

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

PRISCILA MOREIRA DA SILVA

**EFEITO DE ADITIVOS NAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DA POLPA
CELULÓSICA INDUSTRIAL PARA PRODUÇÃO DE PAPÉIS DE EMBALAGENS**

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2022**

PRISCILA MOREIRA DA SILVA

**EFEITO DE ADITIVOS NAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DA POLPA
CELULÓSICA INDUSTRIAL PARA PRODUÇÃO DE PAPÉIS DE EMBALAGENS**

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

Orientadora: Ana Márcia M. Ladeira Carvalho

Coorientadora: Iara Fontes Demuner

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2022**

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

T

S586e
2022

Silva, Priscila Moreira da, 1995-

Efeito de aditivos nas propriedades físico-mecânicas da polpa celulósica industrial para produção de papéis de embalagens / Priscila Moreira da Silva. – Viçosa, MG, 2022.
1 dissertação eletrônica (71 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndice.

Orientador: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Engenharia Florestal, 2022.

Referências bibliográficas: f. 55-66.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.663>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Caixas de papelão. 2. Revestimento em papel - Aditivos.
3. Polpação alcalina por sulfato. 4. Biopolímeros. 5. Taninos.
I. Carvalho, Ana Márcia Macedo Ladeira, 1964-.
II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia Florestal. Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal.
III. Título.

GDFC adapt. CDD 634.986128

PRISCILA MOREIRA DA SILVA

**EFEITO DE ADITIVOS NAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DA POLPA
CELULÓSICA INDUSTRIAL PARA PRODUÇÃO DE PAPÉIS DE EMBALAGENS**

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

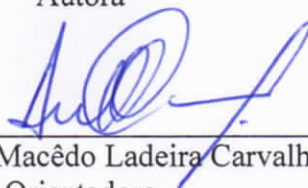
APROVADA: 31 de agosto de 2022.

Assentimento:



Priscila Moreira da Silva

Autora



Ana Márcia Macêdo Ladeira Carvalho
Orientadora

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me concedeu saúde, força, discernimento e proteção para enfrentar cada obstáculo.

Aos meus pais José da Silva e Lucimar, pela força, paciência, incentivo, confiança e carinho. Obrigada por estarem ao meu lado me apoiando em todas as decisões, mesmo sendo ela de vir morar longe e ter que conviver com a saudade. Gratidão por estarem sempre ao meu lado, amo muito vocês.

Ao Maurílio Jr pela paciência, companheirismo e por ser meu porto seguro.

À professora Ana Márcia pela orientação, carinho, prestatividade. Obrigada por estar sempre disposta e pronta a ajudar em qualquer situação.

À minha coorientadora e grande amiga Iara Fontes Demuner que me incentiva, auxilia e ensina desde minha graduação.

As minhas amigas Julia, Maria Tereza, Marcela, Verônica, Grazi e Sandra por serem ouvintes das minhas reclamações diárias e por me incentivarem sempre.

Aos grandes amigos do Laboratório de Celulose e Papel, em especial meu trio imbatível de melhores estagiários do mundo: Carol, Lorhan e Mathias. Sem eles não teria saído experimento algum.

Aos meus familiares pelo carinho e apoio.

Ao professor Jorge Luiz Colodette e a todos os professores que ao longo da minha vida contribuíram para meu desenvolvimento pessoal e educacional. Ao professor Rubens Chaves de Oliveira pela participação na banca, pelos ensinamentos e considerações.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

A Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Engenharia Florestal e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal pela oportunidade de cursar o mestrado. Ao Alexandre e demais secretários do programa, que sempre auxiliaram na solução dos problemas.

RESUMO

SILVA, P. M., M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2022. **Efeito de aditivos nas propriedades físico-mecânicas da polpa celulósica industrial para produção de papéis de embalagens.** Orientadora: Ana Márcia Macêdo Ladeira Carvalho. Coorientadora: Iara Fontes Demuner.

A indústria papelreira é representada por uma gama diversificada de papéis. O setor de embalagens sempre se destacou e durante a pandemia do COVID-19 evidenciou-se ainda mais a sua relevância para o mercado consumidor. O auxílio emergencial permitiu que mais pessoas tivessem acessos a compras pela internet ou procurassem serviços de delivery. Isso implicou em um maior número de caixas de papelão e sacos de papel circulando pelo mercado, aumentando as exigências de qualidade deste produto. Diante disso, investimentos em pesquisa buscaram aperfeiçoar as propriedades físico-mecânicas dos papéis de embalagens por meio de alternativas inovadoras e sustentáveis, como por exemplo, uso de aditivos a partir de biopolímeros. A utilização de aditivos no papel é necessária, pois além de incorporar em propriedades físico-mecânicas também agrega valor de mercado. Os aditivos mais usuais de mercado são amido catiônico, nanoceluloses (CM/NF) ou carboximetilcelulose, que na maioria dos casos podem apresentar altos valores de compra. Poucos trabalhos utilizando tanino como aditivo para papel são encontrados na literatura e diante desse contexto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o impacto da aplicação de diferentes aditivos nas propriedades físico-mecânicas na polpa de alto kappa para produção de embalagens. Para a fabricação do papel *kraftliner* foi utilizada uma polpa de alto kappa fornecida por uma empresa do setor. Essa polpa foi caracterizada a nível de número kappa, viscosidade intrínseca, alvura, grau Schopper Riegler, índice de retenção de água e morfologia das fibras. Todos os biopolímeros (celulose microfibrilada – CMF, carboximetilcelulose – CMC, tanino catiônico e tanino aniônico) foram adquiridos através de empresa fabricantes. A incorporação dos aditivos na polpa foi realizada com três níveis de dosagem sendo: 0, 3, 6, e 9 Kg/t de polpa de polpa com etapas de aditivação, agitação, formação de folhas e testes físicos e mecânicos. Para os biopolímeros de característica aniônica como a CMF, CMC e tanino aniônico, foi necessária a utilização de agentes de retenção com carga de 1Kg/t de polpa de polpa, sendo a poliacrilamida (PDAC) para CMC e CMF e o hexametilenotetramina (HMTA) para o tanino aniônico. A gramatura adotada foi de 120 g/m², usual para papéis *kraftliner*. Foram realizados os testes físico-mecânicos de índice de tração (IT), índice de arremontamento (IA), resistência ao esmagamento do anel (RCT),

compressão do papelão ondulado (CMT) e resistência à passagem de ar (RPA). Em geral, todos os tratamentos com aplicação dos biopolímeros apresentaram ganhos em propriedades do papel quando comparados ao controle (sem aplicação) comprovando que houve adesão dos aditivos na matriz fibrosa. Dentre os taninos o que sobressaiu em incremento das propriedades físico-mecânicas do papel foi o tanino catiônico. Para índice de tração, índice de arrebatamento, resistência ao esmagamento do anel, compressão do papelão ondulado e resistência à passagem de ar os ganhos em porcentagem para estas propriedades representadas com o uso do tanino catiônico foi 9,5%, 24,42%, 20,7%, 7,0% e 48,82%, respectivamente. Ainda que foram constatadas a superioridade dos biopolímeros usuais, o tanino catiônico apresentou potencial como aditivo em papel para embalagem com menor custo de mercado, resultando em aumentos significativos no IA, RCT e RPA, podendo substituir aditivos de alto custo.

Palavras-chave: Biopolímeros. Tanino. CMF. CMC. Polpa de alto kappa. Kraftliner.

ABSTRACT

SILVA, P. M., M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, August 2022. **Effect of additives on the physical-mechanical properties of industrial cellulosic pulp for the production of packaging papers.** Advisor: Ana Márcia Macêdo Ladeira Carvalho. Co-advisor: Iara Fontes Demuner.

The paper industry is represented by a diverse range of papers. The packaging sector has always stood out and during the COVID-19 pandemic, its relevance to the consumer market was even more evident. The emergency aid allowed more people to have access to online shopping or to look for delivery services. This resulted in a greater number of cardboard boxes and paper bags circulating in the market, increasing the quality requirements of this product. Therefore, investments in research seek to improve the physical-mechanical properties of packaging papers through innovative and sustainable alternatives, such as the use of additives from biopolymers. The use of additives in the paper is necessary, because in addition to incorporating physical-mechanical strength, it also adds market value. The most common additives on the market are cationic starch, nanocelluloses (CM/NF) or carboxymethylcellulose, which in most cases can have high purchase values. Few studies using tannin as an additive for paper are found in the literature and in this context, the objective of the present work was to evaluate the impact of the application of different additives on the physical-mechanical properties of high kappa pulp for packaging production. For the manufacture of kraftliner paper, a high kappa pulp supplied by a company in the sector was used. This pulp was characterized in terms of kappa number, intrinsic viscosity, brightness, Schopper Riegler grade, water retention index and fiber morphology. All biopolymers (microfibrillated cellulose – CMF, carboxymethyl cellulose – CMC, cationic tannin and anionic tannin) were acquired through manufacturing companies. The incorporation of the additives in the pulp was carried out with three dosage levels: 0, 3, 6, and 9 Kg/t de polpa with stages of additivation, agitation, sheet formation and physical tests. For anionic biopolymers such as CMF, CMC and anionic tannin, it was necessary to use retention agents with a load of 1Kg/t de polpa, with polyacrylamide (PDAC) for CMC and CMF and hexamethylenetetramine (HMTA) for the anionic tannin. . The weight adopted was 120 g/m², usual for kraftliner papers. The physical-mechanical tests of tensile index (TI), burst index (IA), ring crush strength (RCT), corrugated cardboard compression (CMT) and air passage resistance (RPA) were performed. In general, all treatments with the application of biopolymers showed gains in paper properties when compared to the control (without application) proving

that there was adhesion of the additives in the fiber matrix. Among the tannins, the one that stood out in increasing the physical-mechanical properties of the paper was the cationic tannin. For tensile index, burst index, ring crushing strength, corrugated cardboard compression and air passage resistance, the percentage gains for these properties represented with the use of cationic tannin were 9.5%, 24.42%, 20.7%, 7.0% and 48.82%, respectively. Although the superiority of the usual biopolymers was verified, the cationic tannin showed potential as an additive in packaging paper with the lowest market cost, resulting in significant increases in IA, RCT and RPA, being able to replace high-cost additives.

