

Nanocelulose aplicada como reforço para papel reciclado

Nanocellulose as a reinforcement for recycled paper

Daniele Cristina Potulski¹, Livia Cassia Viana², Ana Paula Namikata da Fonte³,
Mayara Elite Braz Carneiro⁴, Graciela Ines Bolzon de Muniz⁵ e Alan Sulato de Andrade⁴

Resumo

O setor de papel e celulose ocupa um importante nicho na economia do país e a nível global. Este setor se caracteriza também pela geração de resíduos, e assim, a produção de fibras recicladas pode ser uma alternativa promissora para a indústria, visto que o Brasil já possui grande percentual de reutilização de fibras secundárias. A adição de agentes químicos e processos pode implementar melhorias na qualidade final do papel, uma opção que já vem sendo estudada é a incorporação de celulose nanofibrilada em diferentes concentrações. O presente trabalho objetivou a produção de papéis reciclados e a observação do efeito da adição da nanocelulose sobre o papel produzido. Foram utilizadas adições em polpas de fibras recicladas de *Pinus sp.* e adições em *Eucalyptus sp.* e a nanocelulose obtida a partir de polpa kraft branqueada de *Eucalyptus sp.* nas consistências de 3%, 6% e 9%. As análises das dimensões das nanofibrilas de celulose foram realizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) no laboratório da instituição com passes em refinador. As propriedades físicas e mecânicas (umidade, gramatura, espessura, densidade aparente, resistência à tração, ao arrebentamento e ao rasgo) foram avaliadas com base nas normas TAPPI. Por fim, conclui-se que a adição de nanocelulose manteve as fibras recicladas unidas e uniformes, as propriedades físicas e mecânicas testadas dos papéis foram influenciadas positivamente pela adição de celulose nanofibrilada, sendo que o papel reciclado de *Eucalyptus sp.* apresentou melhores propriedades quando comparado com o papel reciclado de *Pinus sp.*

Palavras-chave: Celulose nanofibrilada; fibras recicladas; propriedades do papel

Abstract

The pulp and paper sector occupies an important position in the country's economy and worldwide. This is also a sector that generates waste, therefore it can be said that the use and production of recycled fibers is a promising alternative to the industry. The addition of chemical agents and processes can implement improvements in the final paper quality, an option that has already been studied is the incorporation of nanofibrillated cellulose in different concentrations. The present study focused at the production of recycled papers and the observation of the effect of the addition of nanocellulose on the paper produced. Pulp from recycled fibers of *Pinus sp.*, *Eucalyptus sp.* And the nanocellulose were obtained from bleached kraft pulp of eucalyptus sp in consistencies of 3%, 6% and 9%. The analyzes were performed by transmission electron microscopy (MET) to visualize the dimensions of cellulose nanofibrils in the institution's laboratory with refiner passes. The physical and mechanical properties (moisture, weight, thickness, apparent density, tensile strength, burst and tear) were obtained based on TAPPI standards Finally, it was concluded that the addition of nanocellulose kept the recycled fibers uniform and united, the physical and mechanical properties of the papers were positively influenced by the addition of nanofibrillated cellulose, and the recycled paper of *Eucalyptus sp.* presented better properties when compared to the recycled paper of *Pinus sp.*

Keywords: Nanofibrillated cellulose; Recycled fibers; Properties of paper

¹Doutora em Engenharia Florestal. UFPR - Universidade Federal do Paraná / Setor de Ciências Agrárias. Av. Prefeito Lothário Meissner, 632 - Jardim Botânico - 80210-170 - Curitiba, PR - Brasil. E-mail: danielepotulski@gmail.com.

²Professora Adjunta. UFT - Universidade Federal do Tocantins. Campus universitário Gurupi. Rua Badejós, Chácara 69/72, Lote 7 - Zona Rural - 77402-970 - Gurupi, TO, Brasil. E-mail: licvianna@gmail.com.

³Doutorando em Engenharia Florestal. UFPR - Universidade Federal do Paraná / Setor de Ciências Agrárias. Av. Prefeito Lothário Meissner, 632 - Jardim Botânico - 80210-170 - Curitiba, PR - Brasil. E-mail: ana.namikata@gmail.com.

⁴Professora Adjunta do Departamento de Engenharia e Tecnologia Floresta. UFPR - Universidade Federal do Paraná / Setor de Ciências Agrárias. Av. Prefeito Lothário Meissner, 632 - Jardim Botânico - 80210-170 - Curitiba, PR - Brasil. E-mail: mayaraecarneiro@gmail.com; alansulato@gmail.com.

⁵Professora Titular. UFPR - Universidade Federal do Paraná / Setor de Ciências Agrárias. Av. Prefeito Lothário Meissner, 632 - Jardim Botânico - 80210-170 - Curitiba, PR - Brasil. E-mail: graciela.ufpr@gmail.com.

INTRODUÇÃO

O setor de papel e celulose ocupa uma posição relevante na economia do país (IBA, 2017; FARIA et al., 2016). Em 2016, o Brasil ocupou a posição de segundo e oitavo lugar no ranking dos maiores produtores mundiais de celulose e papel, respectivamente (IBA, 2017).

O processo de reciclagem é tradicional no setor, embora o uso de celulose a partir das fibras recicladas tenha sido mais intenso nos últimos anos, principalmente por questões econômicas e ambientais, pois proporcionou o aumento da capacidade produtiva e graças à tecnologia sua produção se tornou menos dispendiosa. No último caso, o uso de materiais reciclados preserva os recursos florestais e reduz a quantidade de material descartado em lixões e aterros sanitários (LIANG et al., 1994).

O reaproveitamento também apresenta por vantagem a redução do consumo energético e de água em 50 a 78% em relação a produção de papel jornal por meio do refinador de pasta mecânica (NASCIMENTO et al., 2009).

