

Melhorar o desempenho na reciclagem de uma pasta kraft branqueada de *Eucalyptus globulus* recorrendo a aditivos

Versão final após defesa

Agostinho Fernando Gomes

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Química Industrial
(2^o ciclo de estudos)

Orientador: Prof.^a Doutora Joana Magalhães Gonçalves Costa Vieira
Co-orientador: Prof.^a Doutora Ana Paula Nunes de Almeida Alves da Costa

Agosto de 2024

Declaração de Integridade

Eu, Agostinho Fernando Gomes, que abaixo assino, estudante com o número de inscrição M11220 do 2º Ciclo em Química Industrial da Faculdade de Ciências, declaro ter desenvolvido o presente trabalho e elaborado o presente texto em total consonância com o **Código de Integridades da Universidade da Beira Interior**.

Mais concretamente afirmo não ter incorrido em qualquer das variedades de Fraude Académica, e que aqui declaro conhecer, que em particular atendi à exigida referenciação de frases, extratos, imagens e outras formas de trabalho intelectual, e assumindo assim na íntegra as responsabilidades da autoria.

Universidade da Beira Interior, Covilhã 12 /08 /2024

A handwritten signature in blue ink that reads "Agostinho F. Gomes". The script is cursive and elegant.

(Agostinho Fernando Gomes)

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus familiares, irmãos e amigos especialmente à minha esposa Bafa Bafa José Muhungo Gomes, ao Paulino João João (William Scobar), Zegri Vicente, José Manuel António, Baptista Mandinda, Ray De Resende, Joel De Resende, Teofilo (Mangu) e Mário Silva pelo encorajamento e suporte dado ao longo deste ciclo estudantil.

Agradecimentos

O meu maior agradecimento vai para Deus o Pai Celestial, que me tem conduzido em todas as circunstâncias da vida, orientando-me sempre na procura pelo melhor que mesmo estando pelo escuro conduziu-me a luz.

O meu muito obrigado às minhas orientadoras Professora Doutora Joana Magalhães Gonçalves Costa Vieira e a Professora Doutora Ana Paula Nunes de Almeida Alves da Costa pelo acompanhamento, disponibilidade e incentivo durante toda esta fase, que para mim passa por uma realização de um sonho que levarei comigo a vida toda.

Resumo

Neste trabalho de investigação pretendeu-se melhorar as propriedades de resistência mecânica do papel reciclado, tendo como matéria-prima de partida, uma pasta kraft branqueada de *Eucalyptus globulus* que foi submetida a 4 ciclos de reciclagem (R1, R2, R3 e R4). Foram incorporados 3 aditivos, nomeadamente o amido catiónico (*C Bond* 35806 amostra industrial), o bórax e a carboximetilcelulose com o objetivo de aumentar a resistência mecânica de forma a prolongar o número de ciclos de reciclagem. O trabalho foi dividido em 3 fases, onde na primeira foi feito o estudo dos ciclos de reciclagem sem incorporação de aditivos. Na fase 2, procedeu-se ao estudo da influência da incorporação dos 3 aditivos nas propriedades da pasta virgem. Finalmente, na terceira fase, incorporou-se o aditivo que apresentou os melhores resultados na fase anterior (amido catiónico) nos ciclos de reciclagem R3 e R4. Neste estudo foi possível recuperar a resistência mecânica das estruturas fibrosas nas reciclagens R3 e R4 em comparação com a pasta de referência virgem, com a incorporação do aditivo amido catiónico a 3%. Estes resultados permitem-nos concluir que é possível aumentar o número de ciclos de reciclagem com a incorporação deste aditivo e sem prejudicar a propriedades das estruturas fibrosas recicladas.

Palavras-chave:

Amido Catiónico; Bórax; Carboximetilcelulose; Estruturas Celulósicas; Propriedades Mecânicas; Reciclagem.

Abstract

In this research work, the aim was to improve the mechanical resistance properties of recycled paper, using as starting raw material a bleached *Eucalyptus globulus* kraft pulp that was subjected to 4 recycling cycles (R1, R2, R3 and R4). Three additives were incorporated, namely cationic starch (C Bond 35806 industrial sample), borax and carboxymethylcellulose with the aim of increasing mechanical resistance in order to extend the number of recycling cycles. The work was divided into 3 phases, where the first involved studying recycling cycles without incorporating additives. In phase 2, the influence of the incorporation of the 3 additives on the properties of the virgin paste was studied. Finally, in the third phase, the additive that showed the best results in the previous phase (cationic starch) was incorporated into recycling cycles R3 and R4. In this study, it was possible to recover the mechanical resistance of the fibrous structures in recycling R3 and R4 in comparison with the virgin reference pulp, with the incorporation of the 3% cationic starch additive. These results allow us to conclude that it is possible to increase the number of recycling cycles with the incorporation of this additive and without damaging the properties of the recycled fibrous structures.

Keywords:

Borax; Carboxymethylcellulose; Cationic Starch; Cellulosic Structures; Mechanical properties; Recycling.

Índice

1	Introdução	1
2	Estrutura da Madeira	3
2.1	Composição Química da Madeira	4
2.2	Fibras Celulósicas	8
3	Produção de Pastas Virgens	10
4	Reciclagem do Papel	11
5	Aditivos	15
5.1	Amido Catiônico (AC)	15
5.2	Bórax	16
5.3	Carboximetilcelulose (CMC)	17
6	Materiais e Métodos	19
6.1	Materiais	19
6.2	Métodos	19
6.2.1	Fase 1: Desintegração da pasta kraft branqueada de <i>Eucalyptus globulus</i> (R0) e processo de Reciclagem (R1, R2, R3, R4)	20
6.2.2	Fase 2: Estudo dos aditivos na pasta virgem	25
6.2.3	Fase 3: Incorporação do aditivo na pasta reciclada	26
7	Discussão de Resultados	28
7.1	Fase 1: Desintegração da pasta kraft branqueada de <i>Eucalyptus globulus</i> (R0) e processo de Reciclagem (R1, R2, R3, R4)	28
7.1.1	Propriedades Morfológicas	28
7.1.2	Drenabilidade das Suspensões	29
7.1.3	Propriedades Estruturais	29
7.1.4	Propriedades de Resistência Mecânica	30
7.2	Fase 2: Estudo da incorporação dos aditivos na pasta virgem	33
7.2.1	Propriedades Estruturais	33
7.2.2	Propriedades de Resistência Mecânica	33
7.3	Fase 3: Incorporação do amido catiônico na pasta reciclada	36
7.3.1	Propriedades Estruturais	36
7.3.2	Propriedades de Resistência Mecânica	36
8	Conclusões	40
9	Trabalhos Futuros	41
10	Referências Bibliográficas	42

Lista de Figuras

Figura 1. Destruição das florestas tropicais primárias de 2002 a 2022.	1
Figura 2. Ilustração de diferentes regiões de uma secção do tronco ou caule de madeira, onde: A – medula; B – cerne; C – alburno e D – casca.	3
Figura 3. Representação dos componentes majoritários do material lenhocelulósico da parede celular.	4
Figura 4. Representação das componentes do material lenhocelulósico da parede celular/não extrativos.	4
Figura 5. Representação das componentes do material lenhocelulósico da parede celular/extrativos.	5
Figura 6. Estrutura química da celulose.	5
Figura 7. Ilustração esquemática representando a estrutura microscópica de uma fibra celulósica derivada de vegetais/madeira.	6
Figura 8. Representação química de alguns monossacáridos constituintes das hemiceluloses: (1) D-Glicose, (2) D- Galactose, (3) L-Arabinose, (4) D-Xilose, (5) D-Manose, (6) 4-O-Metil-D-Glucurónico, (7) L-Ramanose.	7
Figura 9. Plantação de <i>Eucalyptus globulus</i> em Portugal.	8
Figura 10. <i>Pinus sylvestris</i> (Pinheiro Silvestre).	9
Figura 11. Abeto.	9
Figura 12. Classificação das fibras de acordo ao processo de fabricação.	10
Figura 13. Representação do processo de reciclagem do papel.	13
Figura 14. Estrutura molecular do amido catiónico.	16
Figura 15. Estrutura molecular do anião Bórax.	16
Figura 16. Estrutura monomérica de Carboximetilcelulose (CMC).	18
Figura 17. Diagrama de blocos com as fases do procedimento experimental.	19
Figura 18. Equipamento de análise de fibras MORFI® (Techpap).	20
Figura 19. Balança Analítica, utilizada para a pesagem das folhas laboratoriais.	21
Figura 20. Equipamento Micrómetro <i>Adamel Lhomargy</i> , utilizada para determinação da Espessura das amostras de papel laboratorial.	22
Figura 21. Equipamento <i>Bendtsen</i> , usado na determinação da permeabilidade ao ar da folha de papel.	23
Figura 22. Equipamento Thwing-Albert, usado para o estudo das propriedades de resistência do papel.	23

Figura 23. Equipamento de Resistência ao Rebentamento pelo método de Mullen.	24
Figura 24. Equipamento PULMAC utilizado para os ensaios Zero Span.	24
Figura 25. Diagrama de blocos do procedimento experimental da Fase 1: Desintegração da pasta kraft branqueada de <i>Eucalyptus globulus</i> (Ro) e processo de Reciclagem (R1, R2, R3, R4).	25
Figura 26. Diagrama de blocos do procedimento experimental da Fase 2: Estudo dos aditivos na pasta virgem (Ro).	26
Figura 27. Diagrama de blocos do procedimento experimental da Fase 3: Incorporação do aditivo que apresentou o melhor resultado (AC).	27
Figura 28. Resultados do Zero Span (Nm/g), durante a Fase 1: Desintegração da pasta kraft branqueada de <i>Eucalyptus globulus</i> (Ro) e processo de Reciclagem (R1, R2, R3, R4).	30
Figura 29. Resultados do índice de rebentamento (kPa.m ² /g), durante a Fase 1: Desintegração da pasta kraft branqueada de <i>Eucalyptus globulus</i> (Ro) e processo de Reciclagem (R1, R2, R3, R4).	31
Figura 30. Resultados do índice de rasgamento (mNm ² /g), durante a Fase 1: Desintegração da pasta kraft branqueada de <i>Eucalyptus globulus</i> (Ro) e processo de Reciclagem (R1, R2, R3, R4).	31
Figura 31. Resultados do (A) Índice de Tração (Nm/g), (B) Alongamento (%), (C) Módulo de <i>Young</i> (MPa), durante a Fase 1: Desintegração da pasta kraft branqueada de <i>Eucalyptus globulus</i> (Ro) e processo de Reciclagem (R1, R2, R3, R4).	32
Figura 32. Resultados do Zero Span (Nm/g), durante a Fase 2.	34
Figura 33. Resultados do Índice de Rebentamento (kPa.m ² /g), durante a Fase 2.	34
Figura 34. Resultados do (A) Índice de Tração (Nm/g), (B) Alongamento (%), (C) Módulo de <i>Young</i> (MPa), na Fase 2.	35
Figura 35. Resultados do Zero Span (Nm/g), durante a Fase 3.	37
Figura 36. Resultados do Índice de Rebentamento (kPa.m ² /g), durante a Fase 3.	37
Figura 37. Resultados do (A) Índice de Tração (Nm/g), (B) Alongamento (%), (C) Módulo de <i>Young</i> (MPa), durante a Fase 3.	38

Lista de Tabelas

Tabela 1. Composição química das madeiras de folhosas e resinosas.	8
Tabela 2. Resultados das propriedades morfológicas, durante a Fase 1: desintegração da pasta kraft branqueada de <i>Eucalyptus globulus</i> (Ro) e processo de reciclagem (R1, R2, R3, R4).	28
Tabela 3. Resultado do grau <i>Schopper-Riegler</i> ($^{\circ}$ SR), durante a Fase 1: desintegração da pasta kraft branqueada de <i>Eucalyptus globulus</i> (Ro) e processo de Reciclagem (R1, R2, R3, R4).	29
Tabela 4. Resultado das propriedades estruturais, durante a Fase 1: desintegração da pasta kraft branqueada de <i>Eucalyptus globulus</i> (Ro) e processo de Reciclagem (R1, R2, R3, R4).	29
Tabela 5. Resultado das propriedades estruturais, durante a Fase 2: Estudo dos aditivos na pasta virgem.	33
Tabela 6. Resultado das propriedades estruturais, durante a Fase 3: Incorporação do aditivo na pasta reciclada.	36

Lista de Acrónimos

AC	Amido Catiónico
CMC	Carboximetilcelulose
FC	Fibra Curta
FL	Fibra Longa
HR	Humidade Relativa
mv	Massa Volúmica
PV	Pasta Virgem
PVA	Álcool Polivinílico
°SR	Grau de <i>Schopper-Riegler</i>
WRV	<i>Water Retention Value</i> (Valor de Retenção da Água)

1. Introdução

De toda a madeira usada proveniente de florestas a nível mundial, 25% desta é utilizada como matéria-prima para indústria de pasta e papel (Young, 2007). A nível global, observa-se uma tendência dominante no setor de produtos florestais, com um aumento na procura por madeira decorrente do crescimento populacional e do poder de compra das pessoas, enquanto que a oferta de recursos florestais diminui. À medida que as florestas são consumidas, degradadas ou destinadas à conservação e outros fins, a pressão sobre as florestas restantes aumenta proporcionalmente. Isso levanta preocupações sobre a capacidade das florestas em continuar a atender às necessidades de consumo, sendo necessário realizar análises detalhadas das fontes de abastecimento. Nos últimos trinta anos, observou-se um declínio evidente nos recursos florestais naturais em vários países, bem como dificuldades no acesso a regiões cada vez mais remotas com florestas naturais disponíveis para suprimento de madeira. Isso intensificou o foco nas plantações florestais como uma possível solução. As plantações podem ser uma alternativa para aliviar futuras faltas de madeira e garantir o fornecimento contínuo para indústrias existentes ou para as necessidades de combustível lenhoso da população (Brown, et al., 2000).

A Figura 1, representa graficamente o estado de destruição de florestas tropicais primárias, a nível mundial desde 2002 a 2022, segundo Weisse, et al., (2023). Todos os cálculos basearam-se tendo em conta uma densidade mínima de 30% da cobertura arbórea.

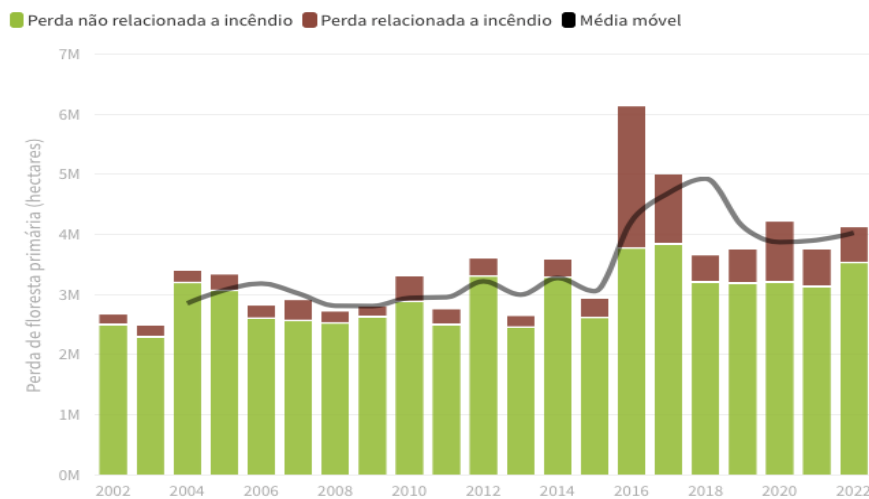


Figura 1. Destruição das florestas tropicais primárias de 2002 a 2022, adaptado de Weisse, et al., (2023).

Considerando os impactos ambientais, a partir do início do século XX começou-se a usar o papel reciclado à base de fibras celulósicas (Keränen, et al., 2016). O processo de reciclagem de papel visa o reaproveitamento do papel não-funcional com o fim de produzir um novo tipo de papel. De

acordo com o estudo já feito é de extrema importância dos setores da indústria de papel e pasta para a economia circular e a reciclabilidade pode ser observada na taxa global de reciclagem de 58,6% em 2019. Na Europa, essa taxa atingiu 72,5%, enquanto na América do Norte chegou a 65,7%. A taxa de reciclagem é calculada com base na proporção entre a quantidade de papel usado reciclado (o que vai incluir o comércio líquido de papel para reciclagem) e o consumo total de papel e cartão (Simões, et al., 2023).

Devido à intensa contaminação a que são comumente expostos, os papéis sanitários raramente são reutilizados, enquanto os papéis especiais são frequentemente submetidos a procedimentos industriais que impossibilitam a sua reciclagem (tais como papéis de parede, laminados como fórmica, lixas, etc.), como é relevante destacar que os papéis reciclados de uma determinada categoria não retornam necessariamente a essa mesma categoria (Macedo, et al., 1995).

O presente trabalho tem como objetivo melhorar as propriedades do papel reciclado, usando como matéria-prima de partida, uma pasta kraft branqueada de *Eucalyptus globulus* que foi submetida a vários ciclos de reciclagem (R1, R2, R3 e R4), que por sua vez foram comparados com a adição de aditivos químicos, nomeadamente Amido Catiônico (AC), Bórax e Carboximetilcelulose (CMC) para garantir uma melhor qualidade do papel reciclado final.

