

MICHAEL RIBEIRO FELTRIN

**ADIÇÃO DE XILANAS E NANOFIBRAS PARA MELHORIA DE
PROPRIEDADES DO PAPEL CARTÃO**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2018

Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Campus Viçosa

T

F328a
2018 Feltrin, Michael Ribeiro, 1988-
Adição de xilanas e nanofibras para melhoria de propriedades do
papel cartão / Michael Ribeiro Feltrin. - Viçosa, MG, 2018.
xi, 71 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Rubens Chaves de Oliveira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 55-60.

1. Papel cartão - Aditivos. 2. Celulose. 3. Nanofibras. 4. Papel
cartão. 5. Xilanas. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Engenharia Florestal. Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal.
II. Título.

CDO adapt. CDD 634.9861

MICHAEL RIBEIRO FELTRIN

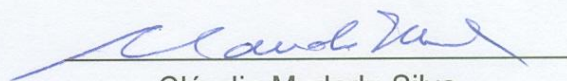
ADIÇÃO DE XILANAS E NANOFIBRAS PARA MELHORIA DE
PROPRIEDADES DO PAPEL CARTÃO

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

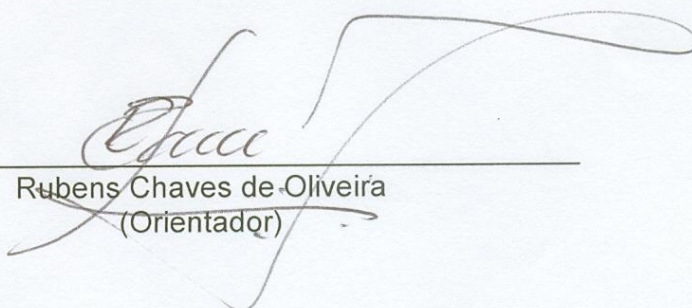
APROVADA: 17 de dezembro de 2018.



Marcela Freitas Andrade



Cláudio Mudadu Silva



Rubens Chaves de Oliveira
(Orientador)

*A Deus, meus familiares e amigos
que sempre acreditaram em mim.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por minha vida, família e amigos.

Aos meus pais Sergio e Cleusa pelo amor, incentivo e perseverança.

A Paula, pelo amor, incentivo, ajuda e principalmente pela cobrança.

Ao meu filho Hugo que ainda não nasceu, mas que foi o maior motivo para a finalização deste trabalho.

Ao meu irmão Jonathan, pelo carinho e incentivo.

A Natalia, pela amizade eterna.

A Universidade Federal de Viçosa, pela excelência do ensino.

Ao professor Rubens Chaves de Oliveira, pela orientação, apoio e paciência

Ao professor Cláudio Mudadu Silva, que me abriu as portas do LCP.

Ao professor Jorge Luiz Colodette, pelos ensinamentos.

Ao professor Fernando José Borges Gomes, pelos ensinamentos.

Ao professor Paulo Roberto Cecon, pela ajuda nas análises estatísticas.

Aos companheiros do LCP, Adriana, Bianca, Bittencourt, Bruno, Caio, Carla, Carlinhos, Cássio, Ciro, Dalila, Diego, Dona Conceição, Erika, Gustavo, Iara, Isadora, Júlia, Juliana Cristina, Larisse, Luciano, Marcela, Michel, Nathalia, Rafles, Rogério, Samilly, Sandra, Tatiana, Tião e Thiago, pelos conselhos, pela amizade, pelo apoio e ensinamentos.

Aos amigos Valéria, Pedro, Inácio, Carlos Henrique e Carol, Michelle e Dona Romilda, pelo apoio nos momentos necessários.

Aos amigos do alojamento, em especial do apartamento 2322.

A Suzano Papel e Celulose, em especial à Elenice pelo apoio de material, pela oportunidade e confiança.

Ao CNPq pela concessão da bolsa.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1: Produção de papel categorizado de acordo com o tipo de produto..... | 6 |
| Figura 2: Produção de papel cartão nos últimos 5 anos..... | 7 |
| Figura 3: Esquema de uma máquina de papel cartão..... | 9 |
| Figura 4: Representação do papel cartão de três camadas..... | 10 |
| Figura 5: Fluxograma de execução do experimento..... | 17 |
| Figura 6: Curvas de regressão dos dados para resistência de ligações interfibras por nível de adição de componentes xilanas e nanofibras..... | 28 |
| Figura 7: Curvas de regressão dos dados para Scott Bond por nível de adição de componentes..... | 29 |
| Figura 8: Curvas de regressão dos dados para o índice de tração por nível de adição de componentes..... | 31 |
| Figura 9: Curvas de regressão dos dados de TEA por nível de adição de componentes..... | 32 |
| Figura 10: Curvas de regressão dos dados de CMT por nível de adição de componentes..... | 34 |
| Figura 11: Curvas de regressão dos dados de RCT por nível de adição de componentes..... | 35 |
| Figura 12: Curvas de regressão dos dados de Índice de arrebentamento por nível de adição de componentes..... | 37 |
| Figura 13: Curvas de regressão dos dados de resistência a passagem de ar por nível de adição de componentes..... | 38 |
| Figura 14: Curvas de regressão dos dados da gramatura por nível de adição de componentes..... | 40 |
| Figura 15: Curvas de regressão dos dados da espessura em resposta ao nível de adição de componentes..... | 41 |

| | |
|---|----|
| Figura 16: Curvas de regressão dos dados para rigidez taber por nível de adição de componentes..... | 42 |
| Figura 17: Curvas de regressão dos dados de MOE por nível de adição de componentes..... | 44 |
| Figura 18: Curvas de regressão dos dados de peso específico aparente por nível de adição de componentes..... | 45 |
| Figura 19: Curvas de regressão dos dados de volume específico aparente por nível de adição de componentes..... | 46 |
| Figura 20: Curvas de regressão dos dados de alvura por nível de adição de componentes..... | 47 |
| Figura 21: Curvas de regressão dos dados de brancura por nível de adição de componentes..... | 48 |
| Figura 22: Curvas de regressão dos dados de dispersão de luz por nível de adição de componentes..... | 49 |
| Figura 23: Curvas de regressão dos dados de opacidade por nível de adição de componentes..... | 50 |
| Figura 24: Gráfico de visão geral dos resultados..... | 51 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Maiores produtores mundiais de papel..... | 5 |
| Tabela 2: Tratamentos e composições..... | 20 |
| Tabela 3: Procedimentos analíticos para papéis..... | 24 |
| Tabela 4: Dados obtidos no refino (somente capa) e no teste de resistência a drenagem das polpas..... | 61 |
| Tabela 5 (a-c): Resultados do teste de Dunnett..... | 62 |
| Tabela 6 (a-r): Resultados da ANOVA..... | 64 |
| Tabela 7 (a, b): Resultados do teste Tukey..... | 68 |
| Tabela 8: Resultados da regressão linear..... | 70 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores

MD – Machine Direction

CD – Cross Direction

SR – Shopper Riegler

CMT – Corrugated Medium Test

RCT – Ring cruch Test

IT – Índice de tração

MOE – Módulo de elasticidade

TEA – Tensile Energy Absortion

RPA – Resistência a passagem de ar

TAPPI – Technical Association of Pulp and Paper Industry

AS – Absolutamente Seco

PM – Polpa Mecânica

TMP – Thermo-mechanical Pulp

CTMP – Chemi-thermo mechanical Pulp

CNF – Celulose Nanofibrilada

CMF – Celulose Microfibrilada

RESUMO

FELTRIN, Michael Ribeiro, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2018. **Adição de xilanas e nanofibras para melhoria de propriedades do papel cartão.** Orientador: Rubens Chaves de Oliveira.

O papel cartão possui grande versatilidade de utilização, sendo o seu uso mais representativo no setor de embalagens. Dentre os problemas relacionados ao papel cartão está o desprendimento de camadas, gerando prejuízos no processo de impressão e a deformação da embalagem, com prejuízo à estética, à publicidade e aos possíveis danos ao conteúdo da embalagem. Neste trabalho, com o intuito de melhorar as propriedades físicas, substituir o uso do amido na união das camadas e evitar a delaminação de camadas do cartão, foram adicionadas xilanas e nanofibras no preparo da massa após o refino, quando realizado, antes da etapa de formação, em níveis de 0, 1, 3 e 5% de incorporação. No preparo da massa foi utilizada a polpa Kraft branqueada de eucalipto destinada às camadas capa (superior e inferior), a qual foi refinada a 3500 revoluções do moinho PFI resultando em um grau de refino de 38 °SR. A polpa destinada à camada meio, constituída majoritariamente por polpa de alto rendimento, não foi refinada. As xilanas foram adicionadas às polpas, nas quais foi aplicado um tratamento térmico com controle de tempo e pH, enquanto que às nanofibras, foram adicionados diretamente na massa sem a necessidade deste controle. Foram formados cartões triplex (três camadas) de 290 g/m², contendo duas camadas capa de 50g/m² cada e uma camada meio de 190g/m². O desenvolvimento de propriedades do papel cartão foi avaliado através de testes físicos (mecânicos e ópticos) e os resultados foram submetidos à análise estatística. Os resultados mostram alteração em quase todas as propriedades mecânicas avaliadas, com decréscimo da rigidez, do módulo de elasticidade e da espessura. Entretanto, com incremento de resistência a delaminação do tipo interfibras e Scott Bond, resistência a tração e compressão, resistência ao arrebentamento, a passagem de ar, e gramatura. As propriedades ópticas não foram afetadas pela adição dos componentes. Em geral, a utilização de nanofibras superou os resultados obtidos com a utilização de xilanas, sendo que as nanofibras geraram maior efeito na camada meio do cartão. Além disso, a adição de xilanas e principalmente nanofibras pode substituir o uso do amido, melhorando propriedades que beneficiam a produção, o processo de impressão e a resistência do papel cartão.

ABSTRACT

FELTRIN, Michael Ribeiro, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December, 2018. **Xylans and nanofibers application for improvement of properties of cardboard paper.** Advisor: Rubens Chaves de Oliveira.

The Cardboard has a great versatility of use, being the most representative use in the packaging sector. Among the problems related to cardboard is the release of layers, causing losses in the printing process and also, the deformation of the packaging, with aesthetic prejudice to advertising and possible damages to the contents of the packaging. In this work, with the goal to improve the physical properties, to replace the use of the starch to join the layers and to prevent the delamination of the cardboard layers, xylanes and nanofibers were added in the preparation of the mass after the refining, when performed, before the formation step, at levels of 0, 1, 3 and 5% incorporation. In the preparation of the mass, bleached eucalypt kraft pulp was used for the top and bottom layers, which was refined at 3,500 revolutions of the PFI mill resulting in a refining degree of 38°SR. The pulp destined to the middle layer, constituted mainly by pulp of high yield, was not refined. The xylans were added to the pulps, in which a heat treatment with time and pH control was applied, while the nanofibers were added directly in the mass without the need of this control. Three-layer cards of 290 g/m² were formed, containing two layers of 50 g/m² each and one layer of 190 g / m². The development of cardboard properties was evaluated through physical (mechanical and optical) tests and the results were submitted to statistical analysis. The results showed alteration in almost all mechanical properties evaluated, with decreasing stiffness, modulus of elasticity and thickness. However, with increased resistance to interfiber and Scott Bond type delamination, tensile and compressive strength, burst strength, air passage, and weight. Optical properties were not affected by the addition of components. In general, the use of nanofibers exceeded the results obtained with the use of xylans, and the nanofibers generated a greater effect on the middle layer of the cardboard. The addition of xylans and mainly nanofibers can replace the use of starch, improving properties that benefit the production, printing process, and cardboard strength.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 2.1. Produção de papel | 4 |
| 2.1.1. Resumo da história do papel | 4 |
| 2.1.2. Mercado | 5 |
| 2.2. Papel cartão | 6 |
| 2.2.1. Utilização e importância | 7 |
| 2.2.2. Métodos de produção | 8 |
| 2.3. Xilanas | 10 |
| 2.3.1. Extração e retenção de xilanas | 12 |
| 2.3.2. Efeitos das xilanas no papel | 14 |
| 2.4. Nanofibras de celulose | 15 |
| 2.4.1. Produção de nanofibras de celulose | 15 |
| 2.4.2. Efeitos da adição de nanofibras no papel | 16 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 17 |
| 3.1. Desenho experimental | 17 |
| 3.2. Recepção das polpas | 18 |
| 3.3. Preparação das polpas | 18 |
| 3.4. Teor AS | 18 |
| 3.5. Utilização de xilanas | 18 |
| 3.6. Composição da massa | 19 |
| 3.7. Refino das polpas | 19 |
| 3.8. Tratamentos | 20 |
| 3.9. Adição de xilanas e nanofibras | 20 |
| 3.10. Preparação da massa | 21 |
| 3.11. Produção de folhas | 22 |
| 3.12. Repetições | 23 |
| 3.13. Testes físicos | 23 |
| 3.14. Análise estatística dos resultados | 25 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 27 |
| 4.1. Propriedades relacionadas à força das ligações interfibras | 27 |

| | |
|---|----|
| 4.1.1. Resistência à delaminação | 27 |
| 4.1.2. Resistência à tração | 30 |
| 4.1.3. Resistência à compressão | 33 |
| 4.1.4. Índice de arrebentamento | 36 |
| 4.1.5. Resistência a passagem de ar | 38 |
| 4.2. Propriedades físico-estruturais | 39 |
| 4.2.1. Gramatura | 39 |
| 4.2.2. Espessura | 40 |
| 4.2.3. Rigidez Taber | 42 |
| 4.2.4. Módulo de elasticidade (MOE) | 43 |
| 4.2.5. Peso e Volume Específico Aparente | 45 |
| 4.3. Propriedades ópticas | 47 |
| 4.3.1. Alvura e Brancura..... | 47 |
| 4.3.2. Dispersão de Luz e Opacidade | 49 |
| 4.4. Análise de desempenho dos tratamentos..... | 51 |
| 5. CONCLUSÕES | 53 |
| 6. REFERÊNCIAS..... | 55 |
| ANEXOS | 61 |

1. INTRODUÇÃO

A evolução do setor florestal brasileiro deve-se principalmente a utilização do gênero *Eucalyptus*, introduzido no país em 1914 por Edmundo Navarro de Andrade. Aqui o desenvolvimento da produção florestal está pautado na excelente adaptação do eucalipto no território nacional. Através desta matéria prima, o Brasil conseguiu seu lugar de destaque mundial na produção de celulose e papel ocupando o 2º lugar no ranking de produção de celulose e a 8ª colocação na produção de papel, com produção em 2016 de 18,8 milhões de toneladas de celulose e 10,3 milhões de toneladas de papel (IBÁ, 2017).

Além da grande importância do eucalipto no cenário nacional, também há uma menor produção de celulose de fibra longa a partir do pinus, para fabricação de embalagens, papel cartão e papéis especiais. Com uma produção de 2,1 milhões de toneladas em 2016, a celulose de fibra longa representa 11,17% da produção total de celulose no Brasil (IBÁ, 2017).

Dentre todas as utilizações, destaca-se o setor de embalagens que corresponde à metade de toda a produção de papel no Brasil (IBÁ, 2017). Além do papelão, corrugado e sacos de papel, destaca-se também o papel cartão que representa aproximadamente 7% da produção industrial (IBÁ, 2017).

O papel cartão é um importante produto utilizado em embalagens de alimentos, bebidas, medicamentos, produtos de limpeza e cosméticos, conferindo publicidade e proteção contra sujeiras, influências ambientais e danos ao seu conteúdo, além de facilitar o transporte e armazenamento destes materiais. Um dos principais problemas apresentados pelas embalagens de papel cartão é sua deformação, com possível prejuízo à integridade do conteúdo interno.

O papel cartão é construído em camadas utilizando basicamente uma camada superior branqueada denominada capa e uma camada de enchimento para conferir rigidez e aumentar o corpo do cartão, chamada de meio ou miolo. Esta configuração é apenas uma das variações possíveis para a produção do papel cartão podendo haver outras camadas como o cartão triplex, que recebe uma camada inferior que pode ser chamada de base quando não totalmente branqueada ou capa quando branqueada.

A união entre as camadas do papel cartão é feita através de dois métodos mais convencionais, sendo por meio de ligações interfibras onde não é adicionado nenhum componente para a união (FARIA, 2016); ou com a pulverização de amido de milho entre as camadas. Entretanto a adição de amido em excesso pode favorecer a delaminação das camadas do cartão (NEVES, 2000).

Com o intuito de aumentar a resistência do papel cartão de acordo com a utilização das novas tecnologias, duas possíveis fontes de desenvolvimento de propriedades benéficas ao papel são a adição de xilanas e a adição de nanofibras de celulose.

As xilanas são polissacarídeos presentes nos vegetais que constituem grande parcela das hemiceluloses presente na parede celular. Na madeira, as xilanas possuem função estrutural e servem de ancoramento para as fibras celulósicas. No papel, as xilanas geram benefícios ao se ligarem com as fibras, possibilitando menor uso de energia de refino e melhores características do papel. Além disso, a adição de xilanas aumenta o número de hidroxilas na polpa, resultando em mais interações entre cargas aniônicas e catiônicas e favorecendo a formação de ligações de hidrogênio (SILVA, 2011).

As nanofibras de celulose são fibras de tamanho reduzido, produzidas por processamento mecânico. As nanofibras estão em destaque atualmente por terem grande resistência mecânica, baixa expansão térmica e pouco peso específico, sendo comparadas com os nanocompósitos de fibra de carbono, levando vantagem sobre este por seu baixo custo de produção (TIBOLLA, 2014). Além disso, a adição de nanofibras no papel melhora as propriedades físicas, a qualidade de impressão, devido ao fechamento da malha fibrosa do papel promovido pelo aumento das ligações interfibras (POTULSKI, 2018).

No papel cartão, a adição de xilanas e nanofibras diretamente à polpa busca substituir a utilização do amido de milho na união entre as camadas e deve aumentar a resistência à tração, compressão e delaminação entre camadas do cartão. Além disso, a utilização de xilanas e/ou nanofibras pode reduzir o consumo de insumos que não podem ser produzidos dentro da fábrica de papel.

Assim, o objetivo principal deste trabalho é diminuir a delaminação entre as camadas do papel cartão; e também, avaliar a qualidade do papel cartão formado com a adição de xilanas e nanofibras de celulose; identificar o nível ótimo de adição

de xilanas e nanofibras; identificar qual camada terá maior ganho de propriedades, e avaliar a possível substituição do amido pelos componentes testados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Produção de papel

2.1.1. Resumo da história do papel

A produção de papel remonta ao tempo dos antigos egípcios que por volta de 2200 a.C. começaram a utilizar o papiro, feito da planta *Cyperus papyrus*, para registros escritos. Posteriormente, a utilização do pergaminho (pele animal) imperou de 200 a.C até o século XIV, que apresentava vantagens sobre o papiro por ser mais flexível. A invenção do papel se deu em 105 d.C. na China, pelas mãos de T'Sai Lun (HUNTER, 1978). T'Sai Lun era um alto funcionário da corte do imperador Hedi, que reinou de 88 a 106 d.C., durante a dinastia Han oriental (25 a 221 d.C.). Porém, demorou muito (cerca de 500 anos) para a difusão da idéia do papel através das nações, sendo a Coréia e posteriormente o Japão os primeiros a adquirirem a técnica. Após os chineses serem derrotados pelos árabes em 751 d.C na cidade de Samarcanda, alguns papeleiros foram sequestrados e obrigados a transferir o conhecimento da técnica de produção de papel aos árabes em troca da liberdade (PALADINO, 1985; FRITOLI, 2016).

Na Europa, a primeira fábrica foi construída na cidade de Xátiva na Espanha em 1151 d.C, que estava sobre o domínio árabe. A tecnologia se difundiu pelo continente e atravessou as fronteiras chegando ao Brasil com a vinda da família real portuguesa e a instalação da primeira fábrica de papel no Rio de Janeiro por volta de 1810 (MOTA e SALGADO, 1971; FRITOLI, 2016).

A primeira máquina industrial de folha continua foi projetada por Nicolas Louis Robert em 1798, sendo a patente vendida aos irmãos Fourdrinier. Com o tempo a indústria se desenvolveu muito através da melhoria de máquinas e processos e hoje é possível produzir enormes quantidades de papel, em velocidades que podem chegar a 2.000 m/min (metros por minuto), dependendo do tipo de produto final.

2.1.2. Mercado

O Brasil ocupa o 8º lugar no ranking mundial de maiores produtores de papel com dados obtidos da produção em 2016. Na Tabela 1 abaixo é possível identificar os dez maiores produtores de papel e suas respectivas produções.

Tabela 1: Maiores produtores mundiais de papel

| Posição | País | Produção (Milhões de toneladas) |
|----------------|---------------|--|
| 1º | China | 111,2 |
| 2º | EUA | 72,4 |
| 3º | Japão | 26,2 |
| 4º | Alemanha | 22,6 |
| 5º | Índia | 15,0 |
| 6º | Coréia do Sul | 11,6 |
| 7º | Canadá | 10,6 |
| 8º | Brasil | 10,3 |
| 9º | Finlândia | 10,3 |
| 10º | Indonésia | 10,2 |

Fonte: Relatório anual Ibá, 2017.

É evidente a superioridade da China na produção de papel comparada com os outros países. Vale ressaltar que grande parte desta produção provém de celulose importada, já que a China produziu em 2016 apenas 16,8 milhões de toneladas de celulose sendo classificada como a 4ª maior produtora mundial de celulose (IBÁ, 2017).

No Brasil, a produção de papel segue crescendo gradualmente, mas em passos menos expressivos quando comparado ao crescimento da produção de celulose. De 2016 para 2017 a produção de papel teve uma variação positiva de 1,4% enquanto que a produção de celulose cresceu 3,8% no mesmo período. Isto

porque grande parte da celulose produzida no Brasil é exportada para outros países, cerca de 70% (IBÁ, 2018). A produção restante não é suficiente para a demanda de celulose para produção de papel, fazendo com que haja também a importação de papel de outros países.

Em 2017 o Brasil produziu aproximadamente 10,5 milhões de toneladas, sendo que mais da metade da produção é de papel para embalagens (IBÁ, 2018). Na Figura 1 a seguir, são apresentadas as produções de papel de acordo com o tipo.

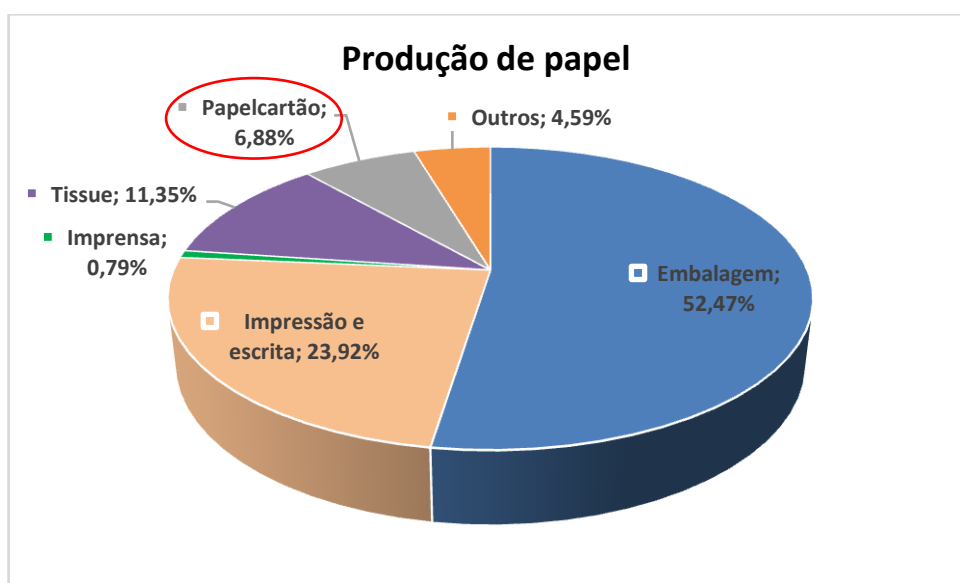


Figura 1: Produção de papel categorizado de acordo com o tipo de produto. Fonte: Ibá, 2018.

Os papéis destinados ao setor de embalagem somam 5,497 milhões de toneladas produzidas, sendo acompanhado pelos papéis de impressão e escrita (2,506 milhões de toneladas); papéis Tissue destinados a fins sanitários com produção de 1,189 mi ton; papel cartão (721 mil toneladas); papel térmico, moeda e outros (481 mil toneladas); e papel imprensa com (83 mil toneladas).

2.2. Papel cartão

Papel cartão, ou simplesmente cartão, é o papel fabricado em múltiplas camadas, gramatura superior a 180g/m², rígido e pode ou não apresentar revestimento superficial. Sua estrutura pode ser simples no caso dos cartões monoplex, ou de múltiplas camadas como, por exemplo, os cartões duplex, triplex, etc. Em sua produção podem ser combinadas diversas matérias-primas principais

(celulose, pastas, fibras recicladas, laminados plásticos ou metálicos), o que gera ampla variedade nos tipos produzidos e diversidade na utilização final. Sua aplicação mais comum é na fabricação de embalagens para bens de consumo imediato (VALENÇA, 1999).