Segundo Silva et al. (2017) a produção de papel reciclado apresenta uma tendência de crescimento. Estima-se que o seu consumo cresça em uma taxa de 1,5% ao ano até 2030, fazendo com que o consumo global de fibras para papel passe de 57% em 2014 para 60% em 2030. Por outro lado, a reciclagem de papel também pode apresentar algumas desvantagens como a redução nas propriedades de resistência em relação aos papéis constituídos por fibras virgens (CARDOSO et al., 2012; SPANGERBERG, 1993; WISTARA; YANG, 1999).

Fibras recicladas são morfologicamente diferentes das fibras virgens, com menor comprimento médio, menor capacidade de hidratação, menor flexibilidade e menor capacidade de formar ligações interfibras. Essas características reduzem a qualidade de certos tipos de papel (CARDOSO et al., 2012; SPANGERBERG, 1993). De acordo com Manfredi (2010), tais modificações inibem a habilidade das fibras recicladas em formarem uma rede fibrosa de qualidade. O resultado em termos de qualidade do papel é a redução do alongamento e o índice de tração (SPANGERBERG, 1993).

Alguns autores citam a adição de agentes químicos, refinação e aplicação de ultrassom, como métodos para reduzir os efeitos dos processos da produção e processamento do papel reciclado e ainda melhorar suas propriedades (MANFREDI, 2013, 2010; WISTARA; YANG, 1999).

Recentemente, pesquisas têm indicado excelentes resultados na aplicação de nanocelulose como uma alternativa para melhoria das propriedades físicas e mecânicas de papéis (BELBEKHOUCHE et al., 2011; DAMASIO, 2015; POTULSKI et al., 2014). Nanocelulose como agente de reforço é capaz de gerar produtos com baixa absorção de água e elevadas propriedades de resistência podendo, por exemplo, serem utilizadas como embalagens renováveis e biodegradáveis na indústria de alimentos (DAMASIO, 2015; KHALIL et al., 2014; WANG et al., 2013). Adiciona-se ao papel para melhoramento das propriedades principalmente a celulose nanocristalina (CNC) e a nanofibrilada (CNF).

Alcalá et al. (2013), Delgado-Aguilar et al. (2015) e Merayo et al., (2017) ressaltam que a incorporação de celulose nanofibrilada resulta em produtos com elevadas propriedades mecânicas, módulo elástico, estabilidade térmica e baixas densidade e permeabilidade. De acordo com Sehaqui (2011), é possível caracterizá-la pela obtenção a partir de fibras de polpa de madeira com diâmetro entre 5 e 30 nm e de celulose microfibrilada com diâmetro entre 25 e 100 nm.

Já a Celulose nanocristalina (CNC) é extraída a partir de fibras vegetais com diâmetro entre 5 a 7 nm e o comprimento entre 100 e 250 nm (DAMASIO 2015). Esse material tem forma cilíndrica alongada e de flexibilidade limitada em relação a CNF, devido ao fato de não ter regiões amorfas (BRINCHI et al., 2013).

O presente trabalho objetivou verificar a influência da adição da celulose Kraft nanofibrilada de eucalipto sobre as propriedades físicas e mecânicas de papéis reciclados de misturas de fibras de pinus e eucalipto.

MATERIAL E MÉTODOS

Materiais

Para a realização deste trabalho foram utilizadas polpa Kraft deslignificada de *Eucalyptus* sp. (número kappa= 3,5) para a obtenção de celulose nanofibrilada e polpas recicladas do tipo OCC (*Old*

Corrugated Containers) as quais já vieram classificadas pela empresa, localizada no interior do Estado de Santa Catarina que produz papel para embalagens, como OCC de *Eucalyptus* sp. (número kappa= 56,7) e *Pinus* sp. (número kappa= 56,3).

Obtenção da celulose nanofibrilada (NFC)

A celulose nanofibrilada (NFC) foi obtida a partir da polpa celulósica de *Eucalyptus* sp. que foi primeiramente dispersa em água e desintegrada, durante o tempo de cinco minutos, para obtenção de uma suspensão de fibras homogeneizadas. A suspensão foi diluída em água na consistência 1% base massa seca e seguiu para o processo mecânico de desfibrilação no moinho Super Masscolloider Masuko Sangyo (MKCA6-3; Masuko Sangyo Co., Ltd.), no qual foi submetida a dois passes na rotação com velocidade de 1500 rpm. A suspensão nanocelulósica resultante apresentou aspecto de gel conforme já observado em outros trabalhos (BESBES et al., 2011; KOLAKOVIC et al., 2011).

Caracterização Microscópica

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para visualização das dimensões das nanofibrilas de celulose. A suspensão nanocelulósica foi gotejada na superfície da tela destinada à observação no microscópio eletrônico de transmissão. As amostras foram deixadas à temperatura ambiente para evaporação do solvente e secagem formando um filme de nanocelulose. As imagens foram adquiridas no microscópio eletrônico de transmissão da marca Joel, modelo JEM 1200EXII *Electron Microscope* (600 mil X).

Confecção do papel com adição de celulose nanofibrilada

Para cada tipo de polpa reciclada (Eucalipto e Pinus) foram formadas folhas com incorporação de NFC nas proporções de 3, 6 e 9% (estabelecidas de acordo com trabalhos realizados anteriormente), além do tratamento sem adição de NFC para posterior comparação, totalizando 8 tratamentos. Para cada tratamento foram produzidas dez folhas e selecionadas 5 folhas e foram realizados ensaios em triplicata para cada teste.

Antes da produção das folhas foi determinada a resistência à drenagem de água da polpa celulósica com o aparelho *Schopper Riegler*, seguindo a norma ISO 5267/1.

A confecção dos papéis foi realizada de acordo com as normas ISO 5269/2 e T205 sp-02, em uma estação formadora tipo *Rapid-Köethen*, sob temperatura de secagem de $90 \pm 2^\circ\text{C}$ e pressão de 40 kPa. Foram confeccionadas cinco folhas por tratamento com gramatura seca objetiva de $60 \pm 3\text{ g/m}^2$.

Após a secagem os papéis confeccionados foram climatizados segundo a norma T402-om94, à temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar de $50 \pm 2\%$, para seguirem para os ensaios físicos e mecânicos.