Nos capítulos 1, 2 e 3 aprofunda-se o conhecimento sobre a matéria-prima usada, sua estrutura, composição química, tipos de fibras e produção de pastas virgens. Nos capítulos 4 e 5, aborda-se a reciclagem do papel, como se processa a reciclagem, seus efeitos e os aditivos químicos usados (AC, Bórax e CMC). No capítulo 6, apresentam-se os materiais e os métodos usados ao longo deste trabalho experimental. No capítulo 7, apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos terminando no capítulo 8 e 9, com as conclusões do estudo efetuado e proposta para trabalhos futuros.

2. Estrutura da Madeira

As árvores estão normalmente subdivididas em 2 categorias dependendo do seu lenho (Schweingruber, 2007):

- i) Árvores lenhosas sem vasos - as coníferas (resinosas). Estas árvores têm traqueídeos com diferentes formas, tamanhos e espessuras de parede celular, e que são responsáveis pela condução da seiva e suporte da árvore. Este tipo de madeira de fibra longa encontra-se normalmente em regiões frias do hemisfério norte;
- ii) Árvores lenhosas com vasos e floema incluído – as dicotiledóneas (folhosas). Estas árvores têm a presença de câmbio simples ou sucessivo no xilema e floema fechado em aglomerados ou faixas tangenciais. Este tipo de madeira de fibra curta é mais comum em regiões áridas e tropicais.

A madeira possui uma variedade de propriedades físicas, como densidade, permeabilidade e condutividade térmica. Sua estrutura é definida pelo arranjo de seus componentes físicos e químicos, desde o nível macroscópico ao ultramicroscópico, essas particularidades, juntamente com as diversas proporções das estruturas celulares encontradas na madeira, são responsáveis pelas variações nas propriedades tecnológicas. (Klock, et al., 2005); (Florsheim, 2020). A Figura 2, ilustra diferentes regiões de uma secção do tronco ou caule de madeira.

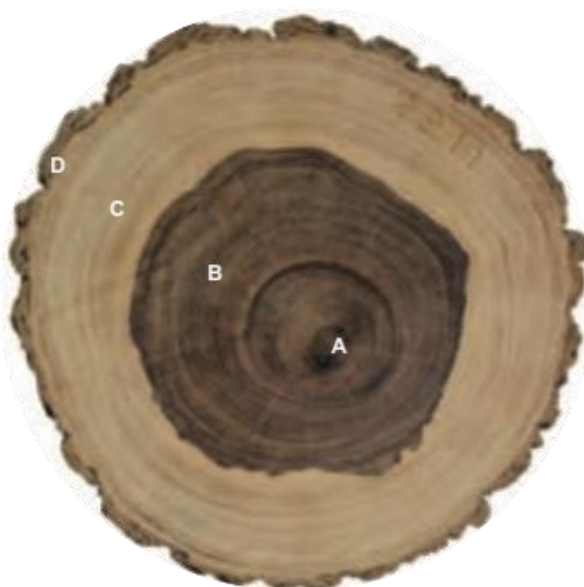


Figura 2. Ilustração de diferentes regiões de uma secção do tronco ou caule de madeira, onde: A – medula; B – cerne; C – alborno e D – casca, adaptado de Florsheim (2020).

2.1 Composição Química da Madeira

As fibras da madeira possuem diferentes dimensões, com comprimentos que variam de 1 a 3 mm e larguras de 10 a 50 μm . A espessura da parede da fibra varia de 1 a 5 μm . A parede da fibra é constituída por camadas distintas, incluindo a parede primária (P) e várias camadas de parede secundária (S1, S2 e S3) (Carrasco, 2011).

A componente química dos materiais lenhocelulósicos estruturam-se em duas grandes classes, das quais podemos destacar segundo Castro (2009):

1. Classe de componentes maioritários que possuem parede celular, como é ilustrado no esquema da Figura 3;

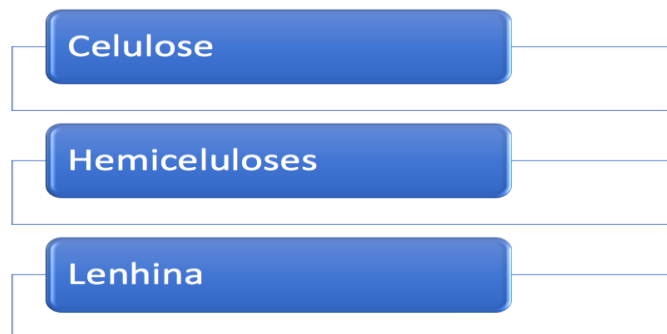


Figura 3. Representação dos componentes maioritários do material lenhocelulósico da parede celular.

2. Classe de componentes minoritários (não extrativos) e componentes inorgânicos— Estas componentes podem ainda ser subdivididos em duas subclasses, os que são solúveis em água (não extrativos) e os que são solúveis em solventes orgânicos como é ilustrado nos esquemas das Figuras 4 e 5, respetivamente;

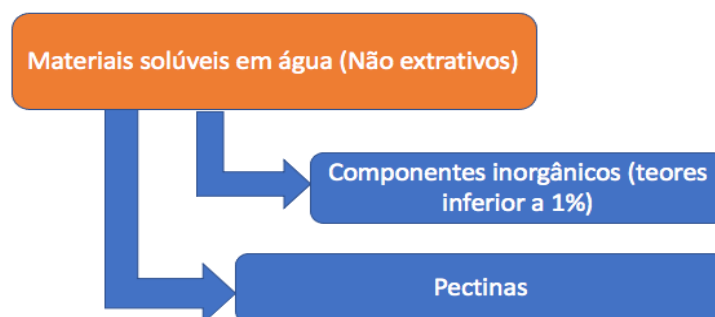


Figura 4. Representação das componentes do material lenhocelulósico da parede celular/não extrativos.

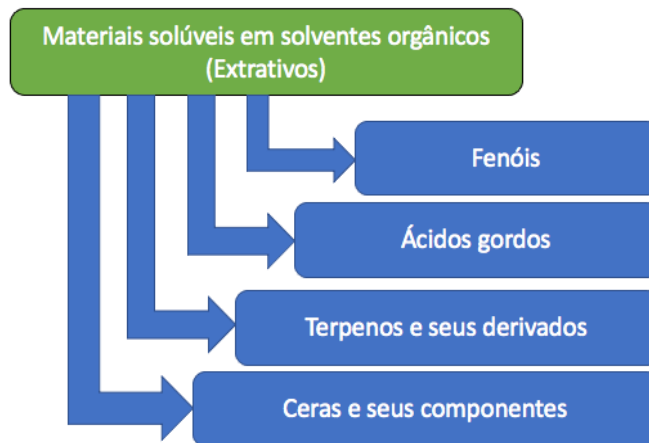


Figura 5. Representação das componentes do material lenhocelulósico da parede celular/extrativos.

Nas últimas décadas, o uso de fibras de celulose tem crescido significativamente. Elas são utilizadas principalmente na produção de papel e cartão, porém, sendo cada vez mais utilizadas como auxiliares em diversos setores económicos, nomeadamente, construção, automobilístico, aeronáutico, eletrónico, agricultura, medicina, farmacêutica e indústria alimentar. A celulose é o polímero mais abundante na natureza e pode ser convertido em materiais compósitos ou químicos biodegradáveis, oferecendo uma alternativa sustentável aos produtos derivados do petróleo (Nechita, 2019).

A celulose é o principal componente da madeira e forma a estrutura das fibras. É definida como um polissacarídeo linear não ramificado, composto por anéis de β -D-glucopiranosose ($C_6H_{12}O_6$) unidos por ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4). Essas ligações resultam na repetição da unidade básica da macromolécula de celulose, conhecida como celobiose. Sua fórmula geral é $(C_6H_{10}O_5)_n$, em que o valor de n varia de acordo com a espécie, podendo chegar a valores médios de cerca de 10.000 nas fibras de madeira ou 3.000 nas fibras de pasta (Smook, et al., 1990). A estrutura química da celulose esta representada na Figura 6.

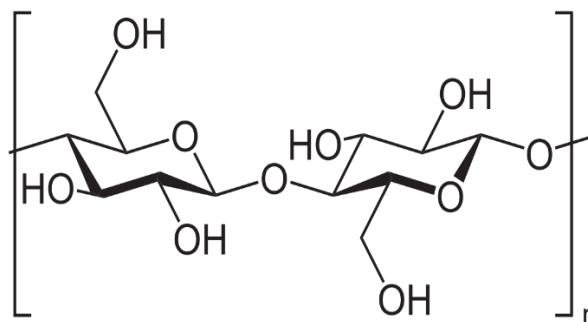


Figura 6. Estrutura química da celulose adaptado de Nishiyama, Y. et al. (2002).

A celulose possui naturalmente funcionalidade, flexibilidade e alta resistência específica, aproveitando sua estrutura hierárquica. Além disso, é um material de baixa densidade, baixo custo e é biodegradável. A cristalinidade da celulose varia dependendo de sua origem, método de extração e pré-tratamento. Em geral, a celulose vegetal e lenhosa possui um grau de cristalinidade entre 40% e 60%, enquanto a celulose de outras fontes, como bactérias e tunicatos, apresenta um grau de cristalinidade maior, variando entre 80% e 99,9%, que segundo Ergun, et al. (2016) a celulose bacteriana apresenta cadeias longas com elevado grau de cristalinidade, pela ausência de lenhina e hemiceluloses. Os materiais celulósicos envolvem o desenvolvimento de uma estrutura hierárquica que varia desde a nanoescala até dimensões macroscópicas. Essa estrutura é composta por agregados de fibrilas, fibrilas individuais, nanocristalitos e zonas amorfas em nanoescala, como ilustrado nas Figura 7. a) e b). A Figura 7. a) representa a estrutura microscópica de uma fibra celulósica derivada de vegetais/madeira, em que na qual a fibra é composta por fibrilas e nanofibrilas, que contêm cadeias de celulose, bem como lenhina e hemiceluloses associadas. Na Figura 7. b), é possível observar tanto a seção transversal quanto a seção longitudinal da fibra, revelando as regiões cristalinas e amorfas presentes em uma nanofibrila de celulose, que está inserida em meio à lenhina e à matriz de hemiceluloses (Seddiqi et al., 2021).

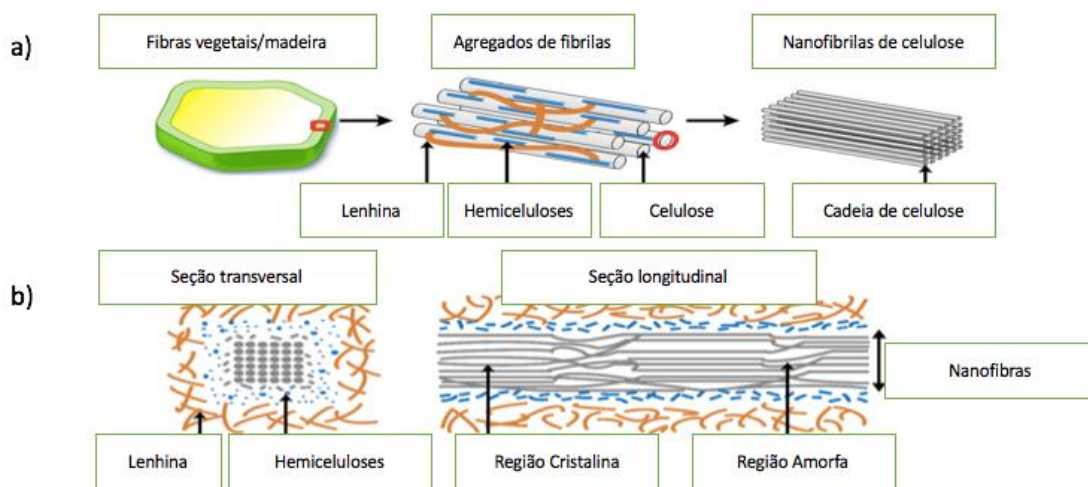


Figura 7. Ilustração esquemática representando a estrutura microscópica de uma fibra celulósica derivada de vegetais/madeira adaptado de Seddiqi et al. (2021).

É importante salientar que há diferenças significativas nos tipos de hemiceluloses encontrados em espécies de madeira como as *hardwood* (folhosas/fibra curta) e *softwood* (resinosas/fibra longa) (Gharehkhani et al., 2015). As Hemiceluloses também chamadas de polioses apresentam uma formação diferente da celulose, pelo facto de apresentarem cadeias lineares quase sempre ramificadas, tendo menores comprimentos, em que os graus de polimerização sejam cerca de 50 a 300 na madeira e de 50 a 150 nas pastas (Feldman, 1985). A Figura 8, representa quimicamente alguns monossacarídeos que constituem as hemiceluloses.

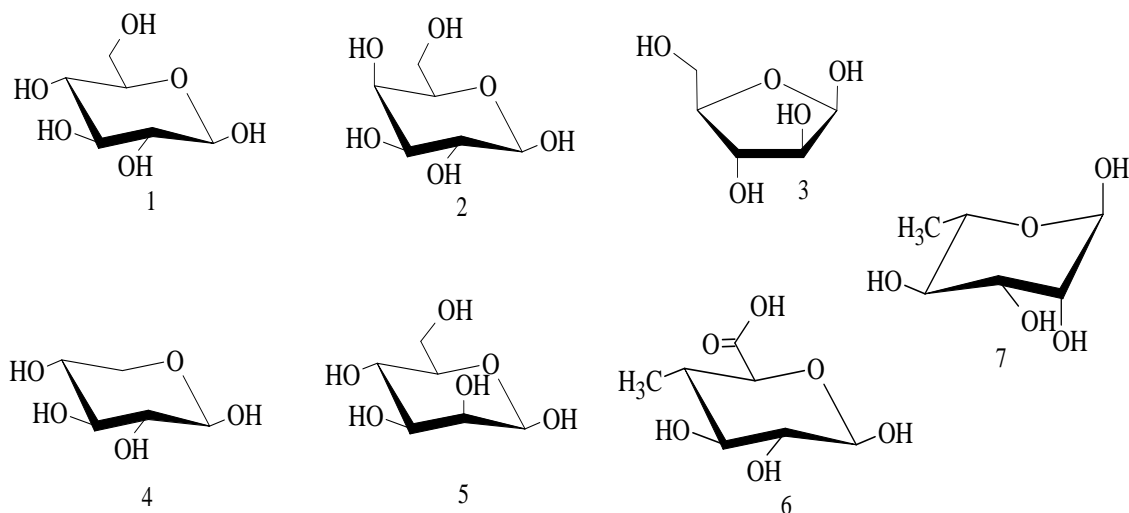


Figura 8. Representação química de alguns monossacáridos constituintes das hemiceluloses: (1) D-Glicose, (2) D- Galactose, (3) L-Arabinose, (4) D-Xilose, (5) D-Manose, (6) 4-O-Metil-D-Glucurónico, (7) L-Ramanose; adaptado de Pitarelo (2007).

A lenhina é um dos polímeros com uma estrutura complexa tridimensional, de elevado peso molecular, sendo o terceiro composto mais abundante na natureza (Smook et al., 1990). A lenhina é um componente importante presente na madeira, representando cerca de 10% a 30% de sua composição. (David et al., 2000). Numa pasta kraft branqueada, como a usada neste trabalho, o teor de lenhina é residual.

Os extrativos são compostos secundários encontrados na madeira, principalmente na casca, e incluem pequenas quantidades de óleos essenciais, resinas, taninos, ceras e pigmentos. Essas substâncias voláteis podem ser responsáveis pelo odor, cor, durabilidade da madeira e propriedades abrasivas (Santos et al., 2020). Normalmente, as madeiras de fibras curtas possuem uma percentagem de 2 a 3% de extrativos, enquanto que as madeiras de fibras longas podem atingir 10% (Sarto et al., 2010).

A Tabela 1, apresenta uma comparação entre a composição química das folhosas e resinosa, especificamente analisando as fibras curtas e longas. Observa-se que as madeiras de fibra curta geralmente possuem menos lenhina e mais celulose, hemiceluloses e extrativos.

Tabela 1. Composição química das madeiras de folhosas e resinosas, adaptado de Smook et al., (1990).

Componentes químicos	Folhosas	Resinosas
Celulose (% m/m)	45±2	42±2
Hemiceluloses (% m/m)	30±5	27±2
Lenhina (% m/m)	20±5	30±5
Extrativos (% m/m)	5±3	3±2

2.2 Fibras Celulósicas

O eucalipto é a principal fonte de fibras curtas (folhosas) para a indústria de papel e celulose em todo o mundo (Evtuguin et al., 2007). As árvores de folhosas são amplamente utilizadas na fabricação de papel de alta qualidade para impressão/escrita devido às suas fibras curtas, que possuem cerca de 0,5 a 1,5 mm de comprimento (Chang et al., 2018). Existem várias espécies ou género de eucaliptos, por exemplo para regiões mais tropicais como Angola, Portugal e Brasil encontramos *Eucalyptus globulus*, bem como em regiões subtropicais são encontradas outras espécies de eucalipto como *Eucalyptus grandis* e a *Eucalyptus nitens* entre outras segundo Pirralho et al. (2014). Em países tropicais, os eucaliptos são especialmente adequados para o clima e solo locais, além de ter um crescimento rápido em comparação com as árvores resinosas (fibra longa). Essas características oferecem uma maior produtividade por área e, conseqüentemente, resultam em custos mais baixos no processo de produção, o que é altamente vantajoso para a indústria de papel e celulose (Toucini, 2018). Na Figura 9, é apresentada uma plantação de *Eucalyptus globulus*, em Portugal.



Figura 9. Plantação de *Eucalyptus globulus* em Portugal, adaptado de Frabres (2021)

As fibras longas (FL), também designadas como fibras de resinosas, apresentam um comprimento superior, isto é, entre 2 a 7 mm, sendo a largura e parede celular mais espessa em comparação com as de fibra curta (FC). Estas fibras de resinosas são usadas para conferir boa resistência mecânica ao papel, o que influencia o seu desempenho e o *runnability* da máquina de papel (Chang et al., 2018; Sjöström, 1993).