Tradicionalmente o cartão era produzido a partir de fibras longas para maximizar a resistência do produto, além de ser a matéria prima predominante nos países de clima frio. Pode-se também, produzir papel cartão através de misturas de polpas de pinus e eucalipto para diminuir o custo de produção, já que a produção de polpa a partir de pinus é mais onerosa que a de eucalipto (FARIA, 2016).

No Brasil, como a produção de polpa de fibra curta supera a produção de fibra longa, as empresas buscam produzir diferentes papéis apenas com fibras curtas de eucalipto, minimizando os custos de produção e evitando a compra de celulose de fibra longa de terceiros.

2.2.1. Utilização e importância

O papel cartão é utilizado principalmente no setor de embalagem, com uso em caixas de alimentos, bebidas, produtos de higiene e limpeza, cosméticos e perfumaria, medicamentos e outros.

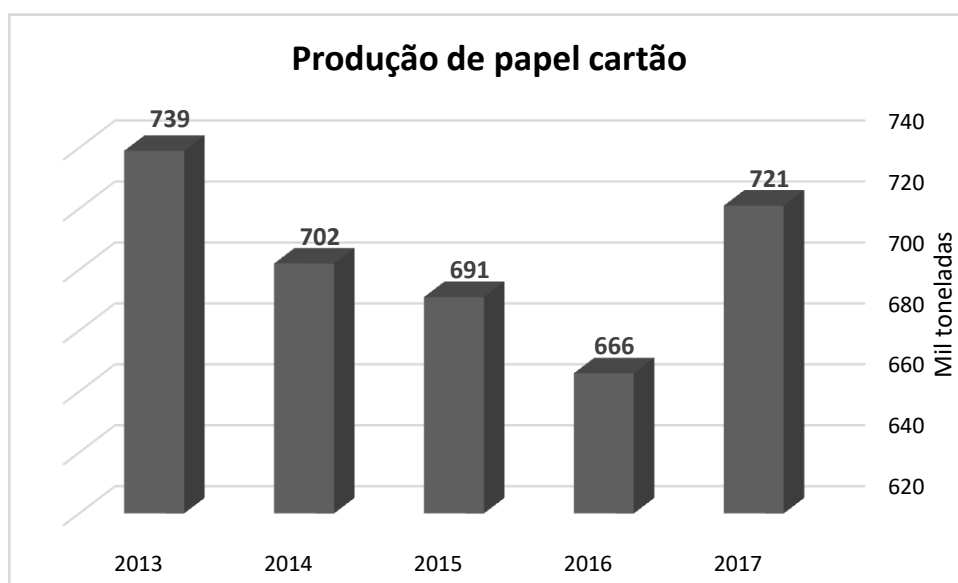


Figura 2: Produção de papel cartão nos últimos 5 anos. Fonte: Cenários IBÁ, janeiro de 2018, 2017, 2016 e 2015.

Observa-se na Figura 2 que a produção de papel cartão esteve em queda no período de 2013 a 2016. Este fato pode ser explicado pela diminuição do consumo doméstico, influenciado pela desaceleração da economia nacional. Em 2017, o Brasil produziu aproximadamente 721 mil toneladas de papel cartão, um aumento de 8,3% em relação a 2016 (IBÁ, 2018). O papel cartão foi o produto que teve o maior aumento de produção entre 2016 e 2017, seguido pelos papéis Tissue 3,8% e de embalagem 1,1%.

2.2.2. Métodos de produção

A produção de papel cartão não difere em tese do processo produtivo do papel comum. Considerando uma máquina Fourdrinier com mais de uma mesa formadora (ou mesa plana), onde cada camada constituinte do papel cartão é formada separadamente em uma mesa plana, como se cada camada fosse um papel simples. Após o deságue da massa na mesa plana, as camadas ainda úmidas se encontram e são sobrepostas antes de passarem pela prensagem. O papel cartão formado, passa pela prensagem, secagem, calandragem, pintura, secagem da tinta e bobinamento.

Nos casos onde é necessária a junção de duas ou mais camadas e não são empregadas colas nem qualquer outro aditivo, a união das camadas é feita através das ligações de interfibras (FARIA, 2016). Em outros casos faz-se uso de algum tipo de aditivo, como o amido de milho para aumentar a adesão. Neste caso, a solução de amido é pulverizada em etapa anterior à sobreposição das camadas na mesa plana da máquina Fourdrinier. Neves (2000) pondera que a adição de amido em excesso pode causar a delaminação das camadas do cartão quando exposto por um longo período em contato com os rolos secadores, considerando uma desvantagem à utilização deste no processo fabril.

A Figura 3 a seguir é uma representação teórica da máquina de papel, com adaptações para exemplificar varias caixas de entrada e mesas formadoras necessárias a produção do papel cartão. O esquema demonstra apenas os processos da seção úmida até a secagem. Além dessas seções, tem-se ainda a calandragem, “pintura” ou aplicação de revestimento, secagem da tinta, bobinamento, cortadora de rolo e rebobinamento.

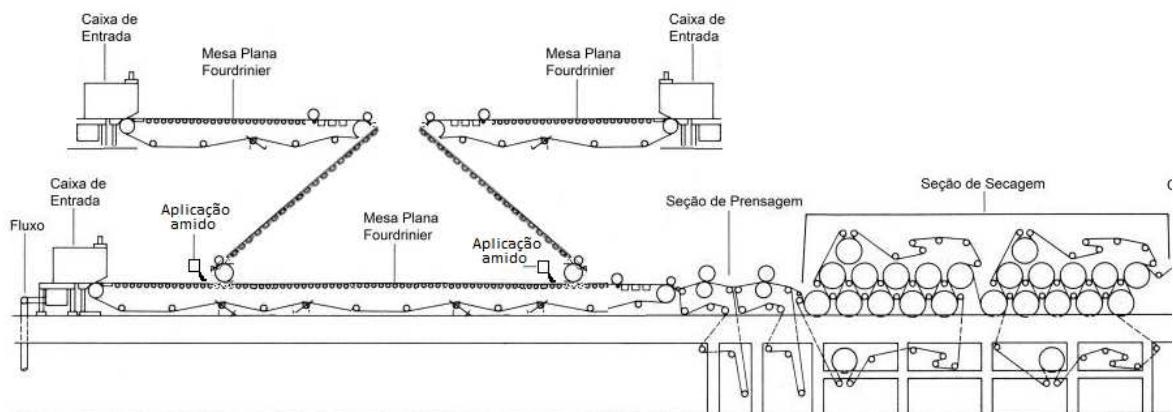


Figura 3: Esquema de uma máquina de papel cartão. Adaptado de Sousa, 2011.

Dentre os tipos de cartões disponíveis no mercado, destacam-se os cartões apresentados a seguir:

- **CARTÃO DUPLEX:** Cartão com duas camadas distintas em cor ou composição. Uma camada inferior (ou suporte) com celulose não branqueada ou pré-branqueada, e uma camada superior (capa) de celulose branca que pode ter ou não revestimento couchê. Utilizados em capa de livros em geral, cartuchos em geral (para produtos farmacêuticos, alimentícios, higiênicos), embalagens de disco, embalagens para eletroeletrônicos, embalagens para brinquedos, vestuários, displays entre outros.
- **CARTÃO TRIPLEX:** Cartão com três camadas distintas. Uma camada inferior (capa) com celulose branqueada; uma camada miolo (ou camada meio) de celulose não branqueada, com a adição de aparas recicladas; e uma camada superior (ou capa ou cobertura) de celulose branqueada, podendo ou não ter revestimento couchê em um dos lados. Utilizados em capa de livros em geral, embalagens para produtos alimentícios, cosméticos, impressos publicitários, produtos que exijam envase automáticos e pastas.

A massa constituinte da camada meio é produzida a partir de vários processos de individualização de fibras, podendo conter polpas CTMP (polpas quimiotermomecânicas), TMP (polpas termomecânicas), PM (polpas mecânicas), Kraft (polpas químicas) e fibras recicladas. Já a camada capa (inferior e superior),

geralmente é constituída de polpas químicas, em especial polpas Kraft, branqueadas e com alta alvura.

A Figura 4 abaixo representa a construção do papel cartão triplex com duas aplicações de revestimento.

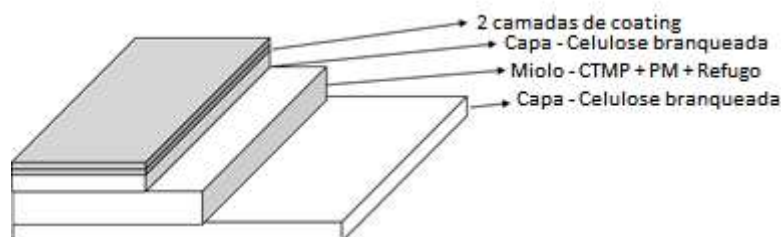


Figura 4: Representação do papel cartão de três camadas.

2.3. Xilanas

As hemiceluloses são heteropolissacarídeos constituintes das células vegetais que representam cerca de 20% da parede celular (SCHELLER e ULVSKOV, 2010). Estas são o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, atrás apenas da celulose.

Foi denominada como hemicelulose pela primeira vez a mais de cem anos e definida como “carboidratos que podem ser extraídos por álcali do resíduo que permanece depois da extração de tecido de planta com água quente e fria” (SCHULZE, 1891; ROGERS & PERKINS, 1968; apud HARRIS, 2005). Entretanto, isto ignora o fato de que polissacarídeos apresentam micro-heterogeneidade e pertencerem a famílias químicas polidispersas, sendo incorreto classificá-los com base em sua solubilidade em determinados solventes. Pode haver variação na abundância, tipo, distribuição ou grau de polimerização de substitutos de cadeia lateral (BACIC *et al.*, 1988; apud HARRIS, 2005).

A formação final das hemiceluloses é feita no complexo de Golgi e são transportadas em vesículas para deposição extracelular por exocitose (ATTALA, 2005). Elas são depositadas entre as microfibrilas de celulose formando uma teia e proporcionando o ancoramento da celulose.

São formadas por várias unidades de monômeros de açúcares tendo como seus açúcares principais para formação da cadeia polimérica as pentoses (D-xilose, L-arabinose); as hexoses (D-galactose, D-glicose, D-manose); e os ácidos urônicos

(ácido 4-O-metilglicurônico, ácido D-galacturônico e ácido D-glicurônico) (COLODETTE, 2005).

As hemiceluloses possuem grau de polimerização entre 150~200 DP (unidades de açúcares em sua cadeia polimérica), e polidispersividade em torno de 1,05 (COLODETTE, 2005). As hemiceluloses mais importantes, por sua representatividade ou maiores utilizações, são as xilanas e as mananas.

As xilanas das madeiras de folhosas são constituídas de Acetato de 4-O-metilglicourono-xilana, enquanto que de madeiras de coníferas são constituídas de Arabino 4-O-metilglicourono-xilanas (COLODETTE, 2009). Os cereais como o milho, apresentam em sua estrutura a arabinoxilana em grande quantidade. Mais de 60% dos polissacarídeos encontrados na parede celular do milho são xilanas (GARCIA, 2001). Para o caso específico dos sabugos de milho, tem sido considerado que as xilanas apresentam, em geral, uma estrutura formada por ácido 4-O-metil-D-glicurônico, L-arabinose e D-xilose, na proporção 2:7:19 (WHISTLER & SMART, 1953; KACURÁKOVÁ *et al.*, 1994; apud SILVA, 1998).

As xilanas possuem varias possíveis utilizações, como na fabricação de membranas biológicas, hidrogéis, bioplásticos e etanol (COLODETTE, 2005). Apresentam também grande benefício quando incorporadas junto à estrutura do papel diminuindo significativamente o consumo de energia na etapa de refino, além de preservar a estrutura das fibras.

No processo de produção de celulose solúvel, ou também conhecida como polpa para dissolução, as hemiceluloses não são requeridas. Isto porque esse tipo de celulose requer alta pureza de celulose tipo α [que não se dissolve em solução de NaOH a 17,5% (VIDAL, 2013)], baixo teor de hemiceluloses e celulose degradada e baixíssimo teor de lignina, extrativos e minerais. Após ser solubilizada, a polpa pode ser convertida para gerar alguns produtos como acetato, rayon, viscose, éteres, celulose microcristalina e nitrocelulose (COSTA *et al.*, 1997).

Várias pesquisas envolvendo a adição destes carboidratos estão sendo realizadas, sendo necessária a remoção das hemiceluloses de uma determinada polpa ou outro material, e a introdução das mesmas em outra. O grande empecilho dessa estratégia é a dificuldade de se obter hemiceluloses de forma economicamente viável (MANFREDI e OLIVEIRA, 2010).

2.3.1. Extração e retenção de xilanas

As hemiceluloses são em geral, solúveis em álcalis e facilmente hidrolisadas por ácidos, devido à sua estrutura amorfa e de baixo peso molecular (SILVA, 2011). Sabe-se também que a união entre hemiceluloses e lignina é originada de ligações fracas e, portanto, fáceis de serem quebradas (SILVA, 2011). Enquanto que as hemiceluloses estão ligadas à celulose através de grande quantidade de ligações de hidrogênio e seus acoplamentos físicos tornam quase impossível separá-las, sem danos à celulose (COLODETTE, 2005; LONGUE JR e COLODETTE, 2011).

Madeiras de fibra curta podem ter suas hemiceluloses removidas em grande quantidade sem a necessidade de deslignificação prévia. No caso de madeiras de fibra longa, se faz necessária a deslignificação do material para isolar melhor as hemiceluloses (SILVA, 2011).

A extração alcalina remove grande parte das hemiceluloses. As xilanas são facilmente removidas por álcali fraco, enquanto que as glicomananas precisam de soluções alcalinas mais fortes (SILVA, 2011).

A retenção de hemiceluloses à polpa é favorecida pelo emprego de condições agressivas de tratamento como tempo, temperatura e pH (HENRIKSSON & GATENHOLM, 2011; HANNUKSELA *et al.*, 2002; KÖHNKE *et al.*, 2008; MUGUET, 2009; apud MANFREDI, 2010).

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

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

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

2005; KABEL *et al.*, 2007; WESTBYE *et al.*, 2007 KÖHNKE *et al.*, 2008; apud MANFREDI, 2010).

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

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

Além da adsorção durante o tratamento, outro momento que contribui para a retenção das hemiceluloses no papel é a etapa de drenagem da massa (LINDER *et al.*, 2003). Durante a drenagem ocorre a formação da rede fibrosa que, conforme vai sendo constituída passa a agir como um filtro, retendo o material fibroso enquanto permite a passagem da água. A rede fibrosa contém poros por onde as hemiceluloses podem passar ou serem retidas, dependendo principalmente do tamanho dos polímeros e dos poros (MANFREDI, 2010).

As características estruturais da rede fibrosa estão estreitamente relacionadas pelo grau de flexibilidade das fibras, características anatômicas das fibras e teor e tipos de finos presentes na massa. Dessa forma, todas as características que afetam a drenabilidade da massa potencialmente influenciam a retenção de hemiceluloses. Quanto maior for a flexibilidade das fibras e o teor de finos lamelares na massa, menos porosa será a rede fibrosa e, conseqüentemente, maior será a quantidade de hemiceluloses retida no papel. Essas características da polpa interferem na retenção de hemiceluloses durante a drenagem da massa (MANFREDI, 2010).

2.3.2. Efeitos das xilanas no papel

Vários estudos (MILANEZ *et al.*, 1982; SCHÖNBERG *et al.*, 2001; MOLIN & TEDER, 2002; ANJOS *et al.*, 2005; DANIELSSON & LINDSTRÖM, 2005; KÖHNKE & GATENHOLM, 2007; KÖHNKE *et al.*, 2008; MOLINA *et al.*, 2008; MUGUET, 2009; MANFREDI, 2010; SILVA, 2011) demonstram que as hemiceluloses contribuem positivamente para as propriedades do papel, principalmente para as propriedades influenciadas pelas ligações interfibras.

As fibras contendo maiores teores de hemiceluloses produzem papéis com maiores resistências, melhores ligações entre fibras, melhor lisura superficial, mas menor volume específico aparente e porosidade. Segundo Foelkel (2007), o teor de hemiceluloses é de fundamental importância nos processos de fabricação de papel, visto que nenhum outro componente químico das polpas influencia mais as propriedades do papel, desde que as cadeias de celulose não estejam muito danificadas ou degradadas.

A adsorção das xilanas leva ao aumento das cargas iônicas negativas da polpa e isto resulta diretamente na força de tração do papel a ser produzido, pois cargas negativas promovem aumento do inchamento e, conseqüentemente, o aumento da flexibilidade da fibra (WANG, 2006).

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

Para Milanez *et al.* (1982), o teor de hemiceluloses influencia mais drasticamente nas resistências ao estouro e comprimento de autoruptura do que na resistência ao rasgo. Isto sugere que o principal mecanismo de ação das hemiceluloses é a formação de ligações interfibras.

2.4. Nanofibras de celulose

A celulose é o polímero mais abundante na terra e está presente nos vegetais, animais e algumas bactérias. Constituída por uma longa cadeia linear de repetidas unidades de monômeros de glicose ligados através de uma ligação glicosídica do tipo β -(1→4) (ABDUL KHALIL *et al.*, 2014).

A nanocelulose é a denominação de materiais celulósicos que apresentam pelo menos uma de suas dimensões na ordem de nanômetros e podem ser produzidas por diferentes métodos. É comum a denominação nanofibras de celulose e celulose nanofibrilada na literatura, porém elas não são sinônimas. A celulose nanofibrilada é a polpa que contém nanofibras, ou seja, um grupamento ou conjunto de nanofibras. As nanofibras são fibras individuais de tamanho entre 2–30 nm, variando conforme a matéria prima utilizada e o processo de produção.

Dentre as propriedades das nanofibras que mais se destacam estão a baixa expansão térmica, alta relação de aspecto (razão entre comprimento e largura), boas propriedades mecânicas (elevado módulo de Young, resistência à tração, rigidez, flexibilidade e formação da malha altamente porosa em comparação com outras fibras comerciais) e ópticas (TIBOLLA, 2014). Tais características desenvolveram nos últimos anos um grande interesse comercial e científico, podendo ser aplicadas em nanocompósitos, fabricação de papel, aditivos de revestimento, papéis de segurança, embalagens de alimentos, barreiras de gás e aplicação em dispositivos eletrônicos. (BELBEKHOUCHE *et al.*, 2011; ABDUL KHALIL *et al.*, 2014).

2.4.1. Produção de nanofibras de celulose

As nanofibras de celulose são produzidas por uma sequência de tratamentos da madeira, iniciando por um pré tratamento do material lignocelulósico, que pode ser químico (tratamentos ácidos ou alcalinos), físico (explosão a vapor), ou mecânico (moagem), e posterior tratamento para a preparação das nanofibras, destacando-se as hidrólises ácidas ou enzimáticas (TIBOLLA, 2014).

O método de produção de nanofibras mais comum utiliza polpa kraft branqueada, passado por um moinho mecânico para desfibrilação em baixa consistência, variando de 0,5 a 2% (POTULSKI, 2018; DEMUNER, 2017), podendo depender também das especificações do aparelho utilizado.

2.4.2. Efeitos da adição de nanofibras no papel

As nanofibras proporcionam em geral um aumento na maioria das propriedades mecânicas do papel, como encontrado por Gonzalez *et al.* (2012), onde índice de tração, índice de arrebatamento, índice de rasgo, resistência a passagem de ar e Scott Bond tiveram um aumento significativo quando incorporadas entre 3 e 9% de nanofibras ao papel sem refino.

As nanofibras na polpa aumentam a interação de fibras de celulose, preenchendo os espaços vazios entre as fibras durante a formação da folha de papel, assemelhando-se aos resultados encontrados pela ação do refino (GONZÁLEZ *et al.*, 2012).

Potulski (2016) relatou que a adição de celulose nanofibrilada ao papel influencia positivamente nas propriedades físicas do papel com aumento das propriedades de resistência mecânica, variando entre 47,31 e 111,35% para o índice de tração, 61,63 e 114,53% para o índice de arrebatamento e 25,07 a 70,13% para o índice de rasgo.

Nas propriedades ópticas, a literatura mostra um declínio mínimo nas propriedades de alvura e brancura. A opacidade se mantém quase invariável a adição de nanofibras (GONZÁLEZ *et al.*, 2012). A adição de nanofibras promove melhoria nas propriedades físicas sem afetar as propriedades ópticas, o que possibilita a utilização da nanofibras como aditivo para papel (POTULSKI *et al.*, 2018).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos e análises foram conduzidos no Laboratório de Celulose e Papel (LCP) da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG.

O desenvolvimento deste projeto se deu em parceria com a empresa Suzano Papel e Celulose, que cedeu as polpas para produção de papel cartão, bem como as nanofibras de celulose. Isto para que os testes realizados laboratorialmente sejam compatíveis com o processamento industrial, já que a camada meio é de estrutura complexa, incluindo polpas virgens, polpas TMP, CTMP, e aparas de reciclagem.

3.1. Desenho experimental

A Figura 5 exemplifica o processo produtivo realizado no experimento considerando as diferentes etapas e processos para cada camada.

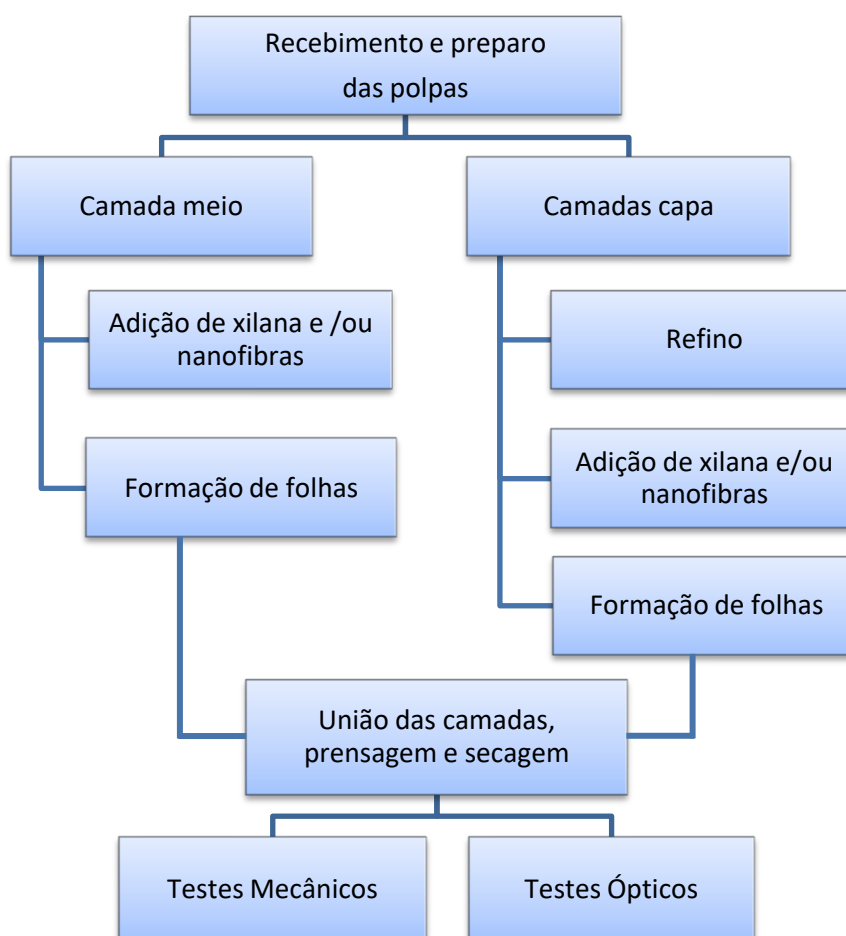


Figura 5. Fluxograma de execução do experimento.

3.2. Recepção das polpas

As polpas referentes à camada meio, foram enviadas pela empresa em saco plástico em estado de polpa úmida, utilizando formaldeído para preservação. A polpa referente à camada capa foi enviada na forma de manta celulósica, com baixa umidade. As nanofibras de celulose foram enviadas em recipiente hermeticamente fechado contendo CNF (celulose nanofibrilada) em consistência de 3%.

3.3. Preparação das polpas

As polpas foram hidratadas em recipientes com água destilada por no mínimo 4 horas antes de serem levadas ao desagregador (hydrapulp), conforme norma interna (Norma Técnica LCP 12p-2010 – Preparo de Manta Celulósica). Após serem desagregadas, as polpas foram desaguadas em sacos de pano, drenadas e colocadas em centrifuga para remoção de água. Posteriormente as polpas foram passadas por um desfloculador e colocadas em sacos plásticos e fechadas adequadamente para não haver alteração de umidade. Foram retiradas amostras para determinar o teor AS (absolutamente seco) das polpas.