Ensaio físico-mecânicos

A partir das folhas climatizadas foram determinadas as propriedades físicas: umidade (T412-om02), gramatura (T410-om02), espessura (T411-om97), densidade aparente (T220-sp01) e as propriedades mecânicas: resistência à tração (T404-om92), resistência ao arrebentamento (T403-om02) e resistência ao rasgo (T414-om98).

A resistência à tração foi apresentada por meio do índice de tração (IT) que corresponde a relação entre a resistência e a gramatura de uma amostra, sendo expresso em N.m/g. O índice de arrebentamento (IA) calculado pela relação entre a resistência ao arrebentamento e a gramatura de um corpo-de-prova é expresso em Kpa.m²/g. O valor da resistência ao rasgo dividido pela gramatura gerou o índice de rasgo, expresso em mNm²/g.

Análise Estatística

Para verificar a influência da carga de adição de celulose nanofibrilada baixa (3%), média (6%) e alta (9%), os valores das propriedades físicas: espessura e densidade aparente e das propriedades mecânicas: índice de tração, rasgo e arrebentamento foram submetidos à análise de variância com comparação de médias pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade. Anteriormente, foi realizado o Teste de Grubb para identificar os outliers, e o teste de normalidade. O Teste de Bartlett foi realizado para testar a homogeneidade das variâncias. O software utilizado foi o STATGRAPHICS Centurion XVI®.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Microscopia eletrônica de transmissão e varredura

Na Figura 1 (A e B) são apresentadas imagens geradas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) referente às fibras após terem sido submetidas ao tratamento mecânico de desfibrilação com dois passes pelo moinho.

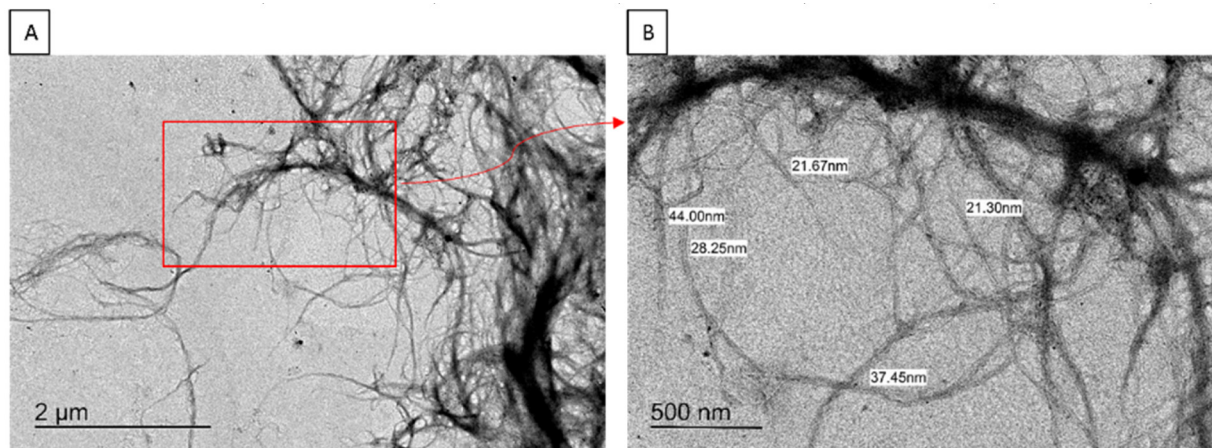


Figura 1. Imagens de nanofibrilas de celulose de *Eucalyptus* sp. obtidas por MET (12000X). Sendo B a versão ampliada de A.

Figure 1. TEM images of cellulose nanofibrils *Eucalyptus* sp. (12000X). B being the enlarged version of A.

De acordo com observações de Missoum et al. (2013) foi possível observar em ambas as espécies e por meio da Figura 1 que o processo resultou na fibrilação das paredes celulares das fibras e formação de uma rede de nanoestruturas entrelaçadas e desordenadas que consistem em aglomerados de microfibrilas com diâmetros inferiores a 100 nm e comprimento variado, na faixa de micrômetros.

Na Figura 1B nota-se que a NFC apresenta diâmetro médio variando entre 20 e 40 nm. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostram que o processo de desfibrilação provoca alterações significativas na morfologia das fibras de celulose, que antes do processo apresentavam diâmetros em torno de dezenas de micrômetros, conforme relatado por outros autores que estudaram espécies do gênero *Eucalyptus* (OLIVEIRA et al., 2012).

A estrutura nanofibrilar obtida foi semelhante às imagens analisadas por Fonseca et al., (2016) e Potulski et al. (2016, 2014) e a uma consistência de 1,0%.

As imagens adquiridas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) referentes às fibras recicladas de *Eucalyptus* sp. (A e B) e *Pinus* sp. (C e D) são apresentadas na Figura 2.

Pelas Figuras 2A e B é possível observar a presença de fibras com diâmetros variados, sendo que a maior parte delas apresentam menores diâmetros. Nota-se também a presença de finos e fibras danificadas de diferentes comprimentos podendo haver ainda fragmentos de paredes ou vasos celulares, possivelmente resultantes do processo de reciclagem.

De acordo com Nascimento et al. (2009), a presença de outros elementos, tais como, aditivos químicos residuais de processos anteriores, resíduos de tintas e substâncias adesivas, podem reduzir a qualidade do papel reciclado e também a vida útil da máquina de papel.

Como pode ser observado nas Figuras 2C e 2D, esta polpa é caracterizada pela presença traqueídeos com maiores quantidades de finos em relação às fibras das Figuras 2A e 2B. Em relação às dimensões, as estruturas também apresentam diâmetros e comprimentos variados. As imagens indicam a degradação sofrida pelas fibras recicladas ao longo do processo de reciclagem, pois ocorre a quebra das fibras e a geração de finos (CARDOSO et al., 2012). As fibras não são inteiras e são danificadas, o que indica que o material pode apresentar menor qualidade em termos de resistência física e mecânica.

