	Resistência ao rasgo dos papéis - Influência dos aditivos comparativamente à celulose referência de <i>Eucalyptus grandis</i>	64
28	Resistência ao arrebentamento dos papéis - Influência dos aditivos comparativamente à celulose referência de <i>Eucalyptus grandis</i>	66
29	Esticamento dos papéis - Influência dos aditivos comparativamente à celulose referência de <i>Eucalyptus grandis</i>	68
30	Densidade aparente das folhas de papel - Influência dos aditivos comparativamente à celulose referência de <i>Eucalyptus grandis</i>	70
31	Volume específico aparente das folhas de papel - Influência dos aditivos comparativamente à celulose referência de <i>Eucalyptus grandis</i>	72

LISTA DE FIGURAS

<u>FIGURA</u>		<u>Página</u>
1	Propriedades físico-mecânicas da celulose de <i>Pinus strobus</i> var. <i>chiapensis</i> em função do tempo de refino.....	39
2	Propriedades físico-mecânicas da celulose de <i>Eucalyptus grandis</i> em função do tempo de refi no.....	41

EXTRATO

TAMEZAVA, Jorge, M.S., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 1981. **Influência de alguns aditivos nas propriedades de papéis kraft de *Pinus strobus* var. *chiapensis* e de *Eucalyptus grandis*.** Professor Orientador: Celso Edmundo Bochetti Foelkel. Professores Conselheiros: Ricardo Marius Della Lucia, José Lívio Gomide e Adair José Regazzi.

Nesse trabalho, executado em laboratório, procurou-se verificar a influência de alguns aditivos nas propriedades de papéis kraft, obtidos de celuloses não-branqueadas de *Pinus strobus* var. *chiapensis* e de *Eucalyptus grandis*. Empregaram-se seis tipos de aditivos, a saber: amido ativado industrial; polpa sulfito neutro altamente refinada, obtida a partir de *Eucalyptus urophylla* e aqui denominada de "gel de eucalipto"; polpa sulfito neutro altamente refinada, obtida a partir de medula de bagaço de cana-de-açúcar e aqui denominada de "gel de medula"; poliacrilamidas catiônica, aniônica e não-iônica.

Todos os seis aditivos testados mostraram influência nas propriedades dos papéis kraft produzidos. Os melhores

resultados ocorreram pelo uso de amido ou gel de eucalipto ou gel de medula misturado com a celulose kraft de *Pinus strobus* var. *chiapensis*, a qual normalmente mostra baixo teor de hemi-celuloses. Recomendou-se o uso desses aditivos para celuloses não-branqueadas de pináceas, pois além de poderem-se constituir em um tipo de carga mais barata que a fibra longa, os aditivos melhoravam as seguintes propriedades do papel kraft de *Pinus strobus* var. *chiapensis*: esticamento, resistência à tração, ao rasgo e ao arrebentamento. Para o amido, as dosagens indicadas variavam de 1,5 a 3,0% e para os géis de eucalipto e de medula, variavam de 3,3 a 6,6%. Por outro lado, a celulose kraft do *Eucalyptus grandis* não respondeu bem à mistura com os seis aditivos em questão. Tanto para os papéis obtidos de *Pinus strobus* var. *chiapensis* como de *Eucalyptus grandis*, notou-se que a ação dos três tipos de poliacrilamidas era prejudicial à qualidade dos mesmos. Assumiu-se que maiores estudos se fazem necessários para otimizar o uso das poliacrilamidas como aditivos.

1. INTRODUÇÃO

O uso de aditivos não fibrosos na indústria do papel, para modificar as características do mesmo, ou ainda, para facilitar sua fabricação, é uma prática tão ou mais antiga que a própria manufatura do papel. Os aditivos mais antigos se constituíam de produtos naturais, ou mesmo de produtos cujos processos de fabricação eram relativamente simples. Assim é que os amidos e gomas naturais já eram empregados na confecção do papiro, precursor do papel. Estes aditivos e outros têm sido usados pela indústria do papel ao longo de sua história, com diversas finalidades específicas.

Com o desenvolvimento da tecnologia no setor papel-leiro, muitos estudos têm sido realizados para o melhoramento da qualidade de tipos especiais de papel, com a incorporação de aditivos naturais, e mais recentemente, de aditivos sintéticos.

O presente estudo objetiva verificar a ação de dosagens não usuais de alguns aditivos, inclusive não convencionais, que poderiam atuar sobre a ligação das fibras para com-

por a estrutura da folha de papel. Para tal, utilizou-se dos dois tipos básicos de fibras de madeira empregados na fabricação de papel: fibra longa de coníferas e fibra curta de folhosas.

Por ser o *Pinus strobus* var. *chiapensis* uma conífera de grande potencialidade para plantio no Brasil e o *Eucalyptus grandis* uma espécie de folhosa já consagrada na produção de celulose, é que se optou pelo uso das celulosas kraft das mesmas para a fabricação de papel.

Dentre a ampla gama de aditivos disponíveis para a indústria papaleira, escolheram-se: o amido ativado industrial por ser o mais tradicional aditivo utilizado para promover inter-ligação de fibras; celulosas finamente moídas, obtidas pelo processo semiquímico sulfito neutro, a partir da medula do bagaço de cana e a partir de cavacos de *Eucalyptus urophylla*; polímeros tipo poliacrilamidas catiônica, aniônica e não-iônica, em mistura com sulfato de alumínio ferroso.

Esperava-se com o estudo verificar o tipo de efeito de cada um dos aditivos, aplicados em dosagens crescentes, nas propriedades do papel kraft obtido a partir dos dois tipos de fibras celulósicas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Com os recentes avanços na tecnologia química, particularmente no campo da síntese orgânica e polimerização, tornou-se possível condicionar os aditivos para a indústria do papel a um uso mais específico para cada necessidade dos diferentes processos de fabricação do papel. Nesse aspecto, foram modificados, por processos químicos, os polímeros naturais, como os amidos e gomas, para fazê-los mais úteis e eficientes como aditivos. Nesse particular, em um trabalho executado por MEDEIROS (1968), foram analisadas as influências exercidas sobre o papel, pelos diferentes tipos de amidos naturais e modificados. Em pesquisa realizada em laboratório, o autor estudou as influências sobre o papel, com o uso dos seguintes tipos de amido: amido catiônico, amido dialdeídico, amido eterificado, fécula de mandioca e fécula de batata. Em seu relato, o autor explica a ação e o efeito dos amidos, como sendo devidos aos grupos de hidroxilas polares da sua molécula. Relata-se que esses grupos possuem atração pelas hidroxilas das fibras, favorecendo uma ligação fibra-amido-fibra, que pode ser

mais forte que a ligação fibra-fibra, o que acarreta aumento na resistência da folha. Em sua pesquisa, executada pela adição de amidos crus e amidos cozidos e com a determinação dos principais testes físico-mecânicos dos papéis, chegou-se aos resultados mostrados nos Quadros 1 e 2.

O autor concluiu que os amidos, de um modo geral, influenciam consideravelmente nas características do papel, e que os amidos modificados agem mais fortemente que os amidos naturais. A seguir, finaliza afirmando, que dentre todos os aditivos testados, o que teve melhor atuação foi o amido catiônico.

ROWLAND, mencionado por MEDEIROS (1968), faz referência a respeito da retenção do amido, que age na competição com outras cargas adicionadas na fabricação do papel. O referido autor levanta uma condição, onde excessiva quantidade de alumina pode causar uma gelatinização do amido, de tal modo que ele incha e não mais se torna útil à ligação entre fibras. Relata-se que o complexo amido-alumina existe como um corpo levemente gelatinoso, que está em sua maioria ligado à fibra. Conclui que um excesso de alumina, além do requerido pelo amido, é indesejável, diminuindo a resistência do papel.

Estudos relacionados com o aumento da resistência do papel, têm sido relatados com outros tipos de aditivos.

SIHTOLA e BLOMBERG (1975) utilizaram hemicelulose precipitada do licor residual do processo de obtenção de viscosa como aditivo na fabricação de papel. A hemicelulose era obtida pela precipitação com etanol, a partir do licor resi-

Quadro 1 - Resultados dos testes físico-mecânicos dos papéis, com a adição de amido cru (MEDEIROS, 1968)

Testes físico-mecânicos	Testemunha	Amidos			
		Catiônico	Dial- deídico	Eterificado	Batata
Gramatura (g/m^2)	72,0	73,5	72,0	73,5	72,0
Espessura (mm)	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
Densidade (g/cm^3)	0,654	0,668	0,654	0,668	0,654
Índice de estouro	25,0	35,5	29,2	27,0	29,0
Índice de rasgo	63,7	53,0	51,9	60,8	68,0
Auto-ruptura (m)	5562	6980	6411	6122	6075

Quadro 2 - Resultados dos testes físico-mecânicos dos papéis, com a adição de amidos cozidos (MEDEIROS, 1968)

Testes físico-mecânicos	Testemunha	Amidos			
		Catiônico	Dial-deídico	Eterificado	Mandioca Batata
Gramatura (g/m ²)	72,0	73,0	73,5	73,0	73,5
Espessura (mm)	0,110	0,100	0,100	0,110	0,110
Densidade (g/cm ³)	0,654	0,730	0,735	0,663	0,668
Índice de estouro	25,0	27,5	25,9	27,4	24,5
Índice de rasgo	63,7	58,7	58,7	61,0	57,9
Auto-ruptura (m)	5562	6435	6004	6051	6237

dual, e separada por centrifugação. Porém, esta hemicelulose continha alto teor de hidróxido de sódio, sendo necessário realizar-se uma diálise, reprecipitando a hemicelulose, no sentido de remover esta alta alcalinidade. Foram realizados experimentos de laboratório, onde se faziam misturas desta hemicelulose dialisada com a celulose sulfato branqueada de pinus.

A proporção utilizada de hemicelulose precipitada era de 2, 5 e 10% base celulose absolutamente seca. Após a confecção das folhas e executados os testes físicos-mecânicos, o experimento mostrou resultados excelentes para as resistências do papel. Relatam os autores que, com a adição da hemicelulose como aditivo, obtiveram aumentos para resistência à auto-ruptura e resistência ao estouro na ordem de 5 a 20% e de 10 a 30%, respectivamente, com relação à testemunha. Observaram decréscimo na resistência ao rasgo na ordem de 5 a 20% e uma redução também na porosidade das folhas. Como conclusão geral de suas experiências, os autores afirmam que a adição de hemicelulose precipitada, em mistura com as celulosas, promovia aumento considerável nas resistências do papel, com exceção da resistência ao rasgo.

AALTIO (1962) fez relato de uma pesquisa, onde foi utilizado como aditivo, pasta moída ou "gel" de polpa de bétula, em mistura com celulose sulfato de pinus. Em sua experiência, mostrou que, quando 12,5% de gel de polpa de bétula (87°SR) eram adicionados à celulose sulfato de pinus (23°SR), as propriedades mecânicas das folhas eram aumentadas consideravelmente. O autor afirmava que o gel agia como um agente ci

mentante, ligando as fibras, devido a sua grande superfície específica externa, e à alta habilidade de formar pontes de hidrogênio entre fibras. Concluía o autor, que este tipo de aditivo possibilitaria o decréscimo no tempo de refinação da celulose, diminuindo consideravelmente a energia gasta para esta operação.