3.4. Teor AS

Foi realizada a análise do teor AS (teor absolutamente seco) para determinar a quantidade de massa seca presente em uma determinada porção de polpa, de acordo com a norma TAPPI 264 om-88. Após determinado o teor AS de cada polpa foram calculadas as quantidades de cada polpa a serem utilizadas e iniciou-se o processo de produção de folhas.

3.5. Utilização de xilanas

Foram utilizadas xilanas extraídas de madeira de Bétula do laboratório Sigma-Aldrich® com pureza $\geq 90\%$.

3.6. Composição da massa

A camada meio foi constituída por uma mistura de polpas simulando o processo industrial utilizando-se 50% de polpa CTMP; 30% polpa Kraft de eucalipto branqueada; e 20% de polpa mecânica.

A camada capa por sua vez foi constituída integralmente por polpa Kraft de eucalipto branqueada.

3.7. Refino das polpas

O refino foi efetuado apenas nas polpas destinadas às camadas capa*. O refino foi executado em refinador PFI, modelo MARK VI da fabricante Hamar Norway de acordo com a norma TAPPI T 248 sp-08.

A polpa referente à camada capa foi previamente testada para elaboração de uma curva de refino. Esta curva foi usada para determinar o grau de refino da polpa para se obter uma faixa de resistência a drenagem de 35~40°SR (Shopper Riegler), comumente utilizado em processos industriais. O nível de refino da polpa utilizando 3500 rotações no moinho PFI resultou em uma leitura de 38°SR adequada à continuidade do processo de formação de folhas de papel cartão.

Para o procedimento de refino, uma amostra de polpa de 30 g a.s (absolutamente seca) foi desagregada em água em um desagregador laboratorial programado para atuar com 30.000 revoluções, com consistência da polpa de aproximadamente 0,8%. Posteriormente, a massa em suspensão foi drenada e pesada, adicionando-se água até atingir a consistência de 10% e levada ao refinador para ser refinada.

Após o refino, a massa foi desagregada novamente em desagregador laboratorial em condição de 10.000 revoluções, e posteriormente foram formadas as folhas laboratoriais.

O desempenho da refinação foi avaliado pela quantidade de energia gasta no refino (em Wh) e a resistência a drenagem desenvolvida na polpa (em °SR, graus Schopper-Riegler), sendo que o consumo de energia médio foi de 43Wh.

*Nota: A polpa preparada para produção da camada meio não foi refinada devido ao fato desta polpa ser destinada a parte estrutural e mais volumosa do papel cartão, conferindo estabilidade superior nos testes de compressão e impactando positivamente na rigidez. Vale ressaltar que a camada meio é constituída majoritariamente de polpas mecânicas produzidas pelo processo de moagem, que consiste em duas etapas de refinação para individualização das fibras.

3.8. Tratamentos

Para testar a adição dos componentes em cada camada foram definidos 5 tratamentos que receberam a adição de xilanas e/ou nanofibras, além do tratamento referência como base para comparações, conforme apresentados na Tabela 2 a seguir:

Tabela 2: Tratamentos e composições.

REFERÊNCIA – Controle, sem adição de componentes

CX-MX – Adição de xilana nas camadas capa; e xilana na camada meio

CN-MN – Adição de nanofibras nas camadas capa; e nanofibras na camada meio

CN-MX – Adição de nanofibras nas camadas capa; e xilana na camada meio

CX-MN – Adição de xilana nas camadas capa; e nanofibras na camada meio

CXN-MXN* – Adição de xilana e nanofibras nas camadas capa; e xilana e nanofibras na camada meio

* O tratamento CXN-MXN, recebeu adições de componentes na proporção de 50% de xilana + 50% de nanofibras em cada camada.

3.9. Adição de xilanas e nanofibras

As xilanas foram adicionadas após o refino, quando presente. Para esta condição a adição de xilanas à polpa foi efetuada em níveis de 1, 3 e 5% com base no peso seco de polpa. A adição das xilanas à polpa foi feita em suspensão aquosa, sob temperatura de 60°C, pH 8 e tempo de tratamento de 60 minutos.

Optou-se em fazer a adição de xilanas posteriormente ao refino, para que não houvesse perda dessas xilanas quando do deságue da polpa para adequar a consistência de 10% requerida no processo de refino.

As nanofibras também foram adicionadas após o refino da polpa, para que não houvesse dano na estrutura das nanofibras. Desta forma, a suspensão de nanofibras, em forma de gel, foi adicionada a polpa antes da formação da folha, com níveis de 1, 3 e 5% de nanofibras. Foi efetuada a mistura em desagregador laboratorial juntamente com 2L de água destilada, durante um período de 2 minutos, com ação de 10.000 revoluções.

O tratamento com adição de xilanas e nanofibras em conjunto, foi efetuado na proporção de 50% de cada componente. Por exemplo: a adição de 5% teve 2,5% de xilanas e 2,5% de nanofibras em relação ao peso seco da polpa. A adição seguiu a metodologia indicada para cada componente específico.

3.10. Preparação da massa

Após o refino, adição dos componentes e desagregação, a suspensão foi colocada em um homogeneizador e seu volume completado para 15 litros com água destilada, garantindo uma concentração de 2 g/L de suspensão de fibras em homogeneização constante.

Para análise de resistência a drenagem da polpa, uma amostra de 1 litro foi retirada e sua temperatura verificada e corrigida quando necessário para 25°C para execução do teste Schopper-Riegler segundo norma específica (ISO 5267-1:1999).

Foram calculados volumes para a formação de folhas e posteriormente adequados pelo preparo de folhas teste secas em chapa com alta temperatura. Este processo considerou a gramatura com a folha totalmente seca. Para a execução dos testes físicos de acordo com norma específica os papéis foram secos ao ar e posteriormente aclimatados em ambiente controlado de testes, de forma que a umidade média dos papéis foi de 7,27%. Assim, as variações entre o valor calculado da gramatura (290 g/m²) e os valores aferidos são completamente normais.

3.11. Produção de folhas

Para a formação de folhas laboratoriais, foram utilizados dois formadores tipo TAPPI. Um formador foi utilizado para formar as folhas de capa (superior e inferior) com 50g/m² de gramatura cada. No segundo formador foram formadas as folhas referentes à camada meio (miolo) com gramatura de 190 g/m².

Os volumes de massa necessários para a formação das folhas foram transferidos para os respectivos formadores de folhas. No formador foi efetuada nova homogeneização da suspensão após introdução de mais água para então haver o desaguamento. Sobre as fibras retidas na tela de formação da capa, foram colocadas 4 folhas absorventes (uma nova e outras três já usadas e secas) e pressionadas cuidadosamente com auxílio de cilindro metálico. Com esse procedimento as fibras ficaram aderidas à folha absorvente e a folha formada foi retirada facilmente da tela formadora. Foram formadas duas folhas capa por vez, antes de formar a camada meio.

A camada meio foi removida* da tela formadora utilizando uma das capas formadas, de forma que a capa serviu como folha absorvente. Após a remoção da camada meio da tela formadora, esta foi sobreposta por outra capa formada, aplicando-se uma leve pressão com o cilindro metálico por 5 segundos. O procedimento descrito foi feito até obtenção de 10 folhas de papel cartão.

Foram formadas também, dois papéis cartão utilizando água destilada, para execução dos testes óticos.

Ao final do processo, foram removidas quase todas as folhas absorventes úmidas deixando apenas uma folha absorvente úmida em cada lado do papel cartão, e colocados em uma placa de metal.

Os papéis cartão formados foram colocados em uma prensa de bancada para remoção de água livre, sob pressão constante de 50 psi. Para isto, os papéis foram prensados por 7 minutos, interrompendo o processo nos últimos 2 minutos para troca dos papéis absorventes úmidos por secos. Além disso, os cartões foram colocados em contato direto com a placa de metal, sendo prensadas por mais 2 minutos.

Na sequência os papéis foram secados ao ar, com posterior acondicionamento em ambiente controlado para aclimatação (temperatura de 23°C ±

1°C e umidade relativa do ar de 50% ± 2%), seguindo as normas para execução de testes em folhas laboratoriais.

*Nota: Foi observado que a adição de componentes (xilana e/ou nanofibras) facilitou a remoção das folhas destinadas à camada meio da tela formadora em comparação com as folhas de referência (0% de adição de componentes) que apresentavam dificuldade de remoção da tela formadora, com perda significativa de fibras. Isto se deve ao fato da camada meio ser majoritariamente composta por polpas de alto rendimento, e por não terem passado pelo processo de refino apresentam baixa possibilidade de ligações interfibras. Desta forma, a adição de componentes aumentou consideravelmente o número de ligações interfibras e a força destas ligações, possibilitando melhor formação desta camada e conseqüentemente facilitando a remoção da tela formadora. Comportamentos relevantes para facilitar os procedimentos e execução deste trabalho em laboratório, o que também pode ser um fator importante em desprendimentos de passagens de folhas nas etapas de máquinas industriais de produção de papéis cartões, diminuindo a perda de fibras que ficam retidas na tela formadora, resultando em economia no processo.

3.12. Repetições

Foram efetuadas duas repetições do processo de produção dos papéis para obter um número mínimo de 16 papéis cartão, com excedentes para eventualidades. Estudos em papéis utilizam as folhas formadas como unidade de repetição. Assim, houve 10 repetições de cada tratamento e nível de adição para todas as propriedades avaliadas neste experimento, utilizando 5 cartões de cada processo de formação.

3.13. Testes físicos

Para a execução dos testes destrutivos, ou seja, arrebentamento, regime de tração e compressão, resistência interfibras, rigidez Taber e Scott Bond, foi necessário o preparo de corpos de prova de acordo com a norma específica de cada teste, conforme a Tabela 3. Todos os corpos de prova foram preparados antes do início da execução dos testes, de forma a agilizar o processo e evitar a troca dos equipamentos repetidas vezes. Os testes de Rigidez Taber e Scott Bond foram executados nas unidades da Suzano Papel e Celulose.

Os testes não destrutivos (gramatura, espessura, resistência a passagem de ar e de peso e volume específico aparente) e óticos não requerem a preparação antecipada de corpos de prova.

Os testes físicos foram conduzidos de acordo com a metodologia definida pela TAPPI, como descrito na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3: Procedimentos analíticos para papéis.

| ENSAIOS | TESTES | NORMAS |
|-----------------|---|------------------------------|
| Delaminação | Resistência de ligações interfibras entre camadas do cartão | TAPPI T 541 om-05 (adaptada) |
| | Scott Bond | TAPPI T 569 pm-00 |
| Rigidez | Rigidez Taber | TAPPI/ANSI T 489 om-08 |
| Tração | Resistência à tração | TAPPI T 494 om-06 |
| | Energia de deformação (TEA) | TAPPI T 494 om-06 |
| | Módulo de elasticidade (MOE) | TAPPI T 494 om-06 |
| Compressão | Resistência à compressão do corrugado (CMT) | TAPPI T 809 om-99 |
| | Resistência à compressão do anel (RCT) | TAPPI T 822 om-93 |
| Estouro | Resistência ao arrebentamento | TAPPI T 403 om-02 |
| Não destrutivos | Resistência à passagem de ar | TAPPI T 536 om-07 |
| | Espessura | TAPPI T 551 om-06 |
| | Gramatura | TAPPI T 410 om-08 |
| | Peso específico aparente | TAPPI T 220 sp-06 |
| | Volume específico aparente | TAPPI T 220 sp-06 |
| Óticos | Alvura | TAPPI T 452 om-92 |
| | Brancura | TAPPI T 560 pm-96 |
| | Opacidade | TAPPI T 519 om-96 |
| | Dispersão de luz | TAPPI T 519 om-96 |

Os testes foram realizados utilizando os seguintes equipamentos:

- Teste de resistência de ligações interfibras entre camadas do papel: Instron-modelo 4204, com acessórios de roldanas (German whells);
- Teste de delaminação: Scott Bond;
- Teste de Rigidez: Taber;
- As determinações relativas aos testes de tração, ou seja, índice de tração, energia absorvida pelo corpo de prova em regime de tração (TEA) e módulo de elasticidade específico (MOE), foram realizados em aparelho de testes do tipo Instron - modelo 4204;
- Para os testes em regime de compressão, CMT (Corrugating Medium Test) e RCT (Ring Crush Test), também foi utilizado o aparelho de testes do tipo Instron;
- Arrebentamento: Mullen;
- Resistência à passagem de ar: Porosímetro de Gurley;
- Espessura de folhas: Micrômetro;
- Gramatura: Balança laboratorial de bancada;
- Os testes óticos foram realizados em equipamento espectrofotômetro DataColor, modelo Elrepho 450X, utilizando folhas formadas com água destilada. Foram obtidas leituras de alvura (ISO), brancura (CIE), opacidade (%) e coeficiente de dispersão de luz.

3.14. Análise estatística dos resultados

Os dados foram avaliados por meio do teste de Dunnett a 5% de probabilidade para verificar diferença significativa entre os tratamentos e a referência. Para isto, foram testados 15 tratamentos (5 composições de xilanas e/ou nanofibras x 3 níveis de adição), um a um, em relação à referência para identificar se há diferença significativa entre o valor encontrado para os tratamentos e o valor encontrado para a referência.

Posteriormente os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e quando estabelecidas diferenças significativas, aplicou-se o teste Tukey em nível de 5% de probabilidade. O teste Tukey analisou as médias de cada tratamento **dentro do mesmo nível de adição de componentes** (xilana e nanofibras) para verificar se

há diferença significativa entre os tratamentos para aquele nível de adição. Foram feitos 3 testes Tukey para cada propriedade avaliada, um para cada nível de adição.

Os níveis de adição (1, 3 e 5%) foram submetidos à análises de regressão (linear e não linear) e as equações foram ajustadas individualmente por modelos que melhor explicam os resultados de acordo com o coeficiente de determinação (R^2), sendo mais utilizados os modelos lineares e quadráticos. Utilizou-se também o modelo Power com 3 parâmetros, quando nenhum dos outros modelos satisfizes as características dos dados. As curvas geradas pela regressão mostram a tendência de distribuição dos dados, podendo estimar valores para as propriedades nos intervalos entre 1 e 3% e também entre 3 e 5% de níveis de adição respectivamente, não avaliadas experimentalmente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nos testes físicos confirmam que a adição dos componentes xilanas e nanofibras à polpa para produção de papel cartão se mostrou benéfica às propriedades estruturais estudadas, em geral, à medida que a proporção de adição foi aumentada. Os resultados são apresentados a seguir categorizados de acordo com os testes físicos realizados.

Todas as curvas iniciam em zero que representa o tratamento de referência, que não recebeu nenhum tipo de adição de componentes.

Ressaltando as análises estatísticas apresentadas no item material e métodos, os resultados foram analisados pelo teste de Dunnett a 5% de probabilidade para avaliar diferenças significativas entre a referência e cada um dos 15 tratamentos (5 tratamentos x 3 níveis de adição). Os resultados do teste Dunnett podem ser consultados no Anexo B.

O teste Tukey a 5% de probabilidade avaliou os resultados de cada um dos 5 tratamentos para verificar se estes são diferentes entre si, dentro do mesmo nível de adição de componentes (xilanas e nanofibras). Neste teste, não se incluiu a referência, visto que este analisa se houve diferença estatística entre os tratamentos e indicando quais foram os melhores tratamentos. Os resultados do teste Tukey podem ser consultados no Anexo D.

4.1. Propriedades relacionadas à força das ligações interfibras

As propriedades a seguir foram influenciadas principalmente pelo aumento e força das ligações interfibras geradas pela adição de xilanas e/ou nanofibras. As ligações interfibras também impactam fortemente no fechamento da rede fibrosa, com

4.1.1. Resistência à delaminação

A força necessária para romper as ligações interfibras do papel foi avaliada por dois métodos: teste de resistência de ligações interfibras, e teste Scott Bond. Esta propriedade é de extrema importância para a produção de papel, em especial para papeis multicamadas como o cartão, para evitar o desprendimento das camadas no processo produtivo (FARIA, 2016).

Esses dois métodos têm o mesmo objetivo, quebrar as ligações interfibras entre as camadas do papel cartão. Scott Bond é um teste de impacto, mais antigo e ainda é muito utilizado na indústria. Já o teste de resistência das ligações interfibras é mais atual e com mais controle das condições de ensaio como velocidade, aplicação de força, além de ser capaz de gerar gráficos e fornecer outras informações.

A Figura 6 mostra o desenvolvimento de propriedades de resistência de ligações interfibras através da adição de componentes às polpas.

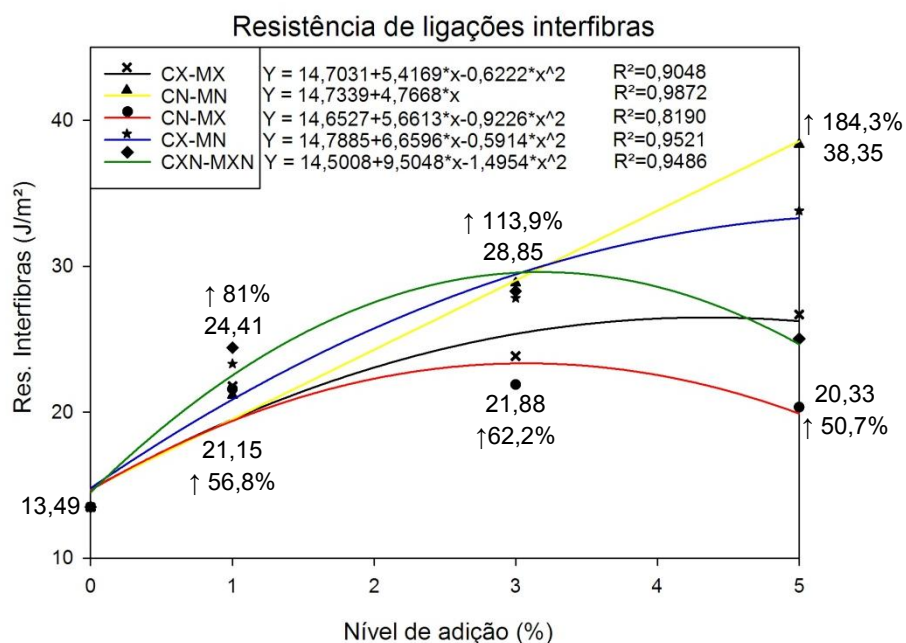


Figura 6: Curvas de regressão dos dados para resistência de ligações interfibras por nível de adição de componentes xilanas e nanofibras.

Observa-se que os tratamentos com adição de xilana e/ou nanofibras obtiveram melhores desempenhos no teste de resistência de ligações interfibras quando comparadas a referência (0% de adição). A diferença significativa entre a referência e todos os tratamentos foi confirmada pelo teste de Dunnett.

O tratamento CXN-MXN, que leva nas camadas capa e meio 50% de xilana e 50% de nanofibras, obteve o melhor resultado com a mínima adição de componentes (1%) com desempenho de resistência de ligações interfibras de 24,411 J/m², sendo estatisticamente semelhante aos outros tratamentos do mesmo nível de adição pelo teste Tukey. Já com 3% de adição, o tratamento CN-MN obteve

melhor resultado com desempenho de 28,853 J/m², não havendo diferença significativa pelo teste Tukey entre este resultado e os resultados dos tratamentos CXN-MXN e CX-MN para este nível de adição de componentes. Ao nível de 5% de adição de componentes, o tratamento que obteve o melhor resultado foi CN-MN com resistência de ligações interfibras de 38,347 J/m², diferenciando dos tratamentos do mesmo nível de adição pelo teste de Tukey. Desta forma, os respectivos tratamentos em seus níveis de adição, tiveram um aumento de 81%, 114% e 184% em relação a referência (13,487 J/m²).

A Figura 7 ilustra a dispersão dos dados de Scott Bond representada pelas curvas de regressão de acordo com o nível de adição. O teste de Dunnett revelou que 8 dos 15 tratamentos apresentavam diferenças significativas da referência.

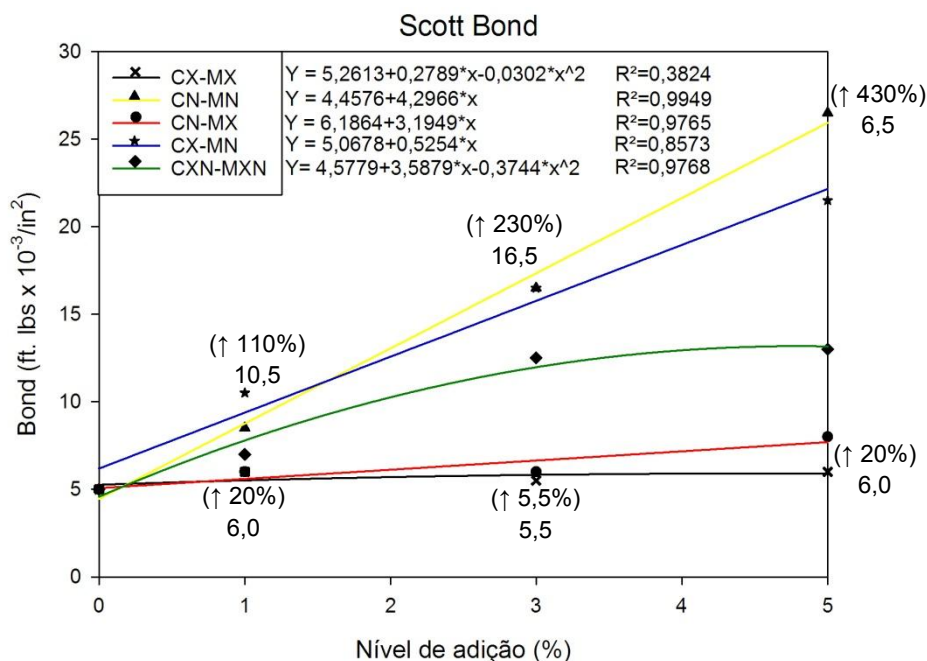


Figura 7: Curvas de regressão dos dados para Scott Bond por nível de adição de componentes.

O tratamento CX-MN teve o melhor desempenho para o nível de adição de 1% de componentes com 10,5 ft.lbs x 10⁻³/in². Os tratamentos CN-MN e CX-MN obtiveram o mesmo resultado para o nível de adição de 3% de componentes, com 16,5 ft.lbs x 10⁻³/in². Ao nível de adição de 5% o melhor resultado foi obtido com o tratamento CN-MN com 26,5 ft.lbs x 10⁻³/in². Desta forma, os resultados obtidos para a resistência a delaminação, representam um aumento de 110%, 230% e 430%, respectivamente, em relação à referência (5 ft.lbs x 10⁻³/in²).

Como esperado, os resultados do teste de resistência das ligações interfibras e Scott Bond se mostraram semelhantes corroborando com a teoria de Koubaa & Zoltan (1995), onde a resistência à delaminação é gerada pelas interações interfibras existentes na folha e a força de ligação entre elas.

Através destes resultados é possível inferir que a adição de xilanas e nanofibras pode reduzir a delaminação de camadas do papel cartão, com destaque para as nanofibras adicionadas na camada meio, que melhoram a adesão entre as camadas do papel cartão, com resultados superiores aos tratamentos com adição deste componente na camada capa. Devido à constituição da camada meio ser oriunda em maior proporção de polpa de alto rendimento sem refino, as nanofibras preenchem os espaços vazios, aumentando o número de ligações de hidrogênio e consequentemente aumentando a união entre as fibras. O mesmo padrão foi identificado por Gonzalez *et al.* (2012), que obteve aumento na resistência a delaminação para polpas sem refino e com adição de nanofibras.

Apesar da adição de componentes melhorarem a resistência interfibras quando comparadas a referência, a adição de xilanas gerou resultados de menor expressão que às nanofibras. Já sua utilização em conjunto com as nanofibras gerou bons resultados e se mostrando capaz gerar propriedades no papel cartão.

4.1.2. Resistência à tração

O índice de tração avalia a tração que o papel cartão pode ser submetido antes que se rompa. Este índice é importante para o processo produtivo, visando minimizar os eventos de ruptura na máquina de papel e também nas impressoras (FARIA, 2016).

O teste de Dunnett indicou diferença significativa entre a referência e 12 dos 15 tratamentos para o índice de tração. O tratamento CX-MX independentemente do nível de adição não diferiu da referência. Os outros 12 tratamentos foram classificados como diferentes da referência e serão discutidos a seguir.

A Figura 8 apresenta os resultados de regressão para o índice de tração realizado no papel cartão de acordo com o nível de adição de componentes.