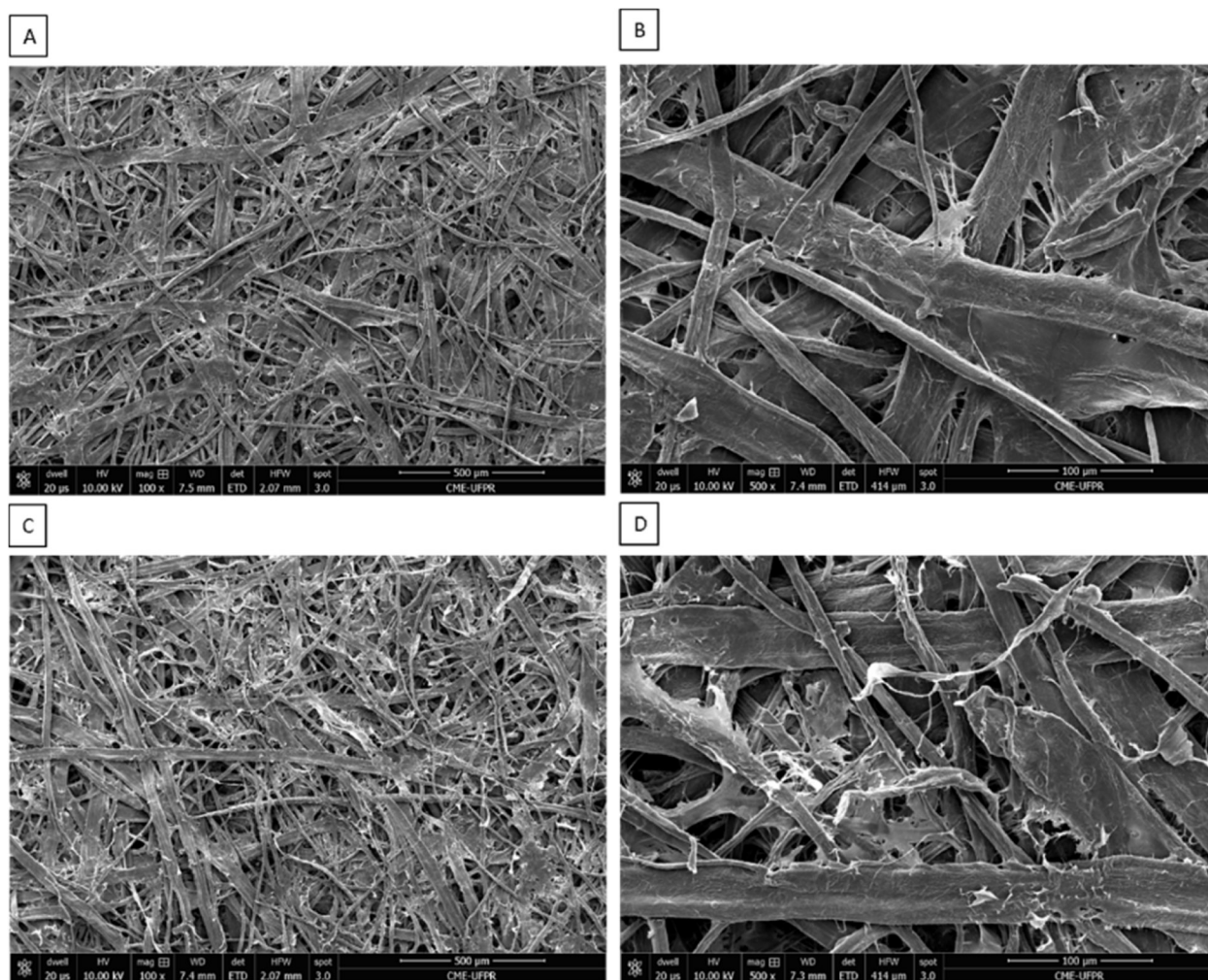


Figura 2. Imagens obtidas por MEV referente às fibras dos papéis reciclados de *Eucalyptus* sp. (A e B) e *Pinus* sp. (C e D) com a adição de nanofibrilas. Sendo A e C com 100x e B e D 500x.

Figure 2. SEM images of recycled fibers from *Eucalyptus* sp. (A e B) e *Pinus* sp. (C e D) with the addition of nanofibrils. Being A and C with 100x and B and D 500x.

Propriedades físico-mecânicas do papel

A drenabilidade da polpa, medida por meio do grau *Schopper Riegler* ($^{\circ}\text{SR}$), foi de 17,5 e 18,0 para as fibras recicladas de *Eucalyptus* sp e *Pinus* sp., respectivamente.

A Tabela 1 apresenta os valores médios de espessura e densidade aparente para os papéis testados.

Tabela 1. Valores médios da espessura e densidade aparente dos papéis.

Table 1. Average values of thickness and density properties of papers.

Tratamentos	Espessura (μm)		Densidade Aparente (g/cm^3)	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
E00	154,4	3,9	0,42	0,01
E03	152,7	4,4	0,43	0,01
E06	149,3	3,9	0,45	0,01
E09	142,6	4,1	0,47	0,01
P00	152,9	3,8	0,42	0,01
P03	153,2	1,7	0,43	0,00
P06	150,2	3,1	0,43	0,01
P09	144,1	2,3	0,46	0,01

A espessura dos papéis variou entre 142,6 a 154,4 μm para os papéis de *Eucalyptus* sp. reciclado e de 144,1 e a 153,2 μm para os papéis reciclados de *Pinus* sp. (Tabela 1). Os menores valores de espessura apresentados foram para os tratamentos com adição de 9% de NFC. A adição de NFC apresentou diferença significativa sendo possível obter três grupos distintos estatisticamente (Figura 3).

De acordo com Cardoso et al. (2012) a espessura dos papéis depende da gramatura e pode ser influenciada pelo grau de refinação das fibras e pelo processo de formação da folha. No presente estudo, a adição de NFC garantiu uma melhora na conformação das fibras durante o processo de formação das folhas de papel, com isso uma redução na espessura dos papéis e consequentemente o aumento da densidade dos mesmos.