Keywords: Biopolymers. Tannin. CMF. CMC. High kappa pulp. Kraftliner.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVO	11
3. REVISÃO DE LITERATURA	11
3.1. Polpa para embalagens	11
3.2. Papéis de embalagens	12
3.2.1. <i>Kraftliner</i>	14
3.2.2. <i>Sackraft</i>	14
3.3. Aditivos para papéis de embalagens	15
3.3.1. Tanino	16
3.3.2. Celulose microfibrilada (CMF)	18
3.3.3. Carboximetilcelulose (CMC)	21
3.4. Agentes de retenção	23
4. MATERIAL E MÉTODOS	25
4.1. Material	25
4.2. Métodos	25
4.2.1. Fluxograma da metodologia	25
4.2.2. Caracterização da polpa industrial de alto kappa	26
4.2.3. Caracterização dos aditivos	26
4.2.3.1. Análise elementar	27
4.2.4. Aditivação dos biopolímeros e agitação	27
4.2.4.1. CMF e CMC com coagulante PDAC	27
4.2.4.2. Tanino catiônico	28
4.2.4.3. Tanino aniônico + HMTA	28
4.2.5. Formação de folhas	28
4.2.6. Análises físico-mecânicas	28

4.2.7. Análise estatística	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1. Caracterização das polpas industriais de alto kappa	29
5.2. Caracterização dos aditivos	32
5.2.1. Biopolímeros em solução	32
5.2.2. Biopolímeros no estado material de mercado	33
5.2.2.1. Análise elementar	33
5.3. Análises físico-mecânicas	34
5.3.1. Índice de tração	34
5.3.2. Índice de arrebentamento	39
5.3.3. Resistência ao esmagamento do anel (<i>Ring Crush Test</i>) – RCT.....	43
5.3.4. Resistência à compressão do papelão ondulado (<i>Corrugated Medium Test</i>) – CMT 47	
5.3.5. Resistência à passagem de ar – RPA.....	50
6. CONCLUSÕES	54
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
APÊNDICE	67

1. INTRODUÇÃO

O uso da madeira a partir de florestas plantadas concede as indústrias de polpa celulósica e papel um perfil sustentável, por fazer uso de uma matéria prima renovável. Em 2020 foram plantadas cerca de 9,55 milhões de hectares, com 216,6 milhões de m³ de madeira destinadas à aplicação industrial (ZANOL *et al.*, 2019; IBÁ, 2021). Segundo estudo da Empapel, Associação Brasileira de Embalagens em Papel, juntamente com a Fundação Getúlio Vargas (FGV) e o Instituto Brasileiro de Economia (IBRE), em julho de 2020, observou um crescimento para o mercado de embalagens, papel e papelão ondulado com probabilidades de continuar intensificando nos próximos anos (EMPAPPEL, 2020).

No Brasil, o setor responsável pela produção de polpa celulósica e papel tem aumentado anualmente a sua capacidade de produção. No primeiro trimestre de 2022 foram produzidos 5,8 milhões de toneladas de celulose e 2,7 milhões de toneladas de papel, sendo que deste 2,7 milhões de toneladas 1,5 milhões de toneladas foi papel de embalagem (IBÁ, 2022).

Esse crescimento foi favorecido pelo comércio online e pelo consumo de alimentos em delivery, motivado pelo auxílio emergencial. Em relação ao primeiro trimestre de 2021 a produção de papel no primeiro trimestre de 2022 cresceu 4,3%, sendo que na classificação a produção física para papel de embalagem se realçou com acréscimos em sua produção de 10,6% (IBÁ, 2022).

Dentre as vantagens em se utilizar embalagens de papel, pode-se citar o ponto de vista ambiental. Alguns materiais como metal, alumínio e plástico podem levar cerca de 100 a 400 anos para se decompor no meio ambiente, enquanto o papel leva apenas 3 a 6 meses (MMA, 2005). Outras vantagens podem ser ponderadas, como o uso de uma matéria prima renovável e viável economicamente; geração de empregos em larga escala e desenvolvimento de novas tecnologias. O rumo das inovações tecnológicas nas indústrias de embalagens estão voltados para os chamados “materiais de embalagens verdes, ecológicos e ativos” (XANTHOS e WALKER, 2017).

Atualmente, a nanotecnologia está presente no desenvolvimento de pesquisas para buscar melhorias nos processos industriais. Nesse sentido, as nanoceluloses se destacam pelas suas propriedades químicas e físicas. A aplicabilidade desse material na fabricação de papéis de embalagens, papéis de segurança, aditivos de revestimento, entre outros, (BELBEKHOUCHE *et al.*, 2011) é devido a sua estabilidade térmica (FUKUZUMI *et al.*, 2009, NOGI *et al.*, 2009), alta relação de aspecto (MOON *et al.*, 2011) e boas propriedades

mecânicas e ópticas (DAMÁSIO, 2015). Outro destaque se dá para a carboximetilcelulose (CMC), que ao atuar como agente de ligação no papel aumenta propriedades como índice de tração, rigidez e densidade (STRAND *et al.*, 2017).

Além das nanoceluloses e a CMC, outros bioprodutos são potenciais para aplicação industrial. Dentre esses produtos, o tanino é considerado um produto inovador como aditivo para papéis de embalagens e poucas informações são encontradas na literatura. Segundo Lackner (2015), ao substituir a utilização de compostos a base de fontes não renováveis por biopolímeros na fabricação de embalagens, pode haver redução de emissões de CO₂ entre 30 a 70%.

De modo geral, o assunto referente a responsabilidade ambiental tem tornado um tema corriqueiro quando se refere aos deveres que são estabelecidos e cobrados para certificações, nos diversos ramos industriais. Diante disso, a procura por novos produtos que maximizem as propriedades de resistência do papel, com viabilidade econômica e sustentabilidade, tem se tornado cada vez mais recorrente.

2. OBJETIVO

Avaliar o impacto da aplicação de diferentes aditivos nas propriedades físico-mecânicas na polpa de alto número kappa para produção de embalagens.

Objetivos específicos

- i. Otimização da aplicação dos aditivos (CMF, CMC, Tanino catiônico e Tanino aniônico) na polpa celulósica marrom, em níveis de 0; 3; 6 e 9 Kg/t de polpaon;
- ii. Avaliar o efeito dos aditivos nas propriedades físico-mecânicas (índice de tração, índice de arrebentamento, resistência à passagem de ar, resistência à compressão do papelão ondulado (CMT), resistência ao esmagamento do anel (RCT)) do papel para embalagem *kraftliner*.
- iii. Determinar o(s) melhor(es) aditivo(s) para melhoria das propriedades físico-mecânicas do papel, em especial o CMT e RCT.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Polpa para embalagens

Para produção da polpa celulósica é necessário submeter a madeira a processos de polpação sob alta temperatura e pressão, para que a lignina seja removida e ocorra individualização das fibras. Diante do objetivo do produto final é ditado se a polpa segue para o processo de branqueamento ou não.

A polpa celulósica utilizada na fabricação de alguns papéis para embalagens não passa pelo processo de branqueamento, visto que os papéis de polpa branqueada kraft tem cerca de 15% menos resistência e maior custo quando comparado a polpa kraft não branqueada (HERNANDEZ e SELKE, 2001). Além disso, a polpa para embalagem possui maior número kappa, mantendo a fibra mais conservada e com maior resistência. O número kappa alto é relacionado ao teor de lignina residual presente na polpa, sendo que quanto mais lignina na polpa maior o número kappa (FRINHANI e DALTOÉ, 2012). Polpa com o número kappa mais elevado é uma boa alternativa para reduzir custos da madeira e elevar o rendimento total no decorrer da linha de fibras (ANDRADES e FRINHANI, 2015).

Os papéis para embalagens conferem características específicas, sendo controladas pelos testes físico-mecânicos, como índice de tração, arrebentamento, resistência à passagem de ar, entre outros (ANDRADES e FRINHANI, 2015). Diante disso, são utilizadas fibras mais preservadas em polpas com alto número kappa, que amplia o conjunto de processos no preparo de massa, possibilitando maior controle e a obtenção de um ponto ótimo de refino que se adequa a melhor aptidão de resistência do papel (HART *et al.*, 2011). A qualidade da polpa relacionada à espessura de parede e comprimento da fibra, aos danos físicos durante o refino e aos danos químicos da polpação, influencia na qualidade do produto final (CRUCES-CERRO, 2016).

O processo de cozimento mais difundido e utilizado para produção de polpa celulósica é o processo kraft, devido à diversas vantagens que sobressaem a outros processos, como a recuperação de reagentes e produção de polpa de alta qualidade (HART, 2006). Porém, o cozimento kraft apresenta como ponto negativo o baixo rendimento do processo, devido a solubilização da lignina, hemiceluloses e parte da celulose (FRINHANI e DALTOÉ, 2012). Visando aprimorar o rendimento do processo kraft e a qualidade da polpa, algumas alternativas são realizadas, como aumento do número kappa da polpa marrom e consequentemente redução de consumo de reagentes (ANDRADES e FRINHANI, 2015).

A polpa utilizada na produção de embalagens pode diferir dependendo do tipo de papel que se quer produzir. Papéis flexíveis geralmente usados para sacarias possuem número kappa entre 35-55 e papéis rígidos que são utilizados para chapas e caixas de papelão possuem o número kappa entre 70 e 100 (BRÄNNVALL e GÖRAN, 2009; FRINHANI e DALTOÉ, 2012).

3.2.Papéis de embalagens

Com o crescimento na indústria papeleira, as atenções têm sido voltadas para que haja uma produção econômica, com um papel de alta qualidade (WAGNER, 2005). A composição

do papel se resume em fibras celulósicas e aditivos, como por exemplo pigmentos e auxiliares de processo (CRUCES-CERRO *et al.*, 2016). Nas últimas décadas foram contabilizados no mercado diferentes tipos de papel, sendo classificados em quatro importantes grupos: papéis para fins sanitários (*tissue*), imprimir e escrever, papéis especiais e papéis para embalagens (CRUCES-CERRO, 2013).

Atualmente a embalagem se tornou essencial e está presente no cotidiano de cada consumidor, seja com função de armazenamento, transporte ou diversos outros usos (SILVA *et al.*, 2020). Após o início da pandemia do Covid-19, houve aumento na procura por embalagens de papel e no ano de 2020, o setor de celulose produziu seu segundo maior volume, sendo 21 milhões de toneladas. Parte dessa produção é usada para suprir o avanço na fabricação de papel cartão, utilizado para embalagens de delivery e papelão ondulado voltado para o e-commerce (IBÁ, 2021). Esses novos padrões de consumo fizeram com que as atenções fossem voltadas para esse setor, permitindo maiores desenvolvimentos em conexão com a ciência (IBÁ, 2021).

Diante da grande demanda de mercado e cobrança dos consumidores por produtos ecológicos e sustentáveis, as embalagens de papel vem conquistando cada dia mais espaço, por serem produzidas a partir de matéria prima renovável. Perante ao empenho da indústria de celulose em aperfeiçoar seu perfil ambiental, o papel foi transformado em uma boa opção de embalagem moderna (MOURAD *et al.*, 2014). Como alternativa de menor impacto ambiental, flexibilidade e por ser renovável, estabeleceu-se no setor as fibras lignocelulósicas, como matéria prima para fabricação de papéis de embalagens (RAMOS *et al.*, 2015). Um fator apelativo ambiental é o fato que embalagem longa vida e livros podem estocar uma média de 45% de carbono (IBÁ, 2021).