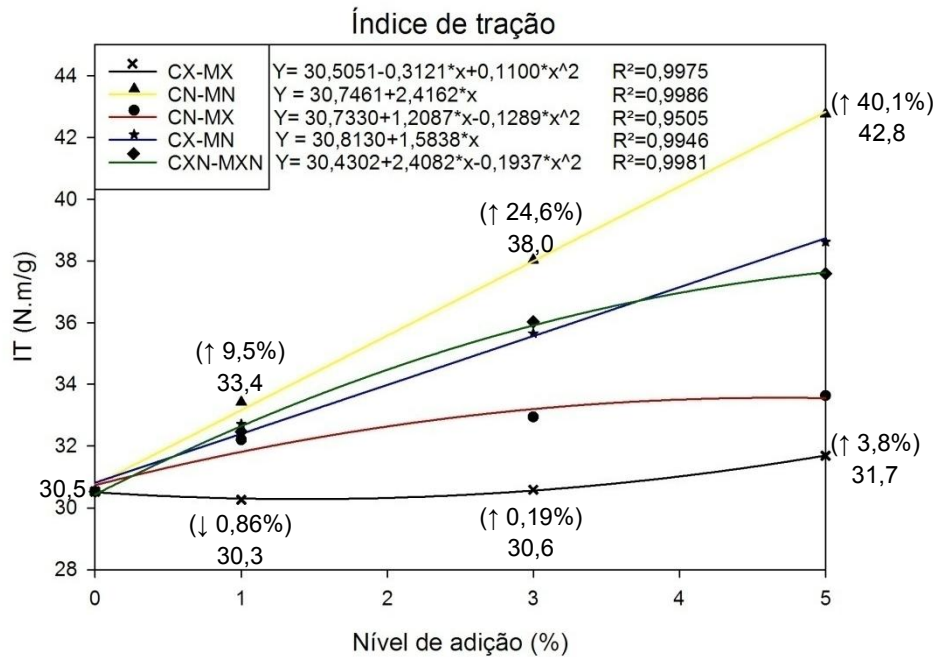


Figura 8: Curvas de regressão dos dados para o índice de tração por nível de adição de componentes.

A adição de componentes em nível de 1% resultou em ganhos significativos em 4 tratamentos, sendo o melhor CN-MN com 33,419 N.m/g, que não difere estatisticamente de CX-MN, CXN-MXN e CN-MX pelo teste de TUKEY. A 3% de adição, o melhor tratamento foi CN-MN com desempenho de 38,029 N.m/g. Com 5% de adição o tratamento com melhor resultado foi CN-MN com desempenho de 42,755 N.m/g. Estes resultados representam um ganho de resistência à tração de 9,5%, 24,6% e 184% em relação a referência (30,5270 N.m/g), respectivamente.

Observa-se que a mínima adição de nanofibras gerou ganhos quanto à resistência a tração em ambas as camadas do papel cartão. Ao se aumentar a dosagem de componentes, evidencia-se uma diferenciação da ação dos componentes em diferentes camadas, sendo mais benéfica a adição de nanofibras na camada meio do papel cartão do que na camada capa. Nota-se que também há resultados significativos com adição de nanofibras na capa do papel cartão, como no tratamento CN-MX, porém com desempenho inferior aos tratamentos que levam nanofibras na camada meio.

González *et al.* (2012) obtiveram resultados equivalentes com a ação das nanofibras gerando maior resistência à tração em polpas não refinadas, observaram

um aumento de 66,5% em comparação com polpas refinadas e um aumento de 45,7% com a adição de 6% de CNF.

O uso de xilanas não se mostrou tão eficaz no aumento da resistência a tração nos cartões, diferente do resultado encontrado por SILVA (2011), onde a adição de hemiceluloses gerou um aumento de até 49,98% do índice de tração. No presente trabalho, foi gerado um incremento máximo de 3,8% com a adição exclusiva de xilanas (CX-MX a 5% de adição). Em conjunto com as nanofibras, a adição de xilanas na capa se mostrou ainda mais eficaz, supondo uma possível ação sinérgica entre estes componentes.

A energia absorvida pelo corpo de prova em regime de tração, tradução do inglês de *Tensile Energy Absorption* (TEA) é uma propriedade do papel fortemente influenciada pela capacidade de ligações interfibras assim como o índice de tração (FARIA, 2016).

O TEA apresentou resultados significativos em 11 dos 15 tratamentos comparados à referência pelo teste de Dunnett. O tratamento CX-MX se mostrou diferente da referência apenas no nível de 5% de adição, obtendo baixos ganhos nesta propriedade. A Figura 9 apresenta os resultados da regressão para o TEA realizado no papel cartão de acordo com o nível de adição de componentes.

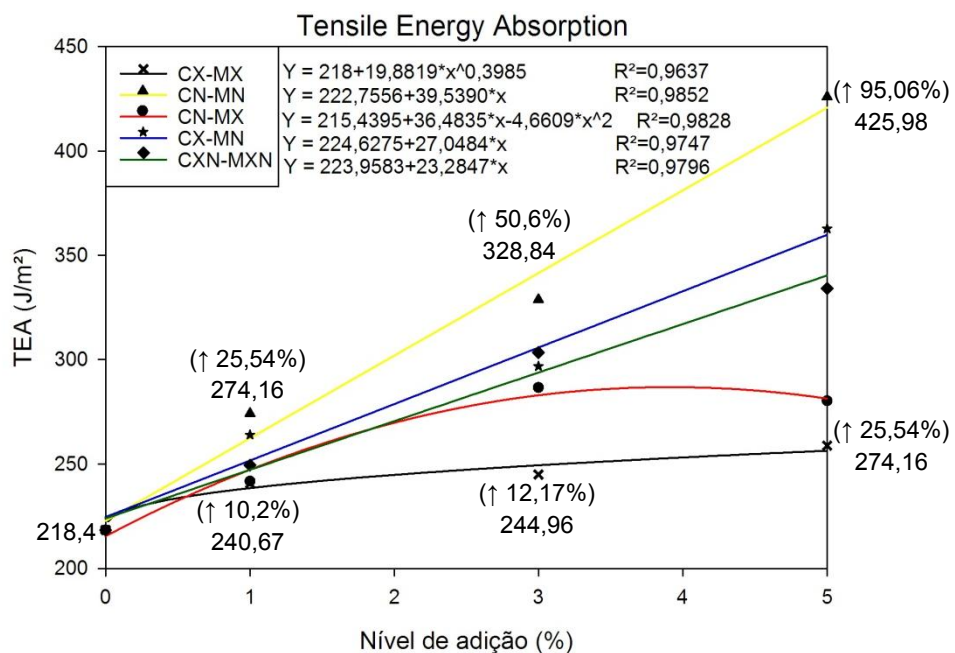


Figura 9: Curvas de regressão dos dados de TEA por nível de adição de componentes.

Os resultados representados na Figura 9 para o nível de 1% de adição demonstram baixa variação no aumento do TEA, sendo o melhor tratamento CN-MN com 274,1640 J/m², que não apresentou diferenças significativas dos outros tratamentos pelo teste Tukey. Com a adição de 3%, os resultados obtidos se mostraram mais relevantes na melhoria da propriedade TEA. Neste quesito, o tratamento CN-MN apresentou o melhor resultado com 328,8350 J/m², sendo estatisticamente semelhante aos tratamentos CN-MN e os tratamentos CXN-MXN e CX-MN pelo teste Tukey. Com a adição de 5%, o tratamento CN-MN alcançou TEA de 425,9770 J/m². Foram constatados aumentos de 25,5%, 50,6% e 95% em relação à referência (218,3830 J/m²), respectivamente.

A adição de xilanas nas três camadas do cartão resultou em um aumento máximo de 25,5% em relação à referência. Estes resultados divergem dos resultados obtidos por Manfredi (2010), que adicionou hemiceluloses ao papel reciclado e obteve incremento de até 101,6% da propriedade TEA em polpas refinadas e 92,6% em polpas não refinadas. No papel cartão essa diferença talvez possa ser explicada pela baixa retenção das xilanas na polpa e também, no caso da camada meio (não refinada), da qualidade da polpa que era majoritariamente de alto rendimento com baixa disponibilidade de ligações interfibras.

Contrastando com o resultado encontrado por Faria (2016), onde o TEA teve desempenho inferior nos tratamentos oriundos de misturas de cavacos quando comparados a sua referência, pode-se observar um gradual aumento do TEA antes da ruptura do papel cartão de acordo com o nível de adição de componentes. No presente trabalho com exceção do tratamento CX-MX, todos os tratamentos se mostraram eficazes ao aumento do TEA, sendo os melhores resultados obtidos com adição de nanofibras na camada meio do papel cartão.

4.1.3. Resistência à compressão

Os testes que avaliam a resistência à compressão do papel cartão são influenciados pela força das ligações interfibras que sustentam a estabilidade da coluna do papel. Assim, os ensaios de CMT e RCT são apresentados abaixo.

A resistência à compressão do corrugado (CMT - Corrugating Medium Test) é uma propriedade de grande importância para classificação de papéis para uso em embalagens.

Os resultados do ensaio do corrugado foram analisados pelo teste de Dunnett que apontou diferença significativa em 12 dos 15 tratamentos, excetuando o tratamento CN-MX que não diferiu da referência em nenhum nível de adição de componentes.

A Figura 10 apresenta os resultados de regressão para o teste CMT realizado no papel cartão de acordo com o nível de adição de componentes.

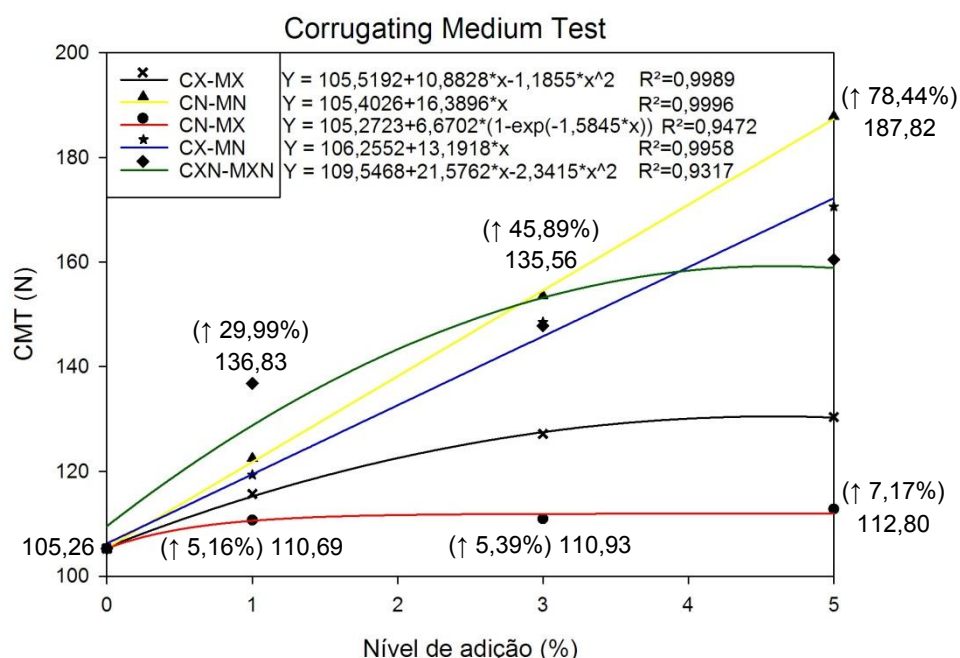


Figura 10: Curvas de regressão dos dados de CMT por nível de adição de componentes.

Em nível de 1% de adição houve alterações no perfil de resposta ao ensaio de compressão do corrugado, sendo o melhor tratamento CXN-MXN com 136,83 N. A 3%, o melhor tratamento foi CN-MN com 153,56 N. Com adição de 5%, o melhor tratamento foi CN-MN com 187,82 N. Estes resultados representam respectivamente um aumento de 30%, 45,9% e 78,44% em resistência a compressão do tipo CMT, em relação à referência (105,2570 N).

Silva (2011) relatou o aumento de 35,56% à propriedade CMT ao se adicionar hemiceluloses à polpa refinada em PFI. Ao analisarmos os resultados obtidos neste

trabalho com a adição de xilanas, nota-se um incremento máximo de 23,9% de CMT. Pode-se atribuir a esta diferença obtida, fatores de produção e composição de hemiceluloses, formas de adição e retenção à polpa.

A adição de nanofibras conferiu melhores resultados para a compressão do corrugado, apresentando valores e comportamento das curvas de adição de componentes superiores aos encontrados por Faria (2016), que na ocasião adicionou fibras longas à polpa de eucalipto visando também, a melhoria de propriedades do papel cartão.

Assim como o ensaio CMT, os resultados obtidos pelo ensaio RCT mostram a correlação entre a adição de componentes, e a melhor resposta do papel cartão quando submetidos à compressão.

O teste de compressão do anel (RCT - Ring Crush Test) verifica a resistência a compressão longitudinal do papel cartão. É um bom parâmetro para identificar o limite de empilhamento de embalagens (SILVA, 2011).

Os dados obtidos por este teste foram analisados através do teste de Dunnett e todos os tratamentos se mostraram diferentes da referência (1,7500 KN.m).

A Figura 11 revela os resultados de regressão para o teste RCT realizado no papel cartão de acordo com o nível de adição de componentes.

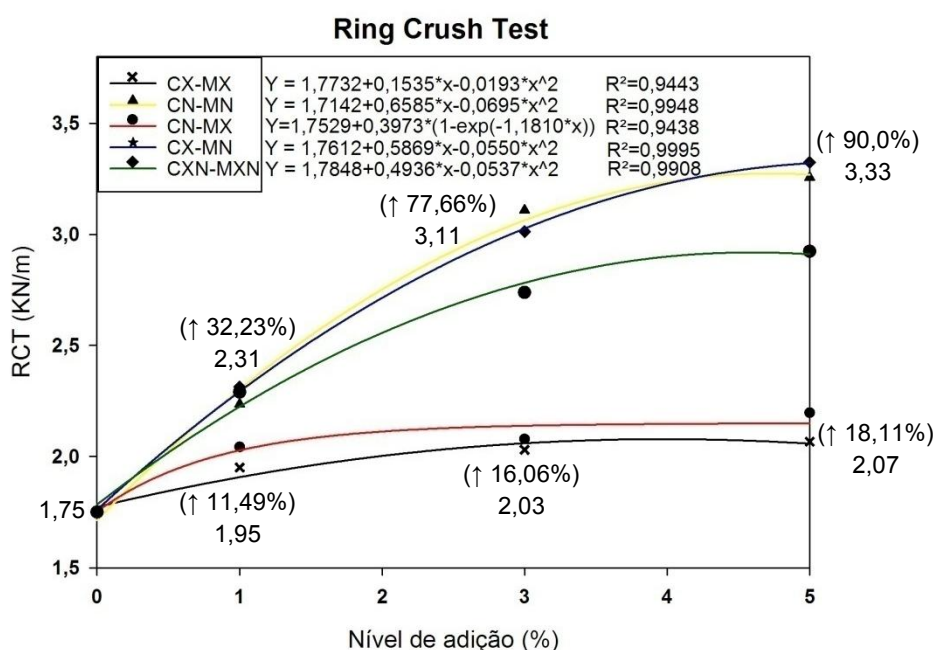


Figura 11: Curvas de regressão dos dados de RCT por nível de adição de componentes.

Analisando os resultados do teste de compressão do anel, pode-se concluir que desde o primeiro nível de adição de componentes, já há melhoria na propriedade de resistência a compressão. O melhor tratamento para o nível de 1% de adição é o tratamento CX-MN com 2,3140 KN/m, não diferenciando dos tratamentos CXN-MXN e CN-MN pelo teste Tukey. Com 3% de adição o melhor tratamento foi CN-MN com 3,1090 KN/m, não diferente do tratamento CX-MN pelo teste Tukey. No maior nível de adição (5%), os melhores tratamentos foram CX-MN com 3,3250 KN/m, que não difere significativamente de CX-MN pelo teste TUKEY. Consta-se um aumento da resistência à compressão do corrugado de 32,2%, 77,7% e 90% respectivamente, em relação a referência (1,7500 KN/m).

As respostas à compressão do anel obtidas com a adição de nanofibras foram similares aos obtidos por Demuner (2017), que adicionou LCNF (CNF lignificada) a papéis, obtendo aumento da propriedade em até 45%. O mesmo perfil de resposta da propriedade CMT foi obtido por Manfredi (2010) e Silva (2011) com a adição de hemiceluloses.

4.1.4. Índice de arrebentamento

O índice de arrebentamento (IA) ou de estouro indica a força perpendicular ao papel necessária para o rompimento das ligações interfibras. Considerando a alta gramatura dos papéis cartão formados, foi preciso a utilização de um equipamento mais robusto e antigo, que possui uma membrana mais resistente para realizar os testes de arrebentamento. Os resultados obtidos através deste equipamento foram transformados na unidade padrão para o índice de arrebentamento.

Os resultados para IA foram submetidos ao teste de Dunnett que retornou 8 dos 15 tratamentos diferentes da referência. Na Figura 12 são mostradas as curvas de regressão geradas para o índice de arrebentamento.

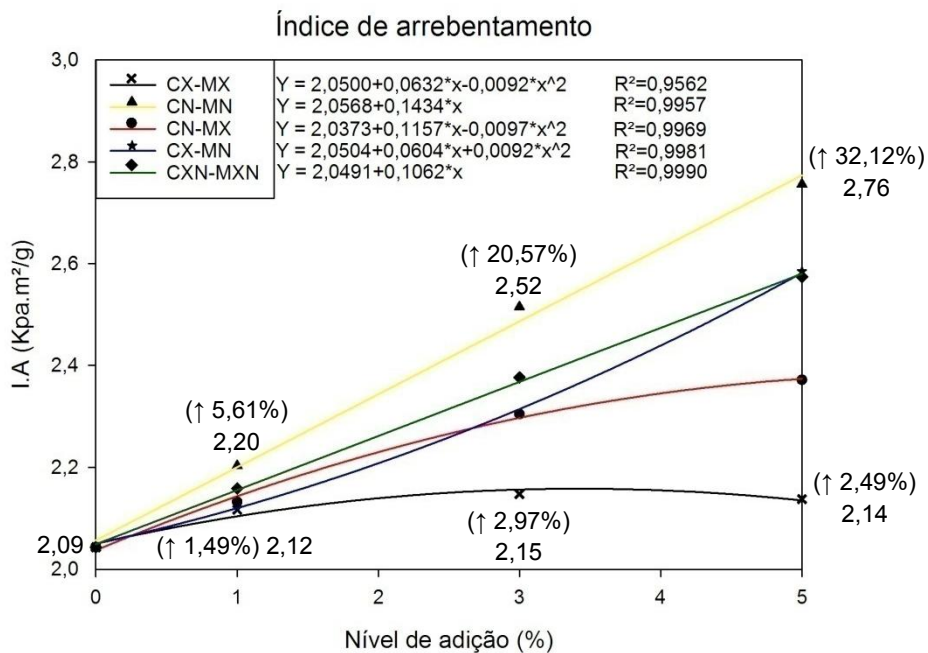


Figura 12: Curvas de regressão dos dados de Índice de arrebetamento por nível de adição de componentes.

Os dados de índice de arrebetamento não apresentaram diferenças significativas no nível de 1% de adição para qualquer tratamento em relação à referência pelo teste de Dunnett; Neste nível de 1% de adição o melhor tratamento foi CN-MN com 2,202 Kpa.m²/g, não diferente dos outros tratamentos para o mesmo nível pelo teste Tukey. Já em 3% de adição de componentes houve resultados significativos, sendo CN-MN o melhor tratamento com 2,5150 Kpa.m²/g, não havendo diferença do tratamento CXN-MXN pelo teste Tukey. No maior nível de adição (5%), o melhor tratamento continuou a ser CN-MN com 2,7560 Kpa.m²/g. Estes resultados representam respectivamente, um aumento de 5,61%, 20,57% e 32,12% em relação à referência (2,0860 Kpa.m²/g).

Esses resultados de arrebetamento indicam um bom arranjo estrutural das fibras do papel cartão, onde as forças de ligações se fortaleceram com a adição de componentes, principalmente de nanofibras de celulose. Este resultado equivale ao encontrado por Potulski (2012) que obteve até 55% de aumento no índice de arrebetamento quando adicionado 6% de celulose microfibrilada (CMF). Resultado semelhante foi encontrado por González *et al.* (2012), obtendo um aumento de até 83% no índice de arrebetamento ao adicionar 6% de CNF em polpas refinadas.

Ao adicionar hemiceluloses ao papel, Manfredi (2010) obteve um aumento de até 66,67% no aumento do índice de arrebatamento, números muito superiores aos obtidos neste trabalho que obteve incremento máximo de 3% quando adicionado xilanas nas três camadas do papel cartão. Este fato talvez possa ser explicado pela retenção de xilanas nas polpas do papel cartão ser inferior.

4.1.5. Resistência a passagem de ar

A passagem de ar através do papel depende principalmente da porosidade. Ao adicionar pequenos componentes como xilanas e nanofibras, estes preenchem as lacunas entre as fibras, diminuindo a porosidade do papel. A gramatura e a espessura também podem influenciar na retenção de ar pelo papel, aumentando o tempo de passagem. A passagem de ar ideal depende ao que se destina o papel.

Os tratamentos foram analisados pelo teste de Dunnett que retornou 10 dos 15 tratamentos como diferentes significativamente da referência. O tratamento CX-MX não se mostrou diferente da referência em nenhum dos níveis de adição. O tratamento CX-MN não obteve resultados significativos nos dois primeiros níveis de adição (1 e 3%). A Figura 13 abaixo mostra os resultados de resistência a passagem de ar (RPA) de acordo com a adição de componentes.

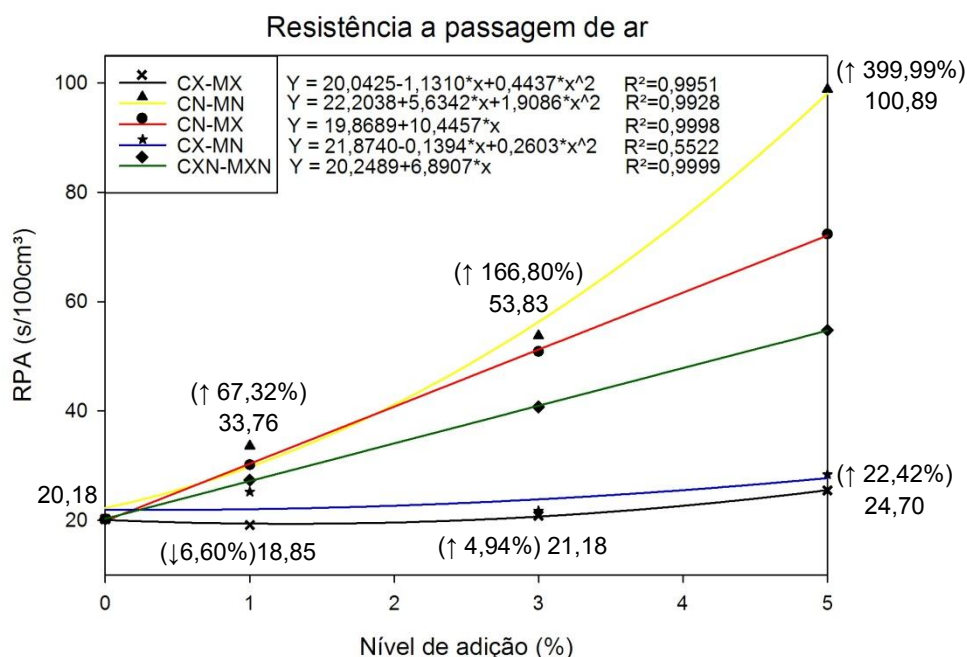


Figura 13: Curvas de regressão dos dados de resistência a passagem de ar por nível de adição de componentes.

A 1% de adição de componentes, o melhor resultado foi obtido no tratamento CN-MN com 33,7614 s/100cm³, estatisticamente semelhante ao tratamento CN-MX pelo teste Tukey. Com 3% de adição, o melhor resultado foi o tratamento CN-MN com 53,7510 s/100cm³, não diferente do tratamento CN-MX pelo teste Tukey. Em 5% de adição, o melhor resultado foi o tratamento CN-MN com 98,8490 s/100cm³. Isto representa um ganho de 67,3%, 166,8% e 400% em relação a referência (20,1780 s/100cm³), respectivamente.

O aumento da resistência a passagem de ar indica que há melhor arranjo espacial das fibras e que os espaços vazios foram preenchidos com nanofibras e/ou xilanas, assim com as fibras mais próximas não há caminho livre para o deslocamento de ar (POTULSKI, 2012).

González *et al.* (2012) obtiveram valores de RPA aumentados em 174% em tratamentos com adição de nanofibras, conferindo maior embasamento para os resultados obtidos neste estudo.

4.2. Propriedades físico-estruturais

4.2.1. Gramatura

Gramatura é a expressão da massa do papel contida em um metro quadrado. Através da gramatura desejada é possível calcular a quantidade de polpa e aditivos a ser utilizada para o preparo do papel e também, a qualidade deste em relação ao produto final a ser elaborado. A gramatura deve seguir um padrão definido para cada cliente e cada tipo de produto a ser formado. Mesmo havendo variação da composição, em geral, não se permite haver em nível de produção e comercialização uma mudança muito acentuada na gramatura do papel.