As FL, particularmente as provenientes do género *Pinus*, mesmo em pequenas porções na mistura fibrosa, proporcionam alguma porosidade e principalmente resistência mecânica. As Figuras 10 e 11, ilustram exemplos de algumas espécies de resinosas nomeadamente, o pinheiro e o abeto.

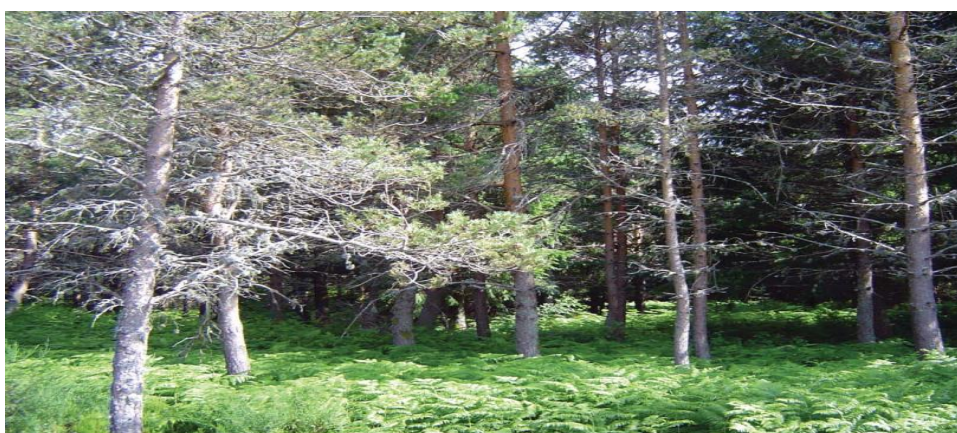


Figura 10. *Pinus sylvestris* (Pinheiro Silvestre) adaptado de Silva (2003).



Figura 11. Abeto, adaptado da infopédia da Porto Editora.

3. Produção de Pastas Virgens

Segundo Biermann (1996), existem diferentes métodos para produzir pastas virgens, os quais podem dividir-se em processos mecânicos, químicos e mistos/híbridos. Dado o elevado consumo energético necessário para a produção de pastas mecânicas, usualmente, são utilizados os processos de cozimento químico (pastas químicas). No caso das pastas mecânicas, o processo aproveita quase completamente toda a madeira, resultando numa pasta que contém praticamente todos os constituintes químicos da madeira. Como resultado, o rendimento desse processo é bastante elevado, geralmente entre 90% a 97% (Júnior et al., 2008). Os processos ou métodos para a obtenção de pastas químicas têm como objetivo a remoção parcial da lenhina presente na lamela média, facilitando a separação ou individualização das fibras. A etapa do processo voltada para a deslenhificação da madeira é denominada cozimento, realizada em equipamentos específicos chamados de digestores, este processo é influenciado pelo tipo de agentes químicos utilizado para deslenhificação, sendo classificados como alcalinos ou ácidos. Entre os processos alcalinos mais comuns está o processo ao sulfato ou *Kraft*. Já os processos ácidos incluem o sulfito-ácido e o bissulfito (Barrichelo, et al., 1979).

Segundo Biazus, et al. (2010), as fibras de celulose recebem a classificação de virgens quando provêm diretamente da conversão da madeira em fibras por meio de decomposição química, mecânica ou térmica. Por outro lado, são consideradas recicladas quando derivam de recortes de papel (pré-consumo) ou do processo de reciclagem de papel usado (pós-consumo), conforme demonstrado na Figura 12.

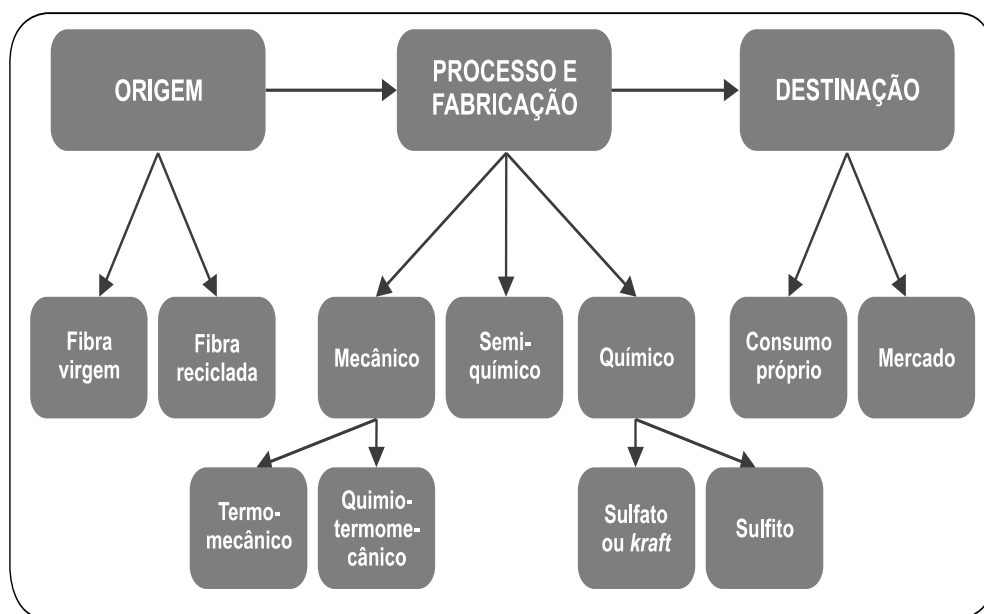


Figura 12. Classificação das fibras de acordo ao processo de fabricação, adaptado de Biazus, et al. (2010).

4. Reciclagem do Papel

A crescente utilização de fibras secundárias na indústria papeleira tem sido impulsionada pela conscientização ambiental e por motivos econômicos. No entanto, a incorporação de fibras recicladas na produção de papel apresenta desafios adicionais. Com o aumento do número de ciclos de reciclagem do papel, a qualidade das fibras tende a diminuir gradualmente devido aos processos mecânicos e químicos envolvidos na fabricação, resultando em mudanças irreversíveis na estrutura das fibras, conhecidas como hornificação (Tozluoğlu et al., 2023).

A hornificação é um fenômeno físico-químico induzido pelo intumescimento e secagem das fibras durante o processo de remoção da água, resultando em alterações na sua estrutura, como a diminuição da capacidade de retenção de água e da resistência à tração, tendo um impacto significativo nas propriedades dos papéis reciclados (Aguiar, 2016). Esse fenômeno está relacionado à morfologia das fibras, especialmente em relação à largura, quando ocorre o colapso do lúmen e a deslaminção da lamela média da parede da fibra (Pedrazzi et al., 2023). Esse processo está relacionado a mudanças estruturais irreversíveis na parede celular das fibras e influencia a capacidade das fibras vizinhas de formar ligações. Para superar os desafios da hornificação, é comum utilizar o método de refinação, que consiste em submeter as fibras a um tratamento mecânico intenso e uso de energia. Isso faz com que a parede celular da fibra seja delaminada e sua superfície seja fibrilada, melhorando sua flexibilidade e aumentando a área de superfície disponível para a ligação entre fibras durante a formação do papel (Yang et al., 2019).

Tem havido um crescimento significativo no que diz respeito ao estudo e produção de fibras recuperadas/secundárias ou recicladas de papel. No entanto, é importante destacar que as fibras recicladas possuem propriedades papeleiras inferiores em comparação com as fibras virgens. Isto ocorre devido ao processo já mencionado de hornificação, que danifica a fibra. Além disso, ocorrem mudanças na morfologia da fibra, como *curling* (ondulação) e microcompressão (Da Silva et al., 2007).

A reciclagem é descrita, como uma prática na qual os materiais previamente utilizados, e que de outra forma seriam descartados como resíduos, são reintroduzidos no processo de produção. Eles são reutilizados como matéria-prima para a criação de novos produtos. Esta abordagem atribui um novo valor a bens e materiais que, após o seu uso seriam descartados. O processo permite o reaproveitamento, seja parcial ou integral, desses materiais, para que possam ser reintegrados na

cadeia produtiva, seja na forma de seus desígnios iniciais ou como contribuintes para a fabricação de novos produtos (Medeiros et al., 2018).

O papel é um produto/material orgânico, composto principalmente por fibras vegetais entrelaçadas, formando estruturas bidimensionais. A reciclagem também se mostra vantajosa ao diminuir o consumo de recursos hídricos e energéticos, se comparado à produção convencional de papel. A prática beneficia o meio ambiente ao reduzir o volume de resíduos em aterros, acentuando ainda um efeito positivo na esfera social: ela estimula o emprego em cooperativas especializadas e fortalece a consciência ambiental nas comunidades (Andrade et al., 2023).

Carvalho, et al. (2021) ressaltou que o papel é um material que pode se decompor de maneira relativamente rápida, com um período médio de três a seis meses para uma degradação completa em condições ambientais adequadas. No entanto, sob circunstâncias menos favoráveis, como aterros com baixa humidade, esse processo pode ser drasticamente retardado, estendendo-se por até um século. É de realçar que nem todos os tipos de papéis são aptos para reciclagem. Segmentando-os em categorias como papel de embalagem, de impressão, cartões e cartolinas, papel higiênico, papel de escrita e tipos de papel especiais, pode-se classificá-los em recicláveis e não recicláveis. Entre os passíveis de serem reciclados figuram caixas de cartão, jornais, revistas, outros materiais impressos, fotocópias, rascunhos, envelopes, papéis timbrados e cartões, incluindo o obsoleto papel de fax. Por outro lado, existem ainda os tipos que não se enquadram para reciclagem, que incluem papéis sanitários, os que possuem revestimentos plásticos, metalizados, parafinados, papéis carbono, copos descartáveis, fotografias, fitas e etiquetas adesivas, assim como o papel vegetal.

Atualmente, a consideração sobre o destino final dos produtos após seu uso nem sempre é incluída no estágio de design dos mesmos. Isso resulta numa negligência em relação às alternativas de descarte que vão além do simples depósito em aterros sanitários (Iglésias et al., 2023). A Figura 13, mostra as diferentes etapas do processo de reciclagem do papel.



Figura 13. Representação do processo de reciclagem do papel, adaptado de Sara (2023).

Sabe-se que a produção de papel tem impactos significativos no meio ambiente, bem como em outras indústrias. O uso e o processamento de matérias-primas têm efeitos negativos diversos no ambiente. No entanto, existem tecnologias que podem amenizar esses impactos negativos e também ter um efeito económico positivo. Um desses processos é a reciclagem, que vai além de apenas reutilizar os resíduos. A principal vantagem da reciclagem é a redução dupla da carga ambiental, conhecida como redução do impacto ambiental. Por um lado, os recursos naturais são preservados, diminuindo a necessidade de insumos na fabricação. Por outro lado, a quantidade de substâncias prejudiciais libertadas no meio ambiente durante o processo de fabricação também é reduzida. Recentes programas de investigação têm se dedicado ao debate sobre a relação entre o desenvolvimento económico e a preservação do meio ambiente, especialmente no planeamento de sistemas de gestão de resíduos. Um exemplo disso é a produção de papel através de fibras recicladas, que resulta num menor consumo de energia, preservação dos recursos naturais como as árvores, e redução da poluição (Čabalová et. al., 2011).

Para competir com os plásticos feitos de petróleo de forma mais sustentável, é importante que o papel seja produzido com atributos ecologicamente corretos, propriedades físicas adequadas e a capacidade de ser transformado em formas complexas. Apesar de ser feito de fibras celulósicas vegetais, a produção de papel pode causar como já referidos impactos ambientais negativos, como consumo excessivo de água e manipulação inadequada de resíduos, como incineração ou descarte

em aterros. Uma das principais soluções ecológicas é a reciclagem das fibras de madeira, que reduz o consumo de energia e as emissões de CO₂, além de ter benefícios económicos. As estruturas de papel feitas a partir de fibras recicladas geralmente possuem um desempenho mecânico inferior, o que acaba limitando o tipo de aplicação em que são utilizadas. Isso ocorre devido a uma série de fatores, como o encurtamento das fibras durante o processo de reciclagem, a redução da resistência intrínseca das fibras e uma ligação mais fraca entre a rede fibrosa. Essa redução na ligação entre as fibras é responsável pela perda de resistência nas estruturas feitas com papel reciclado (Yang et. al., 2019).

5. Aditivos Químicos

Os aditivos desempenham uma função de extrema importância no papel, pois além de aumentarem a sua resistência evitam ou reduzem a libertação de partículas da superfície durante o processo de impressão, alteração de cor, aumentando a impermeabilidade, retêm as partículas coloidais e as fibras. Existem alguns aditivos que são utilizados para a fabricação e no reforço do papel como o amido catiónico, bórax, carboximetilcelulose, resinas, colas, álcool polivinílico (PVA), estabilizadores de pH, corantes e pigmentos (Diogo, 2012).

5.1 Amido Catiónico (AC)

A produção de amidos modificados é uma estratégia em desenvolvimento há algum tempo, com o propósito de superar as limitações dos amidos nativos/comuns e ampliar sua utilidade nas aplicações industriais. Existem duas categorias principais de amidos: os amidos nativos e os amidos modificados quimicamente e fisicamente. Os amidos nativos incluem o amido de milho, de mandioca e de batata, entre outros. Os amidos modificados quimicamente apresentam características com diversas variedades, como os catiónicos, oxidados, anfotéricos, de ligação cruzada, eterificados, enzimáticos, entre outros. Os amidos pré-gelatinizados são resultado de modificações físicas, sendo pré-cozidos na indústria de amidos, bem como o tratamento térmico e exposição a radiação (Dragoni, 2018).

As razões para a modificação incluem a alteração das características de cozimento, a redução da retrogradação e da tendência em formar géis, o aumento da estabilidade ao arrefecimento e descongelamento, a melhoria da transparência e adesividade dos géis, a otimização da textura e formação de filmes, além da introdução de grupos hidrofóbicos e poder emulsificante. Geralmente, é comum realizar um tratamento químico no amido, como hidrólise ácida ou enzimática, bem como oxidação, para torná-lo adequado para ser usado como adesivo (ligante). Isso ocorre porque soluções aquosas e diluídas de amido possuem uma viscosidade elevada (Dragoni, 2018; Silva et al., 2006).

O amido catiónico é produzido através da reação do monómero catiónico 3-cloro 2-hidropropil trimetil cloreto amónio com o amido nativo. A ligação do grupo quaternário de amónio leva ao aumento da polaridade, higroscopicidade e afinidade por materiais aniónicos. Essa interação entre o nitrogénio carregado positivamente e materiais carregados negativamente justifica o uso do amido catiónico na indústria de papel, pois apresenta uma eficiência superior em comparação aos amidos nativos (Robusti et al., 2015). A representação da estrutura molecular do amido catiónico encontra-se na Figura 14.

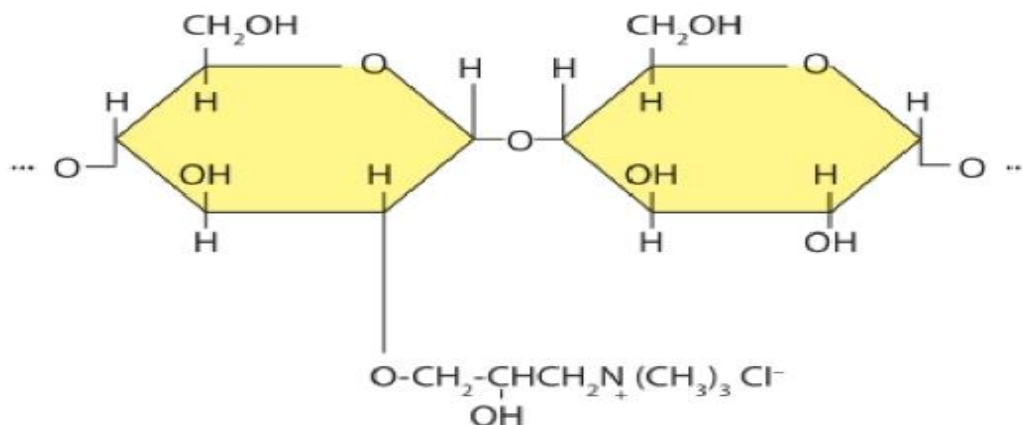


Figura 14. Estrutura molecular do amido catiónico, adaptado de Dragoni (2018).

Nos processos de fabricação de papel, os amidos catiónicos aumentam a resistência do produto, melhorando as ligações por unidade de área da folha. Uma característica fundamental do amido catiónico é sua afinidade por partículas ou superfícies com cargas opostas (materiais aniônicos), (Filho et al., 2009).

5.2 Bórax

O bórax (tetraborato *di*-sódico) é definido como uma substância sólida branca ou incolor que deriva do ácido bórico, contendo moléculas de hidratação. Este mineral, é encontrado em depósitos de sais, como o borato “kernite” ou o tical, que se formam em lagos temporários através do processo cíclico de evaporação da água. O bórax e o ácido bórico, este último produzido pela reação do bórax com ácido sulfúrico, são utilizados como fungicidas e retardantes de fogo em isolamentos à base de fibras de celulose, assim como na impregnação de madeiras e também são usados como aditivos que auxiliam no melhoramento das propriedades do papel (Özdemir, et al., 2010; Eires, 2006). A Figura 15, representa a sua estrutura molecular.