As finalidades dos papéis de embalagens são de proteger, conter e viabilizar o transporte dos produtos, sendo de base florestal fabricado a partir de fibras celulósicas longas e curtas, recicladas e virgens, podendo ser utilizadas diferentes composições de fibras (CRUCES-CERRO, 2013; MOURAD *et al.*, 2014). Para garantir que o papel resistirá a forças externas é necessário avaliar seu desempenho em diferentes testes físicos-mecânicos, de modo a calcular sua resistência (CAMPOS, 2009). Franco (2017) estudou as principais propriedades do papel para embalagens, sendo elas, gramatura, espessura, teor de umidade, resistência ao esmagamento do anel, resistência à compressão do papelão ondulado e Cobb Test. A estabilidade das propriedades gerais (gramatura, espessura e umidade) é muito importante por interferirem nas outras propriedades do papel (RAZZOLINI, 1994).

Dentro do setor de embalagens destacam-se papéis *Sacraft* e *Kraftliner*, gerados a partir de polpa celulósica kraft marrom (DEMUNER, 2017).

3.2.1. *Kraftliner*

Em geral os papéis *kraftliner* são constituídos a partir de polpas celulósicas kraft não branqueadas compostas por fibras virgens de elevado número kappa (80 a 100) e gramatura em torno de 100 a 400 g/m², utilizados para fabricação de embalagens rígidas (BRANNVALL & GÖRAN, 2009; FRINHANI e DALTOÉ, 2012). O papelão ondulado formado a partir de papéis *kraftliner* surgiram no início do século XX, afim de substituírem as caixas de madeira que transportava mercadorias (HUNTER 1978). Usualmente, os papéis *kraftliners* ultrapassam os demais tipos de papéis em termos de resistência (TIPSOTNAIYANA *et al.*, 2015).

O papel ondulado é uma placa dividida em dois componentes, sendo a capa ou *liners* (parte externa de duas folhas de papel lisas de fibras virgens) e o miolo (meio interno ondulado composto por aparas). Esse papel pode ser composto por várias camadas (VIDAL, 2012; CRUCES-CERRO, 2016). Outra denominação usada para o papelão ondulado é o termo corrugado, isso devido ao fato do miolo ser em ondas corrugadas que permitem a presença de ar na parte interna da placa, aumentando as resistência contra forças externas como choques, variações térmicas e compressões (FOELKEL, 2009; VIDAL, 2012).

Para garantir a qualidade do papel *kraftliner*, é essencial ter boa resistência em algumas propriedades físicas, além da sua composição fibrosa e formação (CRUCES-CERRO, 2016). Portanto é necessário altos índices de tração, arrebentamento e resistência a compressão (FRINHANI e DALTOÉ, 2012). Razzolini (1994), complementa que as fibras utilizadas nas embalagens rígidas devem expressar altos valores de resistência à compressão do anel (RCT), resistência à compressão das ondas (CMT) e rigidez, visto que, devem ter elevada relação de “capacidade de resistência/peso da estrutura”, que representa alcançar a máxima resistência com menor preço possível.

Por mais que a estrutura do papelão ondulado seja leve, ela é forte e possui resistência particular à carga compressiva aplicada perpendicularmente, essa especificidade certifica sua alta “força de empilhamento” (ISAKSSON *et al.*, 2004).

3.2.2. *Sackraft*

Os papéis *sackraft* também são produzidos a partir da polpa celulósica marrom com fibras virgens e são aplicados para confecção de sacos para diversas finalidades (ANDRADES e FRINHANI, 2015). Os sacos são recipientes flexíveis de papel que forma um tubo com as extremidades, fechadas ou não, que permite a entrada do produto (HERNANDEZ e SELKE, 2001). Geralmente os papéis *sackraft* são produzidos na faixa de gramatura de 60 e 150 g/m²

com polpas não branqueadas de número kappa de 35-55 (BRÄNNVALL e GÖRAN, 2009). Os sacos menores possuem camada única ou dupla, já os maiores podem ter paredes múltiplas (HERNANDEZ e SELKE, 2001).

As principais propriedades para os papéis *sackraft* são absorção de energia de alta tensão (TEA) e alta permeabilidade ao ar (GURNAGUL *et al.*, 2009). O TEA representa a eficiência do papel de absorver altas quantidades de energia antes de se romper. Por exemplo, a energia potencial gerada com a queda de um saco de papel cheio é convertida em energia cinética. Parte desta energia é utilizada para deformar o saco e grande parte é absorvida pelo papel de modo que o saco resista ao impacto (ARDITO, 1997). Espessura, tipo e orientação de fibra, sensibilidade à água, baixa resistência ao ar, tração e rasgo também são propriedades importantes para sacarias (HERNANDEZ e SELKE, 2001).

3.3. Aditivos para papéis de embalagens

Considerados como materiais de embalagens ativos, o papel, papelão e biopolímeros são utilizados para fornecer mais resistência às condições externas (JI *et al.*, 2020). O uso de aditivos não fibrosos no setor papelero, com objetivo de aprimorar as propriedades do papel, é uma prática muito antiga, podendo ser até mesmo praticada antes da manufatura do papel (TAMEZAVA *et al.*, 1981).

Afim de aperfeiçoar as funções de barreira, na maioria das vezes, as embalagens são revestidas com materiais de alumínio e plástico, diminuindo o seu potencial reciclável e biodegradabilidade (ZHANG *et al.*, 2001; DESPOND *et al.*, 2001; JI *et al.*, 2020). A aplicação de aditivos pode contribuir para redução em consumo de água e energia, além de possibilitar o uso de resíduos de papéis que não seriam utilizados e reduzir a gramatura do papel (GINEBREDA *et al.*, 2011).

O uso alternativo de biopolímeros como aditivos em papéis vem sendo cada vez mais estudado, uma vez que são biodegradáveis e possuem alta disponibilidade. Geralmente sua eficiência é menor do que os polímeros a base de combustíveis fósseis, sendo necessário o desenvolvimento de tecnologias que consigam aproveitar a melhor característica de cada biopolímero (SILVA *et al.*, 2020). A Tabela 1 mostra a aplicação de alguns bioaditivos mais usuais em diferentes tipos de papéis.

Tabela 1. Bioaditivos usuais em diferentes tipos de papéis

Bioaditivo	Tipo de Celulose/Papel	Referência
Nanofibras de celulose (CMF/CNF/LCNF)	Polpa de papelão reciclado	Tarrés <i>et al.</i> , 2018
	Papel para embalagem de alimentos	Delgado Aguilar <i>et al.</i> , 2015
	Polpa kraft branqueada	Jin <i>et al.</i> , 2021
	Polpa para embalagens	Demuner, 2017
CMC	Polpa kraft branqueada <i>softwood</i>	Strand <i>et al.</i> , 2017
	Polpa de papelão reciclado	Tarrés <i>et al.</i> , 2018
	Polpa para papel e papelão	Naderi <i>et al.</i> , 2015
Amido catiônico	Polpa kraft branqueada <i>softwood</i>	Ulbrich <i>et al.</i> , 2012
	Polpa de soda de bagaço	Strand <i>et al.</i> , 2017
	Polpas mistas recicladas e virgens	Ghasemian <i>et al.</i> , 2012
	Polpa reciclada de papelão	Hamzeh <i>et al.</i> , 2013

Fonte: Adaptado, BASU *et al.*, 2021.

O sucesso do aditivo em aumentar a resistência mecânica do papel depende da sua capacidade em formação de rede de fibras e ligações de hidrogênio, da massa molar ser alta o suficientemente para conservar-se na superfície da fibra e sua hidrofiliçidade (PELTON 2004; HUBBE 2006; FORNUE *et al.*, 2011).

Dentre as diversas formas de aumentar a resistência do papel podemos citar a incorporação de aditivos que visam aumentar o número de ligações entre fibras, preenchendo os espaços entre elas e firmando a rede de fibras que formam o papel (TAIPALE *et al.*, 2010). Por exemplo, tentativas de consolidar redes de fibra-biopolímero com o objetivo de proporcionar benefícios as propriedades físicas dos compósitos com uso de celulose nano/microfibrilada (ZANOL *et al.*, 2019; DAMÁSIO, 2015; POTULSKI, 2012), carboximetilcelulose (NADERI *et al.*, 2015; HE *et al.*, 2009; STRAND *et al.*, 2017), lignocelulose nanofibrilada (DEMUNER, 2017) e tanino (JI *et al.*, 2020) já foram estudadas.

De modo geral a resistência do papel depende substancialmente do grau das ligações de hidrogênio formadas entre os filamentos de celulose, força das ligações e resistência da fibra (BLEDZKI e GASSAN, 1999; TAIPALE *et al.*, 2010). A boa aplicabilidade e melhorias em propriedades físicas do papel acarretada pelo uso de CMF e CMC é indiscutível diante dos diversos trabalhos que se encontram em literatura. Paralelamente, o tanino aparece como uma alternativa em potencial para melhorar as propriedades de polpas de celulose (MISSIO *et al.*, 2018), sendo esse aditivo o foco desse estudo.

3.3.1. Tanino

A primeira definição de tanino foi apresentada por BATE-SMITH (1962), onde classificam os taninos vegetais como compostos fenólicos de peso molecular entre 500 e 3.000, solúveis em água e com propriedades de precipitar gelatinas e outras proteínas. Este composto pode ser classificado em duas classes distintas de natureza fenólica: taninos hidrolisáveis e taninos condensados.

Os taninos hidrolisáveis encontram-se em grandes quantidades nos extratos de madeiras e cascas, sendo que possuem algumas propriedades indesejáveis como limitada produção mundial, baixa reatividade com formaldeído e pouco nucleofílico (HERGERT, 1989; PIZZI, 1983). Já os taninos condensáveis possuem alto peso molecular, são insolúveis em éter e solúveis em álcool e podem ser oxidados na presença de luz e em condições alcalinas (COLODETTE, 2000).

Diante das múltiplas propriedades constituintes do tanino, esse composto pode ser utilizado em produção de plásticos, farmacêutico, adesivos, floculantes, curtimento de couro, anticorrosivos dentre outros (SILVA, 1999). Além das de diversas utilidades convencionais, sua aplicabilidade tem sido avaliada em diferentes setores de mercados, como os de construções, madeireiros, papel e entre outros (GUO *et al.*, 2019).

Diversas são as fontes de tanino na natureza, sendo a casca de acácia negra ou mimosa (*Acacia mearnsii*) a principal fonte de taninos condensados comercializado (DUVAL e AVÉROUS, 2016).

Encontra-se na literatura o uso de tanino em conjunto com outros compostos como nanofibrilas de celulose/celulose, sendo mais abundantes trabalhos de pesquisas que avaliaram como compósito de filmes para embalagens (MISSIO *et al.*, 2018; KRIECHBAUM e BERGSTRÖM, 2020) do que aditivo em papel.

Como aplicação direta em produção de papel de embalagem, JI *et al.* (2020) incorporaram tanino à polpa kraft branqueada para aplicação nos potenciais para embalagens e alimentos. A partir das caracterizações realizadas foi constatado que as folhas apresentaram altas propriedades antioxidantes e de proteção contra os raios ultravioleta, explicado pelo aumento da quantidade de tanino no papel. Os autores também avaliaram a taxa de transmissão do vapor d'água (WVTR) e apuraram que houve uma redução neste parâmetro, tornando viável sua aplicação em embalagens de alimentos.