O teste de Dunnett mostrou que não houve diferença significativa entre a referência e 10 tratamentos, sendo que os outros 5 tratamentos tiveram uma variação máxima de 4,18 g/m² ou 1,33% em relação a referência, satisfazendo o princípio estabelecido anteriormente.

A Figura 14 mostra a distribuição da gramatura em relação ao nível de adição de componentes.

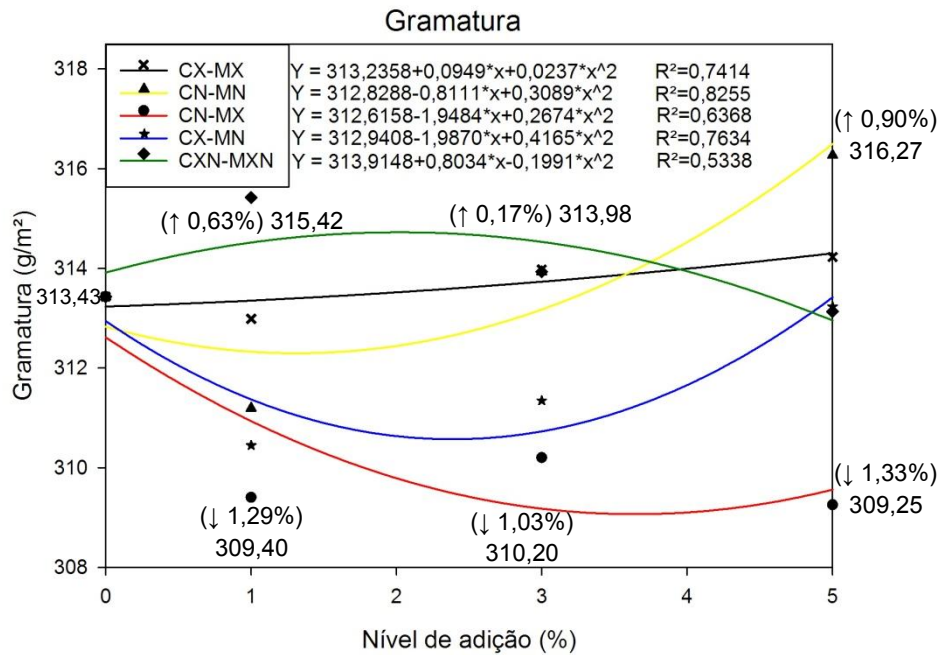


Figura 14: Curvas de regressão dos dados da gramatura por nível de adição de componentes.

Com 1% de adição o melhor tratamento foi CXN-MXN com 315,42 g/m², não diferente estatisticamente do tratamento CX-MX e CN-MN. A 3% o melhor tratamento foi CX-MX com 313,98 g/m², não diferente de CN-MN e CXN-MXN. A 5% de adição o melhor resultado é CN-MN com gramatura 316,27g/m², que não difere de CX-MX pelo teste Tukey. Estes tratamentos representam um aumento na gramatura do papel cartão de 0,63%, 0,17% e 0,90% respectivamente, em relação à referência (313,43g/m²).

As variações de gramatura encontrados neste estudo são coerentes com o obtido por Manfredi (2010) que obteve alterações de até 2,66% em papéis não refinados, e até 4,16% em papéis refinados e ambos com adição de hemiceluloses; e também pelo obtido por Potulski (2018), com variação de até 4,19% em papéis sem refino e 7,59% em papéis refinados e ambos com adição de CNF.

4.2.2. Espessura

A espessura do papel cartão é um fator muito importante, pois esta ligada diretamente à rigidez, ao peso e ao volume específico do papel.

Os tratamentos resultaram em decréscimo da propriedade espessura. Os resultados foram submetidos ao teste de Dunnett e apenas 1 dos 15 tratamentos

não foi considerado diferente da referência. Os outros 14 tratamentos apresentaram diferença significativa da referência e serão discutidos a seguir.

A Figura 15 apresenta a média da espessura do papel cartão de acordo com o nível de adição.

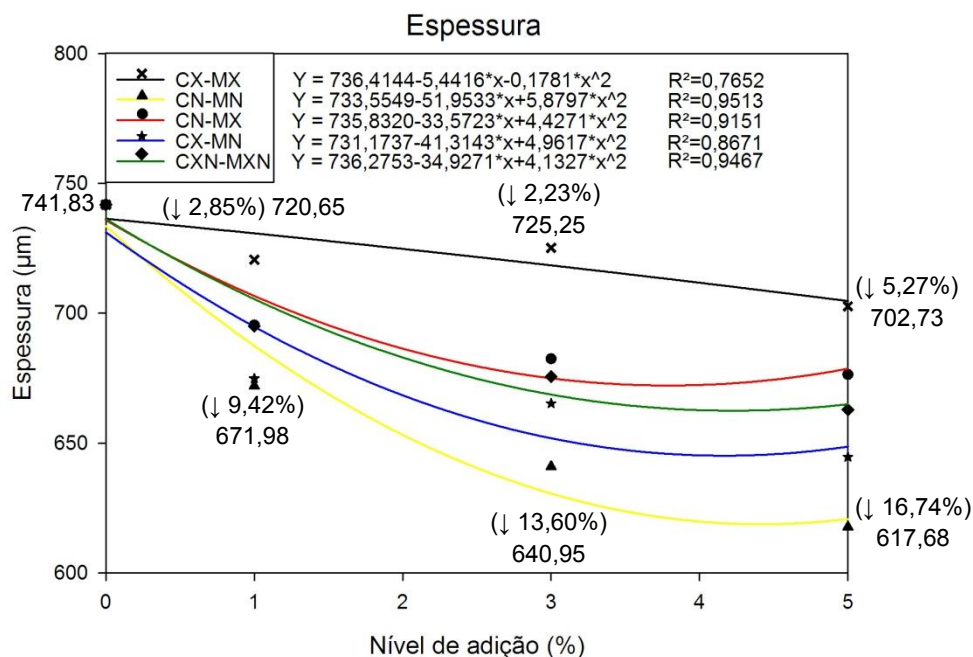


Figura 15: Curvas de regressão dos dados da espessura em resposta ao nível de adição de componentes.

Com 1% de adição o melhor tratamento foi CX-MX com espessura de 720,65µm. Com 3% de adição o melhor tratamento foi CX-MX com 725,25µm de espessura. A 5% de adição, o melhor tratamento foi CX-MX com 702,73µm de espessura. Estes resultados representam respectivamente uma redução na espessura de 2,23%, 2,85% e 5,27% em relação à referência (741,83µm).

A adição de nanofibras na camada meio resultou em um decréscimo na espessura muito maior que a adição de xilanas. A redução da espessura pode ter sido provocada pelo assentamento das fibras, e conseqüentemente melhor fechamento da rede fibrosa.

Os valores de espessura reduzidos conforme a adição de componentes também foi encontrado por Potulski *et al.* (2018), determinando que a menor espessura do papel advém do melhor arranjo das fibras devido a maior quantidade de ligações inter e intramoleculares criadas pelas nanofibras.

Apesar de se tratar de uma propriedade ligada ao assentamento das fibras e à forte coesão entre as fibras, a espessura impacta em outras propriedades como na rigidez, peso e volume específico aparente.

4.2.3. Rigidez Taber

A rigidez indica a resistência ao empilhamento do papel cartão e da embalagem e determina o desempenho na linha de produção tanto do papel quanto da embalagem a ser fabricada. Está relacionada diretamente com a gramatura, a espessura e a umidade do papel.

Através do teste de Dunnett foram determinados 5 tratamentos que não diferem da referência para o teste de rigidez do papel cartão. Os outros 10 tratamentos foram classificados como diferentes da referência e serão discutidos a seguir.

A Figura 16 apresenta os resultados de regressão para o ensaio de rigidez realizado no papel cartão, onde se pode observar que todos os tratamentos causaram queda na rigidez do papel cartão com a adição de componentes.

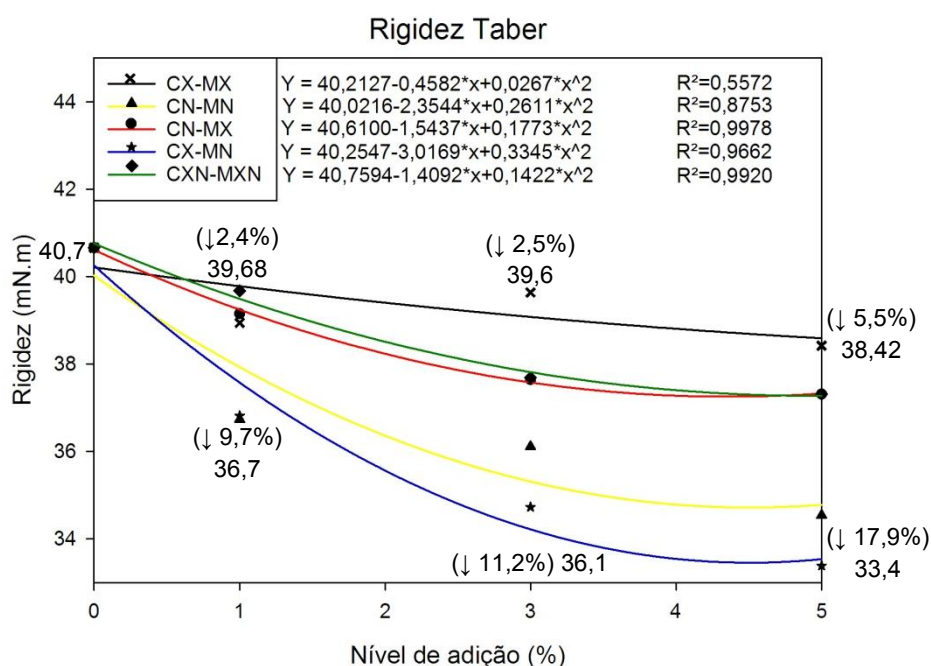


Figura 16: Curvas de regressão dos dados para rigidez taber por nível de adição de componentes.

Em 1% de adição de componentes o tratamento que melhor manteve a rigidez do cartão foi CXN-MXN com rigidez de 39,679 mN.m, que é estatisticamente

semelhante dos tratamentos CN-MX e CX-MX pelo teste de Tukey. Com 3% de adição de componentes ao papel cartão, o melhor tratamento foi CX-MX 39,638 mN.m, não havendo diferença entre este e os tratamentos CXN-MXN e CN-MX pelo teste Tukey. Ao nível de 5% de adição o tratamento com menor decréscimo da rigidez foi CX-MX 38,421 mN.m, não diferindo de CXN-MXN e CN-MX pelo teste de Tukey. Assim, pode-se constatar que os tratamentos que tiveram melhores desempenhos, resultaram respectivamente em uma redução de 2,41%, 2,51% e 5,51% da rigidez do papel cartão quando comparado a referência (40,660 mN.m).

Os tratamentos realizados nesse estudo levaram a um decréscimo dos valores relativos à rigidez, sendo o tratamento CX-MX o que menos impactou nesta propriedade; e o tratamento CX-MN o que mais interferiu negativamente nos resultados. Esses resultados contrastam com o encontrado por Mousavi *et al.* (2018), que adicionou revestimento de CNF ao papel cartão e obteve 15% de aumento desta propriedade. A partir desta afirmação, podemos constatar que apesar das nanofibras apresentarem alta rigidez intrínseca à fibra, a adição destas diretamente na massa diminui a propriedade de rigidez, tendo melhores resultados quando utilizado como revestimento superficial em papéis cartão.

A propriedade de rigidez do papel cartão é muito importante e não se deseja reduzi-la. Uma provável explicação para esta redução é a manutenção da gramatura do papel, onde é necessário retirar uma quantidade de fibras equivalente aos componentes adicionados, e com isso, perde-se estabilidade estrutural, reduzindo a rigidez do papel cartão.

4.2.4. Módulo de elasticidade (MOE)

O módulo de elasticidade é a razão de uma força de tensão aplicada e a deformação sofrida pelo corpo de prova quando submetido à tração. É uma propriedade que está relacionada diretamente com a rigidez apresentada pelo material (DAMASIO, 2015).

Os tratamentos foram analisados pelo teste de Dunnett e apenas 1 tratamento (CX-MX a 3% de adição) dos 15 tratamentos foi apontado como diferente significativamente da referência, sendo este com um valor inferior ao obtido pela referência.

A Figura 17 ilustra a regressão dos dados de MOE por nível de adição de componentes.

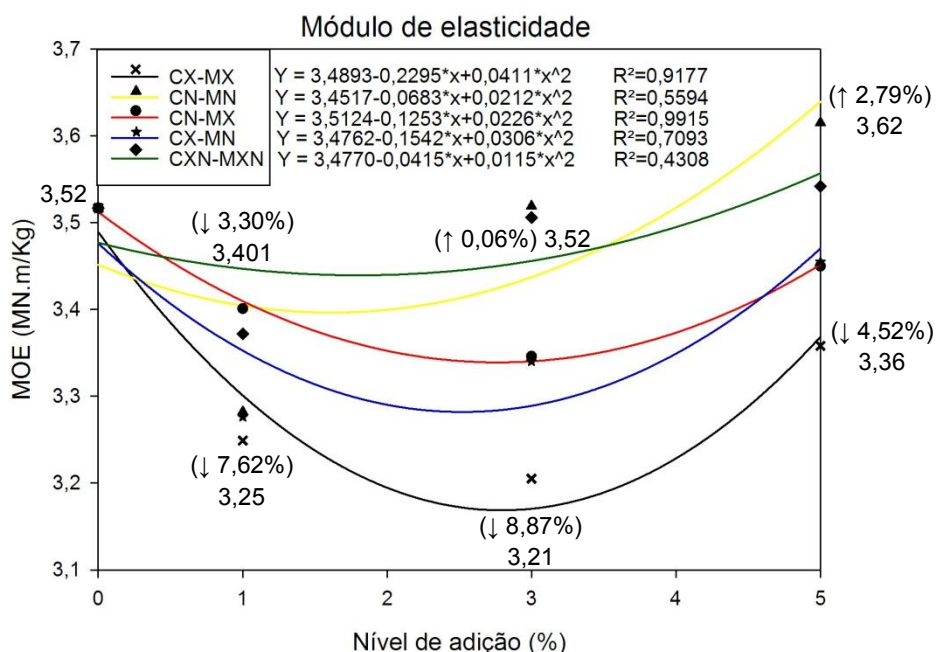


Figura 17: Curvas de regressão dos dados de MOE por nível de adição de componentes.

A 1% de adição o melhor resultado foi CN-MX com 3,401 MN.m/Kg, sem diferenças para os outros tratamentos do mesmo nível de adição pelo teste Tukey. A 3%, o tratamento CN-MN apresentou o melhor resultado com 3,519 MN.m/Kg. Com 5% de adição, o melhor tratamento foi CN-MN com 3,615 MN.m/Kg. Estes valores representam uma redução de 3,3%, e aumento de 0,06% e 2,79% respectivamente, em relação a referência (3,5170 MN.m/Kg). O maior prejuízo se deu no tratamento CX-MX a 3% de adição, resultando em uma redução de 8,9% no módulo de elasticidade em relação à referência.

Divergindo dos resultados encontrados por Manfredi (2010) e Faria (2016) com desempenhos superiores a referência para o módulo de elasticidade em papéis, a adição de nanofibras e principalmente xilanas se mostrou prejudicial a esta propriedade.

Pode-se confirmar a partir deste resultado a correlação entre o módulo de elasticidade e a rigidez do cartão formado, onde o decréscimo da rigidez do cartão se refletiu na queda do MOE, conforme indicado por Damasio (2015).

4.2.5. Peso e Volume Específico Aparente

O PEA pode ser interpretado como a densidade aparente do papel, sendo massa por unidade de volume. A relação entre o peso e o volume torna-se importante para o processo de embalagem e transporte dos papéis (FARIA, 2016).

O teste de Dunnett apontou diferença significativa em 13 dos 15 tratamentos. A Figura 18 demonstra a regressão dos dados do peso específico aparente de acordo com o nível de adição de componentes.

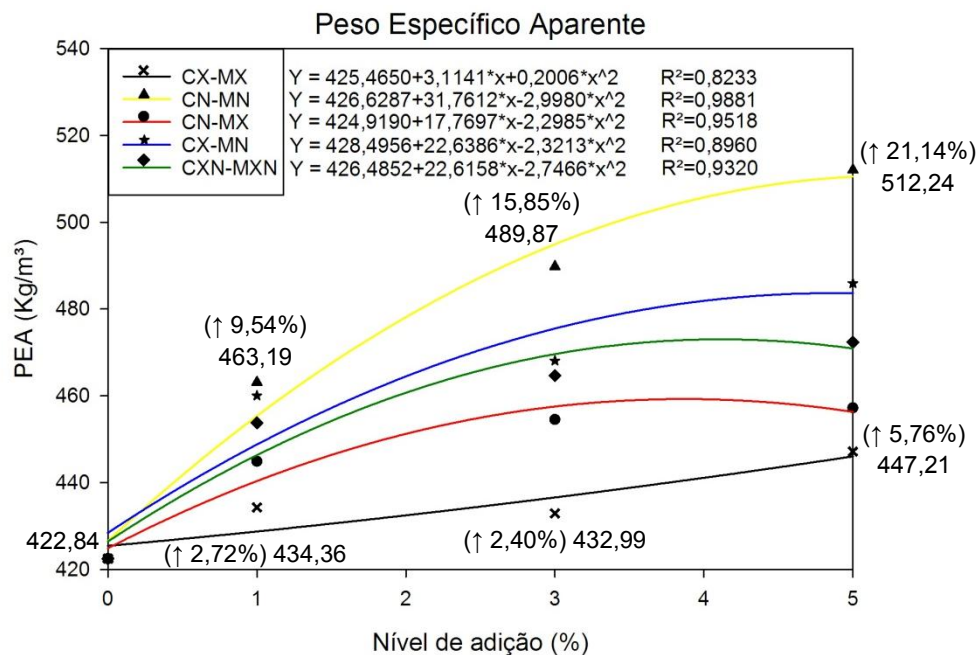


Figura 18: Curvas de regressão dos dados de peso específico aparente por nível de adição de componentes.

Com 1% de adição o melhor tratamento foi CN-MN com 463,189 Kg/m³, não diferente estatisticamente do tratamento CX-MN pelo teste Tukey. A 3% o melhor tratamento foi CN-MN com 489,874 Kg/m³. A 5% de adição o melhor resultado é CN-MN com gramatura 512,236 Kg/m³. Estes tratamentos representam um aumento de 9,54%, 15,85% e 21,14% respectivamente, em relação à referência (422,844 Kg/m³).

Damasio (2015) obteve o mesmo padrão de resposta para o PEA conforme foi adicionado nanofibras ao papel com aumento de até 12% nesta propriedade. Manfredi (2010) também obteve comportamento semelhante ao obtido neste estudo adicionando hemiceluloses ao papel, com aumento de até 13,65% desta propriedade.

O VEA é o volume por unidade de peso do papel, também conhecido como Bulk, pode ser obtido pelo inverso do PEA e é usado para determinar o grau de compactação do papel.

O teste de Dunnett apontou diferença significativa em 14 dos 15 tratamentos. A Figura 19 demonstra a regressão dos dados de volume específico aparente de acordo com o nível de adição de componentes.

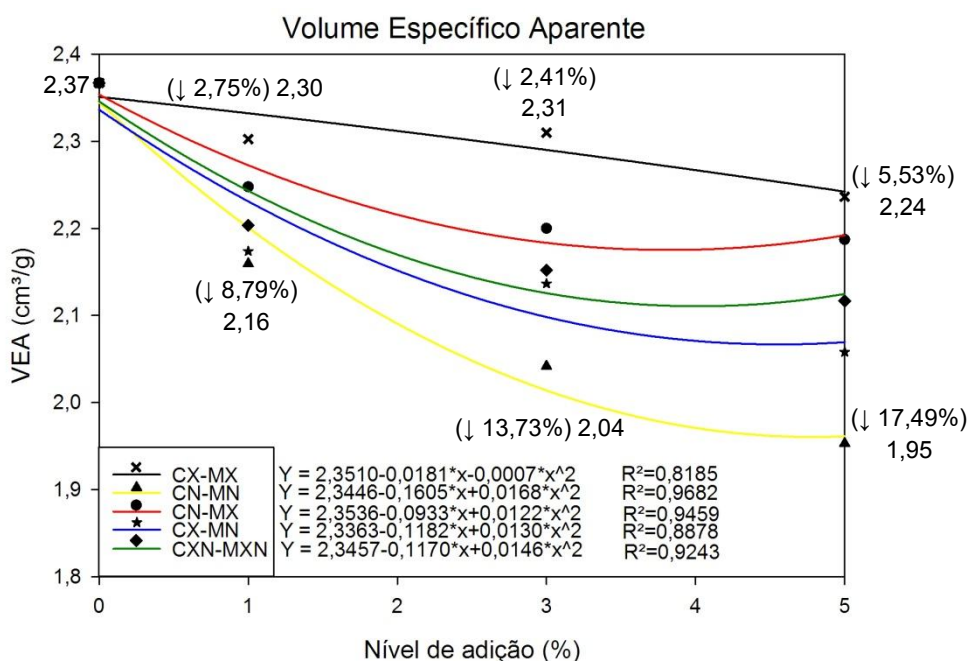


Figura 19: Curvas de regressão dos dados de volume específico aparente por nível de adição de componentes.

Com 1% de adição o melhor tratamento foi CX-MX com 2,302 cm³/g. A 3% o melhor tratamento foi CX-MX com 2,31 cm³/g. A 5% de adição o melhor resultado é CX-MX 2,236 cm³/g, que não difere estatisticamente de CN-MX pelo teste Tukey. Estes tratamentos representam uma diminuição de 2,75%, 2,41% e 5,53% respectivamente, em relação à referência (2,367cm³/g).

Damasio (2015) com CNF e Manfredi (2010) com hemiceluloses obtiveram resultados semelhantes aos encontrados neste estudo, com decréscimo da propriedade de volume específico aparente na ordem de até 12% nos dois casos, corroborando com os resultados obtidos.

Não há dúvidas que a adição de nanofibras afetou a propriedade de volume específico aparente, sendo que todos os tratamentos que levaram este componente

na camada meio tiveram as maiores reduções, enquanto que a adição de xilanas afetou com menor intensidade esta propriedade. A redução no VEA pode ser diretamente correlacionada à queda da rigidez do papel, pois esta propriedade está ligada ao grau de colapsamento das fibras, que afeta diretamente a flexibilidade das mesmas (MANFREDI, 2010).

4.3. Propriedades ópticas

4.3.1. Alvura e Brancura

Alvura é definida como a refletância do papel na porção azul visível do espectro (457 nm) comparada com um padrão que possui difusão perfeita no comprimento de onda pré-definido, cuja refletância é de aproximadamente 100 %.

O teste de Dunnett revelou que não há diferença significativa entre nenhum dos tratamentos e a referência. A Figura 20 mostra a distribuição desta propriedade conforme o nível de adição.

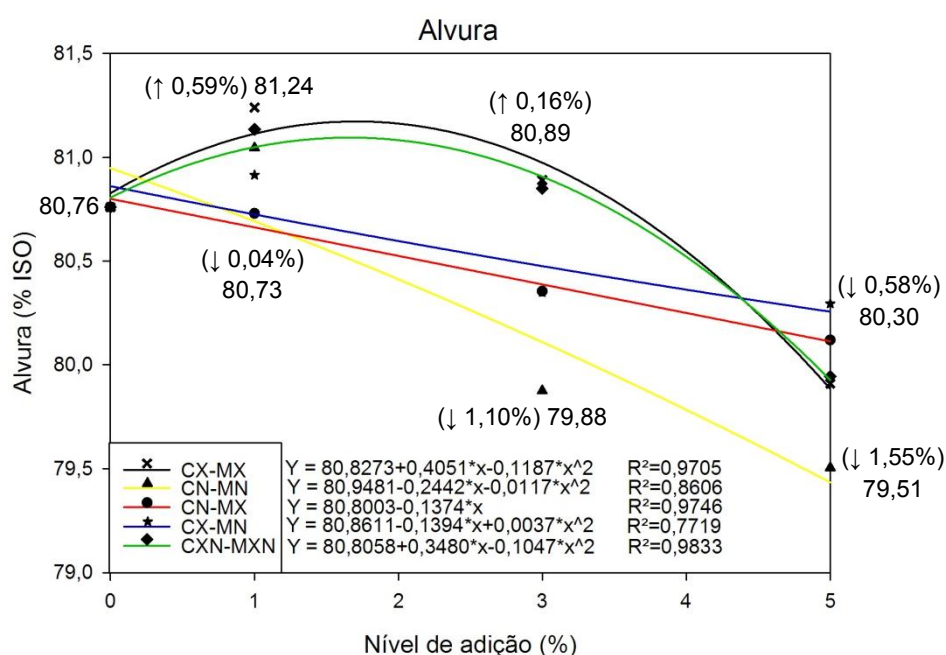


Figura 20: Curvas de regressão dos dados de alvura por nível de adição de componentes.