HTUN e RUVO (1978) publicaram um trabalho sobre a influência da fração de finos, produzidos durante a refinação da celulose, nas características mecânicas do papel. Definiram a fração de finos como sendo a fração que passa pela peneira de 200 "mesh", tipo Bauer Mc Nett, tendo a largura de 0,1 a 0,5 μm . Em pesquisa de laboratório, foram preparadas folhas exclusivamente com a fração de finos, folhas de fibras com finos e folhas de fibras sem finos, utilizando-se polpa kraft branqueada. Posteriormente, foram verificadas as propriedades mecânicas das folhas, bem como a drenagem, absorção de água e índice de cristalinidade. Com respeito às propriedades mecânicas das folhas observaram-se os seguintes resultados:

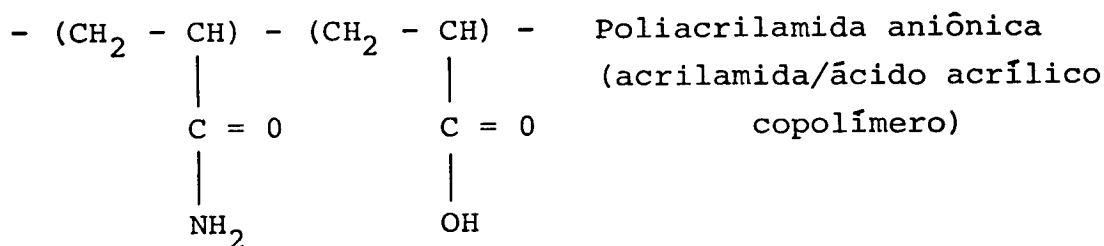
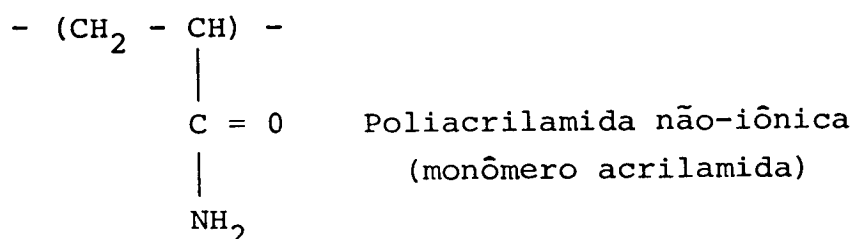
Quadro 3 - Influência da fração de finos sobre as características mecânicas das folhas de papel (HTUN e RUVO, 1978)

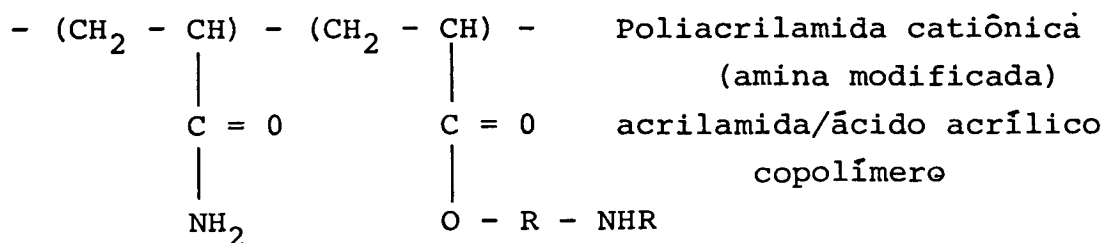
Testes	Folhas		
	100% finos <200 "mesh"	fibras + finos	fibras sem adição de finos
Espessura (mm)	0,135	0,166	0,188
Gramatura (g/m ²)	123	111	109
Densidade aparente (kg/m ³)	911	657	590
Índice de tração (kNm/kg)	73,6	83,9	63,2
Índice de rigidez (MNm/kg)	6,95	6,74	6,44
Elongação na ruptura (%)	4,04	4,6	3,40
Compressão específica (kNm/kg)	38,7	26	21,8

Concluíram os referidos autores que a fração de finos mostrava efeito bastante significativo nas propriedades mecânicas das folhas, como por exemplo: aumentava a densidade aparente das mesmas, a absorção de água pelo papel, a resistência à compressão e diminuía a cristalinidade da suspensão de fibras.

MAY *et alii* (1978), numa revisão sobre alguns fenômenos químicos e coloidais envolvidos na resistência a seco dos papéis, fizeram um ligeiro relato da atuação de polímeros

sintéticos sobre estes fenômenos. Relatam os referidos autores que investigações têm sido feitas para esclarecer o mecanismo pelo qual os polímeros atuam para aumentar a resistência. Relatam que os polímeros são tidos como causadores de uma ligação adesiva extra de fibra-a-fibra, e que esta adesão adicional promove aumentos na área ligada, no número de ligações e na resistência das ligações entre fibras. Os autores se referiram às poliacrilamidas, como sendo os primeiros polieletrólitos sintéticos a serem usados comercialmente para aplicações na fabricação do papel. Estes polieletrólitos são descritos como usualmente lineares, de alto peso molecular e com cargas entre baixa e moderada densidade. As suas fórmulas estruturais e principais modificações são apresentadas como se segue:





Os referidos autores concluem que os polieletrólitos orgânicos sintéticos têm a habilidade de promover melhorias substanciais nas resistências. Entretanto, as teorias de como estes polímeros funcionam para proporcionar tais melhorias ainda estão sujeitas a maiores estudos e considerações.

CARLSSON *et alii* (1977) publicaram um estudo sobre o efeito da poliacrilamida catiônica em algumas propriedades de resistência do papel. Os ensaios de laboratório foram realizados em cinco diferentes tipos de celulose a saber: celulose sulfato branqueada, celulose sulfato não-branqueada, polpa termomecânica, pasta semiquímica e pasta mecânica. O aditivo poliacrilamida catiônica utilizado era um produto comercial, do qual se fizera uma solução numa concentração de 1 g/l, e adicionado às polpas a 1% base polpa seca. Obtidas as folhas e realizados os testes relataram os seguintes resultados:

Quadro 4 - Influência da adição de poliacrilamida catiônica sobre a resistência do papel
(CARLSSON *et alii*, 1977)

Polpas	Quantidade de PAM* adicionada (%)	Testes				
		Densidade aparente (g/cm³)	Tensão de ruptura (N/mm²)	Índice de interligação (J/m²)	Módulo de elasticidade (N/mm²)	Índice de absorção de energia (kJ/kg)
Sulfato branqueada	0	0,65	45	330	3100	1,96
	1	-	52	502	3950	2,35
Sulfato não-branqueada	0	0,65	47	317	4140	1,79
	1	-	54	540	4350	2,11
Pasta mecânica	0	0,37	7,0	86	1020	0,22
	1	-	9,4	136	1150	0,24
Pasta termomecânica	0	0,37	6,3	78	950	0,11
	1	-	10,7	163	1300	0,25
Pasta semiquímica	0	0,53	30	563	3300	0,60
	1	-	31	691	3300	0,64

* PAM = poliacrilamida catiônica

Como conclusão geral do estudo, os autores afirmaram que as propriedades de resistência dos papéis testados eram consideravelmente aumentadas pela adição da poliacrilamida catiônica, especialmente com referência à pasta termomecânica. A pasta semiquímica foi a pasta em que se observava a menor influência nas resistências quando da adição da poliacrilamida catiônica. Afirmaram ainda que, com a adição da poliacrilamida, houve um grande aumento na capacidade de retenção de água das polpas em estudo.

FROMM e GUERRA (1978) verificaram os efeitos de aditivos químicos em fibras secundárias. Os autores se referiram à utilização de resinas base poliacrilamidas modificadas, resinas base poliacrilamidas modificadas catiônicas e resinas base melamina formaldeído. Estas foram empregadas em três diferentes tipos de papel: papel toalha, papel capa e papel jornal. Os autores mostraram, através de diversos diagramas, os efeitos destas resinas, em termos de aumento na resistência a seco, como agente de interligação na resistência interna do papel, os efeitos na drenagem e a melhoria na retenção das fibras finas. As resinas base melamina formaldeído apresentaram também efeito na resistência a úmido da folha de papel.

DOBBINS (1978) relatou resultados mostrando que a excessiva floculação, quando se trabalhava com polímeros como aditivos, reduzia consideravelmente a opacidade das folhas e afetava as resistências do papel. O autor citava que existiam diferentes níveis de floculação, quando um polímero catiônico era adicionado na preparação da massa. A um nível mínimo de a

dição do polímero, ocorria a floculação de algumas cargas presentes no sistema. A um alto nível de adição do polímero ocorria a floculação das fibras, causando prejuízos nas propriedades do papel. Em sua pesquisa relata os seguintes resultados, trabalhando-se com três níveis de dosagens:

Quadro 5 - Influência de dosagens de poliacrilamida catiônica nas propriedades do papel (DOBBINS, 1978)

Propriedades	Dosagens		
	0,5 lb/t	0,25 lb/t	0,0 lb/t
Retenção (%)	72,8	71,4	64,2
Alvura (%)	69,2	69,0	68,2
Opacidade (%)	84,7	87,2	85,9
Índice de arrebatamento	11,8	13,8	17,4
Auto-ruptura DL (km)	3,9	4,1	4,6
Auto-ruptura DT (km)	1,8	1,9	2,3
Fator de rasgo DL	52	57,5	54
Fator de rasgo DT	64,5	68,5	65
Porosidade	172	94,5	52

DL = direção longitudinal na máquina de papel

DT = direção transversal na máquina de papel

O autor concluiu que existia um ponto ótimo na adição do polímero, acima do qual iniciava a floculação excessi-

va dos finos, que causava uma redução na opacidade. A um excesso maior da quantidade de polímero, a floculação estendia-se às fibras, conduzindo a um decréscimo nas resistências do papel.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais básicos para a condução desse trabalho constituíram-se de polpas referências e aditivos, assim especificados: a. **polpas referências**: celulosos kraft não - branqueadas obtidas a partir de madeiras de *Pinus strobus* var. *chiapensis* Martinez e de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden; b. **aditivos**: amido para papel; polímeros tipo poliacrilamida catiônica, aniônica e não-iônica; polpa finamente moída ou "gel de polpa" de medula de bagaço de cana, gel de polpa NSSC de *Eucalyptus urophylla*.

As celulosos kraft de *Pinus strobus* var. *chiapensis* Martinez e NSSC de medula de bagaço de cana e de *Eucalyptus urophylla* foram obtidas em laboratório, como parte do trabalho de tese. A celulose kraft de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden, foi obtida industrialmente e fornecida pela Celulose Nipo Brasileira S.A., localizada em Belo Oriente, Minas Gerais.

Todas as polpas utilizadas na experimentação achavam-se na forma não-branqueada.

Para o cozimento kraft de conífera, obteve-se madeira de *Pinus strobus* var. *chiapensis* Martinez em povoamento com 10 anos de idade, localizado no "campus" da Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa, Minas Gerais. A medula de bagaço foi obtida pelo desmedulamento de bagaço bruto da cana-de-açúcar, coletado em Rio Branco, Minas Gerais. Finalmente, os pequenos cavacos de madeira de *Eucalyptus urophylla* utilizados para a produção de polpa NSSC, provinham da classificação de cavacos industriais realizada pela Celulose Nipo - Brasileira S.A., que ofertou tal material.