No trabalho realizado por KRIECHBAUM e BERGSTRÖM (2020), o tanino atuou como antioxidante na produção de embalagens quando aplicado com a polpa celulósica. O que lhe confere a característica de ótimo antioxidante é a presença de polihidroxifenóis em seu extrato (MISSIO *et al.*, 2017). Ao conduzirem o experimento com base no processamento do

couro e formarem filmes a base de CNF/Tanino, foram encontradas aumentos importantes na resistência a umidade, mostrando que há potencial de aplicação em embalagens para alimento. Outras propriedades podem ser alteradas com o uso do tanino em embalagens, como por exemplo o aumento de densidade, hidrofobicidade e resistência à passagem do ar (MISSIO *et al.*, 2018).

Por já serem aplicados nas indústrias alimentícias, os taninos são seguros para ser utilizado como aditivos de papéis de embalagens (JI *et al.*, 2020). Além disso, os taninos tem facilidade em fazer ligações de hidrogênio com superfícies hidrofílicas (MISSIO *et al.*, 2018; GUO *et al.*, 2019).

Atualmente, foi encontrado na literatura científica apenas um trabalho sobre uso do tanino como aditivo em papel kraft (JI *et al.*, 2020). Diante das pesquisas iniciais e da boa interação entre o tanino e celulose, espera-se que a adição de tanino nas polpas celulósicas de alto kappa resulte em resultados satisfatórios na melhoria das propriedades físico-mecânicas dos papéis de embalagens, mostrando a diferencial deste trabalho em avaliar essa alternativa. Outra questão em estudo é a substituição de compostos onerosos a partir de nanoceluloses (em torno de R\$ 6,99/Kg - CMF) (CELLULOSE LAB, 2022) por a aditivos de menor custo de mercado como, por exemplo, o tanino catiônico que tem um custo de R\$ 1,57/Kg (ZOLETT *et al.*, 2012).

3.3.2. Celulose microfibrilada (CMF)

As nanofibrilas de celulose vem ganhando destaque em vários setores como engenharia biomédica e ciência dos materiais, devido a diversas aplicabilidades que vem desempenhando, por disporem de ótimas propriedades químicas, mecânicas e até mesmo ópticas (PHANTHONG *et al.*, 2018).

A fonte mais utilizada na produção de micro e nanofibras de celulose é a madeira (PETROUDY *et al.*, 2014). Embora a madeira é muito utilizada para produção de fibras e nanofibras de celulose, a partir de materiais não lenhosos pode-se produzir compósitos com características únicas e aplicações comerciais. Uma vantagem em se utilizar materiais não lenhosos comparados a madeira, é o fato da produção das nanofibras demandar menor energia, uma vez que, nas fibras agrícolas as microfibrilas de celulose são menos enoveladas na parede primária do que na parede secundária da madeira (DINAND *et al.*, 1996). Há vários trabalhos na literatura que abordam o uso de fontes não madeiras para produção de CMF, incluindo palha de arroz (HASSAN *et al.*, 2012), sisal (SIQUEIRA *et al.*, 2011), casca de soja (PERES, 2013), curauá (JESUS, 2019) e bagaço (BHATTACHARYA *et al.*, 2008).

No trabalho realizado por Vartiainen et al. (2015), foram comparadas as propriedades das celuloses nanofibriladas obtidas a partir de diferentes matérias primas, lenhosas e não lenhosas, onde a CMF produzida a partir da polpa de madeira de fibra longa, apresentou melhores propriedades mecânicas quando comparada as outras, o que corrobora com o que foi apresentado por Siró e Plackett (2010), de que propriedades e diâmetros das microfibrilas de celulose podem variar dependendo da sua fonte.

Devido a sua importância comercial, as fibras de celulose em nanoescala são ferramentas de pesquisas contínuas em buscas de novos produtos, seja na indústria de celulose e papel com utilidade para reforçar os compósitos na produção de papéis de embalagens (DEMUNER, 2017), ou até mesmo em refinarias (GARCÍA *et al.*, 2016) e setores agrícolas. Além de ser um produto de fonte sustentável, a CMF aumenta a resistência e desempenho do material no qual ele é adicionado, onde segundo Kendrick (2019), ao se adicionar 1% de celulose microfibrilada, pode-se ter um ganho de melhora no produto final em cerca de 15 a 20%. Isso pode ser correlacionado com o fato das nanoceluloses aumentarem o número de ligações de hidrogênio existentes entre as fibras (BALEA *et al.*, 2016).

Peres (2013) produziu celulose microfibrilada a partir de casca de soja bruta utilizando o método de moagem no moinho coloidal. Após obter a CMF, foi avaliado a sua adição em nanocompósitos considerando três níveis sendo, 1, 3 e 5%. Diante das análises de caracterização e testes de resistências realizados, Peres (2013) verificou que a celulose microfibrilada foi eficiente na adesão ao ser incorporada como aditivo, apresentou boa cristalinidade e acréscimo na massa molar, corroborando com as propriedades expostas na literatura para tal composto. Além disso, também foi constatado uma interferência positiva da adição da celulose microfibrilada no nanocompósito, contribuindo para maior resistência e rigidez.

As celuloses em nanoescalas são acondicionadas nas microfibrilas de celulose e unidas através da lignina, pectina e hemiceluloses (BARROS, 2020). As microfibrilas fazem parte da composição das fibrilas e são constituídas de regiões amorfas e cristalinas (Figura 1). Representam pequenas unidades que compõe a parede celular, possuem largura de aproximadamente 10-30 nm e compreende cerca de 30 a 100 moléculas de celulose (SANTOS, 2019; CHINGA-CARRASCO, 2011; KIM *et al.*, 2015). Porém, deve-se compreender que a cristalinidade e dimensões dessas unidades são influenciadas pela fonte de celulose utilizada no processo de fabricação (MELIKOGLU *et al.*, 2019).

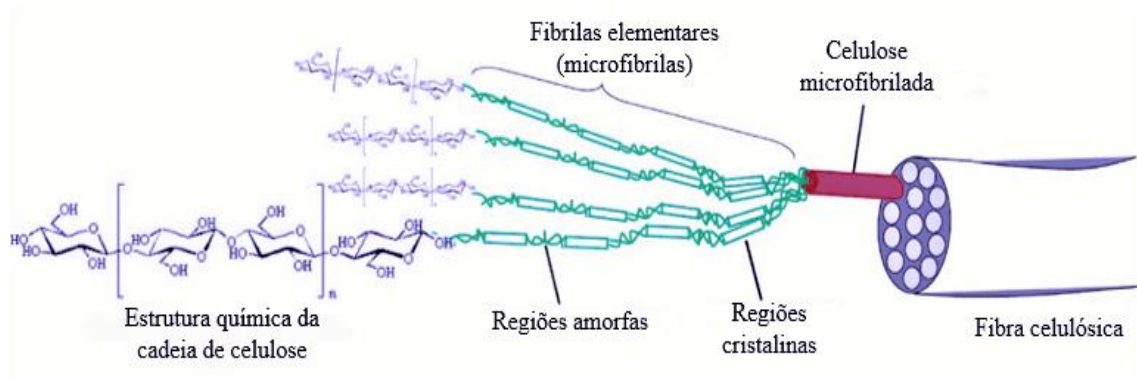


Figura 1. Estrutura da fibra celulósica com destaque para as microfibrilas de celulose (Fonte: Adaptado, LAVOINE *et al.*, 2012).

Na literatura muitos valores são encontrados a respeito das dimensões das microfibrilas de celulose. Sehaqui *et al.* (2011) reportam que dependendo do método de produção da celulose microfibrilada, esta pode alcançar um diâmetro na faixa de 25 a 100 nm e alguns micrômetros de comprimento. O conceito de escala nanométrica, abrange fibrilas com diâmetros entre 1 a 100 nm em várias literaturas, portanto, nanofibrilas se refere a fibrilas com diâmetros menores que 100 nm e sendo assim, as microfibrilas podem ser usadas para se referir a nanofibrilas, já que ambas possuem regiões cristalinas e amorfas e estão dentro da escala nanométrica (CHINGA-CARRASCO, 2011).

Apesar das microfibrilas serem o principal constituinte da CMF, alguns estudos tem revelado que as nanofibrilas podem ser heterogêneas, uma vez que são encontradas também proporções de finos, fragmentos de fibras e fibrilas em sua constituição (CHINGA-CARRASCO, 2011). O fato de não possuírem lotes homogêneos, pode ser considerado como um problema quando se pensa em produção de grande escala industrial. Além disso, essa variabilidade pode interferir nas caracterização do produto final.

Os métodos de obtenção de nanoceluloses são variados, sendo que a escolha é realizada de acordo com a finalidade do que se deseja produzir. Por exemplo, na produção de nanofibrilas de celulose geralmente o processo mais empregado é o mecânico, ao passo que para produção de celulose nanocristalina, utiliza-se o químico (PHANTHONG *et al.*, 2018).

As nanoceluloses são divididas em classes, sendo elas: (1) nanocristais de celulose (CNC), obtidas por extração através do processo químico de hidrólise ácida e posteriormente agitação mecânica da suspensão de nanocristais em água, (2) celulose microfibrilada (CMF) produzida a partir do método de desagregação mecânica da polpa celulósica em água, (3) celulose nanofibrilada (CNF) preparada através da combinação de métodos de oxidação

química com reagente seguido de processo mecânico e (4) nanocelulose bacteriana (BNC) sintetizada pela família de bactérias conhecida como *Gluconoacetobacter xylinius* (FUJISAWA *et al.*, 2011, KLEMM *et al.*, 2011 e KHALIL *et al.*, 2014)

Atualmente, novas matérias primas, novos pré e pós-tratamentos e processos mecânicos estão sendo desenvolvidos a fim de diminuir o alto consumo de energia e, produzir novos tipos de CMF em escala industrial (LAVOINE *et al.*, 2012). Na Tabela 2 estão apresentadas algumas das principais empresas que produzem CMF em nível mundial de acordo com o processo e capacidade apresentados no relatório da Tappi 2018.

Tabela 2. Produção de CMF no ano de 2018

Produtor	Processo	Capacidade (t/ano, base seca)
FiberLean Technologies	Mecânico com minerais	8.800
Borregaard	Método próprio	1.100
Norske Skog	Pré-tratamento mecânico	260
RISE (produção em contêiner)	Pré-tratamento enzimático	200
Daicel	Homogeneizador de alta pressão	200
CTP/FCBA	Pré-tratamento enzimático	25
RISE	Pré-tratamento enzimático	25
Suzano	Mecânico	25
UPM	Não informado	Piloto
Empa	Pré-tratamento enzimático	Piloto
InoFib	Pré-tratamento químico	Piloto
Stora Enso	Pré-tratamento enzimático	Piloto
Tianjin Haojia Cellulose	Modificado: TEMPO, outro	Piloto
Weidmann Fiber Technology	Mecânico	Piloto

Fonte: Adaptado, TAPPI 2018.