Observa-se por meio do Figura 3 o comportamento da espessura e densidade aparentes nos papéis para os diferentes tipos de polpa e tratamentos. Nota-se uma redução na espessura acompanhada do aumento da porcentagem de adição da NFC nos papéis.

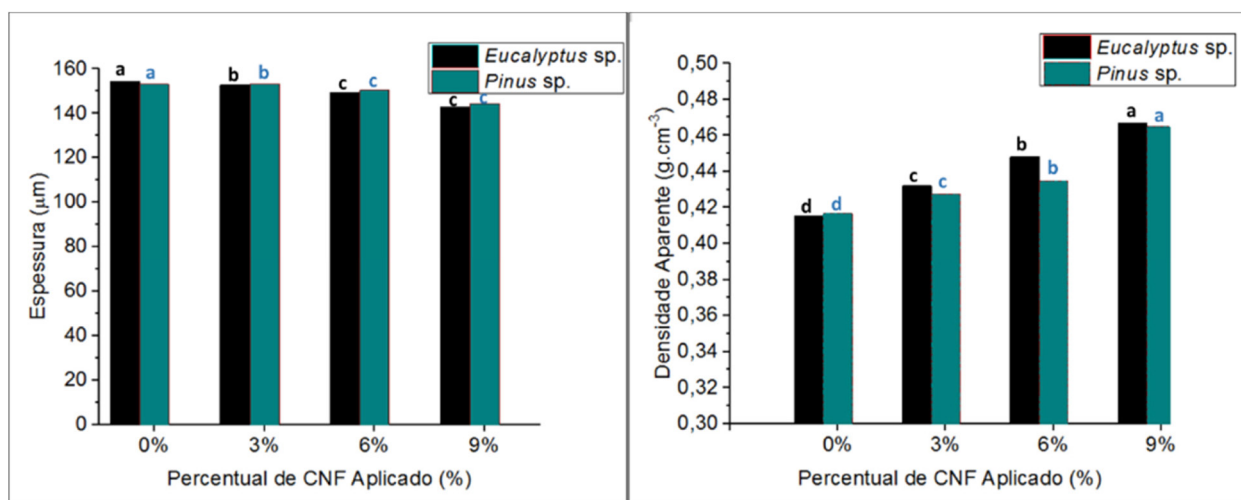


Figura 3. Propriedades físicas dos papéis reciclados de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp.

Figure 3. Physical properties of recycled papers from *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp.

Em relação à densidade aparente dos papéis (Tabela 2) os valores médios desta propriedade permitem concluir que a presença de NFC proporcionou um aumento significativo nas densidades dos papéis produzidos a partir dos diferentes tipos de polpa reciclada formando quatro grupos distintos estatisticamente quando comparados a adição de baixa, média e alta quantidade de NFC (Figura 3). Os valores encontrados foram de 0,42 a 0,47 g/cm³ para os tratamentos E00 e E09, respectivamente e de 0,42 (P00) a 0,46 g/cm³ (P09) (Tabela 1). Com a incorporação de 9% de NFC no papel reciclado foram verificados ganhos de 12,5% para o *Eucalyptus* sp. e 11,5% para o *Pinus* sp.

Conforme já relatado por outros autores, a presença de NFC em papéis aumenta a interação entre as fibras de celulose e promove um melhor rearranjo, ocupando os espaços vazios entre as fibras durante a produção do papel e proporcionando uma estrutura mais uniforme e compacta (DUFRESNE, 2012). Isso explica a formação de papéis mais finos com maiores densidades para a mesma gramatura. A densidade está relacionada ao diâmetro das fibras e quanto menores forem as dimensões da fibra, melhor será a sua conformação, produzindo papéis mais densos. O aumento da densidade e consequente redução na porosidade são importantes, pois esses aspectos estão intimamente relacionados com a melhoria das propriedades mecânicas.

Wistara e Yang (1999) estudaram papéis reciclados com *Picea mariana* (Mill.) de grau Schopper Riegler (°SR) 30 produzidos com aditivos químicos de retenção e colagem e obtiveram papéis com densidade aparente entre 0,69 e 0,74 g/cm³, e foram superiores aos valores encontrados no presente estudo, devido principalmente ao maior grau de refino e também a adição de produtos que auxiliam no processo de retenção e colagem das fibras.

A Tabela 2 apresenta os valores das propriedades mecânicas índice de tração, índice de arrebentamento e índice de rasgo dos papéis para os tratamentos avaliados.

O índice de tração para os papéis variou entre 28,5 a 46,8 Nm/g para os papéis de *Eucalyptus* sp. reciclado e de 27,9 a 41,1 Nm/g para os papéis reciclados de *Pinus* sp. (Tabela 2). Os menores valores obtidos foram para os tratamentos sem adição de NFC.

Observa-se por meio da Figura 4 que o índice de tração apresentou uma tendência de crescimento com o aumento significativo com a adição da NFC, formando quatro grupos distintos estatisticamente, sendo que os maiores valores de resistência a tração foram obtidos para os tratamentos com 9% de incorporação de CNF apresentando ganhos de 64,2 e 47,3% para os papéis de fibras recicladas de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp., respectivamente, quando comparado ao tratamento com 0% de adição.

Tabela 2. Valores médios das propriedades mecânicas dos papéis.**Table 2.** Average values of mechanical properties of papers.

Tratamentos	Índice de tração (N.m.g ⁻¹)		Índice de arrebentamento (kPa.m ² .g ⁻¹)		Índice de rasgo (mN.m ² .g ⁻¹)	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
E00	28,5	2,7	2,3	0,2	11,1	0,7
E03	36,5	5,3	3,2	0,2	12,0	0,9
E06	45,4	6,6	3,6	0,1	12,7	0,2
E09	46,8	4,5	4,1	0,2	13,9	0,6
P00	27,9	4,3	2,4	0,2	12,0	1,2
P03	34,2	6,3	3,1	0,1	11,5	1,0
P06	40,4	5,7	3,4	0,3	11,0	0,6
P09	41,1	5,4	3,8	0,2	12,0	0,4

Esse aumento de resistência à tração pode ser explicado pela formação de ligações entre fibras. Conforme Viana (2013) o índice de tração está diretamente relacionado às ligações interfibras, de modo que quanto menor a dimensão das fibras, maior é o potencial e a área de ligações interfibrilares.