3.1. Preparação dos aditivos

3.1.1. Amido

Utilizou-se o amido ativado industrial, para papel, na condução do experimento. Preparou-se a solução na concentração de 55 g/l, realizando-se um pré-cozimento da solução. Essa foi adicionada às celulosas referências nas dosagens de 1,5; 3,0 e 4,5% de amido, base peso total absolutamente seco da mistura polpa/aditivo.

3.1.2. Celulose sulfito neutro de medula de bagaço de cana

Efetuuou-se o desmedulamento do bagaço bruto da cana-de-açúcar, submetendo-o às seguintes operações: desfibramento, secagem e peneiramento. A medula obtida foi submetida ao cozimento pelo processo semiquímico NSSC (Neutral Sulfite Semi-Chemical) e a celulose resultante foi refinada até a transformação em "gel". Este "gel" foi adicionado às celuloses referências nas dosagens de 3,3; 6,6 e 10% de peso seco, base peso total absolutamente seco da mistura polpa/aditivo.

3.1.3. Celulose sulfito neutro de *Eucalyptus urophylla*

Efetuaram-se cozimentos pelo processo semiquímico NSSC de pequenos cavacos de eucalipto. A celulose resultante foi transformada em "gel", através da refinação em moinho tipo holandesa. Este "gel" foi adicionado às celuloses referências nas dosagens de 3,3; 6,6 e 10% de peso seco, base peso total absolutamente seco da mistura polpa/aditivo.

3.1.4. Polímeros

Os polímeros empregados foram polímeros do tipo poliácridamidas. Utilizaram-se três tipos: poliácridamida catiônica

nica, aniônica e não-iônica. Estes eram produtos comerciais e foram adquiridos especialmente para o estudo.

A partir do produto comercial, foram preparadas soluções contendo 10 gramas do produto por litro. Utilizou-se esta concentração para os três tipos de polímeros. Feitas as soluções, estas eram adicionadas às celulosas referências nas dosagens de 0,75; 1,50 e 2,25% do produto, base peso total absolutamente seco da mistura polpa/aditivo. Para aumentar a ação de floculação dos polímeros e para simular uma condição industrial de fabricação de papel, quando se usa colagem com breu e alúmen, adicionava-se 1,8% de sulfato de alumínio ferroso, base peso total absolutamente seco da mistura polpa/sulfato de alumínio ferroso.

3.2. Produção de celulose

Para a deslignificação da madeira de *Pinus strobus* var. *chiapensis* e sua conversão a celulose, adotou-se o processo químico alcalino sulfato ou kraft, frente às vantagens e sua aceitação para produção de celulose nos dias atuais.

A celulose industrial de *Eucalyptus grandis*, utilizada como celulose referência, provinha em forma de folhas secas, não havendo necessidade portanto de cozimento, apenas de re-umedecimento e desfibramento.

Para a produção de celulosas de medula de bagaço de cana-de-açúcar e de pequenos cavacos de *Eucalyptus urophylla*,

empregou-se o processo semiquímico NSSC.

3.2.1. Condições dos cozimentos

As condições e os processos de cozimento para a deslignificação variaram de acordo com as suas finalidades.

As condições de cozimento adotadas estão apresentadas nos Quadros 6, 7 e 8.

Quadro 6 - Condições do cozimento kraft para *Pinus strobus*
var. *chiapensis*

Álcali ativo, % Na ₂ O, base madeira a.s.	18
Sulfidez (%)	25
Temperatura máxima (°C)	170
Tempo até 170°C (minutos)	90
Tempo a 170°C (minutos)	60
Relação licor/madeira	4:1

Quadro 7 - Condições do cozimento NSSC para *Eucalyptus urophylla*

% Na ₂ SO ₃ , base madeira a.s.	20
% Na ₂ CO ₃ , base madeira a.s.	4,7
Temperatura máxima (°C)	170
Tempo até 170°C (minutos)	120
Tempo a 170°C (minutos)	120
Relação licor/madeira	4:1

Quadro 8 - Condições do cozimento NSSC para medula de bagaço de cana-de-açúcar

% Na ₂ SO ₃ , base medula a.s.	19
% Na ₂ CO ₃ , base medula a.s.	4,5
Temperatura máxima (°C)	170
Tempo até 170°C (minutos)	90
Tempo a 170°C (minutos)	60
Relação licor/matéria seca vegetal	4:1

3.2.2. Cozimentos

Os cozimentos foram realizados em digestor rotativo com 2 a 3 rpm, de aço inoxidável, com capacidade de 20 litros, com sistema elétrico de aquecimento e dotado de termômetro e manômetro. Foi utilizado o equivalente a 2000 gramas absolutamente secas de madeira para os cozimentos kraft de *Pinus strobus* var. *chiapensis* e NSSC de *Eucalyptus urophylla*. Para o cozimento NSSC de medula de bagaço utilizou-se o equivalente a 1000 gramas absolutamente secas de medula.

Foram efetuados 3 cozimentos para cada tipo de material, num total de 9 cozimentos, para a obtenção de material suficiente para a condução do experimento.

3.2.3. Lavagem e depuração das celuloses

Ao término de cada cozimento, o digestor era descarregado, de forma que os cavacos cozidos eram recebidos em uma peneira de malha fina. Posteriormente, esses cavacos eram passados através de um desfibrador de discos, para a individualização das fibras. A seguir, a polpa era lavada e depurada em uma peneira com malhas de 0,9 mm x 0,9 mm, para a separação dos rejeitos.

3.3. Determinação do rendimento bruto em celulose

O rendimento bruto era calculado pela relação entre o peso absolutamente seco de celulose não depurada e o peso absolutamente seco de madeira ou medula utilizada no cozimento, expressando-se o resultado em porcentagem.

3.4. Determinação do número kappa das celulosas

O número kappa da celulose fornece uma indicação do grau de deslignificação da mesma, tendo sido determinado de acordo com o método da TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) de número T 236 m - 60.

3.5. Determinação da viscosidade das celulosas

A viscosidade da celulose foi determinada sobre as celulosas não-branqueadas, em solução de cuprietileno-diamina, conforme o método TAPPI T 230 su - 63.

3.6. Determinação das dimensões das fibras das celulosas

Tendo em vista a importância das correlações entre as propriedades anatômicas das fibras e as resistências das

celuloses correspondentes, determinaram-se as seguintes dimensões das fibras das celuloses: comprimento, largura, diâmetro do lúmen e espessura da parede celular.

As relações entre as dimensões fundamentais das fibras têm sido de grande valia para a interpretação da qualidade das mesmas, para a produção de celulose e papel. Assim, as seguintes relações entre as dimensões fundamentais foram calculadas:

- a. Índice de enfeltramento: definido como a relação entre o comprimento e a largura da fibra;
- b. Coeficiente de flexibilidade: definido como a relação percentual entre o diâmetro do lúmen e a largura da fibra;
- c. Fração parede: definida como a relação percentual entre a espessura da parede e o raio da fibra;
- d. Índice de Runkel: definido como a relação entre a espessura da parede e o raio do lúmen da fibra.

Foram utilizadas amostras de fibras, tomadas ao acaso, para cada tipo de celulose referência. Foram medidas 100 fibras para cada tipo de material. O comprimento das fibras foi medido por microprojeção e as demais dimensões foram medidas em microscópio óptico dotado de ocular micrométrica.

3.7. Determinação da composição química das celulosas

Foram realizadas análises químicas nas amostras das celulosas de *Pinus strobus* var. *chiapensis* e de *Eucalyptus grandis*. O resultado médio de duas análises foi expresso em porcentagem, em relação ao peso da celulose absolutamente seca, empregado na análise.

As análises químicas realizadas, assim como os seus respectivos métodos, estão apresentados no Quadro 9.

Quadro 9 - Análises químicas realizadas nas celulosas não - branqueadas

Análise Química	Métodos
Solubilidade em:	
. água quente	* TAPPI T ₁ m-59
. NaOH 1%	TAPPI T ₄ m-59
. álcool-benzeno	TAPPI T ₆ m-59
Teor de:	
. holocelulose	TAPPI T ₉ m-54
. pentosanas	TAPPI T ₁₉ m-50
. lignina	TAPPI T ₁₃ m-54
. α , β , γ celulose	TAPPI T 203 os-74

* TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry

3.8.4. Formação de folhas para ensaios

A formação de folhas, com gramatura de aproximadamente 60 g/m², se deu em formador tipo Koethen Rapid com dois secadores. Foram confeccionadas 18 folhas por tratamento, num total de 342 folhas para a celulose referência de *Pinus strobus* var. *chiapensis*. Igual número de folhas foram confeccionadas para a celulose de *Eucalyptus grandis*.

3.8.5. Acondicionamento das folhas

Para se evitar os efeitos de variações ambientais sobre os resultados dos ensaios físico-mecânicos, as folhas destinadas aos testes foram acondicionadas durante 48 horas em ambiente climatizado à temperatura de 20°C ± 2°C e umidade relativa de 65 ± 2%, de acordo com as normas estabelecidas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (A.B.N.T.).

3.9. Ensaio físico-mecânico das folhas de papel

Com o objetivo de se avaliar os efeitos de cada um dos aditivos e os efeitos de suas dosagens, realizaram-se os ensaios a seguir relatados.

3.9.1. Resistência à tração

A resistência à tração, expressa pelo comprimento de auto-ruptura, em metros, foi determinada de acordo com o método TAPPI T 220 m - 60.

3.9.2. Resistência ao arrebentamento

A resistência ao arrebentamento, expressa como fator de arrebentamento, foi determinada e calculada conforme o método TAPPI T 220 m - 60.

3.9.3. Resistência ao rasgo

A determinação da resistência ao rasgo foi feita conforme o método TAPPI T 220 m - 60, expressando-se os resultados em fator de rasgo.

3.9.4. Esticamento

O esticamento foi calculado como porcentagem de alongamento.

3.9.5. Densidade aparente

A densidade aparente das folhas, expressa em gramas por centímetro cúbico, foi determinada conforme o método TAPPI T 220 m - 60.

3.9.6. Volume específico aparente

O volume específico aparente das folhas foi expresso em centímetros cúbicos por grama, e determinado conforme o método TAPPI T 220 m - 60.

3.10. Análise estatística dos resultados

Para o estudo dos efeitos de cada aditivo e o efeito de suas dosagens, foram adotados experimentos com 19 tratamentos e 3 repetições. Foram estudados, assim, para cada propriedade físico-mecânica, os efeitos de cada um dos aditivos, assim como de suas dosagens.

A significância das diferenças entre os tratamentos foi testada pelo teste F, pelo uso de análise da variância. A significância dos contrastes entre pares de médias foi testada pelo teste de Tukey. Em todos os casos, adotou-se o nível de 5% de probabilidade.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Dimensões das fibras das celulosas

Os resultados médios relativos às dimensões das fibras das celulosas referências encontram-se mostrados no Quadro 10.

Quadro 10 - *Dimensões médias das fibras das celulosas de *P. strobilus* var. *chiapensis* e de *E. grandis*

Dimensões	<i>P. strobilus</i> var. <i>chiapensis</i>		<i>E. grandis</i>	
	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s
Comprimento, mm	3,39	0,09	1,07	0,01
Largura, μ	43,71	1,00	17,96	0,32
Diâmetro do lúmen, μ	27,57	0,97	8,05	0,29
Espessura da parede, μ	8,06	0,28	4,95	0,12

* Médias de cem fibras

Os resultados obtidos para os materiais em estudo mostraram-se perfeitamente de acordo com os limites normais encontrados na literatura para as duas espécies (FOELKEL e BARRICHELO, 1975).