3.3.3. Carboximetilcelulose (CMC)

A carboximetilcelulose (CMC) é um éter resultante da modificação química da celulose pelo tratamento em ácido monocloroacético e base, que possui alta solubilidade em água. Embora seja de alto custo, pode ser utilizado em várias indústrias, sendo elas alimentícias, papeleiras e farmacêuticas, em função de suas características de modificador de viscosidade ou estabilizador de emulsões (HE *et al.*, 2009; CERRUTTI e FROLLINI, 2009; MA *et al.*, 2015; FREITAS, 2017).

Em razão das várias funcionalidades e biocompatibilidade da CMC, há diversas pesquisas que avaliam os produtos originados da celulose para obtenção das funções carboxílicas, onde constantemente podem ser utilizados para elevar a qualidade do papel em resistência (FREITAS, 2017; SINGH e SINGH, 2013). Além disso, este polímero pode ser

considerado um “aditivo de força seca”, uma vez que atua como agente de ligação quando o papel passa pelo processo de secagem (HUBBE *et al.*, 2005).

Considera-se que a incorporação da CMC na superfície das fibras celulósicas ocorre pelas ligações de hidrogênio entre elas, na qual podem ser influenciadas pelo grau de substituição (DS) e seu peso molecular (MAZHARI MOUSAVI *et al.*, 2017). Sendo assim, a carboximetilcelulose age como um agente de ligação e atenua a tendência da floculação da polpa, aumenta a resistência ao rasgo, tração, capacidade de retenção de água da polpa e resistência superficial do papel (BEGHELLO *et al.*, 1997; LAINE *et al.*, 2002; HUBBE, 2006).

Na literatura encontram-se trabalhos que demonstram o impacto positivo no fortalecimento das fibras para papel quando utiliza-se a CMC combinada com um polieletrólito catiônico de alta carga poli-DADMAC (cloreto de dialildimetilamônio) como STRAND *et al.*, 2017 e HUBBE *et al.*, 2005. No estudo realizado por HUBBE *et al.*, (2005) foi avaliada a interferência de diferentes relações de cargas e natureza do polímero catiônico na deposição do complexo polieletrólito na celulose. Ao final, eles constataram que ganhos em resistência foram obtidos quando a quantidade de poli-DADMAC foi suficiente para exceder a capacidade de adsorção de fibras.

Ao investigarem sobre as propriedades desenvolvidas a partir da CMC microfluidizada, NADERI *et al.* (2015) fundamentaram que foi efetiva a modificação da polpa por CMC fibrilada para fortalecimento de papel e papelão quando comparada à CNF como aditivo de resistência a seco. Isso pode ser explicado devido ao fato de que ao se fixar nas fibras, a CMC insere cargas na parede celular e, conseqüentemente, proporciona o inchamento das fibras (NADERI *et al.*, 2015).

HE *et al.* (2009) geraram CMC a partir do resíduo do papel e constataram que o produto final é uma alternativa viável. Além disso, a CMC utilizada como aditivo na fabricação do papel apresentou ótimos resultados nas propriedades físicas para papéis de impressão e retenção de água, atendendo os padrões de qualidade exigidos pelo mercado.

Com o objetivo de melhorar a estrutura e resistência do papelão, Mazhari-Mousavi *et al.* (2017) adicionaram misturas de nanofibras de celulose e carboximetilcelulose na fabricação da pasta para papelão. Ao testarem diversas dosagens de aplicação dos compostos, concluíram que a CMC foi responsável por diminuir o contato entre as fibras e a floculação da nano com as microfibras, produzindo uma cobertura na superfície do papel mais homogênea. Diante dos diferentes desempenhos dos biopolímeros no revestimento do papelão, obtiveram ganhos positivos em propriedades de barreiras e estrutura.

Por ser considerada como um composto celulósico versátil, a carboximetilcelulose pode

ser sintetizada a partir de fibras recicladas e biomassa vegetal (JOSHI *et al.*, 2015). Vários estudos tem sido desenvolvidos de modo a encontrar alternativas mais viáveis, não apenas na aplicação de CMC, mas também sobre sua síntese de produção, como por exemplo a síntese de CMC utilizando banana (ADINUGRAHA *et al.*, 2005) e polpa de beterraba (TOĞRUL e ARSLAN, 2003).

He et al. (2009) avaliaram a produção de CMC a partir do resíduo de papel que é caracterizado como um problema ambiental por ser um depósito sólido industrial. Os resultados obtidos pelos autores foram positivos, pois produziram uma CMC viável com alto valor agregado de mercado que, ao ser aplicada como revestimento, atendeu aos padrões de qualidade da fabricação de papel. Além da aplicação na indústrias de papéis também tem uso da CMC no setor de embalagens, sendo viável para produção de filmes comestíveis (PAUNONEN, 2013).

3.4. Agentes de retenção

Diversos estudos comprovam cientificamente a eficácia do uso de aditivos para incremento nas propriedades físicas e mecânicas do papel. No entanto, para que haja melhor aproveitamento dos benefícios do aditivo é necessário garantir a qualidade da adesão entre a interface fibra-matriz e o aditivo, de modo a evitar que ocorra perdas por lixiviação através da malha (HABIBI, 2014). Essas perdas podem ser em eficiência na máquina de papel e em propriedades de barreiras (CHARANI e MORADIAN, 2019).

A matriz celulósica utilizada na formação de folhas possui caráter aniônico, sendo necessária a utilização de um polímero catiônico que auxilia na retenção de aditivos de cargas negativas, podendo utilizar a nano e/ou microfibrilas de celulose (CNC/CMF) (HABIBI, 2014). O polímero catiônico age neutralizando as cargas das fibras melhorando a contenção das partículas de fibras (CAMPOS, 2012). A melhora na eficiência dos aditivos é importante tanto para incremento em propriedade do papel quanto em redução de custos e aumento do valor agregado do produto final.

Os coagulantes podem ser naturais (sulfato de alumínio) ou sintéticos (poliaminas/polieletrólitos catiônicos), com baixo peso molecular, alta densidade de carga e boa solubilidade em água, facilitando sua aplicação direto na polpa (CAMPOS, 2012). Os mais utilizados são os polietilnimas (PEI) (WÄGGER *et al.*, 2008) e as poliacrilamidas (JALALI *et al.*, 2014; CHARANI e MORADIAN *et al.*, 2019), apesar de ver aplicações de amidos catiônicos e sílica coloidal (TAJIK *et al.*, 2018, RAZZOLINI, 1994).

As principais categorias dos auxiliares de retenção encontrados em literatura estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Principais classes de aditivos de retenção

Compostos inorgânicos	Sulfato de alumínio
	Cloreto de polialumínio (PAC)
	Ácido silícico coloidal
Materiais naturais modificados	Amido catiônico
	Galactomana
Polímeros orgânicos sintéticos	Poliacrilamidas (PAM)
	Polietilenoimina (PEI)
	Poliamidomina (PAAm)
	Poli-DADMAC

Fonte: Adaptado, GINEBREDA, 2011.

Geralmente a adição de flocculantes ou auxiliares de retenção são incorporados antes da fabricação da folha para incremento da drenagem e retenção (PETROUDY *et al.*, 2014). O uso de polímeros sintéticos catiônicos como flocculantes para reter finos celulósicos (partículas de fibras, CNFs) e cargas nas indústrias de papéis é datado de décadas atrás (CHARANI e MORADIAN, 2019).

Um dos gargalos em se produzir papel é que ao passo em que se melhora a propriedades físicas há queda nos valores de drenagem (HUBBE e HEITMANN, 2007). Diante disso, além de melhorar a retenção das partículas, os polímeros visam melhorar a drenagem da suspensão das fibras suprindo esse problema (TAIPALE *et al.*, 2010). Para melhor flocculação é necessário uma boa proporção de dosagem (CHARANI e MORADIAN, 2019).

Su *et al.* (2013) avaliaram o uso da celulose microfibrilada (CMF) associado com poliamidaamina-epicloridrina (PAE) e sem o uso do polímero. Ao final do experimento concluíram que com o uso do PAE aumentou a umidade dos materiais celulósicos e a resistência à seco em ordem de intensidade. Entretanto, Jalali-Torshizy *et al.* (2014), pesquisaram sobre a influência da poliacrilamida-nanobentonita catiônica em propriedades físicas do papelão ondulado reciclado como índice de tração, ruptura, rasgo, drenagem, entre outros. Eles evidenciaram que houve aumento de ruptura, tração e rasgo, além de melhora em mais de 90% em retenção.

Em polpas de origem não madeira, também observa-se aumento em propriedades do papel ao combinar o uso de nanofibras de celulose com catiônicos poliacrilamida. Tajik *et al.* (2016) estudaram sobre a melhora em propriedades da celulose de bagaço de soda com nanofibras e poliacrilamida catiônico, e relataram que nos maiores níveis de aditivos aplicados (CNF e poliacrilamida) houve ganho de 33 e 15% nas propriedades de tração e ruptura, respectivamente, corroborando com o efeito positivo encontrado em literatura quando há

combinação destes.

De modo geral, os bioaditivos aniônicos não interagem com as fibras de celulose, pois estas também possuem natureza aniônica, desta forma, para que estes biopolímeros exerçam suas funções é necessária a utilização combinada com uma unidade catiônica adicional (BASU *et al.*, 2021).

Pouco se sabe sobre o uso do hexametilenotetramina (HMTA) como agente de retenção no papel. Esse composto é utilizado como agente de reticulação em estudos com lignossulfonatos (SANTOS e CURVELO, 1999) e na produção de adesivos a base de tanino (SILVA, 2009). Diante do conhecimento da sua aplicabilidade na formação de pontes e redes com o tanino, o HMTA foi aplicado nesse trabalho a fim de proporcionar melhor incorporação do tanino in natura (aniônico) na matriz da fibra do papel.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Material

Amostra de polpa industrial, mix de fibra longa e fibra curta, com alto número kappa, foi fornecida por uma empresa do setor de embalagem de papel. Essa polpa foi denominada como MT Base (MTB). Também foram utilizados quatro aditivos comercializados industrialmente, sendo: Celulose microfibrilada (CMF), Carboximetilcelulose (CMC), Tanino catiônico (TSG) e Tanino aniônico (TA). Como agente catiônico para os biopolímeros CMF e CMC foi utilizado o composto coagulante Polydadmac (PDAC 1250) e para o Tanino aniônico foi utilizado o hexametilenotetramina (HMTA).

4.2. Métodos

4.2.1. Fluxograma da metodologia

Na Figura 2 está ilustrado a execução desse estudo a partir do uso das polpas industriais marrons de alto kappa, com as sequências estabelecidas dos processos (Figura 2).