No nível de adição 1% o melhor resultado foi o tratamento CX-MX com 81,24% ISO. Com 3% de adição o melhor tratamento foi CX-MX com 80,89% ISO. Com 5% de adição o melhor tratamento foi CX-MN com 80,3% ISO. Porém, nenhum dos tratamentos difere entre si dentro dos níveis de adição pelo teste de Tukey. Assim, foi constatada uma pequena variação da alvura pelos tratamentos citados,

correspondendo a um aumento de 0,59%, 0,16% e uma diminuição de 0,58% de alvura em relação à referência (80,76% ISO), respectivamente.

Estes resultados mostram que as xilanas possuem uma pequena influência na alteração da propriedade de alvura, de acordo com níveis de adição testados. A adição de nanofibras não altera significativamente o padrão de alvura estabelecido pela referência, assim como encontrado por Damasio (2015), que concluiu que a alvura não é uma propriedade afetada pela adição de CNF durante o preparo de massa para produção de papel. No mesmo sentido Potulski (2018) verificou uma ligeira diminuição da alvura (aproximadamente 3%) e concluiu que a alvura é pouco afetada pela adição de CNF.

A brancura é a medida do aspecto branco de um papel quando há incidência de luz do dia (D65), através da refletância difusa da luz visível. Pode ser ajustada com a adição de alvejantes ópticos.

O teste de Dunnett revelou que todos os tratamentos não diferem da referência e a partir disso, pode-se constatar que não houve qualquer alteração significativa por parte da adição de componentes na propriedade de brancura do papel. A Figura 21 apresenta as curvas de regressão dos resultados de brancura CIE de acordo com os níveis de adição.

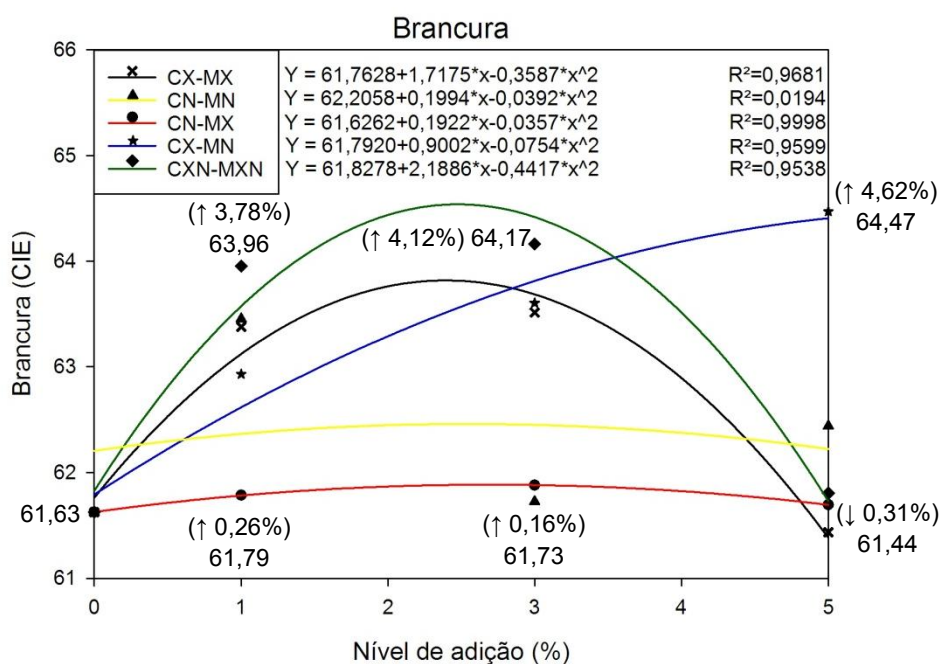


Figura 21: Curvas de regressão dos dados de brancura por nível de adição de componentes.

No nível de adição 1% o melhor resultado foi o tratamento CXN-MXN com 63,96 CEI. Com 3% de adição o melhor tratamento foi CXN-MXN com 64,17 CIE. Com 5% de adição o melhor tratamento foi CX-MN com 64,47. Porém, nenhum dos tratamentos diferem entre si dentro do mesmo nível de adição pelo teste TUKEY. Assim, foi constatada uma pequena variação da brancura CIE pelos tratamentos, correspondendo a um aumento de 3,78%, 4,12% e 4,61% de brancura em relação à referência (61,63 CIE), respectivamente.

Assim como na alvura, a propriedade brancura se mostrou pouco influenciada pela adição de xilanas e nanofibras, com melhor desempenho dos tratamentos que receberam adição de nanofibras na camada capa. Entretanto estatisticamente, a adição de xilanas e nanofibras não altera significativamente o padrão de brancura estabelecido pela referência e pela qualidade da polpa branqueada que compõe as camadas capa.

4.3.2. Dispersão de Luz e Opacidade

O coeficiente de dispersão de luz é a medida da capacidade da folha para dispersar a luz (FERREIRA, 2008). O teste de DUNNETT retornou apenas um tratamento (CX-MN a 5% de adição) que difere significativamente da média da referência. A Figura 22 apresenta os resultados da regressão gerada pelos níveis de adição.

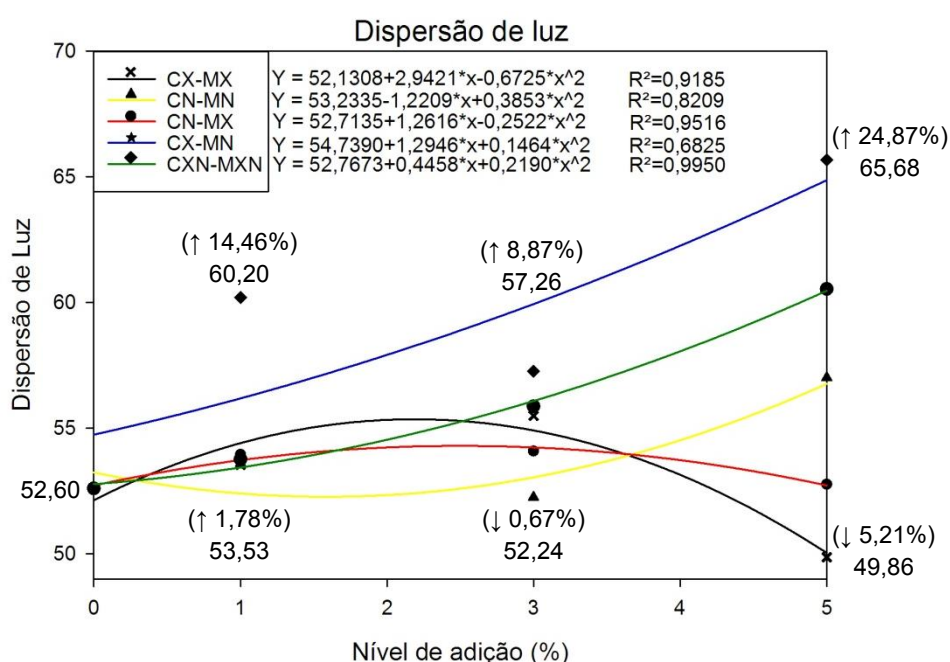


Figura 22: Curvas de regressão dos dados de dispersão de luz por nível de adição de componentes.

No nível de adição 1% o melhor resultado foi o tratamento CX-MN com dispersão de luz de 60,20. Com 3% de adição o melhor tratamento foi CX-MN com 57,26. Com 5% de adição o melhor tratamento foi CX-MN com 65,68. Porém, nenhum dos tratamentos diferem entre si dentro dos níveis de adição pelo teste Tukey. Foi constatado um aumento de 14,46%, 8,87% e 24,87% na dispersão de luz em relação à referência (52,60), respectivamente.

Analisando os resultados obtidos, pode-se concluir que a adição de xilana na camada capa e nanofibras na camada meio se mostrou mais eficiente em aumentar a dispersão de luz desde o primeiro nível de adição. Isto se deve pelo fato das nanofibras ocuparem os espaços vazios na camada meio, dificultando a passagem de luz através da camada. Neste caso, pode-se observar que o tratamento CX-MN obteve melhores valores para dispersão de luz, e conseqüentemente, maiores resultados de opacidade, conforme mencionado por Potulski (2018).

Opacidade é a capacidade de uma folha de papel de impedir a observação de caracteres impressos na face oposta (FERREIRA, 2008).

Dentre todas as propriedades ópticas avaliadas, a única que obteve resultados diferentes da referência foi a opacidade. O teste de Dunnett apontou diferença significativa em todos os tratamentos. A Figura 23 mostra a regressão dos dados de opacidade de acordo com o nível de adição de componentes.

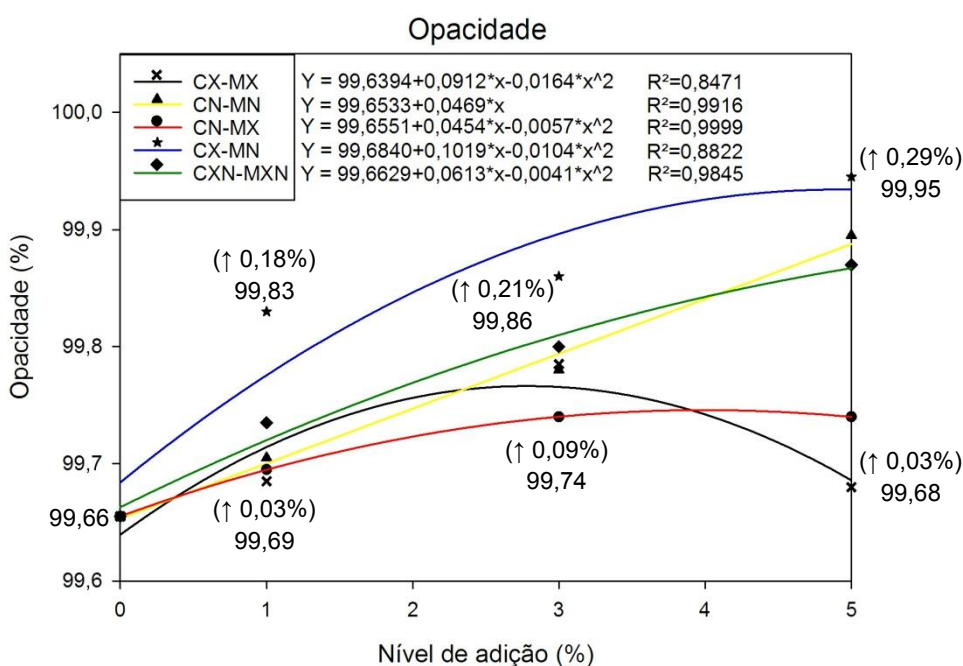


Figura 23: Curvas de regressão dos dados de opacidade por nível de adição de componentes.

No nível de adição 1% o melhor resultado foi o tratamento CX-MN com 99,83%. Com 3% de adição o melhor tratamento foi CX-MN com 99,86%, sem diferenciar dos demais tratamentos do mesmo nível. Com 5% de adição o melhor tratamento foi CX-MN com 99,95% de opacidade, não diferenciando dos demais tratamentos pelo teste Tukey. Houve uma ligeira alteração na opacidade dos papéis cartão correspondendo a um aumento de 0,18%, 0,21% e 0,30% de opacidade em relação à referência (99,655%), respectivamente.

Apesar da diferença significativa entre os tratamentos com adição de componentes e a referência, a opacidade não foi afetada drasticamente (aumento de 0,30%) com a adição de xilanas e nanofibras. Diferente destes resultados, Potulski (2018) e Damasio (2015) tiveram redução de até 6% da opacidade com a adição de CNF. Esta diferença provavelmente se deve por se tratar de papéis diferentes, com gramatura, espessura e composição muito diferentes.

4.4. Análise de desempenho dos tratamentos

A partir dos resultados discutidos anteriormente, pode-se avaliar o desempenho da adição de componentes (xilana e/ou nanofibras) no papel cartão através dos tratamentos. Um resumo sobre os resultados obtidos pode ser observado na Figura 24.

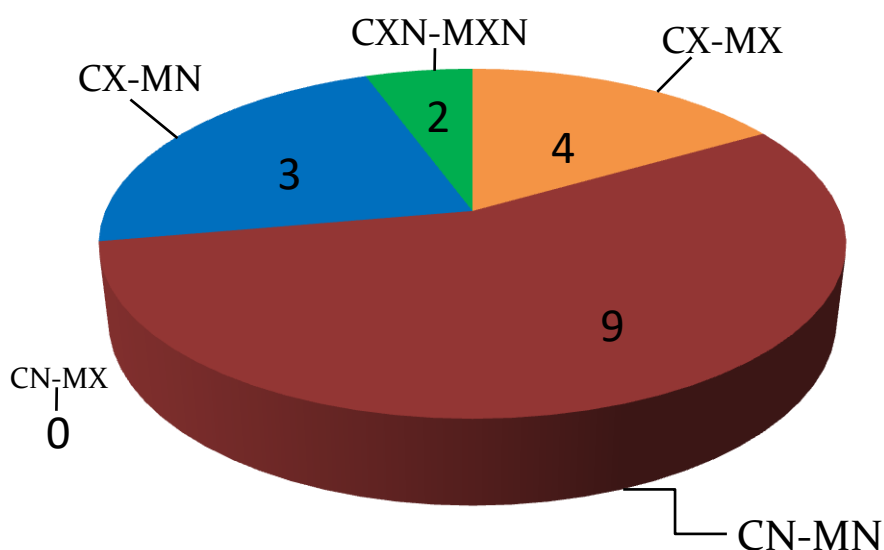


Figura 24: Desempenho de cada tratamento considerando o resultado de melhor nível de adição para cada teste físico.

O tratamento CN-MN foi dentre todos os tratamentos o que obteve melhores resultados, sendo 9 das 18 propriedades avaliadas (resistência das ligações interfibras, Scott Bond, índice de tração, TEA, MOE, CMT, índice de tração, resistência a passagem de ar e peso específico aparente) todas elas em 5% de adição de nanofibras. Já o tratamento CX-MX teve melhores resultados em 4 propriedades (espessura, volume específico aparente e alvura em 1% de adição de xilanas; e gramatura em 3% de adição de xilanas) com resultados importantes, porém de menor impacto neste estudo visto que não era de interesse alterar os valores de espessura e gramatura do papel. Esta comparação evidencia a superioridade da adição de nanofibras em relação à xilana, resultando em ganhos de resistência mecânica do papel cartão.

Em sequência, temos o tratamento CX-MN com melhores resultados em 3 propriedades (RCT, opacidade e dispersão de luz; todas em nível de 5% de adição) demonstrando que a adição de nanofibras na camada meio resulta em ganho superior em relação a adição na camada capa, conforme observado no tratamento CN-MX, sendo que este não obteve bom desempenho nos testes físicos. As nanofibras atuam na camada meio como o processo de refino, aumentando a superfície de contato e o entrelaçamento entre as fibras.

Em contrapartida, a adição de xilanas nos tratamentos CX-MN e CN-MX resultaram em melhores ganhos de propriedades quando adicionadas na camada capa. O refino da camada capa gera mais radicais passíveis de ligações do que as fibras da camada meio e as xilanas agem disponibilizando hidroxilas na polpa. Deste modo, as xilanas possibilitam mais ligações de hidrogênio e conseqüentemente aumentam as ligações interfibras, conforme relatado por Silva (2011).

A mistura de componentes (xilana e nanofibras) em CXN-MXN obteve melhores resultados em duas propriedades (rigidez com 1% de adição; e brancura com 3% de adição). Este resultado demonstra que a interação entre xilana e nanofibras nas camadas pode influenciar nos melhores resultados de brancura e rigidez em relação aos outros tratamentos.

5. CONCLUSÕES

As propriedades de resistência das ligações interfibras e de Scott Bond se mostraram semelhantes em analisar a delaminação das camadas do papel cartão, sendo estas propriedades alteradas positivamente com a adição de xilanas e nanofibras. Neste caso, as nanofibras resultaram em aumento mais expressivo que as xilanas na resistência a delaminação.

A adição de componentes xilanas e nanofibras se mostrou eficaz em aumentar a maioria das propriedades do papel cartão, porém houve redução da propriedade rigidez, afetada pela redução da espessura, assim como do módulo de elasticidade e do volume específico aparente. No entanto, esta pequena redução pode não ser empecilho suficiente para descartar a utilização de xilanas e nanofibras visto que a adição destes componentes pode ser benéfica às aplicações na produção industrial e/ou nas inúmeras utilizações comerciais dos papéis cartões, devido ao ganho de outras propriedades.

Os maiores níveis de incorporação de componentes refletem em geral, no melhor desenvolvimento de propriedades. Porém, foi possível identificar alterações de algumas propriedades com a mínima adição dos componentes.

A utilização de nanofibras superou os resultados obtidos com a utilização de xilanas, sendo que as nanofibras geraram maior efeito na camada meio do cartão. As nanofibras compensaram a falta de refino na camada meio, preenchendo os espaços vazios e conferindo maior número de ligações interfibras às polpas de alto rendimento.

As xilanas também tiveram resultados satisfatórios e em alguns casos até superior a utilização de nanofibras. Pode-se afirmar que as xilanas são capazes de gerar propriedades no papel cartão através do aumento de grupos hidroxilas e ligações de hidrogênio, formando fortes ligações interfibras e melhorando a resistência do papel cartão.

O uso das xilanas e/ou nanofibras pode ser um ótimo substituto do amido de milho sendo adicionado diretamente à massa, com capacidade de unir as camadas com aumento de ligações interfibras e propriedades de resistência e redução de

delaminação. O fator econômico pode inviabilizar a substituição do amido de milho pelas xilanas, que demanda altas cargas químicas para sua extração. Porém, as nanofibras já são produzidas em escala industrial com maior facilidade, sendo mais um ponto positivo das nanofibras em relação ao uso das xilanas.

Assim, pode-se concluir que a adição de xilanas e principalmente nanofibras possui grande potencial gerador de propriedades que beneficiam a produção, o processo de impressão, e resistência do papel cartão e conseqüentemente sua comercialização, bem como de embalagens produzidas a partir destes.

6. REFERÊNCIAS

- ANJOS, O.; SANTOS, A.; SIMÕES, R. **Efeito do teor de hemiceluloses na qualidade do papel produzido com fibra de Eucalipto**. In: Congresso Florestal Nacional, 5, 2005, Portugal. Actas das comunicações. Viseu: SPCF, 2005.
- ATALLA, R. H. **The role of the hemicelluloses in the nanobiology of wood cell walls: a systems theoretic perspective**. In: Proceedings of the Hemicelluloses Workshop 2005: 2005 January 10-12, The Wood Technology Research Centre, University of Canterbury, Christchurch, NZ. Christchurch, NZ: Wood Technology Research Centre, University of Canterbury, 2005: p. 37-57. 2005.
- BACIC, A.; HARRIS, P. J.; STONE, B. A. **Structure and function of plant cell walls**. The biochemistry of plants, v. 14, p. 297-371, 1988.
- BELBEKHOUCHE, S.; BRAS, J.; SIQUEIRA, G.; CHAPPEY, C.; LEBRUN, L.; KHELIFI, B.; MARAIS, S.; DUFRESNE, A. **Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films**. Carbohydrate Polymer, v. 83 (4). p. 1740–1748. 2011.
- COLODETTE, J. L. **Wood chemistry course**. Viçosa: UFV. p. 230 (apostila). 2005.
- COLODETTE, J. L. **Química da madeira**. Viçosa: UFV. p.116p (apostila). 2009.
- COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; FOELKEL, C. E. B. **Avaliação preliminar do potencial de quatro madeiras de eucalipto na produção de polpa solúvel branqueada pela seqüência OA(ZQ)P**. Revista Árvore, Viçosa-MG, v.21, n.3, p.385-392, 1997.
- DAMASIO, R. A. P. **Caracterização e aplicações de celuloses nanofibrilada (cnf) e nanocristalina (cnc)**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG. p. 102. 2015.
- DANIELSSON, S.; LINDSTRÖM, M. E. **Influence of birch xylan adsorption during kraft cooking on softwood pulp strength**. Nordic Pulp Paper Research Journal, Stockholm, v. 20, n. 4, p. 436-441, 2005.

DEMUNER, I. F. **Produção e caracterização de lignocelulose nanofibrilada (LCNF) e celulose nanofibrilada (CNF) e aplicação de LCNF**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, p. 98. 2017.

Dinastia Han Oriental. https://pt.wikipedia.org/wiki/Dinastia_Han

FARIA, B. H. de. **Produção e avaliação tecnológica da polpa celulósica e papéis obtidos de misturas das madeiras de *Eucalyptus* sp. E *Pinus* sp.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, p. 84. 2016.

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

FOELKEL, C. **As fibras dos eucaliptos e as qualidades requeridas na celulose kraft para a fabricação de papel**. Eucalyptus Online Book & Newsletter. 2007.

FRITOLI, C. L.; KRÜGER, E.; CARVALHO, S. K. P. **História do papel: panorama evolutivo das técnicas de produção e implicações para sua preservação**. RICI: Revista Ibero-americana de Ciência da Informação, Brasília, v. 9, n. 2, p. 475-502. 2016.

GARCIA, R. B.; NAGASHIMA JR., T.; PRAXEDES, A. K. C.; RAFFIN, F. N.; MOURA, T. F. A. L.; EGITO, E. S. T. do. **Preparation of micro and nanoparticles from corn cobs xylan**. Polymer Bulletin. v.46, p. 371–379. 2001.

GONZÁLEZ, I. PÈLACH, M. À.; BOUFI, S.; ALCALÀ, M. **Nanofibrillated cellulose as paper additive in *Eucalyptus* pulps**. BioResources, v.7, n.4, p.5167-5180, 2012.

HANNUKSELA, T; TENKANEN, M.; HOLMBOM, B. **Sorption of dissolved galactoglucomannans and galactomannans to bleached kraft pulp**. Cellulose, v. 9, n. 3-4, p. 251–261, set. 2002.

HARRIS, P. J. **Non-cellulosic polysaccharides in plant cell walls**. The hemicelluloses workshop 2005. Christchurch, New Zealand. p. 1-23, 2005.

HENRIKSSON, Å.; GATENHOLM, P. **Controlled assembly of glucuronoxylans onto cellulose fibres**. Holzforschung, Berlin, v. 55, n. 5, p. 494-502, 2001.

HUNTER, D. **Papermaking: the history and technique of an ancient craft.** Dover Publications. New York, ed. 1, 672 p. 1978.

IBÁ – INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório Anual 2017.** Publicação institucional. 80 p. 2017. Disponível em: <https://www.iba.org/publicacoes>

IBÁ – INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **CENARIOS IBÁ, JANEIRO-2018.** Publicação institucional. ed. 44. 7 p. 2018.

ISO – INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 5267-1:1999 – Pulps - Determination of drainability – Part 1: Schopper-Riegler method.** Geneva, Switzerland. 1999.

KABEL, M. A.; BORNE, H.; VINCKEN, J. P.; VORAGEN, A. G. J.; SCHOLS, H. A. **Structural differences of xylans affect their interaction with cellulose.** Carbohydrate Polymers, v. 69, n. 1, p. 94-105, mai. 2007.

KACURÁKOVÁ, M.; EBRINGEROVÁ, A., HIRSCH, J. E HROMÁDKOVÁ, Z., J. **Infrared study of arabinoxylans.** Sci – Journal of the Science of Food and Agriculture. v. 66. p. 423-427. 1994.

KHALIL, H. P. S. A; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, M. N.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANI, R.; JAWAID, M. **Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review.** Carbohydrate Polymers, v. 99, ed. 2, pp. 649–665. 2014.

KÖHNKE, T.; GATENHOLM, P. **The effect of controlled glucouronoxylan adsorption on drying-induced strength loss of bleached softwood pulp.** Nordic Pulp Paper Research Journal, Stockholm, v. 22, n. 4, p. 508-515, 2007.

KÖHNKE, T.; PUJOLRAS, C.; ROUBROEKS, J. P.; GATENHOLM, P. **The effect of barley husk arabinoxylan adsorption on the properties of cellulose fibres.** Cellulose, v. 15, n. 4, p. 537-546, ago. 2008.

KOUBAA A; ZOLTAN, K. **Measure of the internal bond strength of paper/board.** Tappi Journal, v. 78, n. 3, p.103-111. 1995.

LINDER, A.; BERGMAN, R.; BODIN, A.; GATENHOLM, P. **Mechanism of assembly of xylan onto cellulose surfaces.** Langmuir, v. 19, n. 12, p. 5072-5077, 2003.