Nos estudos de Andrade (2010) o índice de tração obtido foi de 48,9 Nm/g para papéis não branqueados de fibra longa, já para o presente estudo o índice encontrado semelhante, de 46,8 Nm/g, para papéis reciclados produzidos com fibras de *Eucalyptus sp.* e incorporação de 9% de NFC. Dessa forma, seria possível obter o mesmo resultado de resistência à tração das fibras longas com as fibras curtas, recicladas e adição de celulose.

Essa tendência de aumento da resistência à tração dos papéis com adição de NFC já foi observada por outros autores. Sehaqui (2011) observou aumento de 64% no índice de tração com a adição de 10% de nanofibras em estudo no qual avaliou a potencial aplicação da NFC afim de melhorar a resistência do papel. González et al. (2012) desenvolveram um estudo de incorporação de NFC em polpa celulósica de *Eucalyptus* não refinada. Os autores encontraram valores médios para o índice de tração de 31,9 Nm/g para adição de 3% de NFC e 42,8 N.m.g⁻¹ para adição de 6%. Potulski et al. (2014) também verificou aumento no índice de tração em papéis branqueados de *Eucalyptus sp.* com 5% de NFC. Damasio (2015) obteve ganho de 33% na resistência a tração de papéis com adição de 12% de NFC.

Para o índice de arrebentamento os valores variaram entre 2,3 e 4,1 kPa.m².g⁻¹ para os papéis reciclados de *Eucalyptus sp.* e de 2,4 a 3,8 para papéis de *Pinus sp.* reciclado (Tabela 3). A adição de NFC em baixa, média e alta proporção aumentou significativamente a resistência ao arrebentamento dos papéis das duas espécies estudadas formando 4 grupos distintos estatisticamente (Figura 4).

Os maiores valores de índice de arrebentamento foram observados para os tratamentos com alta incorporação de CNF, promovendo a ganho da resistência ao arrebentamento de 74,2% e 61,6% para os papéis reciclados de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.*, respectivamente, sendo os ganhos mínimos de resistência obtidos com a baixa adição na faixa de 37,1 e 31,1.

Manfredi (2010) avaliou as propriedades de resistência de papéis reciclados de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.* e o índice de arrebentamento encontrado foi entre 1,06 e 1,21 kPa.m².g⁻¹, valores inferiores ao observados neste estudo.

O aumento da resistência ao arrebentamento com a incorporação de NFC já foi observada por outros autores para papéis não reciclados, Damasio (2015) observou aumento de 80% para o índice de arrebentamento com a incorporação de 12% CNF/NFC em papéis branqueados de *Eucalyptus* não refinado.

Para Kumar et al. (2014) o aumento da densidade e a redução da porosidade com a incorporação de NFC aos papéis promove as propriedades mecânicas, devido a superfície de contato maior entre as fibras de celulose adjacentes que proporciona um maior número de ligações de ponte de hidrogênio, formando uma densa rede, resultando em mais resistência e a rigidez do papel.

A tendência semelhante observada para a resistência ao arrebentamento e à tração pode ser justificativa pelo fato das duas propriedades serem afetadas pelos mesmos fatores, especialmente a conformação e arranjo formado pelas fibras durante a formação das folhas de papel (Figura 4).

O índice de rasgo para os papéis variou de 11,1 a 13,9 mN.m².g⁻¹ para os papéis de *Eucalyptus sp.* reciclado e de 11,0 a 12,0 mN.m².g⁻¹ para os papéis reciclados de *Pinus sp.* (Tabela 3).

Para os papéis reciclados de *Eucalyptus sp.* foi observado aumento significativo do índice de rasgo com a incorporação de NFC, formando 3 grupos distintos estatisticamente, sendo o maior aumento de 25% para a adição de 9%. A adição de CNF aos papéis produzidos de *Pinus sp.* reciclado não influenciou significativamente na resistência ao rasgo, não havendo formação de grupos de médias distintas estatisticamente (Figura 4).