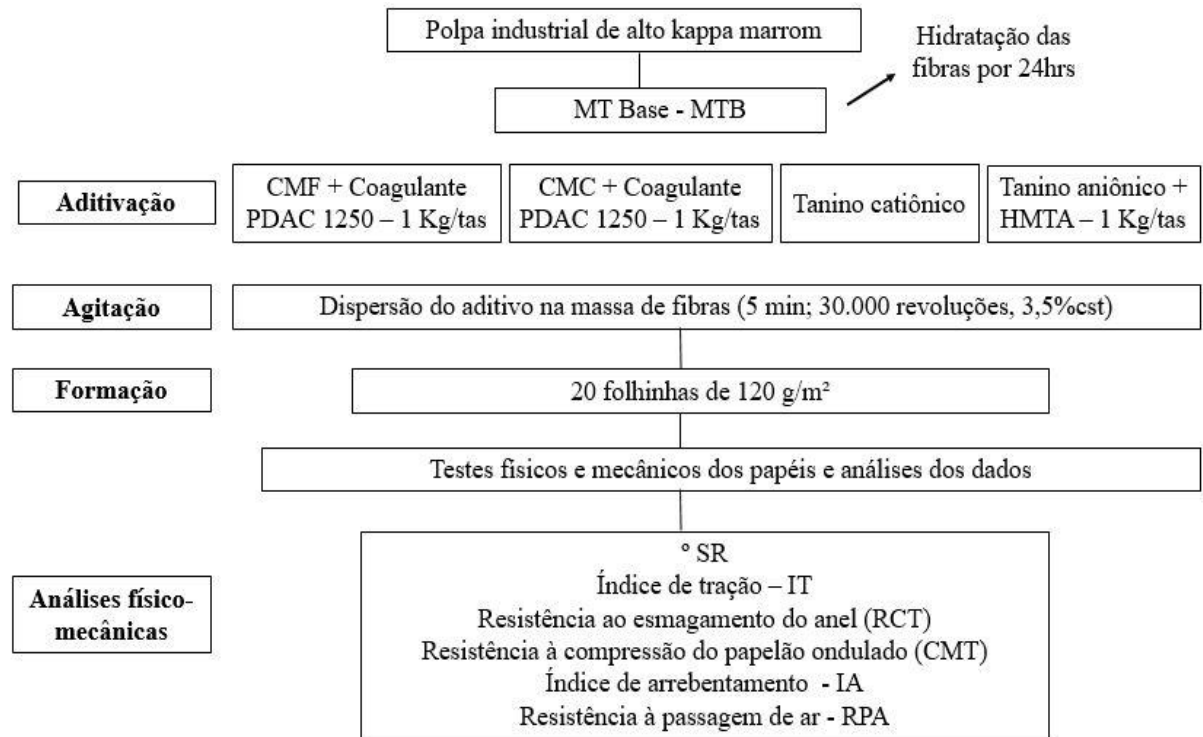


Figura 2. Fluxograma de execução

4.2.2. Caracterização da polpa industrial de alto kappa

A polpa industrial MT Base foi caracterizada quanto ao número kappa, alvura, grau Schopper-Riegler ($^{\circ}$ SR), viscosidade intrínseca, índice de retenção de água e morfologia das fibras. As análises foram realizadas em duplicada de acordo com os métodos apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Procedimentos analíticos utilizados para análises da polpa

<i>Parâmetros</i>	<i>Procedimentos</i>
Número kappa	TAPPI T 236 cm-85
Alvura	TAPPI T452 om-08
$^{\circ}$ SR	ISO 5267-1:1999
Viscosidade intrínseca	SCAN-CM 15:99
IRA	TAPPI UM 256
Morfologia de Fibras	Valmet FS5 Analyzer

4.2.3. Caracterização dos aditivos

Caracterizou-se a solução dos biopolímeros quanto ao pH (pHmetro digital DIGIMED-D22) seguindo a norma ASTM (2015). A análise elementar foi realizada nos biopolímeros em seu estado material encontrado no mercado.

4.2.3.1. Análise elementar

A análise elementar dos quatro biopolímeros foram realizadas no Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa em um equipamento CHNS modelo LECO, com o uso do módulo TruSpec CHNS Micro. O cálculo de oxigênio foi realizado por diferença no balanço de massa.

4.2.4. Aditivação dos biopolímeros e agitação

O papel *Kraftliner* industrial é constituído de fibras e aditivos de igual importância, que lhe conferem colagem e retenção (CRUCES-CERRO, 2016). Antes da incorporação a polpa foi hidratada por 24 horas. A adição dos biopolímeros na polpa de alto kappa para produção do papel *kraftliner*, foi realizada na mistura do papel por meio de três níveis de dosagem. Dessa forma, foi possível definir o ponto ótimo com melhores resultados nos testes físico-mecânicos. Lengowski (2016) avaliou diversas formas de aplicação de CMF, sendo em superfície ou durante a formação do papel. De forma geral o autor concluiu que a melhor forma é aplicar a nano na mistura do papel uma vez que a quantidade gasta é menor do quando depositada superficialmente dado a um mesmo ganho em propriedades mecânicas. Neste trabalho os valores de dosagem para a CMF, CMC e Taninos catiônico e aniônico foram: 0, 3, 6 e 9 Kg/t de polpaon. Para os compostos aniônicos (CMF e CMC) foram adicionado também uma carga de coagulante catiônico (1 Kg/tas) polydadmac para melhor otimização do processo. Devido à alta eficiência dos auxiliares de retenção, as cargas utilizadas são relativamente baixas, na ordem de 0,5 Kg por 1 tonelada de fibra de fabricação de papel de peso seco (HOWARD *et al.*, 1977). Já para o tanino aniônico foi adicionado o hexametenotetramina com a mesma carga de 1Kg/tas. A forma de adição em suspensão dos biopolímeros na fibra variou de acordo com o aditivo utilizado.

4.2.4.1. CMF e CMC com coagulante PDAC

Foi adicionada a carga de CMF e CMC na polpa marrom de alto kappa e, em seguida, foi adicionado a carga do coagulante catiônico polydadmac diluído em água destilada em consistência de 3,5%. Primeiro deve-se adicionar o biopolímero aniônico e depois o biopolímero catiônico para evitar que ocorra o cisalhamento do sistema (GAO *et al.*, 2016; READ, 1983). A polpa foi submetida a agitação em um misturador de bancada de 30.000 revoluções por 5 minutos. Após agitação foi lido o pH inicial da amostra. A polpa foi levada para um banho-maria a 50°C por 60 minutos em um saco de polietileno, onde ao final da reação foi lido o pH. Posteriormente a polpa foi colocada em um homogeneizador com ajuste de

consistência para produção de folhinhas de papel e análise do grau Schopper-Riegler.

4.2.4.2. Tanino catiônico

Para produção do tanino catiônico a empresa realiza modificações físico-químicas no tanino in natura extraído da casca da acácia-negra por meio de um processo patenteado (SÁNCHEZ-MÁRTIN *et al.*, 2009). Os passos da incorporação do tanino catiônico foi semelhante ao descrito para a CMF e CMC. Porém, não houve adição de um coagulante pois o tanino adicionado já possui a carga catiônica necessária.

4.2.4.3. Tanino aniônico + HMTA

Para essa incorporação primeiro foi realizada a mistura das cargas de tanino aniônico com o HMTA e posteriormente feita a adição da solução na polpa. Os passos seguintes obedeceram a ordem e descrição apresentada para os outros biopolímeros.

4.2.5. Formação de folhas

A confecção das folhas laboratoriais seguiu à metodologia estabelecida pela TAPPI 205 om-81 e foi realizada em uma formadora de folhas do Laboratório de Celulose e Papel. Foram produzidas 20 folhas com gramatura de 120g/m² que foram acomodadas em uma sala climatizada com temperatura de 23±1°C e umidade relativa do ar de 50±2% de acordo com a norma, como o tempo de secagem e aclimação de no mínimo 24 horas cada.

4.2.6. Análises físico-mecânicas

Os procedimentos analíticos para execução dos testes físico-mecânicos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Testes físico-mecânicos

<i>Parâmetro</i>	<i>Procedimentos</i>
Espessura	TAPPI T 551 om-06
Gramatura	TAPPI T 410 om-08
Índice de tração	TAPPI 494 om-06
Índice de arrebatamento	TAPPI 403 om-02
Resistência ao esmagamento do anel (RCT)	TAPPI 822 om-93
Resistência à compressão do papelão ondulado (CMT)	TAPPI 809 om-99
Resistência à passagem de ar	TAPPI 536 om-07

Obs: para cada teste foi utilizado um número mínimo de 4 repetições.

Inicialmente foi realizada a pesagem das folhinhas em uma balança de precisão e a espessura das folhinhas foi lida através do micrômetro automático. Para o índice de arrebatamento e resistência à passagem de ar foram utilizados os equipamentos *Mullen e Porosímetro de Gurley*, respectivamente.

Para execução dos testes físicos de índice de tração foi utilizado o equipamento Instron-modelo, conforme a norma estabelecida pela TAPPI T 494 om 96. Para obtenção dos resultados foram realizadas as leituras dos valores das forças aplicadas pela célula de carga e leitura das deformações pelo deslocamento da barra de tracionamento do equipamento, através de um computador que é conectado ao equipamento. O *Instron* também foi utilizado para realização dos testes de compressão RCT (*Ring Crush Test*) e CMT (*Corrugating Medium Test*).

4.2.7. Análise estatística

O experimento foi realizado em delineamento inteiramente casualizado (DIC), em esquema fatorial 4 x 4 (4 polímeros: tanino catiônico, tanino aniônico, CMF ou CMC em 4 concentrações diferentes: 0, 3, 6 ou 9 %) e 4 repetições. As análises estatísticas foram conduzidas utilizando do software R e o pacote ExpDes.pt. Os dados foram testados para a distribuição normal usando o procedimento univariado e aqueles que não apresentaram distribuição normal, foram transformados usando $\arcsin \sqrt{X}$. Os dados foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas pelo teste de Tukey com nível de significância de 5%. Foram realizadas análises de regressão em função das concentrações testadas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização das polpas industriais de alto kappa

A caracterização da polpa é muito importante para avaliar a qualidade da polpa que será trabalhada. Os resultados da caracterização da polpa MT Base (MTB) estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Caracterização da polpa

<i>Parâmetros</i>	MTB
Número kappa	95,3
Alvura, %ISO	16,5
°SR	18
Viscosidade intrínseca, dm ³ /kg	1191
IRA (%)	238

O número kappa é representado pelo conteúdo de lignina residual da polpa e outros componentes, como ácidos hexenurônicos e carbonilas e em geral, polpas que são destinadas a papéis de embalagens *kraftliner* possuem alto valor de rendimento do processo de polpação, com número kappa podendo variar entre 80 a 110 (BRÄNNVALL & GÖRAN, 2009). O valor de número kappa (95,3) encontrado em MTB é compatível com o valor reportado pela literatura, comprovando o potencial das fibras para atender o mercado de produção de embalagens, especialmente papel *kraftliner*.

A alvura é um parâmetro que está relacionado com diversos fatores, sendo os mais importantes a opacidade ao coeficiente de dispersão de luz e ao grau de lignina presente na polpa, uma vez que a presença de componentes cromóforos e leucocromóforos confere a coloração escura ao material (POTULSKI *et al.*, 2018; DEMUNER, 2014). Quanto menor alvura, menor o fator de refletância da amostra. A lignina por ser um grupo cromóforo e estar presente em maior proporção em polpas de alto kappa, relaciona-se com baixos valores de alvura (IWASAKI *et al.*, 2014). Sendo assim, o valor de alvura encontrado para a amostra base de 16,5 %ISO, corrobora com o que se encontra na literatura para polpas de alto kappa.