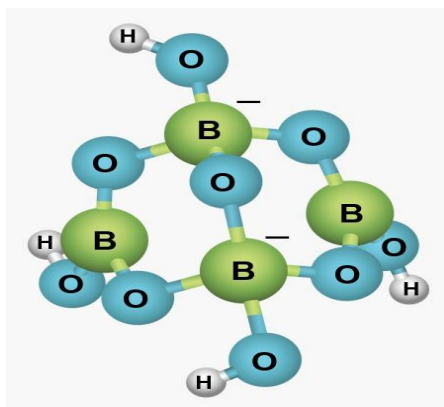


Figura 15. Estrutura molecular do anião Bórax (disponível em: <https://byjus.com/question-answer/in-the-structure-of-borax-the-number-of-boron-atoms-and-text-b-o-b/>)

De acordo com Devisetti (1999), o bórax é usado como aditivo de resistência, conferindo melhorias nas propriedades de resistência mecânica. Um exemplo disso acontece quando é feito o tratamento de uma pasta branqueada com bórax, resulta em melhorias nas resistências ao rasgamento, à tração, ao rebentamento e à rigidez. Constatou-se que o bórax numa concentração de 1% é adequado para aumentar a resistência mecânica, já que adições adicionais não demonstraram aumentos consideráveis. Perante os resultados obtidos por este investigador, decidiu-se testar o bórax como aditivo para melhorar a resistência das redes fibrosas durante os ciclos de reciclagem.

5.3 Carboximetilcelulose (CMC)

A carboximetilcelulose (CMC) é um éter derivado da celulose, produzido pela adição de ácido monocloroacético, um agente eterificante, na presença de excesso de hidróxido de sódio. A sua solubilidade em água possibilita uma diversidade de aplicações, incluindo nas indústrias alimentar, cosmética, farmacêutica, têxtil, fabricação de adesivos e papelaria, e também é usado como agente estabilizador de coloides (Cerrutti et al., 2009).

A adição de CMC às fibras de celulose podem causar duplo efeito:

- Primeiro, ocorre uma adsorção irreversível forte na superfície da fibra.
- Segundo, há uma alteração na densidade de carga das fibras.

A CMC liga-se à superfície das fibras de celulose, por meio de interações entre hidratos de carbono, criando uma camada externa de cargas aniônicas adicionais. Visto que a adsorção da CMC faz com que a superfície da celulose obtenha uma densidade de carga negativa elevada, que induz a um elevado intumescimento. A adição da CMC na superfície das fibras aumenta a resistência a seco do papel. A adsorção da CMC depende de vários parâmetros, como pH, temperatura, condutividade, tempo de contato (Sjöstrand et al., 2023; Kouko et al., 2018). O elevado peso molecular e baixo grau de substituição da CMC proporcionam a adsorção na superfície fibrosa quer para a fibra curta quer para a fibra longa (Blomstedt et al., 2007).

Este aditivo pode ser utilizado a seco ou/a húmido, dependendo do objetivo durante a desintegração da suspensão fibrosa, sendo solúvel em água a sua dissociação aquosa é influenciada pelo grau de polimerização devido à sua viscosidade (Guglielmi et al., 2008). A Figura 16, ilustra a estrutura monomérica da CMC onde, $R=H$, ou $R=CH_2COONa$ (Lopez et al., 2014).

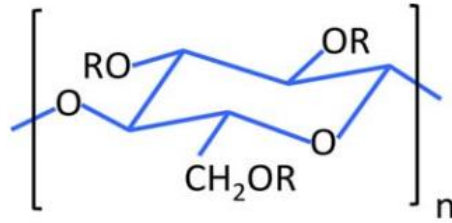


Figura 16. Estrutura monomérica de Carboximetilcelulose (CMC), adaptado de Lopez, et al. (2014).

No entanto, uma desvantagem associada ao uso de CMC para esse propósito é seu impacto negativo nas propriedades de desidratação das suspensões fibrosas, resultando na redução da remoção de água livre da pasta e no aumento da quantidade de água ligada às superfícies das fibras (Liimatainen, et al., 2009). Por outro lado, este derivado comum da celulose torna-se vantajoso por ser não tóxico, de custo acessível e por suas propriedades ecologicamente corretas (Shan, et al., 2024).

6. Materiais e Métodos

6.1 Materiais

Para os ensaios laboratoriais, inicialmente usou-se uma pasta kraft branqueada de *Eucalyptus globulus* (FC), para o estudo da evolução das propriedades físico-mecânicas das estruturas fibrosas ao longo dos ciclos de reciclagem (R1, R2, R3, R4). Também foram utilizados como aditivos químicos de reforço, o Bórax, a Carboximetilcelulose (CMC) e o Amido Catiônico (AC).

6.2 Métodos

A parte experimental do presente estudo foi dividida em três fases, de acordo com o diagrama da Figura 17.

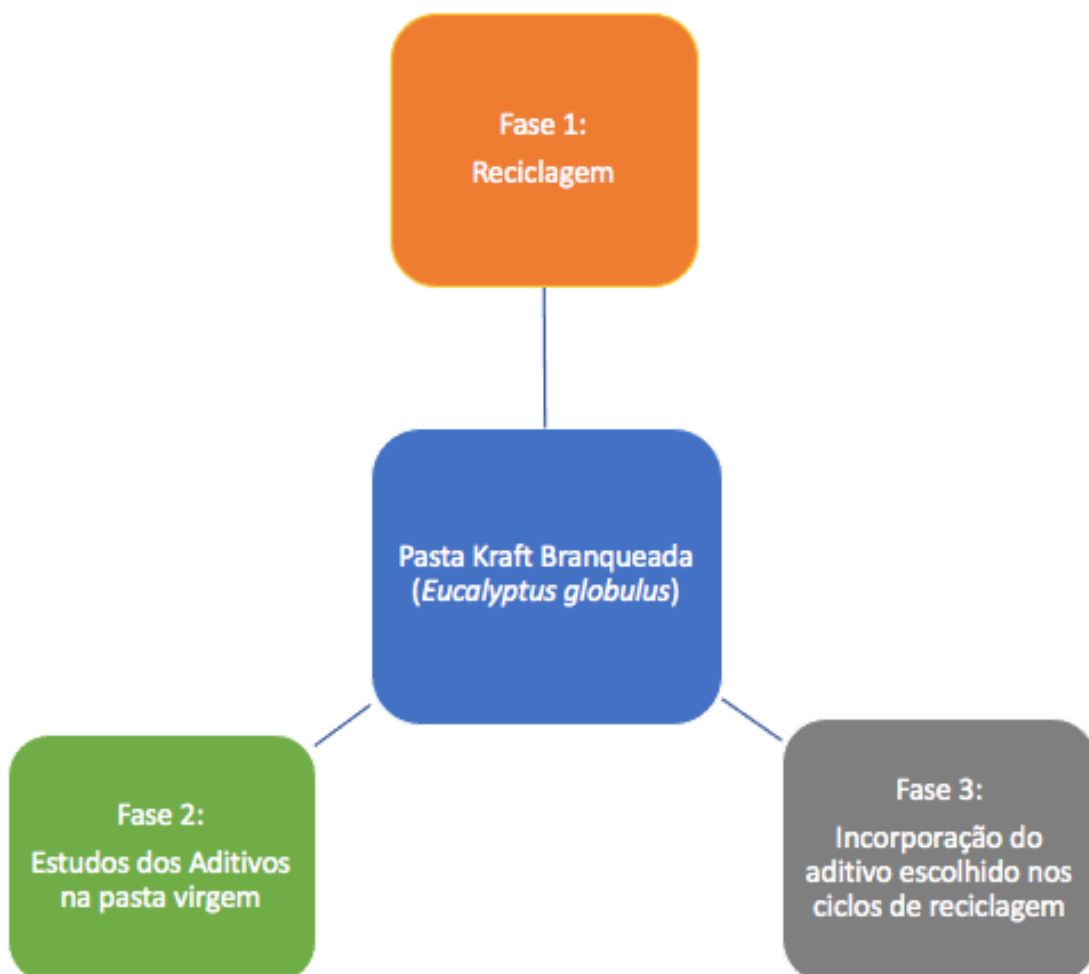


Figura 17. Diagrama de blocos com as fases do procedimento experimental.

6.2.1 Fase 1: Desintegração da pasta kraft branqueada de *Eucalyptus globulus* (R0) e processo de Reciclagem (R1, R2, R3, R4)

Na fase 1, preparou-se a pasta kraft branqueada de *Eucalyptus globulus* para posterior desintegração. Determinou-se o teor de massa seca da pasta (TMS) de acordo a norma ISO 638 (2008) num analisador de humidade (LJ16 Moisture Analyzer, Mettler Toledo). A pasta em estudo foi desintegrada no refinador *Valley* (ELNOR, AB Lorent & Wettre) segundo a norma ISO 5264-1 (1979).

Determinou-se através da avaliação do grau *Schopper-Riegler* ($^{\circ}$ SR), o grau de refinação da pasta de acordo a ISO 5267-1 (1999) esta avaliação fez-se em duplicado, obtendo-se $16,0 \pm 0,0$ $^{\circ}$ SR. De seguida, procedeu-se à produção de 230 folhas laboratoriais de 60 g/m² no formador de folhas, segundo a norma ISO 5269-1 (2005). Este número elevado de folhas, teve como objetivo obter quantidade de estruturas fibrosas para se conseguir realizar o maior número de ciclos de reciclagem possíveis.

As folhas produzidas foram condicionadas no laboratório de acordo a norma ISO 287 (2017), à temperatura de 23 ± 2 $^{\circ}$ C e 50 ± 2 % de humidade relativa (HR).

Determinaram-se as propriedades morfológicas das fibras presentes na pasta usando o equipamento MORFI[®] (techpap), ver Figura 18, onde se avaliaram o comprimento e largura das fibras, o *coarseness* (massa linear), o *curl*, os *kinks*, os *broken ends* e os finos (Ander, et al., 2008; Tourtollet et al., 2003).



Figura 18. Equipamento de análise de fibras MORFI[®] (Techpap).

Uma das características morfológicas mais importantes é o comprimento da fibra numa pasta, dado que afeta diretamente a resistência do papel (especialmente a resistência ao rasgamento), a formação da folha e a sua drenabilidade. No entanto, o uso de fibras mais longas podem resultar numa estrutura de folha mais aberta e menos uniforme (Monga et al., 2017; Tsalagkas et al., 2021). Também neste estudo, foi avaliado o *coarseness*, definido como a quantidade de fibra seca por unidade de comprimento, expressa em mg/100 m (Nordström et al., 2018).

Em relação às propriedades estruturais das folhas produzidas efetuou-se a determinação da gramagem a partir da massa (balança apresentada na Figura 19) e da área da amostra, (ISO 536, 2019 e de acordo com a Eq. 1), da espessura (ISO 534, 2011) no micrómetro (*Adamel Lhomargy*, ver Figura 20), e a densidade e o seu inverso, o *bulk*.

$$G = \frac{m}{A} \left(\frac{\text{g}}{\text{m}^2} \right) \quad \text{Eq. 1}$$

onde, m é a massa do papel (g) e A é área da amostra (m^2).



Figura 19. Balança Analítica utilizada para a pesagem das folhas laboratoriais.

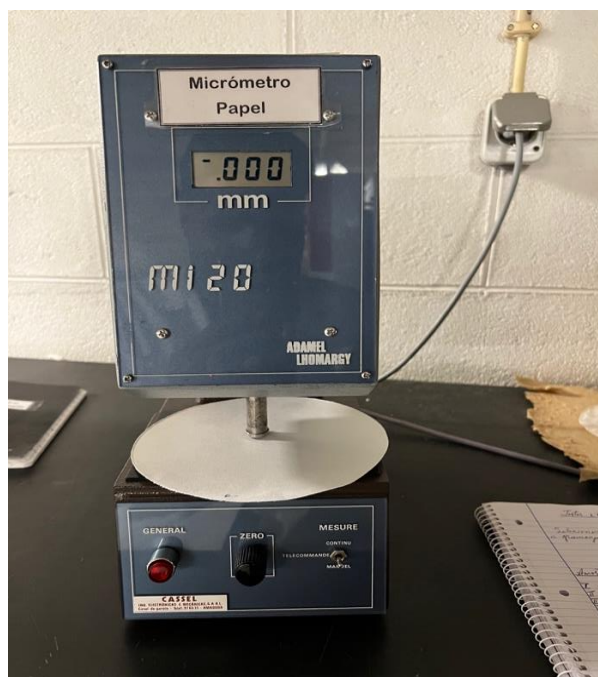


Figura 20. Equipamento Micrómetro (*Adamel Lhomargy*), utilizado para determinação da espessura das amostras de papel laboratorial.

Foi determinada também a permeabilidade ao ar, no equipamento *Bendtsen* (ver Figura 21), segundo a norma ISO 5636-3 (2013), e a porosidade aparente (teórica) foi calculada usando a Eq. 2,

$$P(\%) = 100 \times \left(1 - \frac{\rho_{amostra}}{\rho_{celulose}}\right) \quad \text{Eq. 2}$$

onde $\rho_{amostra}$ é a densidade da amostra (g/cm^3) e $\rho_{celulose}$ é a densidade da celulose (que se assume como $1,6 \text{ g}/\text{cm}^3$) (Vieira et. al, 2020).



Figura 21. Equipamento *Bendtsen* usado na determinação da permeabilidade ao ar da folha de papel.

De acordo a norma ISO 1924-2 (2008), foram realizados estudos das propriedades de resistência mecânica à tração no equipamento de tração vertical Thwing-Albert® (ver Figura 22). A partir deste ensaio também foi possível avaliar as propriedades de alongamento e módulo de *Young* à tração.



Figura 22. Equipamento Thwing-Albert usado para o estudo das propriedades de resistência do papel.

De acordo a norma ISO 2758 (2014), e utilizando o equipamento de resistência ao rebentamento pelo método de Mullen (Figura 23), determinou-se o índice de rebentamento dos papéis produzidos ao longo dos ciclos de reciclagem.



Figura 23. Equipamento de Resistência ao Rebentamento pelo método de Mullen.

Finalmente, para estudar a evolução da degradação da resistência intrínseca da FC ao longo dos ciclos de reciclagem, usou-se o equipamento Zero Span (PULMAC, TS-100, Figura 24), de acordo a norma ISO 15361 (2000).



Figura 24. Equipamento PULMAC utilizado para os ensaios Zero Span.

O procedimento experimental da fase 1, vai desde a desintegração da pasta kraft branqueada de *Eucalyptus globulus* até a reciclagem das folhas laboratoriais, como é descrito no diagrama da Figura 25.

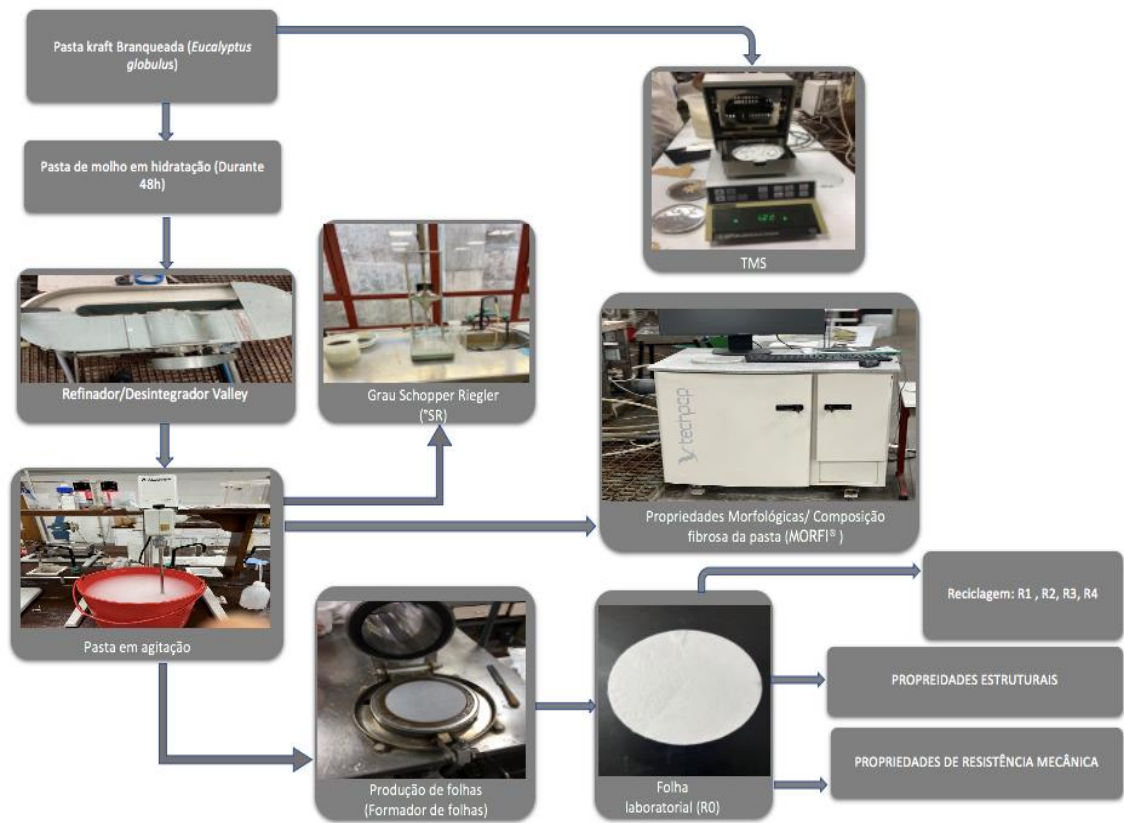


Figura 25. Diagrama de blocos do procedimento experimental da Fase 1: Desintegração da pasta kraft branqueada de *Eucalyptus globulus* (R0) e processo de Reciclagem (R1, R2, R3, R4).