4.2. Relações entre as dimensões fundamentais das fibras das celulosas

No Quadro 11 estão apresentados os valores médios para as relações entre as dimensões fundamentais das fibras das celulosas referências.

Quadro 11 - Relações entre as médias das dimensões fundamentais das fibras das celulosas de *Pinus strobus* var. *chiapensis* e de *Eucalyptus grandis*

Relações	<i>P. strobus</i> var. <i>chiapensis</i>	<i>E. grandis</i>
Índice de enfiamento	77,5	59,5
Índice de Runkel	0,58	1,22
Coeficiente de flexibilidade, %	63,0	44,8
Fração parede, %	36,8	55,1

Ó índice de enfieltramento para as fibras de *Pinus strobus* var. *chiapensis* mostrou-se bastante superior ao obtido para *Eucalyptus grandis*. Esta relação comprimento/largura da fibra, de acordo com FOELKEL (1977), está associada às resistências ao rasgo e ao arrebetamento das celulosos.

Observou-se que o coeficiente de flexibilidade para *Pinus strobus* var. *chiapensis* também foi muito superior ao do *E. grandis*. Isto mostra maior flexibilidade para as fibras de *Pinus strobus* var. *chiapensis*, podendo ocorrer maior possibilidade de ligações inter-fibras em relação às fibras de *E. grandis*. Por outro lado, as fibras de *E. grandis*, com menor coeficiente de flexibilidade e maior fração parede, deverão mostrar-se mais rígidas, dando formação a folhas mais porosas e volumosas.

4.3. Composição química das celulosos

O Quadro 12 mostra os valores médios obtidos para as análises químicas das celulosos.

Quadro 12 - Composição química média das celulosas de *P. strobus* var. *chiapensis* e de *E. grandis* (%)

Análise	<i>P. strobus</i> var. <i>chiapensis</i>	<i>E. grandis</i>
Solubilidade em:		
. água quente	1,00	1,53
. NaOH 1%	3,17	3,30
. álcool-benzeno	0,23	0,29
Teor de:		
. holocelulose	96,41	95,60
. pentosanas	7,62	18,50
. lignina	4,07	1,99
. α celulose	84,45	88,96
. β celulose	6,59	3,87
. γ celulose	8,96	7,17

A celulose de *E. grandis* se caracterizou por apresentar menor teor de holocelulose, maior teor de pentosanas e menor teor de lignina quando comparada com a celulose de *P. strobus* var. *chiapensis*. Em termos de solubilidade notou-se uma maior solubilidade em NaOH 1% para a celulose de *E. grandis*.

4.4. Resultados dos cozimentos

4.4.1. Rendimento bruto em celulose

Os valores do rendimento bruto, expressos em porcentagem, aparecem relatados no Quadro 13.

Quadro 13 - Rendimento bruto das celuloses (%)

Material	Repetição			Média
	1ª	2ª	3ª	
<i>Pinus strobus</i> var. <i>chiapensis</i>	44,3	45,1	44,8	44,7
<i>Eucalyptus urophylla</i>	64,9	64,0	65,5	64,8
Medula de bagaço	58,3	61,2	60,3	59,9

Na condução do presente trabalho, para a celulose referência de *Eucalyptus grandis*, foi utilizada uma celulose industrial, de rendimento portanto desconhecido. Para a celulose referência de *Pinus strobus* var. *chiapensis*, o resultado da deslignificação, em termos de rendimento bruto, está de acordo com citações da literatura (OLIVEIRA, 1979).

4.4.2. Número kappa das celulosas

Os valores para o número kappa das celulosas referências estão apresentados no Quadro 14.

Quadro 14 - Número kappa das celulosas referências

Material	Repetição			Média
	1ª	2ª	3ª	
<i>Pinus strobus</i> var. <i>chiapensis</i>	21,0	21,1	21,0	21,0
<i>Eucalyptus grandis</i>	16,3	16,1	16,2	16,2

A celulose referência de *Pinus strobus* var. *chiapensis* apresentou maior número kappa, quando comparada com a celulose referência de *Eucalyptus grandis*, o que confirma os dados da análise química das respectivas celulosas, que indicavam maior teor de lignina residual para a mesma.

4.5. Viscosidade das celulosas

Os valores da viscosidade das celulosas referências, em centipoises, estão relatados no Quadro 15.

Quadro 15 - Viscosidade das celuloses (cP)

Material	Repetição			Média
	1ª	2ª	3ª	
<i>Pinus strobus</i> var. <i>chiapensis</i>	14,1	14,2	14,0	14,1
<i>Eucalyptus grandis</i>	41,6	41,4	41,5	41,5

A viscosidade da celulose é um excelente índice de controle de qualidade, pois ela indica o grau de degradação das cadeias de carboidratos e, por extensão, se relaciona com a resistência da polpa. A celulose de *Pinus strobus* var. *chiapensis* apresentou viscosidade bem menor comparada com a celulose de *Eucalyptus grandis*, o que sugere que aquela celulose, sofreu maior degradação química das moléculas das cadeias de polissacarídeos pela ação alcalina no cozimento. Entretanto, por se tratar de celuloses provenientes de tipos bem distintos de madeira pode-se apenas inferir tal tipo de diferença quanto à degradação dos carboidratos, pois é possível que as diferenças se devam a causas específicas das próprias matérias-primas.

4.6. Refino individual das celulosas referências

As propriedades físico-mecânicas das celulosas referências estão apresentadas nas Figuras 1 e 2.

4.6.1. Propriedades físico-mecânicas da celulose de *Pinus strobus* var. *chiapensis* em função do tempo de refino

As variações, em função do tempo de refino, para cada uma das propriedades das folhas de papel formadas com a celulose referência de *P. strobus* var. *chiapensis* estão mostradas na Figura 1.

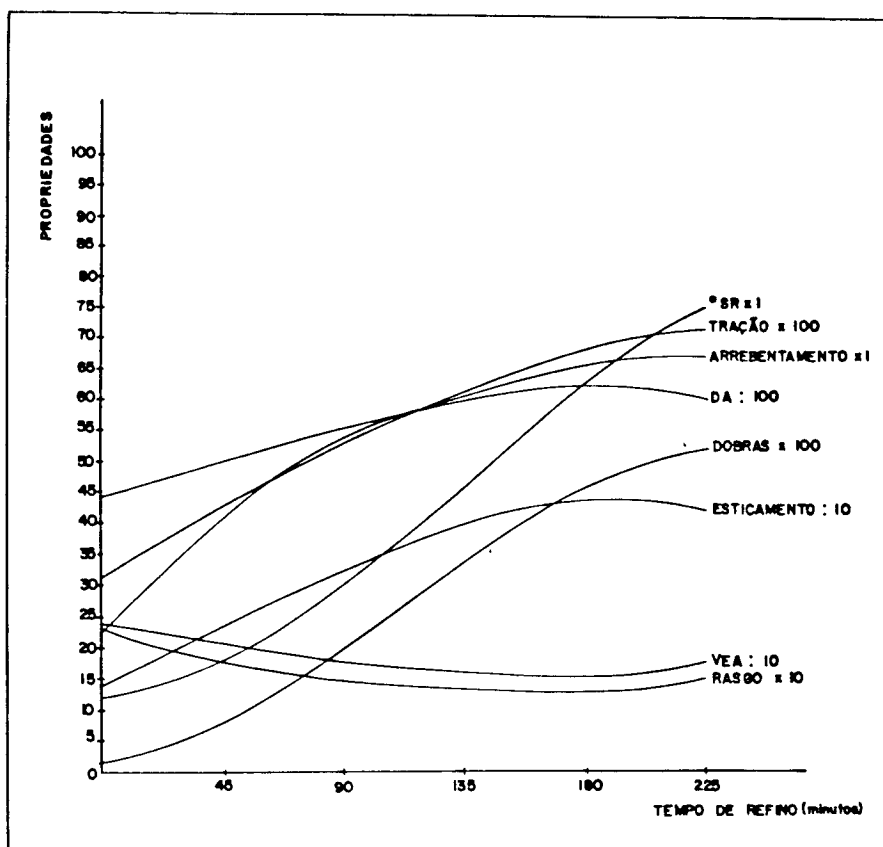


Figura 1: Propriedades físico-mecânicas da celulose de *Pinus strobus* var. *chiapensis* em função do tempo de refino

Legendas: °SR = Grau Schopper Riegler; DA = Densidade aparente; VEA = Volume específico aparente

Analisando-se a Figura 1, para o desenvolvimento das diversas propriedades físico-mecânicas, concluiu-se que o tempo de refino de 90 minutos, que equivale a 30°SR, conduzia a uma boa condição de qualidade de celulose para papel kraft, combinando a bons níveis todas as propriedades. Dessa forma,

optou-se por esse grau de moagem para os ensaios de mistura de diversas dosagens de aditivos.

4.6.2. Propriedades físico-mecânicas da celulose de *Eucalyptus grandis* em função do tempo de refino

As variações, em função do tempo de refino, para cada uma das propriedades das folhas de papel formadas com a celulose referência de *Eucalyptus grandis*, estão apresentadas na Figura 2.

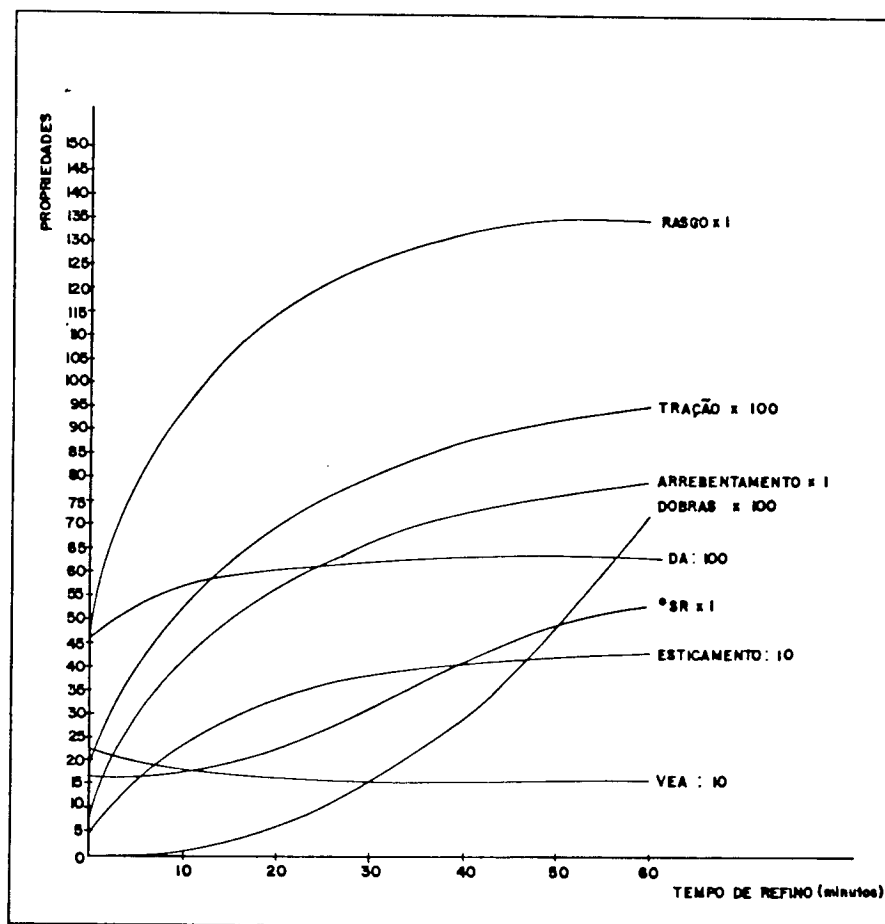


Figura 2: Propriedades físico-mecânicas da celulose de *Eucalyptus grandis* em função do tempo de refino

Legendas: °SR = Grau Schopper Riegler; DA = Densidade aparente; VEA = Volume específico aparente

A análise da Figura 2 permitiu escolher o tempo de 30 minutos de refino como aquele que conduziu a propriedades em médias razoavelmente boas na celulose, com baixo consumo de energia para refino. Por essa razão, escolheu-se esse ponto correspondente a 29°SR, como aquele em que se testaram as misturas de aditivos.