O Grau Schopper Riegler (°SR) representa a resistência à drenagem das fibras, sendo importante para avaliar a velocidade de formação da folha de papel, consumo de energia, prensagem das folhas, entre outros (FIGUEIREDO, 2019). A polpa marrom de alto kappa deste trabalho foi refinada industrialmente com o valor de °SR 18 como referência. Esse resultado é explicado pela proporção de lignina presente na polpa, pois há menor hidratação de polpa com alto kappa e menor ligação das fibras com a água (ROSA, 2003; FRINHANI & DALTOÉ, 2012). Demuner (2017) ao avaliar a produção de papéis para embalagens com diferentes adições de biopolímeros, também utilizou como base de refino o valor de 18°SR.

A viscosidade intrínseca é um indicador muito importante da qualidade da fibra para o papel e influencia diretamente nas propriedades físico-mecânicas (FARIA, 2016). Este parâmetro avalia o grau de polimerização das fibras, sendo que quando maior a fragmentação das cadeias de celulose, menor a viscosidade intrínseca e menor resistência para o papel (SCOTT *et al.*, 1995).

O valor encontrado (1191 dm³/kg) é considerado alto e corresponde a característica de polpa de alto kappa, uma vez que a produção de polpa com alto número kappa exige menor dosagem de químicos e exibe maior preservação dos carboidratos (HART *et al.*, 2011). Geralmente são produzidas polpas com menores números kappa quando elas seguem para o processo de branqueamento. Porém, polpas para papéis de embalagens não necessitam de maior alvura, portanto pode-se utilizar polpa de alto kappa, que contribui em resistência, menor custo

de produção e recuperação de reagentes (MCCUBBIN, 1997).

O índice de retenção de água (IRA) avalia o efeito inicial do refino sobre o grau de inchamento das fibras, cristalinidade, intensidade de ligação das fibras e área superficial exposta dos carboidratos (HUBBE *et al.*, 2007; CARDOSO, 2015; TURBAK *et al.*, 1983). Em relação a valores de IRA encontrados na literatura, a polpa industrial deste estudo apresentou maior valor (238%) quando comparados ao encontrados por Demuner (2017), para polpas não branqueadas de eucalipto (205%) e pinus (165%).

Conhecer as características anatômicas das fibras possibilita prever as propriedades do papel que será produzido (GOMIDE *et al.*, 2005). O método do FS5 Analyzer com análise de imagem é muito relevante para medições morfológicas, visto que são medidos parâmetros individuais com valores médios, obtidos a partir de inúmeras imagens que são geradas para cada amostra pelo software do aparelho (KAPUN *et al.*, 2022). Os valores de morfologia das fibras encontradas na polpa MTB, estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Morfologia da polpa marrom

Amostras	MTB
Comp Médio ISO Ponderado (mm)	1,196
Larg Média ISO Ponderada (μm)	27,19
Nº de Fibras ISO por miligrama	6512
CWT (μm)	4,07
Teor Finos A (%)	23,59
Teor Finos B (%)	2,2
Coarseness (mg/m)	0,157

A morfologia e quantidade de fibras por unidade de massa influencia a qualidade do papel (GOMIDE *et al.*, 2005). Segundo Seth (1991), o comprimento médio das fibras e o “coarseness” são os principais parâmetros físicos que constituem a matriz celulósica para produção do papel.

Os comprimentos das fibras são variáveis dependendo majoritariamente da matéria prima de origem. Esse parâmetro afeta diretamente a capacidade de ligação e o comportamento de formação da folha (KAPUN *et al.*, 2022). Outros fatores podem influenciar o comprimento das fibras, como por exemplo tratamentos mecânicos, físicos e/ou químicos.

As fibras vindas da madeira de eucalipto (Hardwood) são consideráveis fibras curtas quando comparadas as fibras de pinus (Softwood), pois possuem valores médios de comprimento entre 0,5 – 2,0 mm ao passo que as fibras longas de pinus apresentam 3,0 – 7,0

mm de comprimento (ROBUSTI *et al.*, 2014). O comprimento da fibra encontrado (1,196 mm) é condizente com a mistura de fibras curtas e longas que constitui a polpa MTB. O comprimento médio também pode ter sido impactado pelo refino da polpa na indústria.

A largura média de fibra encontrada foi de 27,19 μm e o número de fibras por miligrama foi de 6512. O CWT que avalia a espessura da parede celular foi 4,07 μm . Para o teor de finos A e B que representa as partículas que não são classificadas como fibras, os valores foram 23,59% e 2,2% A e B, respectivamente.

O “coarseness” pode ser correlacionado com a espessura das fibras, onde maiores espessuras de paredes tendem a proporcionar polpas com maiores “coarseness” (GOMIDE *et al.*, 2005). Para esse mix de fibras foi encontrado um “coarseness” de 0,16 mg/m.

5.2. Caracterização dos aditivos

5.2.1. Biopolímeros em solução

Os valores médios de pH encontrados a partir da solução de cada biopolímero estão apresentados na Tabela 8. As concentrações foram de 30 g/L para ambos os taninos e 2,5 g/L para CMF e CMC. O pH pode ser influenciado pela quantidade de sólido que é dissolvido em solução. Não foi realizada a correção do pH para aplicar as soluções.

Tabela 8. Valores de pH das soluções.

Análise	Tanino catiônico	Tanino aniônico	CMF	CMC
pH	2,8	5,4	7,5	7,2

O comportamento dos pH dos taninos foram diferentes. A solução com o tanino catiônico foi de caráter ácido com pH de 2,8. Isso pode ser explicado devido ao processo de transformação físico-químico que o composto é submetido, onde ocorre a polimerização do tanino por meio da adição de ácido clorídrico comercial, cloreto de amônio e formaldeído (SÁNCHEZ-MÁRTIN *et al.*, 2009). O tanino aniônico por ser o composto in natura possui seu pH de 5,4, mais próximo de neutro devido a sua natureza estrutural. O tanino quando utilizado como coagulante é mais eficiente em solução aquosa de pH na faixa de 4 e 5 (SÁNCHEZ-MÁRTIN *et al.*, 2009).

O pH das soluções de CMF e CMC ficaram próximos, sendo 7,5 e 7,2 respectivamente. Embora alguns processos de formação de CMF e CMF são alcalinos, geralmente durante a sua produção é feita a lavagem do material em água até sua neutralização. Sabe-se que no caso da

CMF em gel como é fornecida em mercado, seu grau de inchamento é bem maior em condições neutras e alcalinas quando comparadas a um ambiente ácido (CHINGA-CARRASCO e SYVERUD, 2014). Jablonsky et al. (2020) ao avaliarem os fatores que influenciam a degradação da celulose em papel colado, concluíram que há maior cinética de degradação em meio ácido do que os papéis colados neutros.

5.2.2. Biopolímeros no estado material de mercado

5.2.2.1. Análise elementar

Os valores médios da composição química elementar dos biopolímeros estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Composição química elementar dos biopolímeros

Constituintes (%)	Amostras			
	Tanino catiônico	Tanino aniônico	CMF	CMC
Oxigênio	38,6	37,5	46,0	62,8
Carbono	47,9	57,4	41,7	33,0
Hidrogênio	6,4	4,9	11,9	4,1
Nitrogênio	7,0	0,2	0,4	0,1
Enxofre	0,1	0,04	0,0	0,0

Os taninos comerciais apresentaram alta composição em oxigênio e carbono. O tanino catiônico apresentou 38,6% de oxigênio e 47,9% de carbono. O tanino aniônico apresentou 37,5% de oxigênio e carbono (57,4%). Os valores de hidrogênio foram de 6,4 e 4,9%, respectivamente, para tanino catiônico e aniônico. Os teores de enxofre foram considerando baixos, variando entre 0,04 a 0,1%.

Zanetti et al (2021) avaliaram diferentes extratos de taninos industriais. Os valores encontrados na análise elementar para a espécie *Acacia mearnsii* (52,3% carbono, 0,44% nitrogênio e 0,04% enxofre) foram semelhantes ao encontrados no tanino aniônico para o carbono, nitrogênio e enxofre. A diferença em porcentagem de nitrogênio entre os taninos pode ser explicada pela forma de produção do tanino catiônico. O tanino catiônico é produzido pela polimerização de extratos de taninos por adição de cloreto de amônio, formaldeído e ácido clorídrico comercial (SÁNCHEZ-MARTÍN *et al.*, 2009).

Para a CMF foram encontrados um conteúdo de oxigênio e carbono de 46,0 % e 41,7%, respectivamente. Estes valores foram semelhantes aos valores encontrado na amostra de CNF

de Damásio (2015) com 50,7% oxigênio e 42,6% carbono. Porém, o valor de hidrogênio (11,9%) encontrado foi superior ao encontrado pelo mesmo autor. O nitrogênio representa 0,4%, sendo decorrente dos resíduos de proteína proveniente do crescimento inicial das células da madeira (CAMARGO, 2013; COLODETTE *et al.*, 2015).

Para CMC foram encontrados valores de oxigênio e carbono de 62,8 e 33%, respectivamente, podendo ser explicado por ser um polissacarídeo derivado da celulose (LIMA, 2014). Os valores de carbono (33,0%), hidrogênio (4,1%) e nitrogênio (0,1%) da CMC foram semelhantes ao encontrado por Lima (2014), que encontrou C (35,84%), H (5,72%) e N (0,04%). Não foi encontrado porcentagem de enxofre na CMC, o que é importante por esse elemento atuar diretamente na estabilidade das dispersões formadas por compósitos aplicados na polpa (DAMÁSIO, 2015).

5.3. Análises físico-mecânicas

Os valores para gramatura e espessura encontrados nos papéis avaliados encontram-se no apêndice deste trabalho. Nas Figuras 3-17 estão reportados os efeitos da incorporação dos biopolímeros na polpa marrom de alto kappa nas cargas estudadas (0, 3, 6, 9 Kg/t de polpa de polpa), onde os dados brutos do experimento e as porcentagens de incremento nas propriedades foram avaliados estatisticamente. Foram analisados as principais propriedades físico-mecânicas estudadas na qualidade do papel para embalagem *kraftliner*, sendo: índice de tração (IT), índice de arrebentamento (IA), resistência ao esmagamento do anel (RCT), resistência à compressão do papelão ondulado (CMT), resistência a passagem do ar (RPA). Para melhor exposição dos dados referente aos impactos causados pelos aditivos no papel, primeiro apresentamos os valores alcançados pelos tratamentos avaliados e posteriormente evidenciamos as porcentagens de ganhos atingidos com o experimento.