6.2.2 Fase 2: Estudo dos aditivos na pasta virgem

Na fase 2, estudaram-se 3 aditivos, com a finalidade de melhorar o desempenho das propriedades de resistência mecânica das folhas produzidas, com o objetivo de prolongar o número de ciclos de reciclagem. Os 3 aditivos usados foram o Bórax, a Carboximetilcelulose (CMC) e o Amido Catiônico (AC). O teste com os aditivos começou com o Bórax a 1%, durante 2 e 4 horas de tempo de contacto. Para o aditivo Carboximetilcelulose (CMC), prepararam-se duas suspensões fibrosas às quais foram adicionadas respetivamente, 5% e 10% CMC (relativas a massa seca). O terceiro aditivo foi o amido catiónico (AC) a 3% em relação à massa seca de fibra. A metodologia adotada nesta fase encontra-se resumida no diagrama da Figura 26.

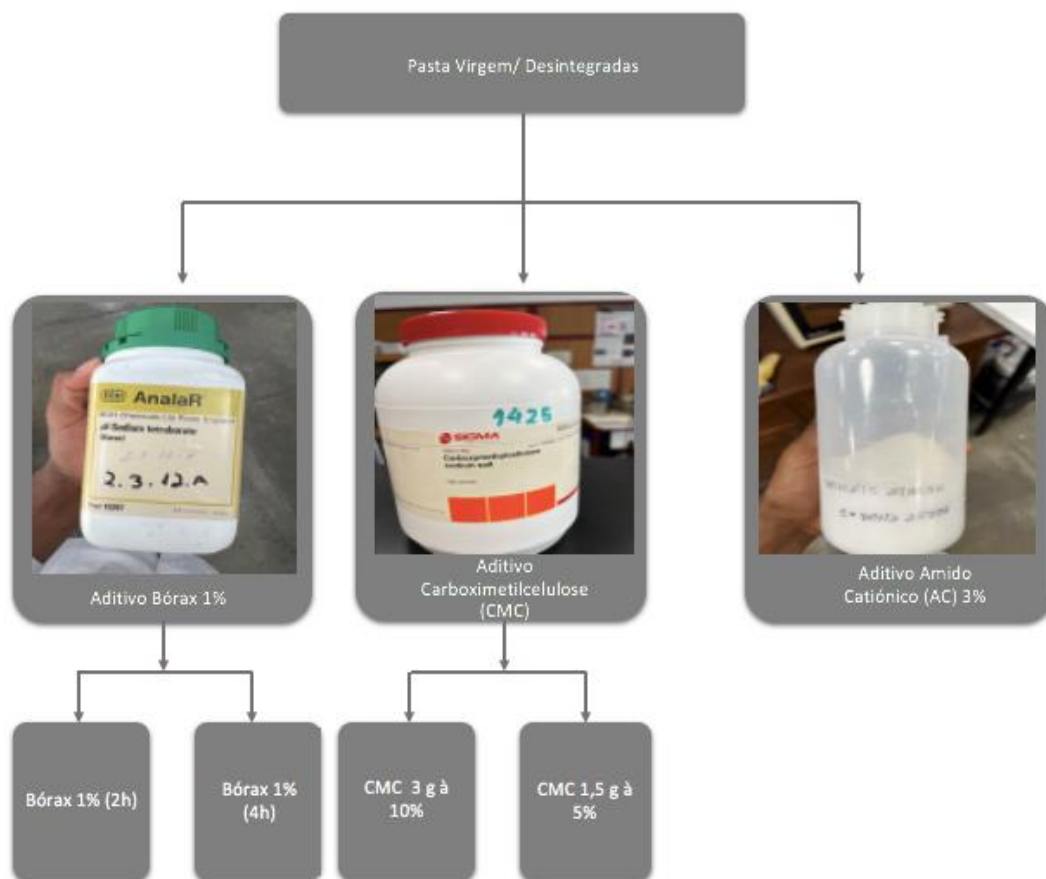


Figura 26. Diagrama de blocos do procedimento experimental da Fase 2: Estudo dos aditivos na pasta virgem (Ro).

6.2.3 Fase 3: Incorporação do aditivo na pasta reciclada

Nesta última fase escolheu-se o aditivo que, de acordo com a caracterização das propriedades de resistência mecânica apresentou o melhor resultado. Neste caso foi o amido catiónico (AC) a 3%, sendo inicialmente incorporado na reciclagem 3 (R3) o diagrama da metodologia da fase 3, com a incorporação do AC é apresentado na Figura 27.

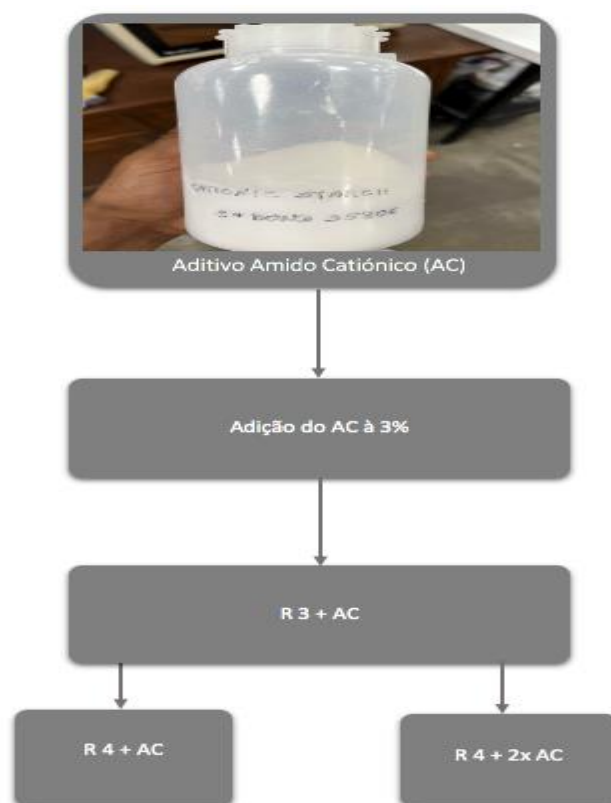


Figura 27. Diagrama de blocos do procedimento experimental da Fase 3: Incorporação do aditivo que apresentou o melhor resultado (AC).

7. Discussão de Resultados

No presente capítulo estão representados a discussão dos resultados obtidos experimentalmente, durante a realização dos estudos feitos, que vai desde as reciclagens das folhas laboratoriais até à adição dos aditivos nas demais reciclagens.

7.1 Fase 1: Desintegração da pasta kraft branqueada de *Eucalyptus globulus* (R0) e processo de Reciclagem (R1, R2, R3, R4)

7.1.1 Propriedades Morfológicas

De acordo com os objetivos deste trabalho, a caracterização das propriedades morfológicas de cada suspensão fibrosa é de extrema importância, visto que estas vão influenciar todas as propriedades papéis em estudo. Os resultados obtidos para as propriedades morfológicas estudadas durante os ciclos de reciclagem e a pasta virgem, encontram-se apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados das propriedades morfológicas, durante a Fase 1: desintegração da pasta kraft branqueada de *Eucalyptus globulus* (R0) e processo de reciclagem (R1, R2, R3, R4).

	Comprimento Pesado em Comprimento (mm)	Largura da Fibra (µm)	Coarseness (mg/100 m)	Kinked Fibers (%)	Curl (%)	Broken Ends (%)	Finos (%)
R 0	0,664	20,1	8,85	33,1	8,2	26,36	16,44
R 1	0,664	19,5	6,96	27,7	7,3	22,93	13,83
R 2	0,669	19,5	7,68	26,8	7,1	23,29	14,08
R 3	0,666	19,2	6,87	25,0	6,8	22,91	12,54
R 4	0,670	19,4	7,10	23,7	6,6	23,72	12,98

Analisando os resultados da Tabela 2, podemos verificar que o comprimento pesado em comprimento e a largura das fibras praticamente não sofreram alterações com os ciclos de reciclagem e a desintegração no refinador *Valley*. Nas restantes características, com a exceção dos finos houve uma ligeira diminuição. Os finos diminuíram 21% o que não era expectável, este facto pode ter ocorrido devido a perdas de finos aquando da transferência da suspensão do *Valley* para o bidão de armazenamento, assim como, na teia de formação das folhas laboratoriais.

7.1.2 Drenabilidade das Suspensões

O grau *Schopper-Riegler* ($^{\circ}$ SR), foi realizado em todas as suspensões fibrosas testadas, esta medida serve como indicador da drenabilidade de suspensões de fibras. Este teste tem como objetivo avaliar a capacidade de drenagem, visto que esta interligado com as alterações morfológicas a que as fibras são sujeitas ao longo do número de ciclos de reciclagem. Logo quanto mais elevado for o valor do $^{\circ}$ SR, mais difícil será a drenagem da água da suspensão fibrosa (González et al., 2012; Sabino 2020). Na Tabela 3, evidencia-se a evolução do grau *Schopper-Riegler* ($^{\circ}$ SR) durante o processo de reciclagem das suspensões.

Tabela 3. Resultado do grau *Schopper-Riegler* ($^{\circ}$ SR), durante a Fase 1: desintegração da pasta kraft branqueada de *Eucalyptus globulus* (Ro) e processo de Reciclagem (R1, R2, R3, R4).

Suspensões	Grau <i>Schopper-Riegler</i> ($^{\circ}$ SR)
Ro	16
R1	16
R2	16
R3	15
R4	14

Analisando os dados apresentados na Tabela 3, verifica-se uma ligeira redução com o aumento do número de ciclos de reciclagem. Esta tendência pode ser justificada devido à desintegração ter sido efetuada no refinador Valley, não tendo cortado as fibras, o que está concordante com os valores obtidos para as características biométricas das suspensões fibrosas.

7.1.3 Propriedades Estruturais

As propriedades estruturais analisadas durante a fase 1 para o processo de reciclagem encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4. Resultado das propriedades estruturais, durante a Fase 1: desintegração da pasta kraft branqueada de *Eucalyptus globulus* (Ro) e processo de Reciclagem (R1, R2, R3, R4).

Amostras	Gramagem (g/m ²)		Espessura (μm)		Densidade (g/cm ³)	Bulk (cm ³ /g)	Porosidade Aparente (%)	Permeabilidade ao Ar <i>Bendtsen</i> (ml/min)	
	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ				\bar{x}	σ
Ro	62,5	0,75	113	3,2	0,555	1,80	65,3	2157	96,0
R1	65,9	0,98	127	2,1	0,520	1,92	67,5	2182	32,2
R2	67,1	0,44	133	1,8	0,505	1,98	68,5	2280	48,9
R3	68,2	1,17	140	6,3	0,487	2,05	69,5	2323	58,9
R4	63,3	0,75	131	1,9	0,483	2,07	69,8	2424	61,0

Os resultados obtidos indicam que não houve densificação das folhas laboratoriais, o que seria esperado. No entanto, os valores obtidos para este parâmetro estão concordantes com as propriedades morfológicas, nomeadamente a redução dos finos ao longo dos ciclos de reciclagem (Simões et al., 2023). Relativamente à permeabilidade ao ar *Bendtsen* e à porosidade aparente, verificou-se que estas aumentam com os ciclos de reciclagem, o que está de acordo com a evolução da densidade. Deste modo, com os ciclos de reciclagem foi-se obtendo folhas de papel com uma estrutura mais aberta, isto é, mais porosa.

7.1.4 Propriedades de Resistência Mecânica

Na Figura 28, encontram-se representados os resultados da resistência intrínseca das fibras avaliada pelo ensaio da resistência à tração a seco à distância zero, em função dos ciclos de reciclagem (R0, R1, R2, R3, R4) da Fase 1.

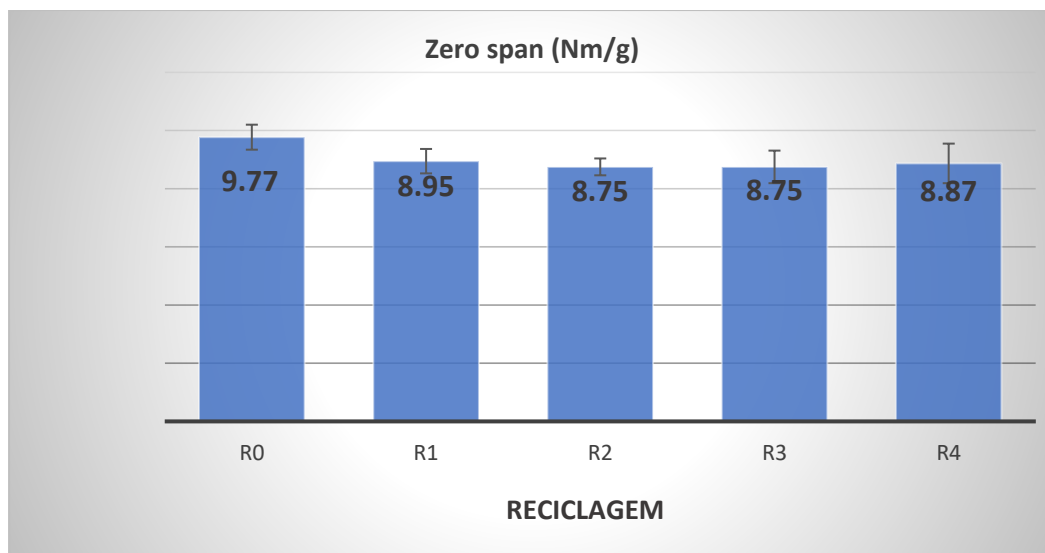


Figura 28. Resultados do Zero Span (Nm/g), durante a Fase 1: Desintegração da pasta kraft branqueada de *Eucalyptus globulus* (R0) e processo de Reciclagem (R1, R2, R3, R4).

Analisando a Figura 28, dos resultados obtidos nota-se uma tendência de diminuição da resistência intrínseca das fibras ao longo dos ciclos de reciclagem, como esperado, dado a operação de reciclagem degradar as fibras através dos ciclos de secagem e reidratação. Um dos indicadores importantes para avaliar este efeito é o valor de retenção de água (WRV – *Water Retention Value*) que neste trabalho apenas foi possível determinar para a pasta virgem ($0,25 \pm 0,02$ g/g), não permitindo avaliar a evolução deste parâmetro ao longo dos ciclos de reciclagem.

Na Figura 29, encontram-se representados a evolução dos resultados do índice de rebentamento, obtidos durante os ciclos de reciclagem (R0, R1, R2, R3, R4) da Fase 1.

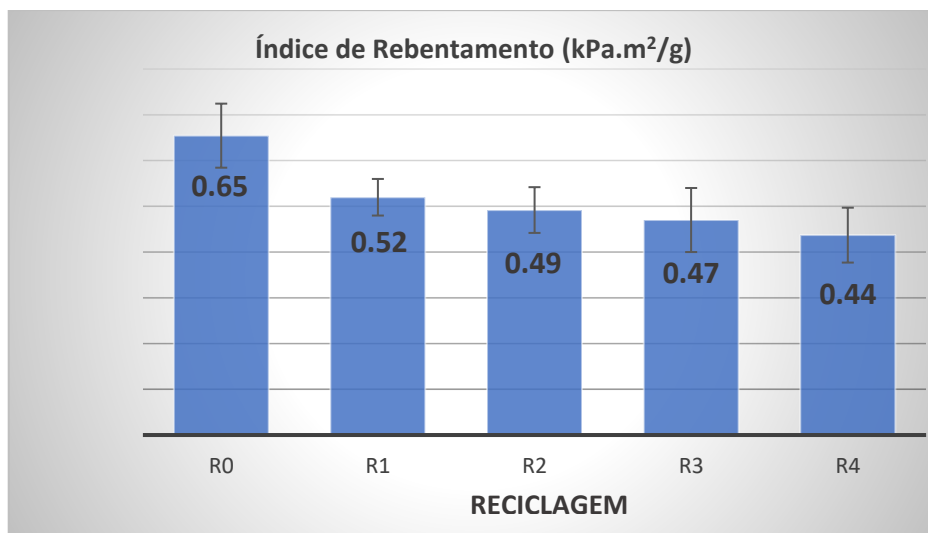


Figura 29. Resultados do índice de rebentamento (kPa.m²/g), durante a Fase 1: Desintegração da pasta kraft branqueada de *Eucalyptus globulus* (R0) e processo de Reciclagem (R1, R2, R3, R4).

Como esperado, verificou-se que o índice de rebentamento, diminui ao longo dos ciclos de reciclagem o que está de acordo com os estudos realizados por Simões et al. (2023), em que relaciona a menor resistência intrínseca das fibras, a fraca fibrilação externa das fibras devido à baixa drenagem inicial e à perda de elementos finos.

Os resultados do índice de rasgamento obtidos ao longo dos ciclos de reciclagem (R0, R1, R2, R3, R4) da Fase 1, encontram-se representados na Figura 30.