4.7. Misturas de aditivos à celulose de *Pinus strobus* var. *chiapensis*

Procurou-se verificar, nesse item, os efeitos dos aditivos misturados individualmente à celulose referência de *Pinus strobus* var. *chiapensis*. Foram analisadas as seguintes propriedades das massas e dos papéis obtidos: grau de refino (°SR); resistências à tração, ao arrebitamento e ao rasgo; esticamento; densidade aparente e volume específico aparente.

4.7.1. Grau de refino (°SR)

Os valores relativos ao grau de refino das massas, após a mistura com cada aditivo, bem como da celulose referência, estão apresentados no Quadro 16. As análises estatísticas estão relatadas nos Quadros 16 e 17.

O grau Schopper Riegler, além de dar uma indicação do grau de refino de uma determinada pasta celulósica, ainda permite avaliar grosseiramente a facilidade de drenabilidade da água dessa pasta. Assim, quanto maior é o grau SR, mais refinada está a pasta e, possivelmente, sua drenabilidade é menor, o que está diretamente associado ao comportamento dessa pasta na máquina de papel. Os aditivos empregados nessa pes-quisa interferiram no grau de refino da celulose de *Pinus stro*bus var. *chiapensis*, o que seria de se esperar, pois tratam-se de aditivos, que se associam às ligações entre as fibras.

Quadro 16 - Grau de refino ($^{\circ}$ SR) das massas celulósicas - Influência dos aditivos comparativamente à celulose referência de *Pinus strobus* var. *chiapensis*

Tratamentos	Dosagens (%)	Repetição			Médias*
		1ª	2ª	3ª	
Sem aditivo	0	28	30	33	30 ef
Gel de eucalipto	3,3	34	36	36	35 cde
	6,6	40	34	38	37 bcd
	10,0	43	40	40	41 b
Gel de medula	3,3	41	39	39	40 bc
	6,6	40	40	40	40 bc
	10,0	49	48	49	49 a
Amido	1,5	32	33	30	32 de
	3,0	33	36	33	34 de
	4,5	32	30	32	32 de
Poliacrilamida catiônica	0,75	23	24	22	23 g
	1,50	24	23	20	23 g
	2,25	22	20	22	22 g
Poliacrilamida aniônica	0,75	25	26	23	25 fg
	1,50	23	27	22	24 g
	2,25	25	24	25	25 fg
Poliacrilamida não-iônica	0,75	21	21	23	22 g
	1,50	22	25	22	23 g
	2,25	23	23	21	23 g

* Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

Quadro 17 - Análise da variância: Avaliação do efeito de aditivos para as propriedades da celulose de *Pinus strobus* var. *chiapensis*

Fonte de Variação	G.L.	QUADRADOS MÉDIOS					
		Grau Schopper Riegler	Resistência à tração	Resistência ao rasgo	Resistência ao arrebentamento	Resistência ao estica - aparente	Densidade aparente
Tratamentos	18	202,7780*	843777*	480,5630*	321,3930*	0,3505*	0,000527*
Erro	38	2,6491	140566	32,6315	5,4265	0,0677	0,000070
C.V. (%)		5,37	7,33	3,86	5,24	7,91	1,72
							1,80

* Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

A análise da variância apresentada no Quadro 17 mostrou que havia efeito significativo para tratamentos, o que foi individualizado, pelo teste de Tukey, no Quadro 16.

Analisando-se os dados do Quadro 16 observou-se, que dentre os aditivos ensaiados, aquele que conduziu aos maiores graus Schopper Riegler das misturas foi o gel de medula de bagaço, seguido pelo gel NSSC de eucalipto. Tal comportamento era mesmo esperado, pois os aditivos classificados como "gel" consistiam de pastas celulósicas altamente refinadas, logo com altos graus de refino originais.

O amido, considerado excelente aditivo comercial, mostrou ligeiro efeito sobre o grau de refino em relação à celulose referência, entretanto esse efeito não foi significativo.

Quanto à ação das poliacrilamidas, notou-se uma queda acentuada do grau de refino para todos os casos. Admitiu-se, que talvez um excesso de floculação das fibras tenha ocorrido, mais por ação do sulfato de alumínio ferroso adicionado concomitantemente, do que das próprias poliacrilamidas. Com isso, deveriam ter-se formado flocos de fibras que desagregavam fácil e rapidamente, conduzindo a baixos valores de grau de refino. É possível também, que tenha ocorrido uma superdosagem das poliacrilamidas.

4.7.2. Resistência à tração

Os valores, relativos à resistência à tração dos papéis formados a partir da mistura da celulose referência de *Pinus strobus* var. *chiapensis* com diferentes aditivos, estão apresentados no Quadro 18.

Os resultados das análises estatísticas aplicadas aos dados estão mostrados nos Quadros 17 e 18.

A análise da variância identificou a existência de efeito significativo para tratamentos. Pelo teste de Tukey foi possível se observar, quais os contrastes entre pares de médias se mostravam significativos ao nível de 5% de probabilidade.

Dentre os aditivos utilizados, o amido conduziu a bons resultados para a resistência à tração, quando utilizado em baixas dosagens. Isso sugere, que o amido auxilia positivamente as propriedades de ligação interfibras, conforme mencionava MEDEIROS (1968). Outros aditivos interessantes foram os géis de eucalipto e de medula de bagaço e a poliacrilamida aniônica, que provocaram a obtenção de papéis com boas resistências à tração. Ressalta-se, que polpas NSSC costumam ser ricas em hemiceluloses, o que favorece sua capacidade de agente de ligação de fibras na estrutura do papel. Por outro lado, os géis constituem-se de materiais celulósicos bastante degradados fisicamente, praticamente sem estrutura fibrilar. O propósito de suas adições era basicamente o ganho em ligação entre as fibras da celulose referência, pois em termos de

Quadro 18 - Resistência à tração dos papéis - Influência dos aditivos comparativamente à celulose referência de *Pinus strobus* var. *chiapensis*

Tratamentos	Dosagens (%)	Repetição			Médias*
		1ª	2ª	3ª	
Sem aditivo	0,0	5710	5349	5895	5651 abc
Gel de eucalipto	3,3	4704	4527	5379	4870 bcd
	6,6	5180	5087	5228	5165 bcd
	10,0	5023	5829	6360	5737 abc
Gel de medula	3,3	4588	4703	4863	4718 cd
	6,6	5569	5354	5082	5335 abcd
	10,0	5849	5887	6108	5948 ab
Amido	1,5	5866	6182	6929	6325 a
	3,0	5071	4618	5245	4978 bcd
	4,5	5249	5431	5557	5412 abcd
Poliacrilamida catiônica	0,75	4271	5321	4785	4792 cd
	1,50	4668	4832	4592	4697 cd
	2,25	5640	4302	4930	4958 bcd
Poliacrilamida aniônica	0,75	4587	5180	4268	4678 cd
	1,50	4840	5091	5213	5048 bcd
	2,25	5024	6145	5235	5468 abcd
Poliacrilamida não-iônica	0,75	4440	4495	4311	4416 d
	1,50	4491	4797	4463	4584 cd
	2,25	4422	4591	4303	4439 d

* Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

resistência, o gel era certamente muito fraco individualmente. Dosagens desses aditivos na ordem de 10% praticamente não alteravam a resistência à tração comparativamente à celulose referência. Embora ganhos de resistência à tração não tenham ocorrido, há a vantagem de se conseguir outros tipos de ganhos pelo uso dos géis, como a melhoria da superfície das folhas e o uso de um material inferior em substituição à mais cara fibra longa de *Pinus*.

Dentre as poliacrilamidas estudadas, a aniônica foi a que melhor se comportou. De uma forma geral, os tratamentos envolvendo poliacrilamidas foram apenas razoáveis. Talvez sejam necessários estudos mais detalhados no que concerne às dosagens ideais das poliacrilamidas às polpas.

4.7.3. Resistência ao rasgo

Os valores relativos à resistência ao rasgo dos papéis formados a partir da mistura da celulose referência de *Pinus strobus* var. *chiapensis* com diferentes aditivos, estão apresentados no Quadro 19.

Os resultados das análises estatísticas aplicadas aos dados estão mostrados nos Quadros 17 e 19.

Quadro 19 - Resistência ao rasgo dos papéis - Influência dos aditivos comparativamente à celulose referência de *Pinus strobus* var. *chiapensis*

Tratamentos	Dosagens (%)	Repetição			Médias*
		1ª	2ª	3ª	
Sem aditivo	0,0	158,1	159,5	157,7	158,4 bc
Gel de eucalipto	3,3	191,8	184,1	167,8	181,2 a
	6,6	151,0	155,5	155,9	154,1 bcd
	10,0	141,4	137,1	145,8	141,4 cdef
Gel de medula	3,3	159,2	167,9	171,4	166,2 ab
	6,6	142,8	138,4	132,1	137,8 def
	10,0	128,7	132,3	127,7	129,5 f
Amido	1,5	148,8	141,3	158,4	149,5 bcde
	3,0	154,4	155,9	162,6	157,6 bc
	4,5	138,2	139,2	136,8	138,0 def
Poliacrilamida catiônica	0,75	147,0	152,0	152,0	150,3 bcde
	1,50	148,1	139,1	148,7	145,3 cde
	2,25	124,7	135,8	129,0	129,8 f
Poliacrilamida aniônica	0,75	148,5	144,1	143,4	145,4 cdef
	1,50	147,4	144,9	142,9	145,1 cdef
	2,25	140,8	133,8	130,9	135,2 ef
Poliacrilamida não-iônica	0,75	152,4	156,0	164,6	157,7 bc
	1,50	136,2	152,6	155,9	148,2 cde
	2,25	143,8	145,7	154,9	148,1 cde

* Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

Dentre os aditivos estudados, os que melhores resultados conduziram, em termos de melhoria da resistência ao rasgo, foram os géis NSSC de eucalipto e de medula de bagaço, em dosagens de aproximadamente 3,3%. Para dosagens maiores, a resistência ao rasgo diminuía.

O amido praticamente não alterou essa resistência, exceto quando se usava uma dosagem elevada do mesmo (4,5%); o que provocava um decréscimo da resistência.

Quanto às poliacrilamidas, notou-se que as mesmas não resultaram em ganhos positivos, comparativamente à celulose referência. O fato dos tratamentos com menores dosagens de poliacrilamidas terem resultado nos melhores valores, reforça a idéia de que, talvez, menores dosagens devessem ser testadas para avaliar o potencial das poliacrilamidas para a finalidade em questão.