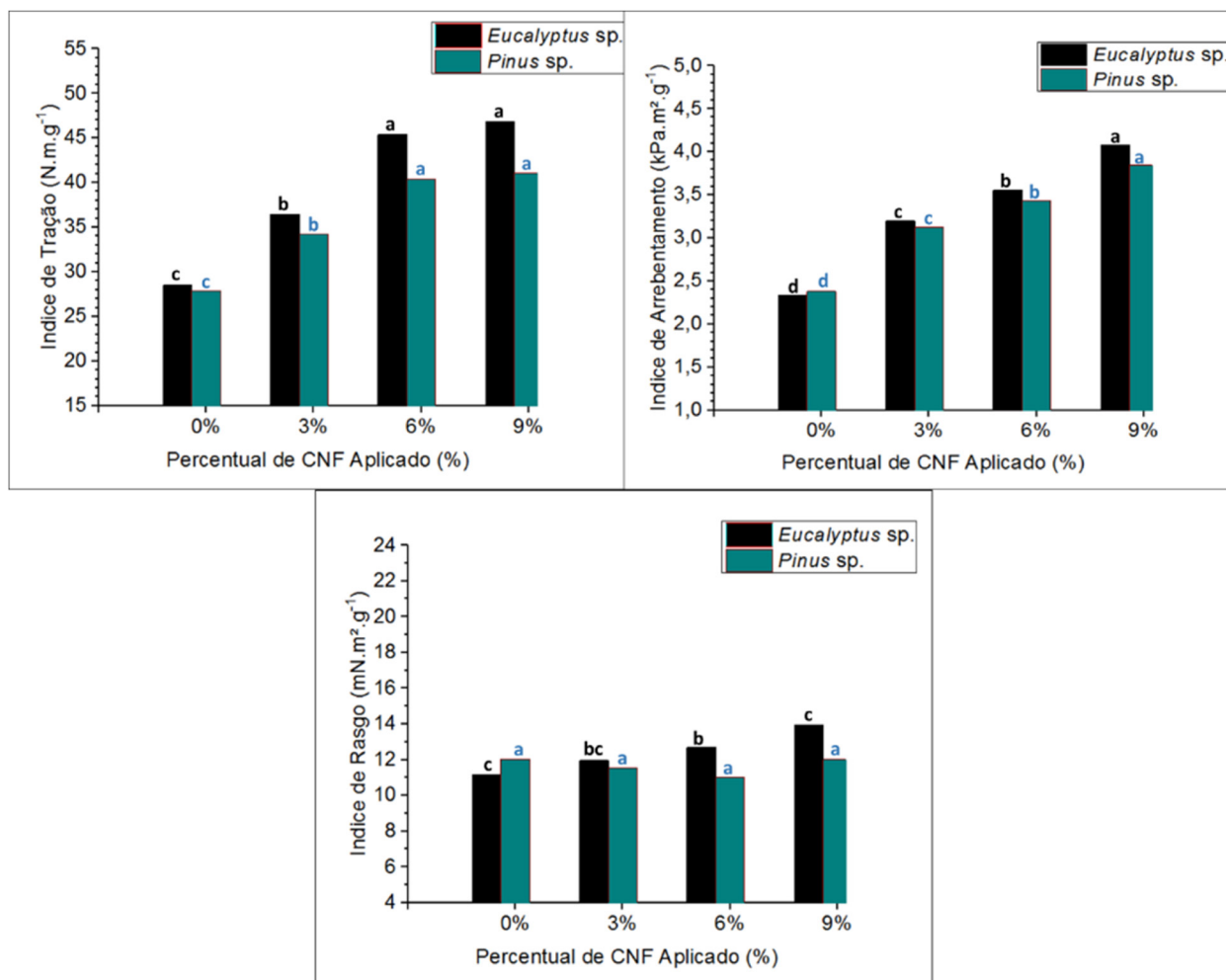


Figura 4. Propriedades mecânicas dos papéis reciclados de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.*
Figure 4. Mechanical properties of recycled papers from *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.*

Ao contrário do observado para os ensaios de resistência a tração e ao arrebetamento, para o índice de rasgo a incorporação de NFC não promoveu a qualidade dos papéis, pois não apresentou ganhos significativos em seus índices, essa tendência já foi observada em outros estudos, Potulski et al. (2014) constataram para o índice de rasgo que a incorporação de NFC ao papel não apresentou ganhos significativo devido à geração de finos em excesso, pela combinação dos tratamentos de refinação e adição de NFC. Outro fator relevante é que a resistência ao rasgo está diretamente ligada a qualidade e espessura da fibra e a conformação dos papéis não tem grande influência, por isso a formação de uma rede mais densa e resistente de fibras e CNF não promoveu as propriedades de resistência ao rasgo dos papéis.

O estudo de Manfredi (2010) apresentou valores inferiores ao presente estudo para o índice de rasgo tanto para o *Eucalyptus sp.* quanto para *Pinus sp.* Em contrapartida, Sabioni (2011) encontrou valores inferiores ao presente estudo ao utilizar fibras recicladas de *Eucalyptus sp.*, variações essas que podem ser justificadas devido a diferença da qualidade entre as fibras virgens e recicladas, pois as fibras recicladas tendem a apresentar menor qualidade devido ao reprocessamento das mesmas.

Os estudos de Balea et al. (2016) realizados com NFC derivada do milho e de *Eucalyptus sp.* na produção de papel reciclado comprovaram um melhoramento das propriedades mecânicas do papel.

CONCLUSÕES

A incorporação de NFC promoveu um aumento na densidade e redução da espessura dos papéis, indicando a melhor formação das folhas de papel reciclados de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp.

A resistência à tração e ao arrebentamento dos papéis reciclados das duas espécies analisadas apresentaram ganhos significativos com a adição em baixa, média e alta proporção de NFC, sendo que para a resistência ao rasgo a incorporação de NFC promoveu ganhos significativos apenas para os papéis reciclados de *Eucalyptus* sp.

A incorporação de NFC se apresentou viável tecnicamente em baixa, média e alta proporção aos papéis reciclados de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp., sendo que adições na faixa de 9% apresentaram os maiores ganhos em porcentagem de resistência.

A utilização de papéis reciclados com adição de NFC aumenta as propriedades de resistência dos papéis promovendo assim a sua utilização e, conseqüentemente, incentivando os processos de reciclagem, e contribuindo para as questões de redução de resíduos sólidos e a responsabilidade ambiental das indústrias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCALÁ, M.; GONZALEZ, I.; BOUFI, S.; VILASECA, F.; MUTJE, P. All-cellulose composites from unbleached hardwood kraft pulp reinforced with nanofibrillated cellulose. *Cellulose*, v. 20, p. 2909–2921, 2013.

ANDRADE, A. S. **Utilização de micropartículas de lignina kraft combinadas com amido anfótero visando o aumento das propriedades do papel embalagem.** 2010. 196 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

BALEA, A.; MERAYO, N.; FUENTE, E.; DELGADO-AGUILAR, M.; MUTJE, P.; BLANCO, A.; NEGRO, C. Valorization of Corn Stalk by the Production of Cellulose Nanofibers to Improve Recycled Paper Properties. *BioResources*, v. 11, n. 2, p. 3416–3431, 2016.

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, n. 4, p. 1740–1748, 2011.

BESBES, I.; VILAR, M. R.; BOUFI, S. Nanofibrillated cellulose from alfa, *Eucalyptus* and pine fibres: preparation, characteristics and reinforcing potential. *Carbohydrate Polymers*, v. 86, n. 3, p. 1198–1206, 2011.

BRINCHI, L.; COTANA, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. *Carbohydrate Polymer*, v. 94, p. 154–169, 2013.