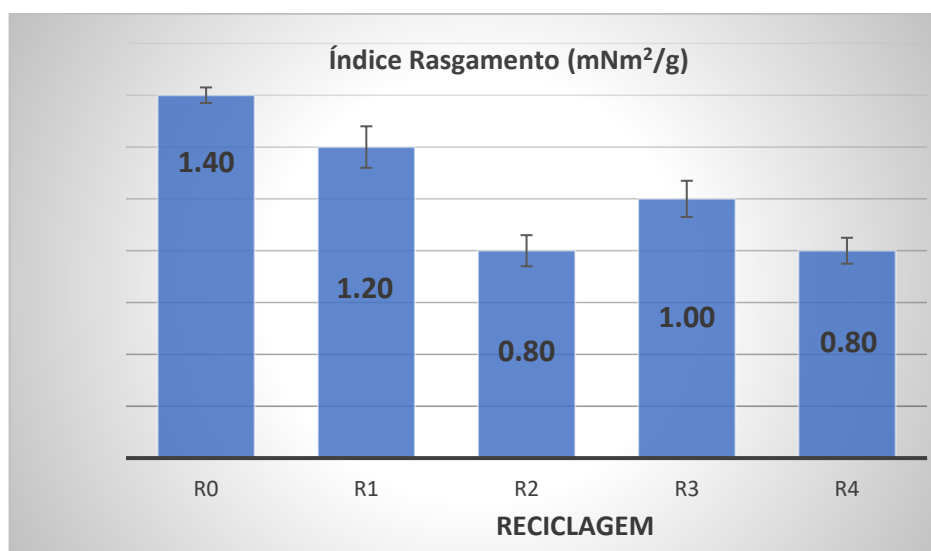


Figura 30. Resultados do índice de rasgamento (mNm²/g), durante a Fase 1: Desintegração da pasta kraft branqueada de *Eucalyptus globulus* (R0) e processo de Reciclagem (R1, R2, R3, R4).

Como pode ser observado no gráfico da Figura 30, existe uma tendência de redução do índice de rasgamento ao longo dos ciclos de reciclagem, o que está em linha com as restantes propriedades de resistência mecânicas discutidas anteriormente.

Na Figura 31, encontram-se representados os resultados do índice de tração, ao alongamento e o módulo de *Young*, obtidos durante os ciclos de reciclagem (R0, R1, R2, R3, R4) da Fase 1.

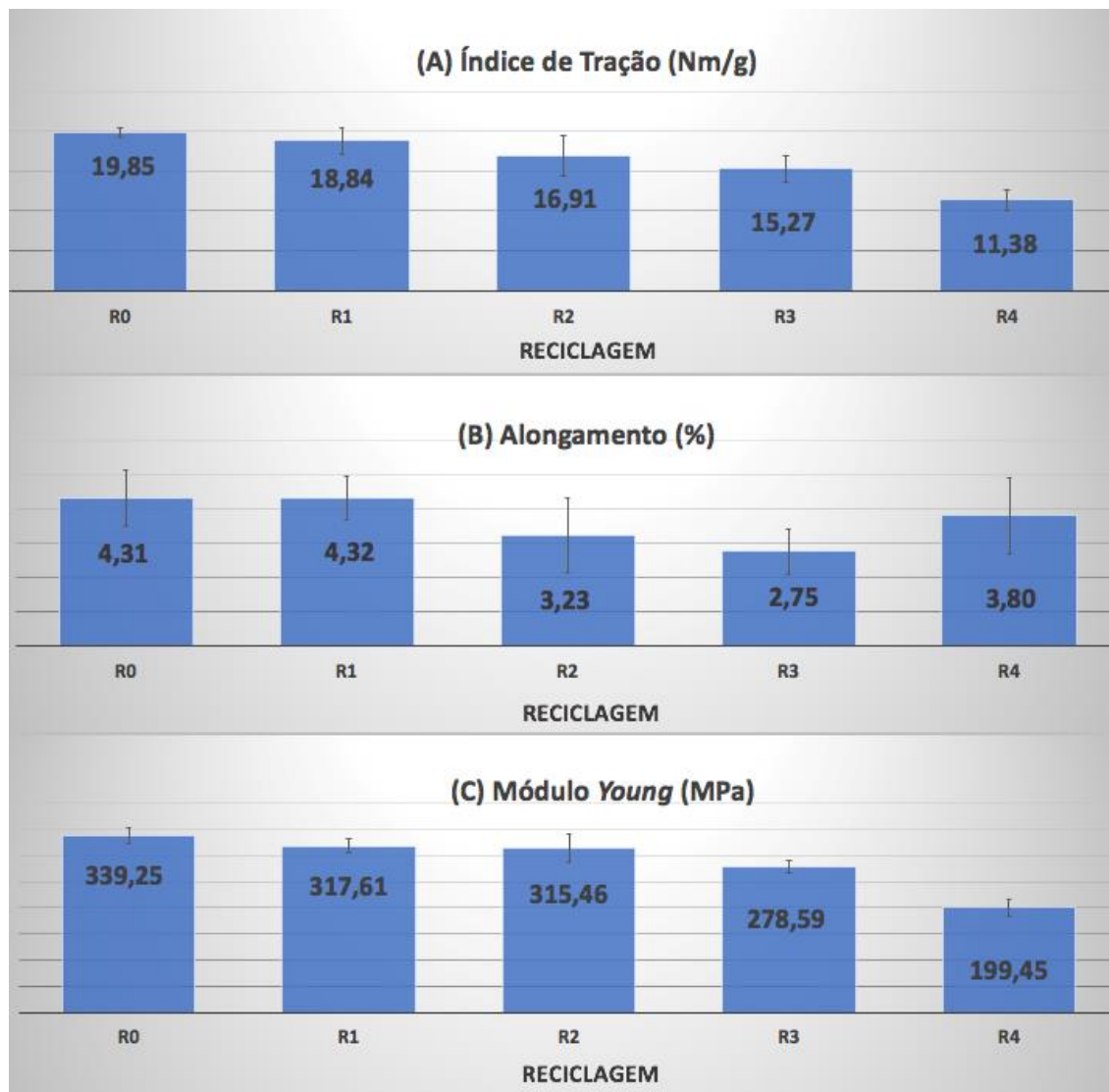


Figura 31. Resultados do (A) Índice de Tração (Nm/g), (B) Alongamento (%), (C) Módulo de *Young* (MPa), durante a Fase 1: Desintegração da pasta kraft branqueada de *Eucalyptus globulus* (R0) e processo de Reciclagem (R1, R2, R3, R4).

Da análise das Figuras 31 (A) (C) e como esperado, verificou-se uma redução para quase metade do índice de tração e do módulo de *Young*, 42% e 41% respetivamente, quando comparado com a referência R0. Estes resultados são concordantes com o estudo de Simões et al. (2023), em que é referido que à medida que se avançam os ciclos de reciclagem, as fibras sofrem modificações, produzindo redes fibrosas menos compactas, com menos ligações entre elas, traduzindo-se numa

menor resistência mecânica da estrutura formada. Relativamente ao alongamento à tração (Figura 31 (B)), os ciclos de reciclagem não afetaram significativamente esta propriedade.

7.2 Fase 2: Estudo da incorporação dos aditivos na pasta virgem

7.2.1 Propriedades Estruturais

As propriedades estruturais da Fase 2, encontram-se apresentados na Tabela 5 que de acordo ao estudo dos aditivos faremos a análise destes resultados.

Tabela 5. Resultado das propriedades estruturais, durante a Fase 2: Estudo dos aditivos na pasta virgem.

Amostras C/ Aditivos	Gramagem (g/m ²)		Espessura (μm)		Densidade (g/cm ³)	Porosidade Aparente (%)
	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ		
Bórax 1% (2h)	63,5	0,41	125	5,1	0,508	68,3
Bórax 1% (4h)	64,2	1,57	125	6,6	0,514	67,9
CMC 5%	63,3	0,66	124	4,2	0,511	68,1
CMC 10%	63,8	0,65	124	3,1	0,514	67,9
AC 3%	64,3	2,09	116	5,1	0,554	65,3
Ro	62,5	0,75	113	3,2	0,555	65,3

No estudo do efeito da incorporação dos aditivos e relativamente às propriedades estruturais, pode-se verificar que o aditivo que apresenta os resultados mais próximos de Ro é o AC a 3%. Os restantes aditivos produziram folhas com maior espessura e que apresentaram uma estrutura mais aberta como se pode verificar nos resultados da porosidade aparente apresentados na Tabela 5.

7.2.2 Propriedades de Resistência Mecânica

Os resultados da resistência intrínseca durante o estudo dos aditivos a pasta virgem avaliados pelo zero span, encontram-se representados na Figura 32.

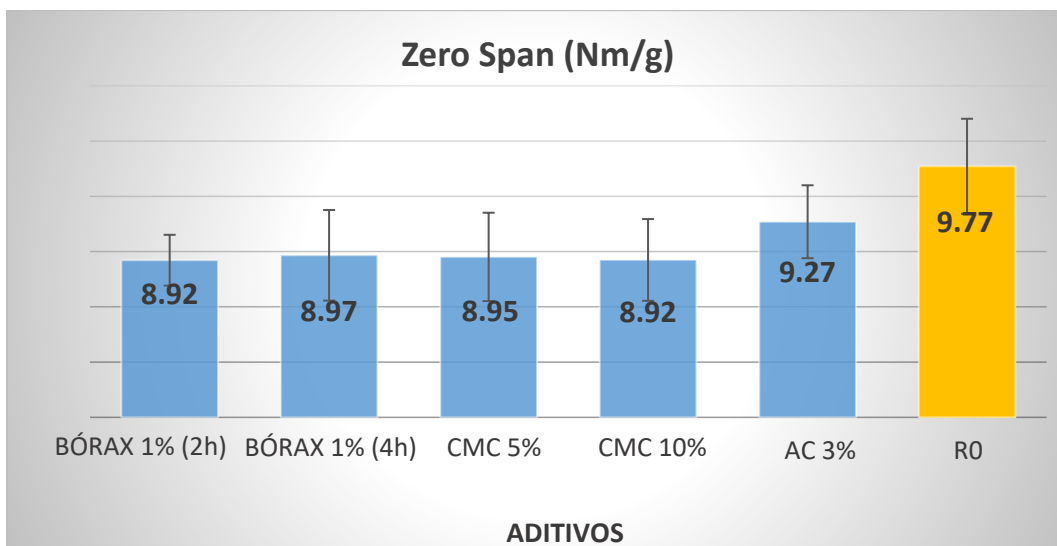


Figura 32. Resultados do Zero Span (Nm/g), durante a Fase 2.

A partir da Figura 32, observou-se que a resistência intrínseca das fibras, analisada através da zero span diminui para todos os aditivos em estudo em comparação com o valor obtido para a pasta virgem (RO). Por outro lado, por comparação entre os aditivos, verificou-se que o AC a 3% foi o que apresentou o maior valor, cerca de 4% superior em relação aos demais aditivos.

Os resultados obtidos desta fase durante o estudo da incorporação dos aditivos na pasta virgem para o índice de rebenamento, representam-se na Figura 33.

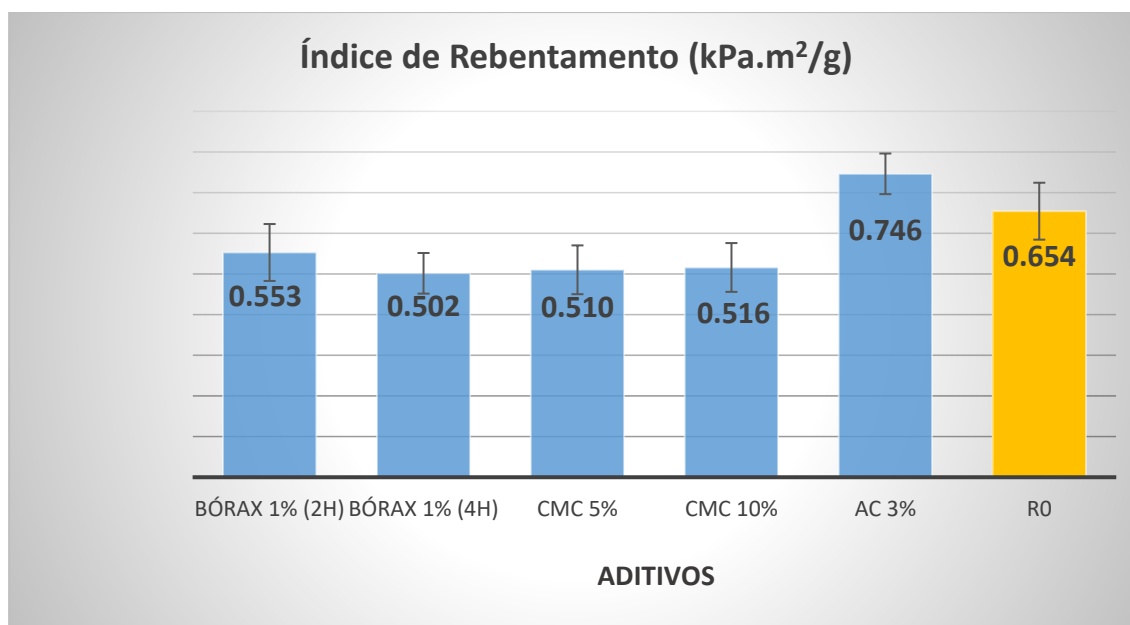


Figura 33. Resultados do Índice de Rebenamento (kPa.m²/g), durante a Fase 2.

No caso do índice de rebentamento, a Figura 33 mostra que todos os aditivos apresentam um valor inferior ao obtido para Ro, com a exceção do AC que apresentou cerca de 14% de aumento. Assim, tendo em vista esta propriedade o AC deveria ser o aditivo a ser escolhido.

Relativamente aos resultados do índice de tração, ao alongamento e ao módulo de *Young*, durante a Fase 2 encontram-se representados na Figura 34.

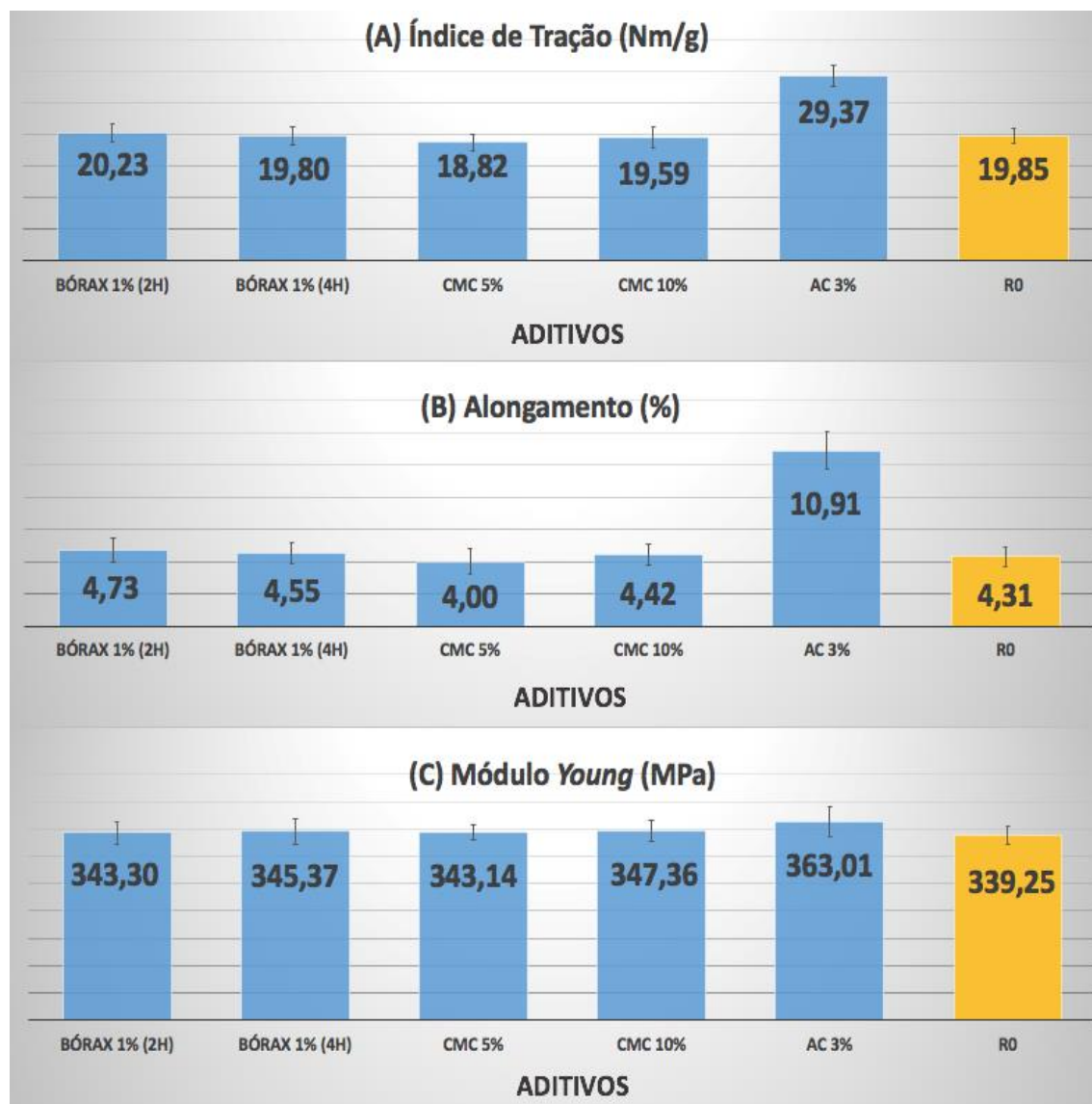


Figura 34. Resultados do (A) Índice de Tração (Nm/g), (B) Alongamento (%), (C) Módulo de *Young* (MPa), na Fase 2.

Analisando os resultados da Figura 34, verifica-se que todos os aditivos incorporados melhoraram de um modo geral as propriedades mecânicas à tração quando comparados com os da pasta virgem. Podemos notar que a incorporação do AC na suspensão fibrosa é aquele que demonstrou ter o maior aumento da resistência mecânica sem impactar muito na rigidez da estrutura da folha. Em resumo, da fase 2 deste estudo, o aditivo que demonstrou ser a melhor escolha para ser incorporado nos ciclos de reciclagem foi o AC a 3%.