4.7.4. Resistência ao arrebentamento

Os valores, relativos à resistência ao arrebentamento dos papéis formados a partir da mistura da celulose referência de *Pinus strobus* var. *chiapensis* com diferentes aditivos, estão apresentados no Quadro 20.

Os resultados das análises estatísticas aplicadas aos dados estão mostrados nos Quadros 17 e 20.

Quadro 20 - Resistência ao arrebetamento dos papéis - Influência dos aditivos comparativamente à celulose referência de *Pinus strobus* var. *chiapensis*

Tratamentos	Dosagens (%)	Repetição			Médias*
		1ª	2ª	3ª	
Sem aditivo	0,0	51,9	53,7	56,0	53,8 bc
Gel de eucalipto	3,3	49,6	50,5	61,0	53,8 bc
	6,6	54,7	52,3	52,7	53,2 bc
	10,0	55,7	55,3	55,7	55,6 b
Gel de medula	3,3	53,2	51,0	50,8	51,7 bcd
	6,6	46,8	46,9	47,9	47,2 cd
	10,0	45,7	47,2	45,0	46,0 de
Amido	1,5	63,3	64,1	65,8	64,4 a
	3,0	56,2	46,4	52,7	51,8 bcd
	4,5	55,4	56,4	56,4	56,1 b
Poliacrilamida catiônica	0,75	32,3	34,3	35,2	33,9 f
	1,50	35,4	37,2	35,2	35,9 f
	2,25	37,8	36,7	36,4	37,0 f
Poliacrilamida aniônica	0,75	33,7	34,9	34,5	34,3 f
	1,50	34,4	35,7	36,1	35,4 f
	2,25	37,6	41,4	33,7	37,6 f
Poliacrilamida não-iônica	0,75	32,4	32,3	32,5	32,4 f
	1,50	31,9	33,4	36,1	33,8 f
	2,25	33,0	30,0	30,6	31,2 f

* Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

Os melhores resultados foram alcançados, quando se usava baixa dosagem (1,5%) de amido adicionado à pasta celulósica de *Pinus strobus* var. *chiapensis*. Essa descoberta vem confirmar a boa aceitação, que o amido possui como agente de ligação entre as fibras celulósicas na estrutura do papel, visto que a resistência ao arrebatamento é uma das propriedades do papel, que mais se relaciona à interligação das fibras.

O aditivo gel de eucalipto teve comportamento razoável, não melhorando, mas também não prejudicando a resistência ao arrebatamento, mesmo em altas dosagens. Entretanto, o gel de medula não foi muito eficaz em dosagens acima de 3,3%.

O efeito das poliacrilamidas foi negativo em todos os casos.

4.7.5. Esticamento

Os valores, relativos ao esticamento dos papéis formados a partir da mistura da celulose referência de *Pinus strobus* var. *chiapensis* com diferentes aditivos, estão apresentados no Quadro 21.

Os resultados das análises estatísticas aplicadas aos dados estão mostrados nos Quadros 17 e 21.

Quadro 21 - Esticamento dos papéis - Influência dos aditivos comparativamente à celulose referência de *Pinus strobus* var. *chiapensis*

Tratamentos	Dosagens (%)	Repetição			Médias*
		1ª	2ª	3ª	
Sem aditivo	0,0	3,63	2,20	2,37	2,73 c
Gel de eucalipto	3,3	3,89	3,65	3,37	3,63 ab
	6,6	3,37	3,35	3,15	3,29 bc
	10,0	3,10	3,52	3,52	3,38 bc
Gel de medula	3,3	4,05	4,35	4,25	4,21 a
	6,6	3,82	3,65	3,45	3,64 ab
	10,0	3,67	3,75	3,72	3,71 ab
Amido	1,5	3,20	3,50	3,70	3,46 abc
	3,0	3,20	2,87	3,62	3,23 bc
	4,5	3,12	3,32	3,52	3,32 bc
Poliacrilamida catiônica	0,75	2,97	3,25	3,10	3,10 bc
	1,50	3,05	3,15	3,22	3,14 bc
	2,25	3,42	3,12	3,32	3,28 bc
Poliacrilamida aniônica	0,75	3,20	3,15	2,85	3,06 bc
	1,50	3,02	2,85	3,02	2,96 bc
	2,25	3,07	3,45	3,10	3,20 bc
Poliacrilamida não-iônica	0,75	2,97	3,30	3,42	3,23 bc
	1,50	2,75	3,00	3,12	2,95 bc
	2,25	2,90	2,97	2,90	2,92 bc

* Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

Para a propriedade esticamento das folhas de papel, os melhores resultados foram obtidos para as adições de gel de medula e gel de eucalipto, respectivamente. Os aumentos causados pelas poliacrilamidas e pelo amido não chegaram a ser significativos.

O importante é que uma propriedade do mais alto significado em papéis kraft, como é o caso do esticamento, pode ser significativamente melhorada pela adição de agentes de ligação entre fibras baratos, como são os casos dos géis de polpas NSSC de medula de bagaço e de eucalipto.

4.7.6. Densidade aparente das folhas

Os valores, relativos à densidade aparente das folhas de papéis formados a partir da mistura da celulose referência de *Pinus strobus* var. *chiapensis* com diferentes aditivos, estão mostrados no Quadro 22.

Os resultados das análises estatísticas aplicadas aos dados estão mostrados nos Quadros 17 e 22.

Quadro 22 - Densidade aparente das folhas de papel - Influência dos aditivos comparativamente à celulose referência de *Pinus strobus* var. *chiapensis*

Tratamentos	Dosagens (%)	Repetição			Médias*
		1ª	2ª	3ª	
Sem aditivo	0,0	0,53	0,54	0,54	0,54 a
Gel de eucalipto	3,3	0,51	0,50	0,50	0,50 cd
	6,6	0,51	0,52	0,52	0,52 abc
	10,0	0,51	0,53	0,51	0,52 abc
Gel de medula	3,3	0,55	0,54	0,54	0,54 a
	6,6	0,53	0,52	0,53	0,53 ab
	10,0	0,53	0,54	0,54	0,54 a
Amido	1,5	0,51	0,51	0,50	0,51 bcd
	3,0	0,52	0,48	0,52	0,51 bcd
	4,5	0,52	0,52	0,51	0,52 abc
Poliacrilamida catiônica	0,75	0,52	0,54	0,51	0,52 abc
	1,50	0,52	0,51	0,51	0,51 bcd
	2,25	0,53	0,51	0,52	0,52 abc
Poliacrilamida aniônica	0,75	0,53	0,52	0,53	0,53 ab
	1,50	0,52	0,53	0,52	0,52 abc
	2,25	0,53	0,52	0,52	0,52 abc
Poliacrilamida não-iônica	0,75	0,52	0,51	0,51	0,51 bcd
	1,50	0,50	0,49	0,49	0,49 d
	2,25	0,50	0,49	0,50	0,50 cd

* Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

As poliacrilamidas não-iônica e catiônica e o amido proporcionaram uma ligeira diminuição da densidade aparente das folhas de papel. Essa característica é até certo ponto desejável para alguns usos da folha de papel de fibra longa, principalmente quando se tratar de papel branco. Isso porque, uma das características das fibras dos *Pinus* tropicais é a de se colapsarem facilmente com o refino, dando origem a folhas densas e relativamente transparentes. A diminuição da densidade aparente das folhas, causada por esses aditivos deverá conduzir paralelamente a uma melhoria na opacidade das folhas, o que é desejável em muitos usos do papel.

4.7.7. Volume específico aparente das folhas

Os valores, relativos ao volume específico aparente das folhas de papéis formados a partir da mistura da celulose referência de *Pinus strobus* var. *chiapensis* com diferentes aditivos, estão mostrados no Quadro 23.

Os resultados das análises estatísticas aplicadas aos dados estão mostrados nos Quadros 17 e 23.

Quadro 23 - Volume específico aparente das folhas de papel -
Influência dos aditivos comparativamente à celulose
se referência de *Pinus strobus* var. *chiapensis*

Tratamentos	Dosagens (%)	Repetição			Médias*
		1ª	2ª	3ª	
Sem aditivo	0,0	1,88	1,85	1,85	1,86 de
Gel de eucalipto	3,3	1,96	2,00	2,00	1,98 abc
	6,6	1,96	1,92	1,92	1,93 abcde
	10,0	1,96	1,88	1,96	1,93 abcde
Gel de medula	3,3	1,81	1,85	1,85	1,83 e
	6,6	1,88	1,92	1,88	1,89 cde
	10,0	1,88	1,85	1,85	1,86 de
Amido	1,5	1,96	1,96	2,00	1,97 abc
	3,0	1,92	2,08	1,92	1,97 abc
	4,5	1,92	1,92	1,96	1,93 abcde
Poliacrilamida catiônica	0,75	1,92	1,85	1,96	1,91 bcde
	1,50	1,92	1,96	1,96	1,94 abcd
	2,25	1,88	1,96	1,92	1,92 abcde
Poliacrilamida aniônica	0,75	1,88	1,92	1,88	1,89 cde
	1,50	1,92	1,88	1,92	1,90 cde
	2,25	1,88	1,92	1,92	1,90 cde
Poliacrilamida não-iônica	0,75	1,92	1,96	1,96	1,94 abcd
	1,50	2,00	2,04	2,04	2,02 a
	2,25	2,00	2,04	2,00	2,01 ab

* Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

Dentre os aditivos estudados, os melhores resultados para a propriedade volume específico aparente das folhas de papel eram obtidos, quando se usavam os aditivos poliacrilamidas não-iônica e catiônica e amido. Essa característica é desejável para papéis onde opacidade maior se faz requerida, daí o uso desses aditivos serem interessantes para a melhoria dessa propriedade de uma forma indireta.

4.8. Mistura de aditivos à celulose de *Eucalyptus grandis*

Nesse item, procuraram-se avaliar os efeitos de cada um dos aditivos, quando misturados individualmente à celulose referência do *Eucalyptus grandis*. Foram analisadas as seguintes propriedades das massas e dos papéis obtidos: grau de refino (°SR); resistências à tração, ao arrebentamento e ao rasgo; esticamento; densidade aparente e volume específico aparente.

4.8.1. Grau de refino (°SR)

Os valores, relativos ao grau de refino das massas, após a mistura com cada aditivo, bem como da celulose referência, estão apresentados no Quadro 24. As respectivas análises estatísticas estão relatadas nos Quadros 24 e 25.