CARDOSO, M. T.; CARNEIRO, A. C. O.; OLIVEIRA, R. C.; CARVALHO, A. M. M. L.; PATRICIO, W.; MARTINS, M. C.; SANTOS, R. C.; SILVA, J. C. Propriedades físicas e mecânicas de papéis reciclados utilizados para a fabricação de tubetes. *Ciência Florestal*, Santa Maria, v. 222, n. 2, p. 403–411, 2012.

DAMASIO, R. A. P. **Caracterização e aplicações de celulosas nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC).** 2015. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

DELGADO-AGUILAR M.; TARRES Q.; PELACH M. A.; MUTJÉ P.; FULLANA I. P. P. Are cellulose nanofibers a solution for a more circular economy of paper products? *Environment Science Technology*, v. 49, p. 12206–12213, 2015.

DUFRESNE, A. **Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials.** Berlin: Walter De Gruyter Incorporated, 2012.

- FARIA, A. B. C.; AUER, C. G.; ANGELO, A. C.; COSTA, E. R. O. Efeito de lodo de papel reciclado sobre o crescimento em diâmetro de colo de *Eucalyptus saligna* Smith. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v.26 n.4. 1371-1377, 2016.
- FONSECA, C. S.; SILVA, T. F.; SILVA, M. F.; OLIVEIRA, I. R. C.; MENDES, R. F.; HEIN, P. R. G.; MENDES, L. M.; TONOLI, G. H. D. Micro/nanofibrilas celulósicas de *Eucalyptus* em fibrocimentos extrudados. **Cerne**, Lavras, v. 22, n. 1, p. 59–68, 2016.
- GONZÁLEZ, I.; BOUFI, S.; PÈLACH, M. A.; ALCALÀ, M.; VILASECA, E.; MUTJÉ, P. Nanofibrillated Cellulose as paper additive in Eucalyptus pulps. Nanocellulose paper additive. **Bioresources**, v. 4, n. 7, p.5167- 5180, 2012.
- IBÁ – INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Anuário Estatístico da Indústria Brasileira de Árvores**: ano base 2016. Brasília: IBA, 2017.
- KHALIL, H. P. S. A.; DAVOUDPOURA, Y.; NAZRUL ISLAM, M. D.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANIA, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649-665, 2014.
- KOLAKOVIC, R.; PELTONEN, L.; LAAKSONEN, T.; PUTKISTO, K.; LAUKKANEN, A.; HIRVONEN, J. Spray-dried cellulose nanofibers as novel tablet excipient. **Aaps Pharmscitech**, v. 12, n. 4, p. 1366-1373, 2011.
- KUMAR, A.; SINGH, S. P.; SINGH, A. K. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from bleached pulp using a mechanical treatment method. **Tappi Journal**, v. 13, n. 5, p. 25-31, 2014.
- LIANG, B. H.; SHALER, S. M.; MOTT, L.; GROOM, L. Recycled fiber quality from a laboratory-scale blade separator/blender. **Forest Products Journal**, v. 44, p. 47-50, 1994.
- MANFREDI, M. **Desenvolvimento de propriedades de papéis reciclados por tratamento ultrassônico e adição de xilanas**. 2010. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Viçosa, Viçosa, 2010.
- MANFREDI, M.; OLIVEIRA, R. C.; SILVA, J. C.; REYES, R.I.Q. Ultrasonic treatment of secondary fibers to improve paper properties. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 28, n. 2, p. 297-301, 2013.
- MERAYO, N.; BALEA, A.; FUENTE, E.; BLANCO, A.; NEGRO, C. Interactions between cellulose nanofibers and retention systems in flocculation of recycled fibers. **Cellulose**, v. 24, p. 677–692, 2017.
- MISSOUM, K.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Nanofibrillated Cellulose Surface Modification: A Review. **Materials**, v. 6, p.1745-1766, 2013.
- NASCIMENTO, A. C.; MOREIRA, J. V.; MARQUES, R. G.; IAROSZ, K. C. Influência do teor de fibras recicladas nas propriedades físico-mecânicas do papel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA. 8., 2009, Uberlândia. **Anais...** Uberlândia: UFU, 2009.
- OLIVEIRA, J. G. L.; OLIVEIRA, J. T. S.; ABAD, J. I. M.; SILVA, A. G.; FIEDLER, N. C.; VIDAURE, G. B. Anatomical structure measurements in Eucalypt wood that grown in different places. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 36, n. 3, p. 559-567, 2012.
- POTULSKI, D. C.; VIANA, L. C.; MUNIZ, G. I. B.; ANDRADE, A. S.; KLOCK, U. Caracterização de nanofilmes de celulose nanofibrilada obtida em diferentes consistências. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 44, n. 110, p. 361–372, 2016.

POTULSKI, D. C.; MUNIZ, G. I. B. D.; KLOCK, U.; ANDRADE, A. S. D. Influência da incorporação de celulose microfibrilada nas propriedades de resistência mecânicas do papel. *Scientia Forestalis*, Piracicaba, v. 42, n. 103, p. 345–351, 2014.

SABIONI, L. **Estudo do comportamento da fibra de eucalipto refinada por ultrassom no processo de reciclagem**. 2011. 45 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Celulose e Papel) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

SEHAQUI, H.; ALLAIS, M.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A. Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale. *Composites Science and Technology*, v. 71, n. 3, p. 382-387, 2011.

SILVA, C. A. F. E.; BUENO, J. M.; NEVES, M. R. **A indústria de celulose e papel no Brasil**. São Paulo: ABTCP, 2017.

SPANGERBERG, R. J. **Secondary fiber recycling**. TAPPI press. p. 268. 1993.

VIANA, L. C. **Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da polpa kraft de *Pinus* sp.** 2013. 125 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

WANG, H.; LI, D.; ZHANG, R. Preparation of ultralong cellulose nanofibers and optically transparent nanopapers derived from waste corrugated paper pulp. *Bioresources*, v. 8, n.1, p.1374-1384, 2013.

WISTARA, N.; YANG, R. A. Properties and treatments of pulps from recycled paper . Part I. Physical and chemical properties of pulps. *Cellulose*, v. 6, p. 291–324, 1999.

Recebido em 11/09/2017

Aceito em 28/03/2018