7.3 Fase 3: Incorporação do amido catiónico na pasta reciclada

Na fase 3, fez-se a incorporação na pasta reciclada do aditivo que mais se destacou, visto que de acordo aos resultados apresentados foi o amido catiónico (AC) a 3%.

7.3.1 Propriedades Estruturais

Os resultados das propriedades estruturais para a incorporação dos aditivos na pasta reciclada durante a fase 3, encontram-se apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Resultado das Propriedades Estruturais, durante a Fase 3: Incorporação do aditivo na pasta reciclada.

Amostras C/ Aditivos	Gramagem (g/m ²)		Espessura (μ m)		Densidade (g/cm ³)	Porosidade Aparente (%)
	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ		
R0	62,5	0,75	113	3,2	0,555	65,3
R3	68,2	1,17	140	6,3	0,487	69,5
R3 + AC	69,3	1,79	143	4,0	0,484	69,7
R4	63,3	0,75	131	1,9	0,483	69,8
R4 + AC	62,4	0,64	126	1,9	0,496	69,0
R4 + (2xAC)	62,1	0,50	126	1,7	0,493	69,2

Os resultados estão concordantes com o esperado, pois os valores obtidos com a incorporação do aditivo nos diferentes ciclos de reciclagem, indicam que não houve densificação das estruturas fibrosas e estas estruturas são as que se aproximam mais com a da pasta de referência (R0).

7.3.2 Propriedades de Resistência Mecânica

Na Figura 35, encontram-se representados os resultados da resistência intrínseca das fibras avaliada pelo ensaio do Zero Span, na incorporação do aditivo na pasta reciclada durante a fase 3.

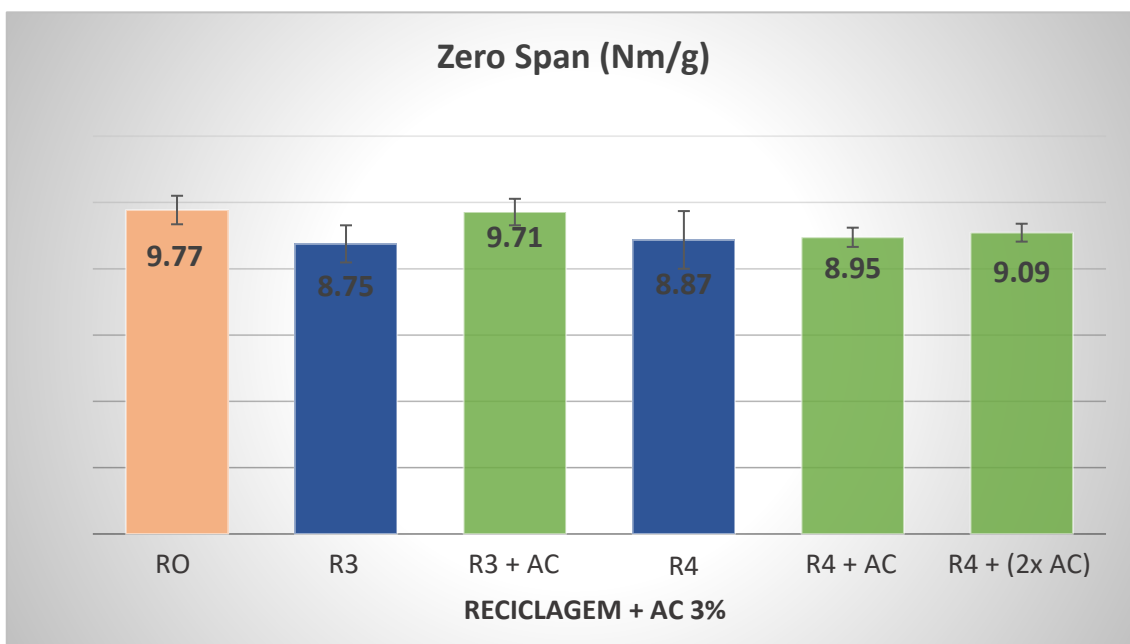


Figura 35. Resultados do Zero Span (Nm/g), durante a Fase 3.

Na Figura 35, observa-se que a incorporação do aditivo AC a 3% relativamente à resistência intrínseca da fibra, consegue recuperar a estrutura reciclada para valores próximos de Ro.

Os resultados para o índice de rebentamento, encontram-se apresentados na Figura 36.

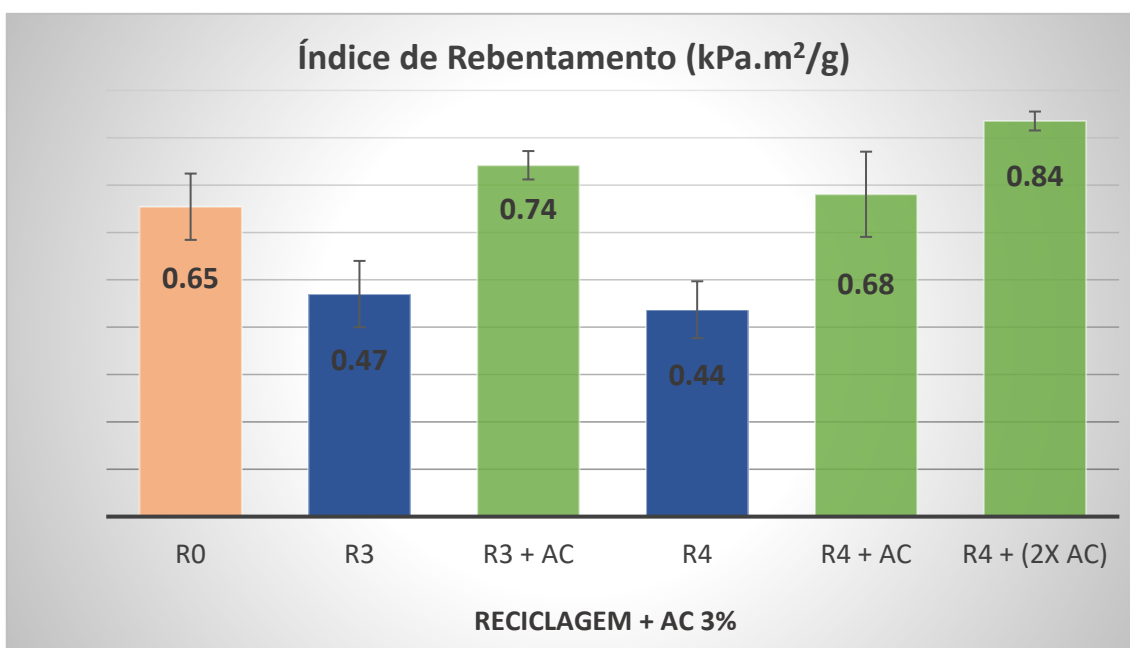


Figura 36. Resultados do Índice de Rebentamento (kPa.m²/g), durante a Fase 3.

Também para o índice de rebentamento, a incorporação do aditivo conseguiu melhorar a resistência das estruturas recicladas, obtendo-se em qualquer um dos casos, valores superiores aos de Ro. Em valor absoluto R4+(2xAC) é aquele que apresenta o maior valor, não sendo, no entanto, evidente que o uso deste aditivo em todos os ciclos de reciclagem seja necessário. Só com a realização de mais ciclos de reciclagem seria possível avaliar com maior precisão.

Na Figura 37, encontram-se representados os resultados do índice de tração, ao alongamento e o módulo de *Young*, obtidos durante a incorporação dos aditivos na pasta reciclada na fase 3.

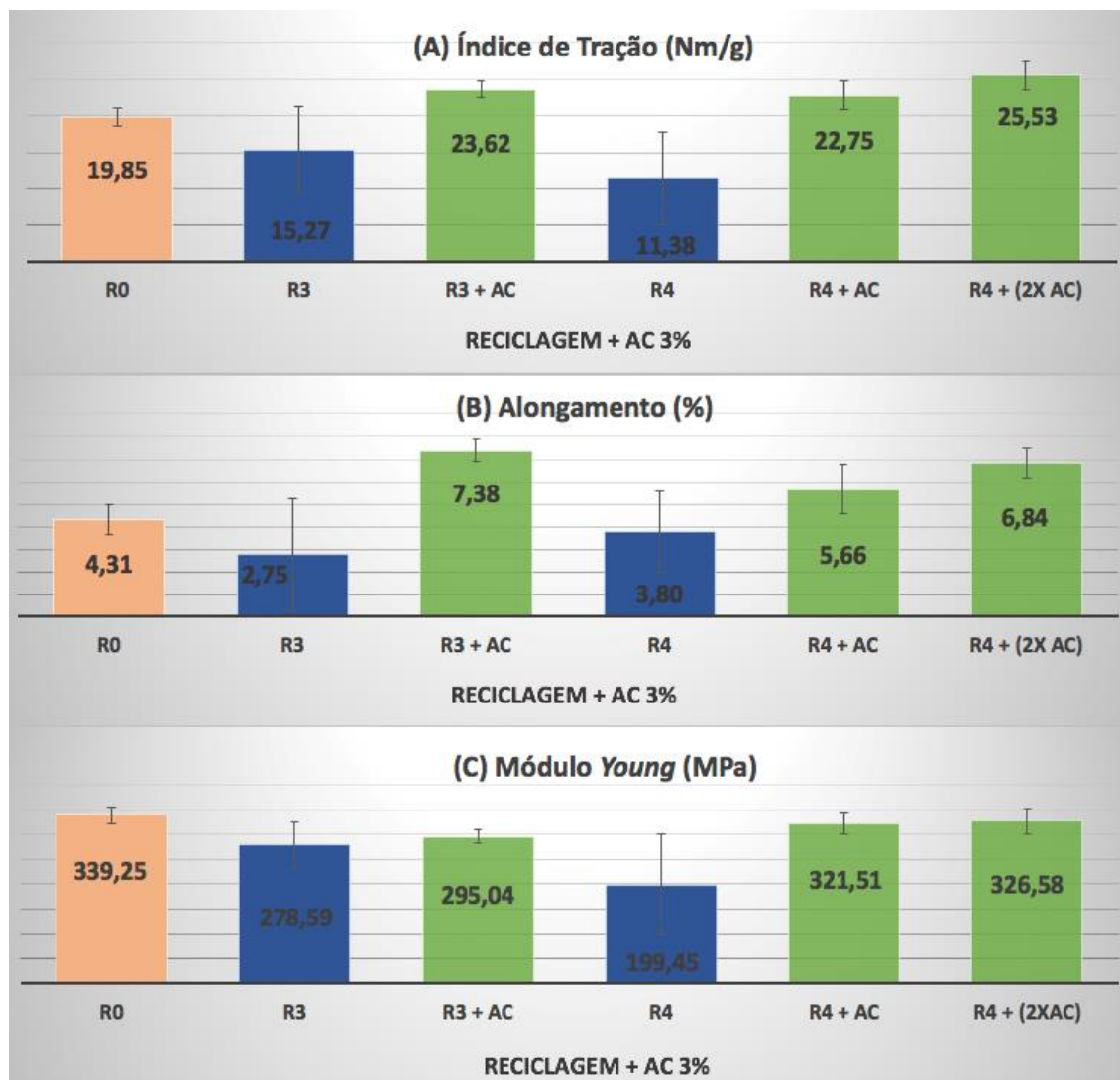


Figura 37. Resultados do (A) Índice de Tração (Nm/g), (B) Alongamento (%), (C) Módulo de *Young* (MPa), durante a Fase 3.

Com a incorporação do aditivo nos ciclos de reciclagem, podemos ver que, em qualquer um dos casos, as estruturas fibrosas recuperam a resistência mecânica com valores acima para os obtidos para a pasta virgem (Ro). Por outro lado, também em qualquer um dos casos, as estruturas fibrosas permanecem com a rigidez e alongamento ligeiramente acima dos valores da pasta

virgem. Para o ciclo de reciclagem R4, e em termos de resistência mecânica, não se verifica grande vantagem na incorporação do aditivo em dois ciclos consecutivos, uma vez que esse ganho foi de cerca de 11%. De modo a validar esta afirmação, este estudo teria de ser prolongado com a incorporação do aditivo em tempos diferentes e ciclos de reciclagem consecutivos ou não.

8. Conclusões

A reciclagem é um processo importante não só pelo facto da inserção ao desenvolvimento sustentável, mas também pelo grande contributo dado em questões de impactos ambientais, reduzindo cada vez mais o consumo energético e de matéria-prima. Ao longo da realização deste trabalho, foi possível estudar e analisar a evolução das propriedades papelarias em vários ciclos de reciclagem (R1, R2, R3 e R4) de uma pasta kraft branqueada de *Eucalyptus globulus*.

Na fase 1 deste estudo, verificou-se que as propriedades morfológicas das suspensões fibrosas não apresentaram grandes alterações com os ciclos de reciclagem. No entanto, os finos reduziram cerca de 21% em consequência de perdas ocorridas durante a transferência da suspensão fibrosa do refinador *Valley* para o bidão de armazenamento e na teia de formação das folhas laboratoriais. Em relação ao grau *Schopper-Riegler* ($^{\circ}$ SR) obteve-se uma ligeira tendência de redução com o aumento do número de ciclos de reciclagem. Ainda na fase 1 as propriedades estruturais indicaram que não houve densificação das folhas como se esperava, devido à perda de finos durante o processo. Em concordância com estes resultados, a permeabilidade ao ar *Bendtsen* e a porosidade aparente aumentaram com o número de ciclos de reciclagem, evidenciando uma estrutura fibrosa mais aberta e porosa. Como o processo de reciclagem degrada a estrutura fibrosa devido à secagem e reidratação consecutivas das fibras celulósicas, as propriedades de resistência mecânica avaliadas neste estudo, e como esperado, diminuíram com o aumento do número de ciclos de reciclagem.

Avaliando a fase 2, na qual foram estudados 3 aditivos com o objetivo de melhorar as propriedades de resistência mecânica das estruturas fibrosas, selecionou-se o aditivo que apresentou o melhor desempenho. Nesta fase concluímos que o amido catiónico a 3% foi aquele que conseguiu superar os valores da pasta de referência (Ro), e por isso a escolha para a fase seguinte.

Finalmente, na fase 3, com a incorporação do aditivo nos ciclos de reciclagem (R3 e R4) observou-se que as propriedades de resistência mecânica apresentaram a recuperação da estrutura fibrosa aproximando-se em alguns casos superando os valores da pasta de referência (Ro). Pode-se concluir com este estudo, que usando um aditivo de baixo custo e em pequenas quantidades, é possível aumentar o número de ciclos de reciclagem de papel.

9. Trabalhos Futuros

Como sugestão de trabalho futuro, propõe-se o prolongamento do número de ciclos de reciclagem e análise e avaliação do modo de utilização do aditivo amido catiónico (outras percentagens e incorporação em ciclos consecutivos ou intermitentes). Com o intuito de avaliar a capacidade de retenção de água pelas fibras devido ao seu entumescimento com a reciclagem recomenda-se a medição do WRV (*Water Retention Value*).

10. Referências Bibliográficas

Aguiar, A. S. (2016). Estudos Das Propriedades Físicas e Mecânicas de Placas Cimentícias Reforçadas com Fibras Longas de Malva. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Brasil.
<https://tede.ufam.edu.br/handle/tede/5506>

Ander, P. Hildén, L. Daniel, G. (2008). Cleavage of softwood kraft pulp fibres by HCl and cellulases – WURC, Wood Ultrastructure Research Centre, SLU (Swedish university of Agricultural Sciences), BioResources 3(2), p. 477-490, Sweden.

Andrade, B. A. M. Militão, F. T. (2023). Reciclagem de papel: Uma iniciativa consciente para preservação; Contribuciones a Las Ciencias Sociales, São José Dos Pinhais, v.16, n.8, p. 12728-12735.

Barrichelo, L. E. G. Brito, J. O. (1979). A Utilização da Madeira na Produção de Celulose; IPEF: Filosofia de Trabalho de uma Elite de Empresas Florestais Brasileiras – Circular Técnica Nº 68, ISSN 0100-3453, PBP/3.2.2, Brasil.

Biazus, A. Da Hora, A. B. Leite, B. G. P. (2010). Panorama de mercado: Celulose, BNDES Setorial 32, p. 311-370. <http://www.bndes.gov.br/bibliotecadigital>

Biermann, C. J. (1996). Handbook of Pulping and Papermaking. 2nd Edition, Academic Press Limited, London.

Blomstedt, Kontturi, E. Vuorinen, T. (2007). Modificação da superfície de polpa de eucalipto por carboximetilcelulose: efeitos nas propriedades das fibras e na resistência da folha - O Papel (6): 51-63 Universidade de Tecnologia de Helsinque, Laboratório de Química de Produtos Florestais, P.O. Box 6300, FI-02015 TKK, Finlândia.

Brown, C. Ball, J. (2000). World View of Plantation Grown Wood, Forestry Department, Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Viale delle Terme di Caracalla, 00100, Rome, Italy.

Čabalová, I. Kačík, F. Geffert, A. Kačíková, D. (2011). The Effects of Paper Recycling and its Environmental Impact. ISBN: 978-953-307-358-3. DOI: 10.5772/23110

CHANG, C. YU, S. T. PERNG, Y. S. (2018). Effects of Furnish and Refining on Properties of Household Paper - Cellulose Chemistry and Technology, vol. 52, Issue (5-6), p. 433-440, Taiwan.