LONGUE JR., D.; COLODETTE, J. L. **Remoção de hemiceluloses da madeira por tratamento de auto-hidrólise**. Ciência Florestal, Santa Maria, v. 21, n. 3, p. 541-550, jul.-set., 2011.

MANFREDI, M. **Desenvolvimento de propriedades de papéis reciclados por tratamento ultrassônico e adição de xilanas**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, p. 84. 2010.

MANFREDI, M.; OLIVEIRA, R. C. **Aplicação de tratamento ultrassônico da polpa e adição de xilanas na indústria de fibras secundárias**. XXI Encontro Nacional da TECNICELPA / VI CIADICYP. Lisboa, Portugal (2010).

MILANEZ, A. F.; BARTH, P. P. O.; PINHO, N. C.; VESZ, J. B. V. **Influência das hemiceluloses nas propriedades óticas e físico-mecânicas da polpa**. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL ABTCP, 15, 1982, São Paulo. ABTCP, p. 155-170. 1982.

MOLIN, U.; TEDER, A. **Importance of cellulose/hemicellulose ratio for pulp strength**. Nordic Pulp & Paper Research Journal, Stockholm, v. 17, n. 1, p. 14-9, 2002.

MOLINA, E. M. A.; MOGOLLÓN, G. ; COLODETTE, J. L. **Efecto de las xilanas en la refinabilidad y propiedades físico-mecánicas de pulpa kraft de eucalyptus spp.**. CONGRESO IBEROAMERICANO de INVESTIGACIÓN en CELULOSA y PAPEL. Guadalajara. Anais... 2008.

MOTTA, EDSON; SALGADO, MARIA LUIZA. **O papel: problemas de conservação e restauração**. Petrópolis: Museu de Armas Ferreira Cunha, 1971.

MOUSAVI, S. M. M.; AFRA, E.; TAJVIDI, M.; BOUSFIELD, D. W.; DEGHANI-FIROUZABADI, M. **Application of cellulose nanofibril (CNF) as coating on paperboard at moderate solids content and high coating speed using blade coater**. Progress in Organic Coatings 122, p. 207–218. 2018.

MUGUET, M. C. S. **Métodos alternativos para deposição de xilanas em polpas de eucalipto**. Dissertação de mestrado (profissionalizante). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG. p. 53. 2009.

NEVES, F. L. **Efeito da interação entre fibras virgens e recicladas nas características físicas de cartões multifolhados.** Dissertação de mestrado. ESALQ - Universidade de São Paulo. Piracicaba, SP. p. 73. 2000.

PALADINO, G. **Papel, Técnica e capital: estudo sobre a evolução e mutação nos processos de trabalho e de produção do papel e análise do desenvolvimento do setor papelero no Brasil.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG. p. 364. 1985.

POTULSKI, D. C. **Efeito da incorporação de microfibrilas de celulose sobre as propriedades do papel.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná. Curitiba – PR. 2012.

POTULSKI, D. C. **Influência da nanocelulose nas propriedades físicas e mecânicas de papel primário e reciclado de Pinus e Eucalyptus.** Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR. p. 97 2016.

POTULSKI, D. C.; LOPES, M. S.; MUNIZ, G. I. B. de; CARNEIRO, M. E.; ANDRADE, A. S. de. **Influência da adição de celulose nanofibrilada (cnf) nas propriedades ópticas e físicas do papel.** BIOFIX Scientific Journal v. 3 n. 1 p. 121-129. 2018.

ROGERS, H. J.; PERKINS, H. R. **Cell walls and membranes.** Spon Ltd, London, p. 436, 1968.

SHELLER H.V.; ULVSKOV P. **Hemicelluloses.** Annual Review of Plant Biology. v. 61. p. 263-289. 2010.

SCHÖNBERG, C.; OKSANEM, T.; SUURNÄKKI, A.; KETTUNEM, H.; BUCHERT, J. **The importance of xylan for the strength properties of spruce kraft fibres.** Holzforschung, Berlin, v. 55, n. 6, p. 639-644, 2001.

SCHULZE, E. **Zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der pflanzlichen Zellmembranen.** Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, v. 24, n. 2, p. 2277-2287, 1891.

SILVA, J. C. **Aplicação de enzimas, extração e adição de hemiceluloses combinadas com ondas ultrassônicas para desenvolvimento de propriedades**

de papéis reciclados. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, p. 184. 2011.

SILVA, S. S.; CARVALHO, R. R.; FONSECA, J. L. C.; GARCIA, R. B. **Extração e Caracterização de Xilanas de Sabugos de Milho.** Polímeros: Ciência e Tecnologia - Abr/Jun – p. 25-33. 1998.

SOUSA, J. C. L. DE; REIS, C.; REIS, E. L.; SILVA, C. M.; ALMEIDA, A.; MOREIRA, G. C.; NATALINO, R. **Remoção de cálcio de efluente de máquina de papel por precipitação/coprecipitação.** TECNO-LÓGICA, Santa Cruz do Sul, v. 15, n. 2, p. 62-66, jul./dez. 2011.

TIBOLLA, H., **Produção de nanofibras de celulose por hidrólise enzimática.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP. p.142. 2014.

VALENÇA, A. C. de V.; MATTOS, R. L. G.; FREIRE, M. R. da S. **Produtos florestais: Papelcartão.** BNDES – Área de operações industriais 2, Gerência Setorial 1. Rio de Janeiro – RJ. 8p. 1999.

VIDAL, A. C. F. **O renascimento de um mercado: o setor de celulose solúvel.** BNDES Setorial 38, p. 79-130. Rio de Janeiro – RJ. 2013.

WANG, X. **Improving the papermaking properties of kraft pulp by controlling hornification and internal fibrillation.** Doctoral Thesis, Helsinki University of Technology. Helsinki, Finland, 2006.

WESTBYE, P.; SVANBERG, C.; GATENHOLM, P. **The effect of molecular composition of xylan extracted from birch on its assembly onto bleached softwood kraft pulp.** Holzforschung, Berlin, v. 60, n. 2, p. 143-148, 2006.

WESTBYE, P.; KÖHNKE, T.; GLASSER, W.; GATENHOLM, P. **The influence of lignin on the self-assembly behavior of xylan rich fractions from birch (*Betula pendula*).** Cellulose, v. 14, n. 6, p. 603-613, dez. 2007.

WHISTLER, R. L.; SMART, C. L. **Polysaccharide Chemistry.** Academic Press Inc., New York. p. 493. 1953.

ANEXO A

Tabela 4: Dados obtidos no refino (somente capa) e no teste de resistência a drenagem das polpas.

| Amostra | Revolução | CE (Wh) | Adição (%) | °SR capa | °SR meio |
|------------|-----------|---------|------------|----------|----------|
| Referencia | 3500 | 43 | 0 | 38,5 | 25 |
| Referencia | 3500 | 43 | 0 | 39 | 25 |
| Referencia | 3500 | 43 | 0 | 41,5 | 23 |
| CX-MX | 3500 | 43 | 1 | 39,5 | 24 |
| CX-MX | 3500 | 43 | 1 | 36 | 24 |
| CX-MX | 3500 | 43 | 3 | 40 | 26 |
| CX-MX | 3500 | 43 | 3 | 36,5 | 26 |
| CX-MX | 3500 | 44 | 5 | 36 | 24,5 |
| CX-MX | 3500 | 44 | 5 | 39,5 | 24,5 |
| CN-MN | 3500 | 43 | 1 | 44 | 27,5 |
| CN-MN | 3500 | 43 | 1 | 45 | 27,5 |
| CN-MN | 3500 | 43 | 3 | 52 | 41 |
| CN-MN | 3500 | 44 | 3 | 51 | 41 |
| CN-MN | 3500 | 44 | 5 | 59 | 53 |
| CN-MN | 3500 | 43 | 5 | 64 | 53 |
| CN-MX | 3500 | 43 | 1 | 43 | 25 |
| CN-MX | 3500 | 43 | 1 | 42,5 | 25 |
| CN-MX | 3500 | 43 | 3 | 52 | 26 |
| CN-MX | 3500 | 45 | 3 | 51,5 | 26 |
| CN-MX | 3500 | 43 | 5 | 55 | 21,5 |
| CN-MX | 3500 | 42 | 5 | 59 | 21,5 |
| CX-MN | 3500 | 44 | 1 | 40,5 | 29 |
| CX-MN | 3500 | 44 | 1 | 37 | 29 |
| CX-MN | 3500 | 4 | 3 | 40 | 42 |
| CX-MN | 3500 | 44 | 3 | 35 | 42 |
| CX-MN | 3500 | 42 | 5 | 40,5 | 49,5 |
| CX-MN | 3500 | 44 | 5 | 34,75 | 49,5 |
| CXN-MXN | 3500 | 42 | 1 | 38,5 | 28 |
| CXN-MXN | 3500 | 44 | 1 | 43 | 28 |
| CXN-MXN | 3500 | 42 | 3 | 46 | 34 |
| CXN-MXN | 3500 | 43 | 3 | 46 | 34 |
| CXN-MXN | 3500 | 42 | 5 | 52 | 38,5 |
| CXN-MXN | 3500 | 43 | 5 | 53 | 38,5 |

* O número de revoluções foi estabelecido para gerar um grau de refino de 38°SR antes da adição de componentes na camada capa. A adição de componentes aumentou a resistência à drenagem, o que já era esperado devido ao melhor fechamento da malha fibrosa.

ANEXO B

Tabela 5 (a-c): Valores médios de Resistência de ligações interfibras, Scott Bond, Rigidez Taber, Índice de tração, Energia de deformação (TEA), Módulo de elasticidade (MOE), Índice de arrebatamento, Teste de compressão do corrugado (CMT), Teste de compressão do anel (RCT), Resistência à passagem de ar, Espessura, Gramatura, Peso específico aparente, Volume específico aparente, Alvura, Brancura, Opacidade e Dispersão de luz para os respectivos tratamentos, analisados pelo teste de Dunnett ao nível de 5% de confiança.

Tabela 5(a).

| TRAT. | COMP. | Ní (%) | Res. Lig. Interfibras (J/m ²) | Scott Bond (J/m ²) | Rigidez Taber (mN.m) | I. Tração (N.m/g) | TEA (J/m ²) | MOE (MN.m/Kg) |
|-------|---------|--------|---|--------------------------------|----------------------|-------------------|-------------------------|---------------|
| 0 | REF. | - | 13,4870 | 5,00 | 40,6600 | 30,5270 | 218,3830 | 3,5170 |
| 1 | CX-MX | 1 | 21,7780* | 6,00 | 38,9420 | 30,2620 | 240,6650 | 3,2490 |
| 2 | CX-MX | 3 | 23,8340* | 5,50 | 39,6380 | 30,5860 | 244,9620 | 3,2050* |
| 3 | CX-MX | 5 | 26,6890* | 6,00 | 38,4210 | 31,6860 | 258,8320* | 3,3580 |
| 4 | CN-MN | 1 | 21,1500* | 8,50* | 36,7310* | 33,4190* | 274,1640* | 3,2820 |
| 5 | CN-MN | 3 | 28,8530* | 16,50* | 36,1060* | 38,0290* | 328,8350* | 3,5190 |
| 6 | CN-MN | 5 | 38,3470* | 26,50* | 34,5380* | 42,7550* | 425,9770* | 3,6150 |
| 7 | CN-MX | 1 | 21,5770* | 6,00 | 39,1500 | 32,1990* | 241,7430 | 3,4010 |
| 8 | CN-MX | 3 | 21,8760* | 6,00 | 37,6380* | 32,9410* | 286,6210* | 3,3460 |
| 9 | CN-MX | 5 | 20,3310* | 8,00 | 37,3060* | 33,6300* | 280,2300* | 3,450 |
| 10 | CX-MN | 1 | 23,2970* | 10,50* | 36,8130* | 32,7100* | 263,9820* | 3,2760 |
| 11 | CX-MN | 3 | 27,8180* | 16,50* | 34,7210* | 35,6530* | 296,7720* | 3,340 |
| 12 | CX-MN | 5 | 33,7900* | 21,50* | 33,3810* | 38,6160* | 362,8090* | 3,4550 |
| 13 | CXN-MXN | 1 | 24,4110* | 7,00 | 39,6790 | 32,4630* | 249,4150 | 3,3720 |
| 14 | CXN-MXN | 3 | 28,2890* | 12,50* | 37,6880* | 36,0320* | 303,4070* | 3,5060 |
| 15 | CXN-MXN | 5 | 25,0190* | 13,00* | 37,3060* | 37,5910* | 334,1910* | 3,5420 |

As médias com asterisco (*) na coluna diferem da referência ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de DUNNETT.

Tabela 5(b).

| TRAT. | COMP. | Ní (%) | CMT (N) | RCT (KN/m) | I. A. (Kpa.m ² /g) | RPA (s/100cm ³) | E (µm) | G (g/m ²) |
|-------|---------|--------|-----------|------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------|-----------------------|
| 0 | REF. | - | 105,2570 | 1,7500 | 2,0860 | 20,1780 | 741,8250 | 313,4328 |
| 1 | CX-MX | 1 | 115,7080* | 1,9510* | 2,1170 | 19,1010 | 720,6500* | 312,9851 |
| 2 | CX-MX | 3 | 127,1700* | 2,0310* | 2,1480 | 20,8130 | 725,2500 | 313,9801 |
| 3 | CX-MX | 5 | 130,3930* | 2,0670* | 2,1380 | 25,4300 | 702,7250* | 314,2289 |
| 4 | CN-MN | 1 | 122,4800* | 2,2360* | 2,2030 | 33,5450* | 671,9750* | 311,1940 |
| 5 | CN-MN | 3 | 153,5600* | 3,1090* | 2,5150* | 53,7510* | 640,9500* | 313,9304 |
| 6 | CN-MN | 5 | 187,8200* | 3,2560* | 2,7560* | 98,8490* | 617,6800* | 316,2686* |
| 7 | CN-MX | 1 | 110,6880 | 2,0430* | 2,1320 | 30,1130* | 695,4500* | 309,4030* |
| 8 | CN-MX | 3 | 110,9270 | 2,0790* | 2,3050* | 50,8370* | 682,4500* | 310,1990* |
| 9 | CN-MX | 5 | 112,8000 | 2,1970* | 2,3720* | 72,3590* | 676,4000* | 309,2537* |
| 10 | CX-MN | 1 | 119,3400* | 2,3140* | 2,1340 | 25,1750 | 674,8500* | 310,4478* |
| 11 | CX-MN | 3 | 148,5400* | 3,0130* | 2,3050* | 21,6790 | 665,2000* | 311,3433 |
| 12 | CX-MN | 5 | 170,6100* | 3,3250* | 2,5850* | 28,3210* | 644,6500* | 313,2338 |
| 13 | CXN-MXN | 1 | 136,8250* | 2,2900* | 2,1580 | 27,3280* | 695,0750* | 315,4229 |
| 14 | CXN-MXN | 3 | 147,8400* | 2,7390* | 2,3770* | 40,7220* | 675,6250* | 313,9304 |
| 15 | CXN-MXN | 5 | 160,5000* | 2,9240* | 2,5740* | 54,7840* | 662,8750* | 313,1343 |

Tabela 5(c).

| TRAT. | COMP. | Ní (%) | PEA (Kg/m ³) | VEA (cm ³ /g) | Alvura (ISO) | Brancura (CIE) | Opacidade (%) | Dispersão de Luz |
|-------|---------|--------|--------------------------|--------------------------|--------------|----------------|---------------|------------------|
| 0 | REF. | - | 422,844 | 2,367 | 80,7600 | 61,6250 | 99,6550 | 52,5950 |
| 1 | CX-MX | 1 | 434,356 | 2,302* | 81,2400 | 63,3800 | 99,6850* | 53,5300 |
| 2 | CX-MX | 3 | 432,985 | 2,31 | 80,8900 | 63,5150 | 99,7850* | 55,4850 |
| 3 | CX-MX | 5 | 447,213* | 2,236* | 79,9100 | 61,4350 | 99,6800* | 49,8550 |
| 4 | CN-MN | 1 | 463,189* | 2,159* | 81,0450 | 63,4550 | 99,7050* | 53,5950 |
| 5 | CN-MN | 3 | 489,874* | 2,042* | 79,8750 | 61,7250 | 99,7800* | 52,2400 |
| 6 | CN-MN | 5 | 512,236* | 1,953* | 79,5050 | 62,4400 | 99,8950* | 57,0000 |
| 7 | CN-MX | 1 | 444,985* | 2,248* | 80,7300 | 61,7850 | 99,6950* | 53,9450 |
| 8 | CN-MX | 3 | 454,64* | 2,2* | 80,3550 | 61,8800 | 99,7400* | 54,0800 |
| 9 | CN-MX | 5 | 457,442* | 2,187* | 80,1200 | 61,6950 | 99,7400* | 52,7600 |
| 10 | CX-MN | 1 | 460,099* | 2,174* | 80,9150 | 62,9300 | 99,8300* | 60,2000 |
| 11 | CX-MN | 3 | 468,466* | 2,137* | 80,3500 | 63,6050 | 99,8600* | 57,2600 |
| 12 | CX-MN | 5 | 486,092* | 2,058* | 80,2950 | 64,4700 | 99,9450* | 65,6750* |
| 13 | CXN-MXN | 1 | 453,977* | 2,204* | 81,1350 | 63,9550 | 99,7350* | 53,7550 |
| 14 | CXN-MXN | 3 | 464,953* | 2,153* | 80,8500 | 64,1650 | 99,8000* | 55,8600 |
| 15 | CXN-MXN | 5 | 472,486* | 2,117* | 79,9450 | 61,8050 | 99,8700* | 60,5350 |

As médias com asterisco (*) na coluna diferem da referência ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de DUNNETT.

ANEXO C

Tabela 6 (a-r): Análise de variância para as propriedades Resistência de ligações interfibras, Scott Bond, Rigidez Taber, Índice de tração, Energia de deformação (TEA), Módulo de elasticidade (MOE), Índice de arrebentamento, Teste de compressão do corrugado (CMT), Teste de compressão do anel (RCT), Resistência à passagem de ar, Espessura, Gramatura, Peso específico aparente, Volume específico aparente, Alvura, Brancura, Opacidade e Dispersão de luz.

Tabela 6(a). ANOVA para a propriedade Resistência das Ligações Interfibras.

| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
|--------------------------|------------|-----------|-----------|----------|----------------|------------------|
| Composição | 1.292,4128 | 4 | 323,1032 | 31,3164* | 1,91E-18 | 2,4387 |
| Ni | 1.029,8042 | 2 | 514,9021 | 49,9063* | 5,94E-17 | 3,0632 |
| Comp x Ni | 1.230,3385 | 8 | 153,7923 | 14,9061* | 1,68E-15 | 2,0076 |
| Resíduo | 1.392,8469 | 135 | 10,3174 | | | |
| Total | 4.945,4024 | 149 | | | | |

Tabela 6(b). ANOVA para a propriedade Scott Bond.

| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
|--------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|----------------|------------------|
| Composição | 3.290,0000 | 4 | 822,5000 | 109,9381* | 1,79E-41 | 2,4387 |
| Ni | 1.369,3333 | 2 | 684,6667 | 91,5149* | 7,6E-26 | 3,0632 |
| Comp x Ni | 1.114,0000 | 8 | 139,2500 | 18,6126* | 1,36E-18 | 2,0076 |
| Resíduo | 1.010,0000 | 135 | 7,4815 | | | |
| Total | 6.783,3333 | 149 | | | | |

Tabela 6(c). ANOVA para a propriedade Rigidez Taber.

| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------|------------------|
| Composição | 286,3246 | 4 | 71,5812 | 32,5736* | 1,21E-17 | 2,4582 |
| Ni | 86,0312 | 2 | 43,0156 | 19,5746* | 5,95E-08 | 3,0829 |
| Comp x Ni | 29,6395 | 8 | 3,7049 | 1,6860 | 0,1103 | 2,0278 |
| Resíduo | 230,7397 | 105 | 2,1975 | | | |
| Total | 632,7350 | 119 | | | | |

Tabela 6(d). ANOVA para a propriedade Índice de Tração.

| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
|--------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|----------------|------------------|
| Composição | 919,1376 | 4 | 229,7844 | 178,1369* | 8,09E-53 | 2,4387 |
| Ni | 539,8422 | 2 | 269,9211 | 209,2523* | 4,33E-42 | 3,0632 |
| Comp x Ni | 229,9909 | 8 | 28,7489 | 22,2871* | 2,23E-21 | 2,0076 |
| Resíduo | 174,1408 | 135 | 1,2899 | | | |
| Total | 1.863,1115 | 149 | | | | |

* (F significativo a 1% de probabilidade)

** (F significativo a 5% de probabilidade)

Tabela 6(e). ANOVA para a propriedade TEA.

| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
|--------------------------|---------------|-----------|-------------|-----------|----------------|------------------|
| Composição | 158.666,69342 | 4 | 39.666,6734 | 48,67984* | 2,72E-25 | 2,4387 |
| Ni | 153.757,86577 | 2 | 76.878,9329 | 94,34757* | 2,31E-26 | 3,0632 |
| Comp x Ni | 65.583,09957 | 8 | 8.197,8874 | 10,06063* | 6,15E-11 | 2,0076 |
| Resíduo | 110.004,48353 | 135 | 814,8480 | | | |
| Total | 488.012,14228 | 149 | | | | |

Tabela 6(f). ANOVA para a propriedade MOE.

| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------|------------------|
| Composição | 0,8695 | 4 | 0,2174 | 9,4635* | 8,96E-07 | 2,4387 |
| Ni | 0,7150 | 2 | 0,3575 | 15,5648* | 8,27E-07 | 3,0632 |
| Comp x Ni | 0,3758 | 8 | 0,0470 | 2,0454** | 0,0456 | 2,0076 |
| Resíduo | 3,1008 | 135 | 0,0230 | | | |
| Total | 5,0611 | 149 | | | | |

Tabela 6(g). ANOVA para a propriedade CMT.

| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
|--------------------------|-------------|-----------|-------------|-----------|----------------|------------------|
| Composição | 40.019,5284 | 4 | 10.004,8821 | 148,8917* | 1,77E-48 | 2,4387 |
| Ni | 24.701,2174 | 2 | 12.350,6087 | 183,8006* | 2,92E-39 | 3,0632 |
| Comp x Ni | 13.915,1794 | 8 | 1.739,3974 | 25,8856* | 7,08E-24 | 2,0076 |
| Resíduo | 9.071,4180 | 135 | 67,1957 | | | |
| Total | 87.707,3432 | 149 | | | | |

Tabela 6(h). ANOVA para a propriedade RCT.

| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------------|------------------|
| Composição | 20,8119 | 4 | 5,2030 | 226,6766* | 7,52E-59 | 2,4387 |
| Ni | 9,2119 | 2 | 4,6059 | 200,6651* | 3,64E-41 | 3,0632 |
| Comp x Ni | 4,5550 | 8 | 0,5694 | 24,8060* | 3,78E-23 | 2,0076 |
| Resíduo | 3,0987 | 135 | 0,0230 | | | |
| Total | 37,6775 | 149 | | | | |

Tabela 6(i). ANOVA para a propriedade Índice de Arrebetamento.

| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------------|------------------|
| Composição | 2,0831 | 4 | 0,5208 | 47,0418* | 1,04E-24 | 2,4387 |
| Ni | 2,8289 | 2 | 1,4145 | 127,7679* | 7,25E-32 | 3,0632 |
| Comp x Ni | 0,9214 | 8 | 0,1152 | 10,4036* | 2,78E-11 | 2,0076 |
| Resíduo | 1,4945 | 135 | 0,0111 | | | |
| Total | 7,3280 | 149 | | | | |

* (F significativo a 1% de probabilidade)

** (F significativo a 5% de probabilidade)

Tabela 6(j). ANOVA para a propriedade Resistência a passagem de ar.

| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
|--------------------------|-------------|-----------|------------|-----------|----------------|------------------|
| Composição | 27.967,1341 | 4 | 6.991,7835 | 336,3641* | 6,76E-59 | 2,4582 |
| Ni | 17.113,8017 | 2 | 8.556,9008 | 411,6595* | 2,03E-50 | 3,0829 |
| Comp x Ni | 11.274,5475 | 8 | 1.409,3184 | 67,8002* | 5,38E-38 | 2,0278 |
| Resíduo | 2.182,5675 | 105 | 20,7864 | | | |
| Total | 58.538,0507 | 119 | | | | |

Tabela 6(k). ANOVA para a propriedade Espessura.

| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
|--------------------------|--------------|-----------|-------------|-----------|----------------|------------------|
| Composição | 88.686,5522 | 4 | 22.171,6381 | 147,7730* | 2,68E-48 | 2,4387 |
| Ni | 23.706,5437 | 2 | 11.853,2719 | 79,0015* | 1,92E-23 | 3,0632 |
| Comp x Ni | 5.878,4790 | 8 | 734,8099 | 4,8975* | 2,52E-05 | 2,0076 |
| Resíduo | 20.255,1973 | 135 | 150,0385 | | | |
| Total | 138.526,7722 | 149 | | | | |