Quadro 24 - Grau de refino (°SR) das massas celulósicas - Influência dos aditivos comparativamente à celulose referência de *Eucalyptus grandis*

Tratamentos	Dosagens (%)	Repetição			Médias*
		1ª	2ª	3ª	
Sem aditivo	0,0	29	28	29	29 cd
Gel de eucalipto	3,3	31	32	31	31 bc
	6,6	32	31	31	31 bc
	10,0	33	32	33	33 b
Gel de medula	3,3	30	31	30	30 c
	6,6	34	33	32	33 b
	10,0	35	37	38	36 a
Amido	1,5	30	30	30	30 c
	3,0	31	30	31	31 bc
	4,5	30	30	31	30 c
Poliacrilamida catiônica	0,75	22	22	21	22 h
	1,50	22	21	22	22 h
	2,25	22	23	23	23 gh
Poliacrilamida aniônica	0,75	25	25	23	25 efg
	1,50	24	24	24	24 fgh
	2,25	24	25	24	24 fgh
Poliacrilamida não-iônica	0,75	24	24	26	25 efg
	1,50	27	27	26	27 de
	2,25	24	26	27	26 ef

* Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

Quadro 25 - Análise da variância: Avaliação do efeito de aditivos para as propriedades da celulose de *Eucalyptus grandis*

QUADRADOS MÉDIOS								
Fonte de Variação	G.L.	Grau Schopper Riegler	Resistência à tração	Resistência ao rasgo	Resistência ao arrebentamento	Resistência ao estica - mento	Densidade aparente	Volume específico aparente
Tratamentos	18	56,0585*	3992440*	620,3060*	330,3280*	1,2637*	0,001061*	0,010611*
Erro	38	0,6491	91308	93,6841	4,2738	0,0492	0,000042	0,000416
C.V. (%)		2,88	4,95	9,27	5,78	6,78	1,15	1,16

* Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

O grau de refino, medido como grau Schopper Riegler, mostrou-se influenciado pelos diversos aditivos ensaiados. O gel de medula de bagaço foi o aditivo que mostrou maiores aumentos para o grau de refino. Essa atuação é perfeita - mente esperada, devido ao fato de que esse gel foi adicionado em proporções razoáveis à massa (3,3% até 10%), e se constitui em pasta celulósica altamente refinada.

O aditivo amido teve comportamento neutro não afetando significativamente o grau de refino da celulose de *Eucalyptus grandis*. Por outro lado, as poliacrilamidas, mercê talvez de uma superfloculação das fibras, provocaram uma rápida drenagem da água no ensaio, ocasionando um abaixamento significativo do grau de refino.

4.8.2. Resistência à tração

Os valores, relativos à resistência à tração dos papéis formados a partir da mistura da celulose referência de *Eucalyptus grandis* com diferentes aditivos, estão apresentados no Quadro 26.

Os resultados das análises estatísticas aplicadas aos dados estão apresentados nos Quadros 25 e 26.

Quadro 26 - Resistência à tração dos papéis - Influência dos aditivos comparativamente à celulose referência de *Eucalyptus grandis*

Tratamentos	Dosagens (%)	Repetição			Médias*
		1ª	2ª	3ª	
Sem aditivo	0,0	7853	7333	7722	7636 a
Gel de eucalipto	3,3	7160	7521	7553	7411 a
	6,6	7189	6457	6520	6722 ab
	10,0	6301	6314	6710	6442 bcd
Gel de medula	3,3	6406	6920	6795	6707 abc
	6,6	7345	7542	6756	7214 ab
	10,0	7135	7017	6597	6916 ab
Amido	1,5	6360	6799	7192	6784 ab
	3,0	7258	6479	6685	6813 ab
	4,5	7280	7390	6937	7202 ab
Poliacrilamida catiônica	0,75	5685	6054	5617	5785 cde
	1,50	5850	5265	4872	5329 ef
	2,25	6337	6832	6201	6457 bcd
Poliacrilamida aniônica	0,75	5882	5274	5119	5425 ef
	1,50	4930	5104	5225	5086 efg
	2,25	5451	5829	5543	5600 de
Poliacrilamida não-iônica	0,75	4629	4742	4432	4601 fg
	1,50	4318	4288	4033	4213 gh
	2,25	3477	3604	3536	3539 h

* Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

Os géis de medula e de eucalipto, bem como o amido, não alteraram significativamente a resistência à tração dos papéis, embora em valores absolutos, tenha ocorrido uma diminuição dessa resistência pelo uso desses aditivos. As poli-
liacrilamidas prejudicaram significativamente a resistência à tração, indicando que maiores esclarecimentos se fazem necessários quanto à condição ótima de sua aplicação.

É bom se lembrar, que a celulose kraft de eucalipto é relativamente rica em hemiceluloses, contrariamente às celulosas kraft de *Pinus*, daí talvez a razão de efeito positivo dos aditivos não ter sido detectado.

4.8.3. Resistência ao rasgo

Os valores, relativos à resistência ao rasgo dos papéis formados a partir da mistura da celulose referência de *Eucalyptus grandis* com diferentes aditivos, estão apresentados no Quadro 27.

Os resultados das análises estatísticas aplicadas aos dados estão mostrados nos Quadros 25 e 27.

Quadro 27 - Resistência ao rasgo dos papéis - Influência dos aditivos comparativamente à celulose referência de *Eucalyptus grandis*

Tratamentos	Dosagens (%)	Repetição			Médias*
		1ª	2ª	3ª	
Sem aditivo	0,0	128	129	115	124 a
Gel de eucalipto	3,3	120	109	107	112 abc
	6,6	109	108	119	112 abc
	10,0	98	114	102	105 abcd
Gel de medula	3,3	96	102	105	101 abcde
	6,6	109	100	126	112 abc
	10,0	114	116	102	111 abc
Amido	1,5	104	125	133	121 a
	3,0	105	105	107	106 abcd
	4,5	122	109	114	115 ab
Poliacrilamida catiônica	0,75	106	116	134	119 ab
	1,50	100	98	121	106 abcd
	2,25	120	119	107	115 ab
Poliacrilamida aniônica	0,75	96	109	101	102 abcd
	1,50	104	77	119	100 abcde
	2,25	80	99	91	90 bcde
Poliacrilamida não-iônica	0,75	83	82	87	84 cde
	1,50	77	83	73	78 de
	2,25	71	75	70	72 e

* Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

O único aditivo a colaborar para uma redução significativa na resistência ao rasgo do papel foi a poliacrilamida não-iônica. Entretanto, nenhum dos demais conduziu a resultados médios positivos em relação à celulose referência do *Eucalyptus grandis*.

Os resultados inferiores, que vêm sendo obtidos para o uso de aditivos na celulose referência de *Eucalyptus grandis*, talvez se devam às próprias características das fibras curtas e já ricas em hemiceluloses da espécie.

4.8.4. Resistência ao arrebatamento

Os valores, relativos à resistência ao arrebatamento dos papéis formados a partir da mistura da celulose referência de *Eucalyptus grandis* com diferentes aditivos, estão apresentados no Quadro 28.

Os resultados das análises estatísticas aplicadas aos dados estão mostrados nos Quadros 25 e 28.

Quadro 28 - Resistência ao arrebetamento dos papéis - Influência dos aditivos comparativamente à celulose referência de *Eucalyptus grandis*

Tratamentos	Dosagens (%)	Repetição			Médias*
		1ª	2ª	3ª	
Sem aditivo	0,0	65,4	68,3	55,7	63,1 a
Gel de eucalipto	3,3	44,3	44,9	44,8	44,6 bc
	6,6	37,7	39,1	39,6	38,8 cde
	10,0	36,0	38,8	37,1	37,3 de
Gel de medula	3,3	38,4	39,9	39,8	39,2 cde
	6,6	43,3	41,8	39,7	41,6 bcd
	10,0	41,7	37,3	40,6	39,8 cde
Amido	1,5	39,6	39,8	40,4	39,9 cde
	3,0	44,7	46,7	47,5	46,3 b
	4,5	44,5	43,4	41,2	43,0 bcd
Poliacrilamida catiônica	0,75	29,8	31,5	30,9	30,7 fg
	1,50	31,0	30,0	26,7	29,2 fg
	2,25	33,7	36,4	34,5	34,8 ef
Poliacrilamida aniônica	0,75	31,4	29,6	27,4	29,4 fg
	1,50	27,9	26,2	28,7	27,6 g
	2,25	30,4	29,4	33,0	30,9 fg
Poliacrilamida não-iônica	0,75	23,8	25,2	25,7	24,9 gh
	1,50	21,3	21,3	18,5	20,3 hi
	2,25	17,1	17,4	17,1	17,2 i

* Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

Os resultados indicaram, que a resistência ao arbentamento diminuía significativamente para qualquer dosagem de quaisquer dos aditivos ensaiados. Como essa resistência é uma das mais dependentes da ligação entre fibras e também da resistência intrínseca de cada fibra, pode-se inferir, que a celulose kraft do eucalipto, por si só, já é bastante rica em habilidade de interligação de fibras, devido à presença de alto teor de hemiceluloses na mesma. A introdução de um aditivo não fibroso, muito embora com tendências de aumentar a ligação entre fibras, traz um prejuízo decorrente da diminuição relativa de material fibroso no papel. Lembrar, que a celulose do *Eucalyptus grandis* já é rica em material fino, como células de parênquima e fragmentos de fibras, além de ter fibras bem menores em relação à celulose referência de *Pinus strobus* var. *chiapensis*.

4.8.5. Esticamento

Os valores, relativos ao esticamento dos papéis formados a partir da mistura da celulose referência de *Eucalyptus grandis* com diferentes aditivos, estão apresentados no Quadro 29.

Os resultados das análises estatísticas aplicadas aos dados estão mostrados nos Quadros 25 e 29.

Quadro 29 - Esticamento dos papéis - Influência dos aditivos comparativamente à celulose referência de *Eucalyptus grandis*

Tratamentos	Dosagens (%)	Repetição			Médias*
		1ª	2ª	3ª	
Sem aditivo	0,0	2,21	3,41	1,95	2,52 ef
Gel de eucalipto	3,3	3,35	3,67	3,70	3,57 abc
	6,6	3,37	3,10	3,22	3,23 bcd
	10,0	3,50	3,42	3,60	3,50 abcd
Gel de medula	3,3	3,92	4,00	3,85	3,92 a
	6,6	3,70	3,72	3,70	3,70 ab
	10,0	3,77	4,15	3,87	3,93 a
Amido	1,5	3,85	3,97	3,97	3,93 a
	3,0	4,00	4,05	4,07	4,04 a
	4,5	4,02	4,17	3,91	4,03 a
Poliacrilamida catiônica	0,75	3,55	3,40	3,40	3,45 abcd
	1,50	3,42	3,25	3,45	3,37 abcd
	2,25	3,57	3,57	3,45	3,53 abc
Poliacrilamida aniônica	0,75	3,20	2,77	3,17	3,04 bcde
	1,50	2,92	3,00	3,10	3,00 cde
	2,25	2,82	2,90	3,05	2,92 def
Poliacrilamida não-iônica	0,75	2,15	2,67	2,35	2,39 fg
	1,50	2,27	2,15	2,37	2,26 fg
	2,25	1,72	1,82	1,95	1,83 g

* Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

Os efeitos dos aditivos sobre o esticamento das folhas de papel foram bastante positivos. Com exceção dos aditivos poliacrilamida não-iônica e poliacrilamida aniônica, que mostraram esticamentos estatisticamente iguais aos da celulose referência, todos os demais colaboraram para um aumento significativo dessa propriedade. Os melhores resultados foram alcançados pelo uso do amido e do gel de medula, seguindo-se pelo uso da poliacrilamida catiônica e do gel de eucalipto.

4.8.6. Densidade aparente das folhas

Os valores, relativos à densidade aparente das folhas de papéis formados a partir da mistura da celulose referência de *Eucalyptus grandis* com diferentes aditivos, estão mostrados no Quadro 30.

Os resultados das análises estatísticas aplicadas aos dados estão apresentados nos Quadros 25 e 30.