Carrasco, C. (2011). Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view, *Nanoscale Res Lett* 6, 417. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-417>

Carvalho, W. O. Silva, E. B. (2021). Conscientização sobre a Reciclagem do Papel. *Pleiade*, 14(31): 97-105. DOI: 10.32915/pleiade.14i31.691

Castro, H. F. (2009). PAPEL E CELULOSE; Processos Químicos Industriais II, Apostila 4, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena – EEL, p. 2, Brasil.

Da Silva, G. O. Takizawa, F. F. Pedroso, R. A. Franco, C. M. L. Leonel, M. Sarmiento, S. B. S. Demiate, I. M. (2006). Características Físico-Químicas de Amidos Modificados de Grau Alimentício Comercializados no Brasil. *Ciências e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, 26(1): 188-197, Brasil. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612006000100030>

Da Silva, T. A. Mocchiutti, P. Zanuttini, M. A. Ramos, L. P. (2007). Chemical Characterization of Pulp Components in Unbleached Softwood Kraft Fibers Recycled with The Assistance of a Laccase/HBT System - “Laccase-HBT in SW kraft recycling”. *BioResources* 2(4), 616-629. DOI:10.15376/biores.2.4.616-629

David, N. S. H. Shiraishi, N. (2000). Wood and Cellulosic Chemistry - Second edition, revised and expand, P.109-110.

Devisetti, S. K. (1999). Borax as a Strength additive in Recycling. Masters Theses. 4936. https://scholarworks.wmich.edu/masters_theses/4936.

Diogo, S. C. B. S. A. (2012) Modelação e previsão da performance e das propriedades do papel. Mestrado em Tecnologias Gráficas, ISEC Lisboa - Instituto Superior de Educação e Ciências, Portugal. <http://hdl.handle.net/10400.26/8614>

Duarte, S. C. (2015). Branqueamento de desperdício colorido da fábrica de papel tissue. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, p. 8. Universidade de Aveiro, Portugal. <http://hdl.handle.net/10773/14824>

Dragoni, P. (2018). Couché - Papel e papel-cartão revestidos. Papel e Celulose; SESI SENAI Editora, P. 2-25. ISBN 978-85-8393-581-0

Eires, R. M. G. (2006). Materiais não Convencionais Para uma Construção Sustentável Utilizando Cânhamo, Pasta de Papel e Cortiça. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade do Minho, Portugal. <https://hdl.handle.net/1822/7053>

Ek, M. Gellerstedt. G. Henriksson G. (2009). Wood Chemistry and Wood Biotechnology. Pulp and Paper Chemistry and Technology, Vol.1, Berlin, New York: De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110213409>

Ergun, R. Guo, J. Huebner-Keese, B. (2016). Cellulose. Encyclopedia of Food and Health, pp. 694-702. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00127-6>

Evtuguin, D. V. Neto, C. P. (2007). Recent Advances in Eucalyptus Wood Chemistry: Structural Features Through the Prism of Technological Response, (3th International Colloquium on eucalyptus pulp). Belo Horizonte, Brasil.

Feldman, D. (1985). Wood – chemistry, ultrastructure, reactions, by D. Fengel and G. Wegener, Walter de Gruyter, Berlin and New York, 1984, 613 pp. Price: 245 DM. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 23(11) 601–602).

Filho, J. C. T. Filho, N. A. (2009). Produção de Amostras de Amido Catiônico e Realização de Testes de Floculação; IV EPCT – Encontro de Produção Científica e Tecnológica, NUPEM: Núcleo de Pesquisa Multidisciplinar.

Florsheim, S. M. B. (2020). Identificação macroscópica de madeiras comerciais do estado de São Paulo. 1 Chave de Identificação Macroscópica – Madeira Comercial, CINP Instituto Florestal, p. 392(29), São Paulo, Brasil. ISBN: 978-85-64808-20-1.

Frabres, S. – e-globulus - Floresta cuidada produz mais. Floresta de produção em Portugal. Consulado em 4 de Dezembro de 2023. Disponível em: <https://www.e-globulus.pt/>

Gharehkhani, S. Sadeghinezhad, E. Kazi, S. N. Yarmand, H. Badarudin, A. Safaei, M. R. Zubir, M. N. M. (2015). Basic effects of pulp refining on fiber properties—A review. Carbohydrate Polymers, Vol. 115, p. 785-803, ISSN: 0144-8617. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.047>

González, I. Boufi, S. Pèlach, M. A. Alcalà, M. Vilaseca, F. Mutjé, P. (2012). Nanofibrillated Cellulose as Paper Additive in Eucalyptus Pulps. BioResources 7(4), 5167-5180. ISSN: 1930-2126. DOI: 10.15376/biores.7.4.5167-5180

Guglielmi, Neves, W. F. Buoso, A. (2008). Caracterização da Carboximetilcelulose Comercial; Cecrisa Revestimento Cerâmicos S/A, Cerâmica Industrial, 13 (5), Brasil.

Horn, A. R. (1974). Morphology of Wood pulp Fiber From Softwoods and Influence on Paper Strength. Forest Products Technologist Forest Products Laboratory, Forest Service U.S. Department of Agriculture. Wisconsin.

<https://byjus.com/question-answer/in-the-structure-of-borax-the-number-of-boron-atoms-and-text-b-o-b/> [acedido em 2024-06-05 18:56]

<https://pixabay.com/pt/photos/pinheiro-douglas-abeto-douglas-5688275/> [acedido em 2024-01-13 22:40]

Liimatainen, H. Haavisto, S. Haapala, A. Niinimäki, J. (2009). Influence of adsorbed and dissolved carboxymethyl cellulose on fibre suspension dispersing, dewaterability, and fines retention. *BioResources*, 4(1), 321-340. DOI:10.15376/biores.4.1.321-340

Lopez, C. G. Rogers, S. E. Colby, R. H. Graham, P. Cabral, J. T. (2014). Structure of Sodium Carboxymethyl Cellulose Aqueous Solutions: A SANS and Rheology Study. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, Vol. 53, Issue 7, p. 492-501. ISSN: 0887-6266. <https://doi.org/10.1002/polb.23657>

Iglésias, M. Santos, P. Lima, T. M. Leite, L. (2023). Thermal Recycling of Glass Fibre Composites: A Circular Economy Approach. *Sustainability* 15, no. 2: 1396. ISSN: 2071-1050. <https://doi.org/10.3390/su15021396>

ISO 15361. (2000). Pulps — Determination of zero-span tensile strength, wet or dry. International Standard Organization, Geneva, Switzerland.

ISO 287. (2017). Paper and board — Determination of moisture content of a lot — Oven-drying method. International Standard Organization, Geneva, Switzerland.

ISO 534. (2011). Paper and board — Determination of thickness, density and specific volume. International Standard Organization, Geneva, Switzerland.

ISO 536. (2019). Paper and board — Determination of grammage. International Standard Organization, Geneva, Switzerland.

ISO 638. (2008). Paper, board and pulps — Determination of dry matter content — Oven-drying method. International Standard Organization, Geneva, Switzerland.

ISO 1924-2. (2008). Paper and board — Determination of tensile properties — Part 2: Constant rate of elongation method (20 mm/min). International Standard Organization, Geneva, Switzerland.

ISO 2758. (2014). Paper — Determination of bursting strength. International Standard Organization, Geneva, Switzerland.

ISO 5264-1. (1979). Pulps — Laboratory beating—Part 1: Valley beater method. International Standard Organization, Geneva, Switzerland.

ISO 5267-1. (1999). Pulps — Determination of drainability—Part 1: Schopper-Riegler method. International Standard Organization, Geneve, Switzerland.

ISO 5269-1. (2005). Pulps — Preparation of laboratory sheets for physical testing—Part 1: Conventional sheet-former method. International Standard Organization, Geneve, Switzerland.

ISO 5636-3. (2013). Paper and board — Determination of air permeance (medium range) — Part 3: Bendtsen method. International Standard Organization, Geneve, Switzerland.

Júnior, F. G. D. Brito, J. O. (2008). Panorama De La Industria De Celulosa y Papel en Iberoamérica; Capítulo II – Polpação. Argentina: Red Iberoamericana de Docencia e Investigación en Celulosa y Papel (CIADICYP), p. 568 (65-67). ISBN: 978-987-24513-0-1

Keränen, J. T. Retulainen, E. (2016). Changing Quality of Recycled Fiber Material. Part 1. Factors Affecting the Quality and an Approach for Characterisation of the Strength Potential. *BioResources* 11(4), 10404-10418. DOI:10.15376/biores.11.4.10404-10418

Klock, U. Muñiz, G. I. B. Hernandez, J. A. Andrade, A. S. (2005). Química da madeira (3ª. Edição revisada, Curitiba), Universidade Federal do Paraná, p. 2-3, Brasil.

Kouko, J. Retulainen, E. (2018). The relationship between shrinkage and elongation of bleached softwood kraft pulp sheets. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 33(3): 522-533 <https://doi.org/10.1515/npprj-2018-3057>

Macedo, A. R. P. Valença, A. C. V. (1995). Reciclagem de papel; BNDES Setorial, n. 2, p. 4-22, Rio de Janeiro, Brasil.

Medeiros, F. S. B. Colpo, I. Rodrigues, G. O. Simonetto, E. O. (2018). Modelagem computacional para avaliação de cenários sobre a reciclagem de papel em uma Instituição de Ensino Superior; *Revista Gestão & Tecnologia*, Pedro Leopoldo, v. 18, n. 3, p. 130-151.

Monga, S. Naithani, S. Thapliyal, B. P. Tyagi, S. Bist, M. (2017). Effect of Morphological Characteristics of Indegeneous Fibers (*E. tereticornis* and *S. officinarum*) and Their Impact on Paper Properties; *ippta: Quarterly Journal of Indian Pulp and Paper Technical Association*, Vol. 29, E 2, p. 1-5.

Nechita, P. (2019). Use of Recycled Cellulose Fibers to Obtain Sustainable Products for Bioeconomy Applications. *IntechOpen*. ISBN: 978-1-78984-673-7. DOI: 10.5772/intechopen.86092

Nishiyama, Y. Langan, P. Chanzy, H. (2002). Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I_β from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction, vol. 124, n^o 31, Journal of the American Chemical Society, USA. DOI: 10.1021/ja0257319

Nordström, B. Hermansson, L. (2018). Effect of softwood kraft fiber coarseness on formation and strength efficiency in twin-wire roll forming; Paper physics, Nordic Pulp & Paper Research Journal; 33(2): 237–245.

Özdemir, M. Kıpçak, I. (2010). Recovery of boron from borax sludge of boron industry; Minerals Engineering, Volume 23, Issue 9, p. 685-690.

Pedrazzi, C. Colodette, J. L. De Oliveira, R. C. Wille, V. K. (2013). Avaliação morfológica das fibras de polpas Kraft de Eucalipto com diferentes conteúdos de Xilanas; Scientia Florestalis, Piracicaba, vol. 41, n^o 100, p. 515-522.

Pinto, A. B. B. Bandeira, C. (2018). Desempenho de pastas celulósicas em aplicações de papéis tissue. Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, Departamento de Química, Portugal. <http://hdl.handle.net/10773/24467>

Pirralho, M. Flores, D. Sousa, V. B. Quilhó, T. Knapic, S. Pereira, H. (2014). Evaluation on paper making potential of nine Eucalyptus species based on wood anatomical features. Industrial Crops and Products, Elsevier, vol. 54, p. 327-334. ISSN: 0926-6690. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.01.040>

Pitarelo, A. P. (2007). Avaliação da Susceptibilidade do Bagaço e da Palha de Cana-de-açúcar à Bioconversão via Pré-tratamento a Vapor e Hidrólise Enzimática. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, p. 9, Curitiba, Brasil. <https://hdl.handle.net/1884/15870>

Porto Editora – abeto na Infopédia [em linha]. Porto: Porto Editora, Portugal. [consult. 2024-01-13 23:10:48]. Disponível em [https://www.infopedia.pt/\\$abeto](https://www.infopedia.pt/$abeto)

Porto Editora – produção de pasta de papel na Infopédia [em linha]. Porto: Porto Editora, Portugal. [consult. 2024-01-07 11:25:26]. Disponível em [https://www.infopedia.pt/\\$producao-de-pasta-de-papel](https://www.infopedia.pt/$producao-de-pasta-de-papel)

Porto Editora – bórax na Infopédia [em linha]. Porto: Porto Editora, Portugal. [consult. 2024-02-24 14:33:33]. Disponível em [https://www.infopedia.pt/\\$borax](https://www.infopedia.pt/$borax)

Robusti, C. Viana, E. F. Júnior, F. F. Gomes, I. Tognetta, L. Santos, O. Dragoni, P. (2015). Celulose e Papel, Papel; SENAI-SP editora, Brasil.

Sabino, F. D. (2020). Aditivos para desenvolvimento das propriedades dos papéis tissue. Dissertação de mestrado, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Portugal.

Santos, F. R. (2005). Efeito do teor e estrutura de xilana de pastas brancas de *E. globulus* na sua tendência para a hornificação. Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, Portugal. <http://hdl.handle.net/10773/3080>

Sara Tecno (2023). <https://stores.2023saleonline.ru/content?c=obtencion+del+papel+reciclado&id=7XX> [acedido em 2024-01-20 10:08]

Sarto, C. Sansigolo, C. A. (2010). Cinética da remoção dos extrativos da madeira de *Eucalyptus grandis* durante polpação Kraft; *Acta Scientiarum. Tchnology*, vol. 32, p. 227-228.

Shan, G. Cui, M. Wang, X. Gao, Y. Xu, Z. Jiang, L. Sui, X. (2024). Dual-reinforcement strategy: Fabrication of CMC-Na/SPI aerogel-templated oleogels through electrostatic adsorption and chemical crosslinking; *Food Hydrocolloids*, Volume 148, Part B. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.109525>

Siddiqi, H. Oliaei, E. Honarkar, H. Jin, J. Geonzon, L. C. Bacabac, Klein-Nulend, J. (2021). Cellulose and its derivatives: towards biomedical applications. *Cellulose*, 28, 1893-1931. DOI:10.1007/s10570-020-03674-w

Silva, M. (2003). Folha Viva. *Jornal dos clubes da Floresta do Projeto. Floresta viva*, Número 22, Propriedades: NICIF – Núcleo de Investigação Científica de Incêndios Florestais, Faculdade de Letras da Universidade de Coimbra, Portugal. https://www.uc.pt/fluc/nicif/Publicacoes/Edicoes_PROSEPE/Edicoes_Didaticas/JFV/FV22.pdf

Simões, R. M. S. Ferreira, C. I. A. Pires, F. Martins, A. R. Sousa, A. P. M. Pinto, P. C. R. Jorge, R. (2023). Reciclyng performance of softwood and hardwood unbleached kraft pulps for packaging papers. *TAPPI J.*22(2): 73. <https://doi.org/10.32964/TJ22.2.73>

Schulz, H. R. Barbosa, K. T. Cardoso, A. P. A. Cardoso, G. V. (2019). Caracterização de Propriedades Tecnológicas de Papéis de Fibra Virgem e Reciclada após Refinamento; *BIOFIX Scientific Journal* v. 4 n. 2 p. 160-165.

Schweingruber, F. H. (2007). Modification of the Tree-Ring Structure Due to Wood Decay. *Wood Structure and Environment*; Springer series in wood science, p 8. Berlin, Heidelberg. ISBN: 978-3-540-48548-3. DOI: 10.1007/978-3-540-48548-3_10

Sjöstrand, B. Christenson, S. (2023). Increased recyclability of wet strengthened liquid packaging board, through synergetic effects of combining CMC and PAE – A case study in full scale. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, vol. 39, n^o 1, p. 21-28. ISSN: 2000-0669. <https://doi.org/10.1515/npprj-2023-0034>

Sjöström, E. (1993). *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, Second Edition; Academic Press, San Diego, USA.

Smook, J. Vos, G. J. H. Doppert, H. L. (1990). A semiempiric model for establishing the drawability of solution-spun linear polyamides and other flexible chain polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 41(12).

Sundblad, S. (2015). Predictions of pulp and paper properties based on fiber morphology; Master Thesis in Macromolecular Materials, p. 11, Stockholm, Sweden.

Toucini, R. (2018). *Celulose*: SENAI-SP Editora, Brasil.

Tourtollet, G. Cottin, F. Cochaux, A. Petit-Conil, M. (2003). The use of MorFi analyser to characterise mechanical pulps. in: *Proceedings of the International Mechanical Pulping Conference*, Quebec City, Canada p. 225–232.

Tozluoğlu, A. Fidan, H. (2023). Effect of Size Press Coating of Cationic Starch/ Nanofibrillated Cellulose on Physical and Mechanical Properties of Recycled Papersheets. *BioResources* 18(3), 5993-6012. DOI: 10.15376/biores.18.3.5993-6012

Tsalagkas, D. Börcsök, Z. Pásztor, Z. Gryc, V. Csóka, L. Giagli, K. (2021). A Comparative Fiber Morphological Analysis of Major Agricultural Residues (Used or Investigated) as Feedstock in the Pulp and Paper Industry. *BioResources* 16(4), 7935-7952. DOI: 10.15376/biores.16.4.7935-7952

Yang, X. Berglund, L. A. (2019). Recycling without Fiber Degradation – Strong Paper Structures for 3D Forming Based on Nanostructurally Tailored Wood Holocellulose Fibers. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8, 2, 1146–1154. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b06176

Young, R. A. (2007) *Wood and Wood Products*. Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology, Springer US, Boston, MA, p. 1234-1293, ISBN: 978-0-387-27843-8. DOI: 10.1007/978-0-387-27843-8_28

Weise, U. Malaney, T. Paulapuro, H. (1996). Quantification of water in different states of interaction with wood pulp fibres; *Cellulose*, vol. 3, n^o 4, p. 189-202.