Tabela 6(l). ANOVA para a propriedade Gramatura.

| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
|--------------------------|------------|-----------|-----------|----------|----------------|------------------|
| Composição | 447,0120 | 4 | 111,7530 | 28,9391* | 2,27E-17 | 2,4387 |
| Ni | 44,9197 | 2 | 22,4598 | 5,8161* | 0,0038 | 3,0632 |
| Comp x Ni | 165,3886 | 8 | 20,6736 | 5,3536* | 7,52E-06 | 2,0076 |
| Resíduo | 521,3237 | 135 | 3,8617 | | | |
| Total | 1.178,6441 | 149 | | | | |

Tabela 6(m). ANOVA para a propriedade PEA.

| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
|--------------------------|-------------|-----------|-------------|-----------|----------------|------------------|
| Composição | 43.489,6166 | 4 | 10.872,4041 | 120,6238* | 1,45E-43 | 2,4387 |
| Ni | 14.162,9353 | 2 | 7.081,4676 | 78,5653* | 2,35E-23 | 3,0632 |
| Comp x Ni | 5.235,7432 | 8 | 654,4679 | 7,2610* | 5,45E-08 | 2,0076 |
| Resíduo | 12.168,1987 | 135 | 90,1348 | | | |
| Total | 75.056,4939 | 149 | | | | |

Tabela 6(n). ANOVA para a propriedade VEA.

| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------------|------------------|
| Composição | 0,9256 | 4 | 0,2314 | 120,4302* | 1,57E-43 | 2,4387 |
| Ni | 0,2872 | 2 | 0,1436 | 74,7361* | 1,41E-22 | 3,0632 |
| Comp x Ni | 0,0880 | 8 | 0,0110 | 5,7220* | 2,86E-06 | 2,0076 |
| Resíduo | 0,2594 | 135 | 0,0019 | | | |
| Total | 1,5602 | 149 | | | | |

* (F significativo a 1% de probabilidade)

** (F significativo a 5% de probabilidade)

Tabela 6(o). ANOVA para a propriedade Alvura.

| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------|------------------|
| Composição | 1,1331 | 4 | 0,2833 | 1,0689 | 0,4061 | 3,0556 |
| Ni | 5,5995 | 2 | 2,7997 | 10,5645* | 0,0014 | 3,6823 |
| Comp x Ni | 1,2806 | 8 | 0,1601 | 0,6040 | 0,7610 | 2,6408 |
| Resíduo | 3,9752 | 15 | 0,2650 | | | |
| Total | 11,9884 | 29 | | | | |

Tabela 6(p). ANOVA para a propriedade Brancura.

| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------|------------------|
| Composição | 12,6367 | 4 | 3,1592 | 2,3643 | 0,0997 | 3,0556 |
| Ni | 3,0728 | 2 | 1,5364 | 1,1498 | 0,3431 | 3,6823 |
| Comp x Ni | 14,6106 | 8 | 1,8263 | 1,3668 | 0,2864 | 2,6408 |
| Resíduo | 20,0431 | 15 | 1,3362 | | | |
| Total | 50,3631 | 29 | | | | |

Tabela 6(q). ANOVA para a propriedade Opacidade.

| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------|------------------|
| Composição | 0,1038 | 4 | 0,0260 | 4,7174** | 0,0115 | 3,0556 |
| Ni | 0,0476 | 2 | 0,0238 | 4,3228** | 0,0329 | 3,6823 |
| Comp x Ni | 0,0383 | 8 | 0,0048 | 0,8689 | 0,5623 | 2,6408 |
| Resíduo | 0,0825 | 15 | 0,0055 | | | |
| Total | 0,2722 | 29 | | | | |

Tabela 6(r). ANOVA para a propriedade Dispersão de Luz.

| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------|------------------|
| Composição | 261,4740 | 4 | 65,3685 | 4,4079** | 0,0149 | 3,0556 |
| Ni | 31,3947 | 2 | 15,6973 | 1,0585 | 0,3715 | 3,6823 |
| Comp x Ni | 148,5810 | 8 | 18,5726 | 1,2524 | 0,3363 | 2,6408 |
| Resíduo | 222,4492 | 15 | 14,8299 | | | |
| Total | 663,8988 | 29 | | | | |

* (F significativo a 1% de probabilidade)

** (F significativo a 5% de probabilidade)

ANEXO D

Tabela 7 (a-b): Valores médios de Resistência de ligações interfibras, Scott Bond, Rigidez Taber, Índice de tração, Energia de deformação (TEA), Módulo de elasticidade (MOE), Índice de arrebentamento, Teste de compressão do corrugado (CMT), Teste de compressão do anel (RCT), Resistência à passagem de ar, Espessura, Gramatura, Peso específico aparente, Volume específico aparente, Alvura, Brancura, Opacidade e Dispersão de luz, para as respectivas combinações de composição e níveis de adição, analisados pelo teste Tukey a 5% de significância.

Tabela 7(a).

| COMP | Resistência de ligações interfibras | | | Scott Bond | | |
|-------------|-------------------------------------|-----------|-----------|------------|---------|---------|
| | Ni 1% | Ni 3% | Ni 5% | Ni 1% | Ni 3% | Ni 5% |
| 1 - CX-MX | 21,7780 a | 23,8340 b | 26,6890 c | 6,00 b | 5,50 c | 6,00 d |
| 2 - CN-MN | 21,1500 a | 28,8530 a | 38,3470 a | 8,50 ab | 16,50 a | 26,50 a |
| 3 - CN-MX | 21,5770 a | 21,8760 b | 20,3310 d | 6,00 b | 6,00 c | 8,00 d |
| 4 - CX-MN | 23,2970 a | 27,8180 a | 33,7900 b | 10,50 a | 16,50 a | 21,50 b |
| 5 - CXN-MXN | 24,4110 a | 28,2890 a | 25,0190 c | 7,00 b | 12,50 b | 13,00 c |

| COMP | Rigidez Taber | | | Índice de Tração | | |
|-------------|---------------|------------|-----------|------------------|-----------|-----------|
| | Ni 1% | Ni 3% | Ni 5% | Ni 1% | Ni 3% | Ni 5% |
| 1 - CX-MX | 38,9420 a | 39,6380 a | 38,4210 a | 30,2620 b | 30,5860 d | 31,6860 d |
| 2 - CN-MN | 36,7310 b | 36,1060 bc | 34,5380 b | 33,4190 a | 38,0290 a | 42,7550 a |
| 3 - CN-MX | 39,150 a | 37,6380 a | 37,3060 a | 32,1990 a | 32,9410 c | 33,6300 c |
| 4 - CX-MN | 36,8130 b | 34,7210 c | 33,3810 b | 32,7100 a | 35,6530 b | 38,6160 b |
| 5 - CXN-MXN | 39,6790 a | 37,6880 ab | 37,3060 a | 32,4630 a | 36,0320 b | 37,5910 b |

| COMP | TEA | | | MOE | | |
|-------------|------------|-------------|------------|----------|-----------|-----------|
| | Ni 1% | Ni 3% | Ni 5% | Ni 1% | Ni 3% | Ni 5% |
| 1 - CX-MX | 240,6650 a | 244,9620 c | 258,8320 c | 3,2490 a | 3,2050 b | 3,3580 b |
| 2 - CN-MN | 274,1640 a | 328,8350 a | 425,9770 a | 3,2820 a | 3,5190 a | 3,6150 a |
| 3 - CN-MX | 241,7430 a | 286,6210 b | 280,2300 c | 3,4010 a | 3,3460 ab | 3,4500 ab |
| 4 - CX-MN | 263,9820 a | 296,7720 ab | 362,8090 b | 3,2760 a | 3,3400 ab | 3,4550 ab |
| 5 - CXN-MXN | 249,4150 a | 303,4070 ab | 334,1910 b | 3,3720 a | 3,5060 a | 3,5420 ab |

| COMP | CMT | | | RCT | | |
|-------------|-------------|------------|------------|----------|----------|----------|
| | Ni 1% | Ni 3% | Ni 5% | Ni 1% | Ni 3% | Ni 5% |
| 1 - CX-MX | 115,7080 bc | 127,1700 b | 130,3930 d | 1,9510 b | 2,0310 c | 2,0670 c |
| 2 - CN-MN | 122,4800 b | 153,5600 a | 187,8200 a | 2,2360 a | 3,1090 a | 3,2560 a |
| 3 - CN-MX | 110,6880 c | 110,9270 c | 112,8000 e | 2,0430 b | 2,0790 c | 2,1970 c |
| 4 - CX-MN | 119,3400 bc | 148,5400 a | 170,6100 b | 2,3140 a | 3,0130 a | 3,3250 a |
| 5 - CXN-MXN | 136,8250 a | 147,8400 a | 160,5000 c | 2,2900 a | 2,7390 b | 2,9240 b |

| COMP | Índice de arrebentamento | | | Resistência a passagem de ar | | |
|-------------|--------------------------|-----------|----------|------------------------------|-----------|-----------|
| | Ni 1% | Ni 3% | Ni 5% | Ni 1% | Ni 3% | Ni 5% |
| 1 - CX-MX | 2,1170 a | 2,1480 c | 2,1380 d | 19,1010 c | 20,8130 c | 25,4300 d |
| 2 - CN-MN | 2,2030 a | 2,5150 a | 2,7560 a | 33,5450 a | 53,7510 a | 98,8490 a |
| 3 - CN-MX | 2,1320 a | 2,3050 b | 2,3720 c | 30,1130 ab | 50,8370 a | 72,3590 b |
| 4 - CX-MN | 2,1340 a | 2,3050 b | 2,5850 b | 25,1750 b | 21,6790 c | 28,3210 d |
| 5 - CXN-MXN | 2,1580 a | 2,3770 ab | 2,5740 b | 27,3280 b | 40,7220 b | 54,7840 c |

As médias seguidas de pelo menos uma mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de TUKEY.

Tabela 7(b).

| COMP | Espessura | | | Gramatura | | |
|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| | Ni 1% | Ni 3% | Ni 5% | Ni 1% | Ni 3% | Ni 5% |
| 1 - CX-MX | 720,6500 a | 725,2500 a | 702,7250 a | 312,9850 b | 313,9801 a | 314,2288 ab |
| 2 - CN-MN | 671,9750 c | 640,9500 d | 617,6800 d | 311,1940 bc | 313,9304 a | 316,2687 a |
| 3 - CN-MX | 695,4500 b | 682,4500 b | 676,4000 b | 309,4030 c | 310,1990 b | 309,2537 c |
| 4 - CX-MN | 674,8500 c | 665,2000 c | 644,6500 c | 310,4480 c | 311,3433 b | 313,2339 b |
| 5 - CXN-MXN | 695,0750 b | 675,6250 bc | 662,8750 b | 315,4230 a | 313,9303 a | 313,1344 b |

| COMP | PEA | | | VEA | | |
|-------------|------------|------------|------------|-----------|----------|----------|
| | Ni 1% | Ni 3% | Ni 5% | Ni 1% | Ni 3% | Ni 5% |
| 1 - CX-MX | 434,3560 d | 432,9850 c | 447,2130 d | 2,3020 a | 2,3100 a | 2,2360 a |
| 2 - CN-MN | 463,1890 a | 489,8740 a | 512,2360 a | 2,1590 c | 2,0420 c | 1,9530 d |
| 3 - CN-MX | 444,9850 c | 454,640 b | 457,4420 d | 2,2480 b | 2,2000 b | 2,1870 a |
| 4 - CX-MN | 460,0990ab | 468,4660 b | 486,0920 b | 2,1740 c | 2,1370 b | 2,0580 c |
| 5 - CXN-MXN | 453,9770bc | 464,9530 b | 472,4860 c | 2,2040 bc | 2,1530 b | 2,1170 b |

| COMP | Alvura | | | Brancura | | |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | Ni 1% | Ni 3% | Ni 5% | Ni 1% | Ni 3% | Ni 5% |
| 1 - CX-MX | 81,2400 a | 80,8900 a | 79,9100 a | 63,3800 a | 63,5150 a | 61,4350 a |
| 2 - CN-MN | 81,0450 a | 79,8750 a | 79,5050 a | 63,4550 a | 61,7250 a | 62,4400 a |
| 3 - CN-MX | 80,7300 a | 80,3550 a | 80,1200 a | 61,7850 a | 61,8800 a | 61,6950 a |
| 4 - CX-MN | 80,9150 a | 80,3500 a | 80,2950 a | 62,9300 a | 63,6050 a | 64,4700 a |
| 5 - CXN-MXN | 81,1350 a | 80,8500 a | 79,9450 a | 63,9550 a | 64,1650 a | 61,8050 a |

| COMP | Opacidade | | | Dispersão de Luz | | |
|-------------|------------|-----------|-----------|------------------|-----------|-----------|
| | Ni 1% | Ni 3% | Ni 5% | Ni 1% | Ni 3% | Ni 5% |
| 1 - CX-MX | 99,6850 b | 99,7850 a | 99,6800 a | 53,5300 a | 55,4850 a | 49,8550 a |
| 2 - CN-MN | 99,7050 b | 99,7800 a | 99,8950 a | 53,5950 a | 52,2400 a | 57,0000 a |
| 3 - CN-MX | 99,6950 b | 99,7400 a | 99,7400 a | 53,9450 a | 54,0800 a | 52,7600 a |
| 4 - CX-MN | 99,8300 a | 99,8600 a | 99,9450 a | 60,2000 a | 57,2600 a | 65,6750 a |
| 5 - CXN-MXN | 99,7350 ab | 99,8000 a | 99,8700 a | 53,7550 a | 55,8600 a | 60,5350 a |

As médias seguidas de pelo menos uma mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de TUKEY.

ANEXO E

Tabela 8 (a-b): Equações geradas pelas regressões lineares e não lineares entre os níveis de adição e ajustadas individualmente para cada tratamento, para as propriedades de Resistência de ligações interfibras, Scott Bond, Rigidez Taber, Índice de tração, Energia de deformação (TEA), Módulo de elasticidade (MOE), Índice de arrebentamento, Teste de compressão do corrugado (CMT), Teste de compressão do anel (RCT), Resistência à passagem de ar, Espessura, Gramatura, Peso específico aparente, Volume específico aparente, Alvura, Brancura, Opacidade e Dispersão de luz.

Tabela 8(a).

| Comp. | Resistência das Ligações Interfibras | | Scott Bond | |
|-----------|--------------------------------------|--------------|--------------------------------|--------------|
| 1-CX-MX | $Y=14,7031+5,4169*x-0,6222*x^2$ | $R^2=0,9048$ | $Y=5,2613+0,2789*x-0,0302*x^2$ | $R^2=0,3824$ |
| 2-CN-MN | $Y=14,7339+4,7668*x$ | $R^2=0,9872$ | $Y=4,4576+4,2966*x$ | $R^2=0,9949$ |
| 3-CN-MX | $Y=14,6527+5,6613*x-0,9226*x^2$ | $R^2=0,8190$ | $Y=6,1864+3,1949*x$ | $R^2=0,9765$ |
| 4-CX-MN | $Y=14,7885+6,6596*x-0,5914*x^2$ | $R^2=0,9521$ | $Y=5,0678+0,5254*x$ | $R^2=0,8573$ |
| 5-CXN-MXN | $Y=14,5008+9,5048*x-1,4954*x^2$ | $R^2=0,9486$ | $Y=4,5779+3,5879*x-0,3744*x^2$ | $R^2=0,9768$ |

| Comp. | Rigidez Taber | | Índice de Tração | |
|-----------|---------------------------------|--------------|---------------------------------|--------------|
| 1-CX-MX | $Y=40,7594-1,4092*x+0,1422*x^2$ | $R^2=0,5572$ | $Y=30,5051-0,3121*x+0,1100*x^2$ | $R^2=0,9975$ |
| 2-CN-MN | $Y=40,0216-2,3544*x+0,2611*x^2$ | $R^2=0,8753$ | $Y=30,7461+2,4162*x$ | $R^2=0,9986$ |
| 3-CN-MX | $Y=40,6100-1,5437*x+0,1773*x^2$ | $R^2=0,9978$ | $Y=30,7330+1,2087*x-0,1289*x^2$ | $R^2=0,9505$ |
| 4-CX-MN | $Y=40,2547-3,0169*x+0,3345*x^2$ | $R^2=0,9662$ | $Y=30,8130+1,5838*x$ | $R^2=0,9946$ |
| 5-CXN-MXN | $Y=40,7594-1,4092*x+0,1422*x^2$ | $R^2=0,9920$ | $Y=30,4302+2,4082*x-0,1937*x^2$ | $R^2=0,9981$ |

| Comp. | TEA | | MOE | |
|-----------|-----------------------------------|--------------|--------------------------------|--------------|
| 1-CX-MX | $Y=218+19,8819*x^0,3985$ | $R^2=0,9637$ | $Y=3,4893-0,2295*x+0,0411*x^2$ | $R^2=0,9177$ |
| 2-CN-MN | $Y=222,7556+39,5390*x$ | $R^2=0,9852$ | $Y=3,4517-0,0683*x+0,0212*x^2$ | $R^2=0,5594$ |
| 3-CN-MX | $Y=215,4395+36,4835*x-4,6609*x^2$ | $R^2=0,9828$ | $Y=3,5124-0,1253*x+0,0226*x^2$ | $R^2=0,9915$ |
| 4-CX-MN | $Y=224,6275+27,0484*x$ | $R^2=0,9747$ | $Y=3,4762-0,1542*x+0,0306*x^2$ | $R^2=0,7093$ |
| 5-CXN-MXN | $Y=223,9583+23,2847*x$ | $R^2=0,9796$ | $Y=3,4770-0,0415*x+0,0115*x^2$ | $R^2=0,4308$ |

| Comp. | CMT | | RCT | |
|-----------|---|--------------|---------------------------------------|--------------|
| 1-CX-MX | $Y=105,5192+10,8828*x-1,1855*x^2$ | $R^2=0,9989$ | $Y=1,7732+0,1535*x-0,0193*x^2$ | $R^2=0,9443$ |
| 2-CN-MN | $Y=105,4026+16,3896*x$ | $R^2=0,9996$ | $Y=1,7142+0,6585*x-0,0695*x^2$ | $R^2=0,9948$ |
| 3-CN-MX | $Y=105,2723+6,6702*(1-\exp(-1,5845*x))$ | $R^2=0,9472$ | $Y=1,7529+0,3973*(1-\exp(-1,1810*x))$ | $R^2=0,9438$ |
| 4-CX-MN | $Y=106,2552+13,1918*x$ | $R^2=0,9958$ | $Y=1,7612+0,5869*x-0,0550*x^2$ | $R^2=0,9995$ |
| 5-CXN-MXN | $Y=109,5468+21,5762*x-2,3415*x^2$ | $R^2=0,9317$ | $Y=1,7848+0,4936*x-0,0537*x^2$ | $R^2=0,9908$ |

| Comp. | Índice de Arrebentamento | | Resistência a Passagem de Ar | |
|-----------|--------------------------------|--------------|---------------------------------|--------------|
| 1-CX-MX | $Y=2,0500+0,0632*x-0,0092*x^2$ | $R^2=0,9562$ | $Y=20,0425-1,1310*x+0,4437*x^2$ | $R^2=0,9951$ |
| 2-CN-MN | $Y=2,0568+0,1434*x$ | $R^2=0,9957$ | $Y=22,2038+5,6342*x+1,9086*x^2$ | $R^2=0,9928$ |
| 3-CN-MX | $Y=2,0373+0,1157*x-0,0097*x^2$ | $R^2=0,9969$ | $Y=19,8689+10,4457*x$ | $R^2=0,9998$ |
| 4-CX-MN | $Y=2,0504+0,0604*x+0,0092*x^2$ | $R^2=0,9981$ | $Y=21,8740-0,1394*x+0,2603*x^2$ | $R^2=0,5522$ |
| 5-CXN-MXN | $Y=2,0491+0,1062*x$ | $R^2=0,9990$ | $Y=20,2489+6,8907*x$ | $R^2=0,9999$ |

| Comp. | Espessura | | Gramatura | |
|-----------|-----------------------------------|--------------|----------------------------------|--------------|
| 1-CX-MX | $Y=736,4144-5,4416*x-0,1781*x^2$ | $R^2=0,7652$ | $Y=313,2358+0,0949*x+0,0237*x^2$ | $R^2=0,7414$ |
| 2-CN-MN | $Y=733,5549-51,9533*x+5,8797*x^2$ | $R^2=0,9513$ | $Y=312,8288-0,8111*x+0,3089*x^2$ | $R^2=0,8255$ |
| 3-CN-MX | $Y=735,8320-33,5723*x+4,4271*x^2$ | $R^2=0,9151$ | $Y=312,6158-1,9484*x+0,2674*x^2$ | $R^2=0,6368$ |
| 4-CX-MN | $Y=731,1737-41,3143*x+4,9617*x^2$ | $R^2=0,8671$ | $Y=312,9408-1,9870*x+0,4165*x^2$ | $R^2=0,7634$ |
| 5-CXN-MXN | $Y=736,2753-34,9271*x+4,1327*x^2$ | $R^2=0,9467$ | $Y=313,9148+0,8034*x-0,1991*x^2$ | $R^2=0,5338$ |

Tabela 8(b).

| Comp. | PEA | | VEA | |
|-----------|-----------------------------------|------------------------|--------------------------------|------------------------|
| | Equação | R ² | Equação | R ² |
| 1-CX-MX | $Y=425,4650+3,1141*x+0,2006*x^2$ | R ² =0,8233 | $Y=2,3510-0,0181*x-0,0007*x^2$ | R ² =0,8185 |
| 2-CN-MN | $Y=426,6287+31,7612*x-2,9980*x^2$ | R ² =0,9881 | $Y=2,3446-0,1605*x+0,0168*x^2$ | R ² =0,9682 |
| 3-CN-MX | $Y=424,9190+17,7697*x-2,2985*x^2$ | R ² =0,9518 | $Y=2,3536-0,0933*x+0,0122*x^2$ | R ² =0,9459 |
| 4-CX-MN | $Y=428,4956+22,6386*x-2,3213*x^2$ | R ² =0,8960 | $Y=2,3363-0,1182*x+0,0130*x^2$ | R ² =0,8878 |
| 5-CXN-MXN | $Y=426,4852+22,6158*x-2,7466*x^2$ | R ² =0,9320 | $Y=2,3457-0,1170*x+0,0146*x^2$ | R ² =0,9243 |

| Comp. | Alvura | | Brancura | |
|-----------|---------------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|
| | Equação | R ² | Equação | R ² |
| 1-CX-MX | $Y=80,8273+0,4051*x-0,1187*x^2$ | R ² =0,9705 | $Y=61,7628+1,7175*x-0,3587*x^2$ | R ² =0,9681 |
| 2-CN-MN | $Y=80,9481-0,2442*x-0,0117*x^2$ | R ² =0,8606 | $Y=62,2058+0,1994*x-0,0392*x^2$ | R ² =0,0194 |
| 3-CN-MX | $Y=80,8003-0,1374*x$ | R ² =0,9746 | $Y=61,6262+0,1922*x-0,0357*x^2$ | R ² =0,9998 |
| 4-CX-MN | $Y=80,8611-0,1394*x+0,0037*x^2$ | R ² =0,7719 | $Y=61,7920+0,9002*x-0,0754*x^2$ | R ² =0,9599 |
| 5-CXN-MXN | $Y=80,8058+0,3480*x-0,1047*x^2$ | R ² =0,9833 | $Y=61,8278+2,1886*x-0,4417*x^2$ | R ² =0,9538 |

| Comp. | Opacidade | | Dispersão de Luz | |
|-----------|---------------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|
| | Equação | R ² | Equação | R ² |
| 1-CX-MX | $Y=99,6394+0,0912*x-0,0164*x^2$ | R ² =0,8471 | $Y=52,1308+2,9421*x-0,6725*x^2$ | R ² =0,9185 |
| 2-CN-MN | $Y=99,6533+0,0469*x$ | R ² =0,9916 | $Y=53,2335-1,2209*x+0,3853*x^2$ | R ² =0,8209 |
| 3-CN-MX | $Y=99,6551+0,0454*x-0,0057*x^2$ | R ² =0,9999 | $Y=52,7135+1,2616*x-0,2522*x^2$ | R ² =0,9516 |
| 4-CX-MN | $Y=99,6840+0,1019*x-0,0104*x^2$ | R ² =0,8822 | $Y=54,7390+1,2946*x+0,1464*x^2$ | R ² =0,6825 |
| 5-CXN-MXN | $Y=99,6629+0,0613*x-0,0041*x^2$ | R ² =0,9845 | $Y=52,7673+0,4458*x+0,2190*x^2$ | R ² =0,9950 |

* Nenhum dos modelos testados conseguiram ajustar uma curva para o tratamento CN-MN que gerasse um R² superior ao encontrado.