Quadro 30 - Densidade aparente das folhas de papel - Influência dos aditivos comparativamente à celulose referência de *Eucalyptus grandis*

Tratamentos	Dosagens (%)	Repetição			Médias*
		1ª	2ª	3ª	
Sem aditivo	0,0	0,59	0,60	0,59	0,59 a
Gel de eucalipto	3,3	0,58	0,59	0,59	0,59 a
	6,6	0,58	0,57	0,58	0,58 ab
	10,0	0,56	0,57	0,58	0,57 abc
Gel de medula	3,3	0,58	0,57	0,58	0,58 ab
	6,6	0,57	0,59	0,58	0,58 ab
	10,0	0,58	0,57	0,59	0,58 ab
Amido	1,5	0,58	0,58	0,59	0,58 ab
	3,0	0,58	0,59	0,59	0,59 a
	4,5	0,58	0,59	0,58	0,58 ab
Poliacrilamida catiônica	0,75	0,55	0,55	0,56	0,55 cde
	1,50	0,55	0,55	0,54	0,55 cde
	2,25	0,55	0,56	0,55	0,55 cde
Poliacrilamida aniônica	0,75	0,56	0,56	0,55	0,56 bcd
	1,50	0,56	0,56	0,57	0,56 bcd
	2,25	0,56	0,56	0,57	0,56 bcd
Poliacrilamida não-iônica	0,75	0,54	0,54	0,55	0,54 de
	1,50	0,54	0,54	0,54	0,54 de
	2,25	0,53	0,53	0,52	0,53 e

* Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

A densidade aparente das folhas de papel praticamente não foi alterada, quando se usaram os aditivos a seguir: amido, gel de eucalipto e gel de medula de bagaço de cana-de-açúcar. Notou-se uma diminuição da densidade aparente pela adição de quaisquer das dosagens dos três tipos de poliacrilamidas ensaiados, sendo que os valores mais baixos foram alcançados pelo uso da poliacrilamida não-iônica.

4.8.7. Volume específico aparente das folhas

Os valores, relativos ao volume específico aparente das folhas de papéis formados a partir da mistura da celulose referência de *Eucalyptus grandis* com diferentes aditivos, estão mostrados no Quadro 31.

Os resultados das análises estatísticas aplicadas aos dados estão mostrados nos Quadros 25 e 31.

Quadro 31 - Volume específico aparente das folhas de papel -
Influência dos aditivos comparativamente à celulose
se referência de *Eucalyptus grandis*

Tratamentos	Dosagens (%)	Repetição			Médias*
		1ª	2ª	3ª	
Sem aditivo	0,0	1,69	1,66	1,69	1,68 h
Gel de eucalipto	3,3	1,72	1,69	1,69	1,70 gh
	6,6	1,72	1,75	1,72	1,73 efgh
	10,0	1,78	1,75	1,72	1,75 defg
Gel de medula	3,3	1,72	1,75	1,72	1,73 efgh
	6,6	1,75	1,69	1,72	1,72 fgh
	10,0	1,72	1,75	1,69	1,72 fgh
Amido	1,5	1,72	1,72	1,69	1,71 fgh
	3,0	1,72	1,69	1,69	1,70 gh
	4,5	1,72	1,69	1,72	1,71 fgh
Poliacrilamida catiônica	0,75	1,81	1,81	1,78	1,80 bcd
	1,50	1,81	1,81	1,85	1,82 bc
	2,25	1,81	1,78	1,81	1,80 bcd
Poliacrilamida aniônica	0,75	1,78	1,78	1,81	1,79 bcde
	1,50	1,78	1,78	1,75	1,77 cdef
	2,25	1,78	1,78	1,75	1,77 cdef
Poliacrilamida não-iônica	0,75	1,85	1,85	1,81	1,83 abc
	1,50	1,85	1,85	1,85	1,85 ab
	2,25	1,88	1,88	1,92	1,89 a

* Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

O volume específico aparente das folhas de papel praticamente não se alterou, em relação ao papel base de *Eucalyptus grandis*, quando se usaram amido ou gel de eucalipto ou gel de medula como aditivos. Notou-se um aumento do volume específico aparente pelo uso de quaisquer dosagens dos três tipos de poliacrilamidas ensaiadas, principalmente, quando da adição da poliacrilamida não-iônica.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

O presente estudo, executado em condições de laboratório, teve como objetivo analisar a influência de alguns aditivos sobre as propriedades de papéis kraft obtidos a partir de celulosas não-branqueadas de *Pinus strobus* var. *chiapensis* e de *Eucalyptus grandis*. Para a preparação do material básico do experimento, que eram as duas celulosas kraft, uma de fibra longa e outra de fibra curta, utilizaram-se respectivamente, cavacos de madeira de *Pinus strobus* var. *chiapensis*, que foram deslignificados em laboratório, e uma celulose não-branqueada, amostrada em linha de fabricação de uma planta de produção de celulose de eucalipto. As duas celulosas, após lavagem e depuração foram refinadas e, baseando-se nas curvas típicas de refino de cada uma, optou-se por realizar os ensaios aos graus de refino de 30°SR para a celulose de *P. strobus* var. *chiapensis* e de 29°SR para a celulose de *E. grandis*. Pesquisou-se, a seguir, o comportamento de algumas propriedades de interesse em papéis kraft, quando se faziam adições, a três níveis de dosagens, de seis aditivos, a saber: amido ativado

industrial; polpa sulfito neutro altamente refinada, obtida a partir de *Eucalyptus urophylla* e aqui denominada de "gel de eucalipto"; polpa sulfito neutro altamente refinada, obtida a partir de medula de bagaço de cana-de-açúcar e aqui denominada de "gel de medula"; poliacrilamidas catiônica, aniônica e não-iônica. Adotaram-se experimentos estatísticos com 19 tratamentos e 3 repetições, para os estudos dos efeitos das três dosagens de cada um dos seis aditivos, comparativamente aos papéis produzidos a partir das celulosas referências de *Pinus strobus* var. *chiapensis* e de *Eucalyptus grandis*. Para cada tipo de papel kraft, ou seja, para o obtido da fibra longa do *Pinus strobus* var. *chiapensis* e para o obtido da fibra curta de *Eucalyptus grandis*, estudaram-se os efeitos das dosagens dos aditivos sobre as seguintes de suas propriedades: grau de refino ($^{\circ}\text{SR}$); resistência à tração, ao rasgo e ao arrebitamento; esticamento; densidade aparente e volume específico aparente. A análise estatística dos resultados baseou-se no uso do teste F e do teste de Tukey. Adotou-se o nível de 5% de probabilidade para as comparações.

Nas condições do presente trabalho foi possível se chegar aos seguintes resultados e conclusões:

- a. Todos os seis aditivos testados mostraram influência sobre as propriedades dos papéis kraft produzidos.
- b. Os comportamentos dos dois tipos de celulosas básicas, ou seja, a do *Pinus strobus* var. *chiapensis* e a do *Eucalyptus grandis*, foram distintos, quando se produziram papéis pela

mistura das mesmas a dosagens determinadas para os seis aditivos.

- c. A celulose kraft de *Pinus strobus* var. *chiapensis*, normalmente com baixo teor de hemiceluloses, respondia muito bem à adição de alguns aditivos, que conduziam a um aumento da ligação entre suas fibras longas. Recomenda-se, portanto, incentivar o uso de tais aditivos, como, por exemplo, o amido, o gel de eucalipto e o gel de medula, para melhorar as características dos papéis fabricados a partir de celulos kraft de pináceas.
- d. As ações do amido, do gel do eucalipto e do gel de medula foram notáveis para as misturas dos mesmos à celulose kraft do *Pinus strobus* var. *chiapensis*. Esses aditivos baratos, de custo até mesmo inferior ao da celulose de fibra longa, principalmente os dois últimos, além de representarem uma carga no papel, substituindo parte da fibra de *Pinus*, ainda conduzem a melhorias nas propriedades do papel resultante, tais como: aumento no esticamento das folhas, ligeiro aumento nas resistências à tração e arrebentamento e aumento na resistência ao rasgo. Dentre os três aditivos em pauta, o amido foi o que melhor se comportou, de uma maneira geral, sendo recomendadas para o mesmo, dosagens na ordem de 1,5% a 3,0%. Para os géis de eucalipto e medula, cujos efeitos sobre as resistências foram também positivos, de uma forma global, recomendam-se dosagens entre 3,3 e 6,6%.

- e. A celulose kraft de *Eucalyptus grandis*, normalmente com teor razoável de hemiceluloses, não respondeu bem às misturas dos aditivos. Possivelmente, os aditivos, sem estrutura fibrilar, não colaboravam para acréscimo das resistências, já que a ligação entre as fibras curtas do eucalipto talvez fosse razoável, mesmo sem suas adições. Do exposto, concluiu-se não ser muito indicado o uso dos aditivos em estudo em misturas com a celulose kraft de eucalipto, da forma como foram aqui aplicados, quando o objetivo fosse aumentar a resistência dos papéis de eucalipto. Por outro lado, os aditivos podem trazer outros tipos de benefícios ao papel, outros que o aumento da resistência e que justifiquem o seu uso.
- f. As poliacrilamidas catiônica, aniônica e não-iônica conduziram a resultados inferiores em todos os casos, prejudicando a maioria das propriedades dos papéis. Como conclusão sobre o uso das mesmas, admitiu-se que, maiores estudos se fazem necessários para esclarecer a maneira de adição e a dosagem ideal de cada tipo desses aditivos, pois possivelmente esse trabalho não explorou ao máximo o potencial dos mesmos.

6. LITERATURA CITADA

- AALTIO, E.A. The effect of highly beaten birch pulp fraction on the properties of kraft paper. Paperi ja Puu, 44(4a): 217, 1962.
- CARLSSON, G.; LINDISTRÖM, T. & SÖREMARK, C. The effect of cationic polyacrylamides on some dry strength properties of paper. Svensk Papperstidning, 80(6):173-177, 1977.
- DOBBINS, R.J. Overfloculation reduces opacity and affects the strength of paper. Paper Trade Journal, 162 (Novembro, 1-15):42-46, 1978.
- FOELKEL, C.E.B. Estrutura da madeira. Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel. Curso de Fabricação de Celulose. 83p. 1977.
- FOELKEL, C.E.B. & BARRICHELO, L.E.G. Tecnologia de celulose e papel. Centro Acadêmico "Luiz de Queiroz". Apostilado. 207p. 1975.
- FROMM, G.E. & GUERRA, L.F. Aditivos químicos em fibras secundárias. Em "Trabalhos Técnicos XI Congresso Anual da ABCP": 167-169, 1978.

- HTUN, M. e RUVO, A. The implication of the fines fraction for the properties of bleached kraft sheet. Svensk Papperstidning, 81:507-510, 1978..
- MAY, O.W.; BUCKMAN, S.J. & CLONINGER, C.K. Drenagem, retenção, formação e resistência. Em "Trabalhos Técnicos XI Congresso Anual da ABCP":267-275, 1978.
- MEDEIROS, E.A. Estudo prático-comparativo das características imprimidas ao papel por diferentes tipos de amido. O Papel, 29:8-11, 18, 1968.
- OLIVEIRA, R.C. Produção de celulose kraft a partir de misturas de madeiras de *Pinus strobus* var. *chiapensis* e *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida. Tese de mestrado. Universidade Federal de Viçosa. 177p. 1979.
- SIHTOLA, H. & BLOMBERG, L. Hemicelluloses precipitated from steeping liquor in the viscose process as additives in papermaking. Cellulose Chemistry and Technology, 9:555-560, 1975.