5.3.1. Índice de tração

A resistência a tração é a força de tensão necessária para romper o papel. Esta propriedade depende diretamente da ligação entre fibras e é aperfeiçoada com maior contato fibra-fibra e o entrelaçamento entre elas (CRUCES-CERRO, 2016; COMELATO, 2011). Sendo este índice calculado pela força máxima dessa ruptura do corpo de prova em razão da sua gramatura (COMELATO, 2011). Independentemente do tipo de papel produzido o índice de tração é uma propriedade de grande importância que deve ser avaliada. Como o papel para embalagem está mais passível de sofrer com forças externas do ambiente, o índice de tração é um ótimo parâmetro para avaliar a utilidade e durabilidade do papel (SEGURA, 2015).

Algumas características do processo e a matéria prima podem influenciar no índice de tração, como o grau de refino, prensagem, comprimento da fibra utilizada, colagem superficial, gramatura, teor de umidade e formação do papel (SCOTT e TROSSET, 1989; COMELATO, 2011). Segundo CRUCES-CERRO (2016) a aplicação de adesivos e aditivos influencia diretamente no desempenho de frente aos testes físicos.

A resistência à tração foi apresentada pelo índice de tração (IT) que corresponde a relação entre a resistência e a gramatura do papel (120g/m^2) na unidade N.m/g. O IT para os biopolímeros e cargas utilizadas estão apresentados nas Figuras 3 e 4, respectivamente. De acordo com a análise estatística não houve interação significativa ($p > 0,05$) entre biopolímero e dosagem, sendo assim estes foram avaliados separadamente.

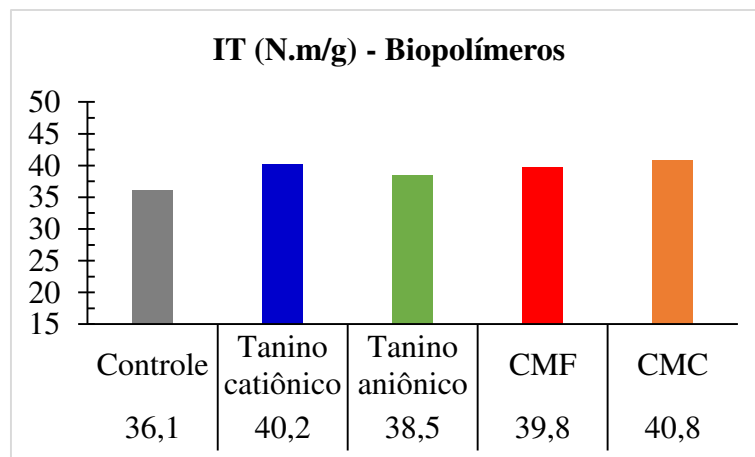


Figura 3. Efeito da adição dos biopolímeros no índice de tração

Foram comparados os resultados de índice de tração da amostra controle (sem adição de biopolímero) com os demais biopolímeros aplicados. Não houve diferença estatística do IT entre eles conforme o teste de Tukey a 5% de probabilidade. O maior valor encontrado para IT foi com o uso do biopolímero CMC ($40,8\text{ N.m/g}$) seguido pelo tanino catiônico ($40,2\text{ N.m/g}$), CMF ($39,8\text{ N.m/g}$) e tanino aniônico ($38,5\text{ N.m/g}$).

Todos os índices encontrados foram superiores ao ponto de controle ($36,1\text{ N.m/g}$). A adsorção da CMC nas fibras diminui a floculação e atua positivamente na formação do papel e, o fato de ser aplicada na parte úmida, aumenta ainda mais a resistência do papel (BEGHELLO *et al.*, 1997).

Strand *et al.* (2017) ao avaliarem o efeito de aditivos químicos na resistência do papel, constataram que a adição de 1% de CMC à suspensão de polpa resultou em aumento no índice de tração e rigidez do papel, representando cerca de $11,6\text{ kNm/kg}$. Segundo os autores, como

não foi associado o uso da CMC com um agente de retenção de carga positiva, eles perderam o potencial de aumentar ainda mais esta propriedade. Nesse estudo não foi observado essa tendência, uma vez que a CMC foi retida na folha e não sofreu interferência pela repulsão entre as cargas. Isso evidencia os resultados satisfatórios para CMC juntamente com o coagulante.

São recorrentes os estudos que apreciam o potencial das microfibrilas de celulose incorporadas no papel, devido a tendência do papel desenvolvido com CMF ter alta resistência à tração (HASSAN *et al.*, 2011, BALEA *et al.*, 2016). Geralmente a CMF ou até mesmo a CMC é utilizada para acrescentar propriedades como tração e rasgo em polpa branqueada para papel de imprimir e escrever (GODINHO, 2017). A sua melhor adesão a fibra branqueada ocorre porque não há interação com a lignina, que dificulta a formação da rede de ligações (LENGOWSKI, 2016).

Pelo fato da polpa utilizada no trabalho ter alto teor de lignina, esperava-se influência negativa na interação aditivo-fibra. No entanto, a CMF e CMC se comportaram de forma benéfica, interagindo com a fibra melhorando a rede de formação do papel e, conseqüentemente, o índice de tração. Cruces-Cerro (2016) ao aplicar 1% de CMF em polpas não branqueadas obteve índices de tração de 47,40 N.m/g.

Missio *et al.* (2018) compararam a produção de filmes de nanocelulose para embalagens com e sem adição de tanino. Os autores constataram que algumas propriedades de barreira do filme de celulose foram reforçadas com adição do tanino, porém no índice de tração o filme em que continha o tanino foi 20% menor. Segundo os autores, ocorreu essa queda pelo fato do tanino ficar entre as nanofibrilas de celulose, dificultando as condições necessárias para que ocorram as ligações de hidrogênio intermoleculares entre as nanofibrilas.

No presente estudo foi observado valores de índice de tração de 40,2 N.m/g e 38,5 N.m/g para o tanino catiônico e aniônico, respectivamente. Mesmo o tanino não favorecendo ativamente na ligação entre fibra-tanino, seu desempenho foi positivo agregando valor ao IT quando comparado ao controle.

O efeito das dosagens aplicadas independente do biopolímero foram significativas estatisticamente para os índices de tração ($p < 0,05$). Os dados estão apresentados na Figura 4.

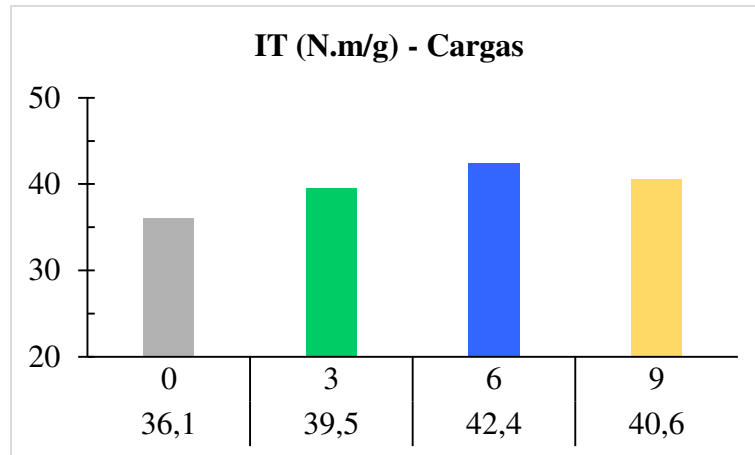


Figura 4. Efeito das dosagens dos biopolímeros no índice de tração.

Ao avaliar a influência das cargas sobre o índice de tração foi observado que a maior carga aplicada (9 Kg/t de polpa) não obteve o maior índice de tração. Independente do biopolímero aplicado, a carga que apresentou maior índice de tração (42,4 N.m/g) foi a de 6 Kg/t de polpa.

Foi observada a tendência no aumento do IT a medida em que aumentaram as cargas de aplicação, porém, a partir da carga de 6 Kg/t de polpa houve uma queda no índice. Na literatura, a maioria dos trabalhos que reportam altos valores de IT, foram pesquisas que aplicaram cargas de CM/NF em cerca de 5% (MANNINEN *et al.*, 2011; KENDRICK, 2019), o que representa 50 Kg/t. É evidente que essa elevada carga faça diferença nas propriedades do papel, mas do ponto de vista econômico fica inviável para a indústria papeleira. Por isso neste trabalho de pesquisa foi avaliado o uso de cargas prováveis de serem aplicadas comercialmente.

De forma geral, foram encontrados valores superiores de índice de tração para biopolímero e dosagem quando comparados ao controle. Na Figura 5 está apresentado a porcentagem de ganho em propriedade quando comparado ao controle. Na análise estatística relacionando a porcentagem de ganho, não houve interação significativa entre biopolímero e dosagem, desta forma os parâmetros foram apresentados de forma independentes.

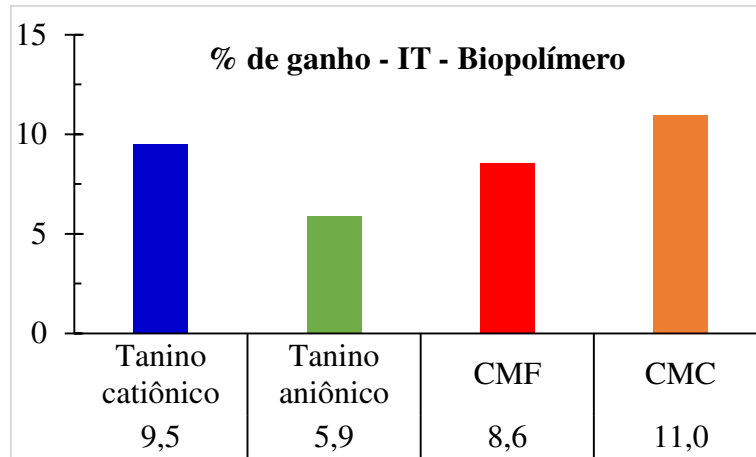


Figura 5. Ganhos em porcentagens em índice de tração de acordo com os biopolímeros

Não houve diferença significativa entre as porcentagens de incremento dos biopolímeros ($p > 0,05$). No entanto, a porcentagem de ganho para o índice de tração variou entre 5,9 a 11%, mostrando que houve impacto positivo nesta propriedade. O biopolímero que se destacou com maior ganho foi a CMC, com 11% em relação ao controle. Mesmo ficando atrás da CMC, o ganho obtido pelo tanino catiônico foi acima da CMF para o IT. Esse fator é muito importante e interessante para a indústria papelreira, uma vez que, este composto inovador possui menor valor de mercado quando comparado a CMC e CMF e permitirá reduzir custos ao investir em aditivos para o papel.

Na Figura 6 está apresentado a porcentagem de ganho em propriedade quando comparado ao tratamento com carga de 0 Kg/t de polpa. Dentre as porcentagens de ganho em IT para as cargas testadas foi observada diferença significativa no teste de *Tukey* a 5% de probabilidade. O ganho em porcentagem para essa propriedade correspondeu a tendência observada na Figura 4, corroborando que a carga 6 Kg/t de polpa sobressai sobre as demais. Desta forma podemos inferir que com essa dosagem de aplicação conseguimos aperfeiçoar o IT em até 16,0%.

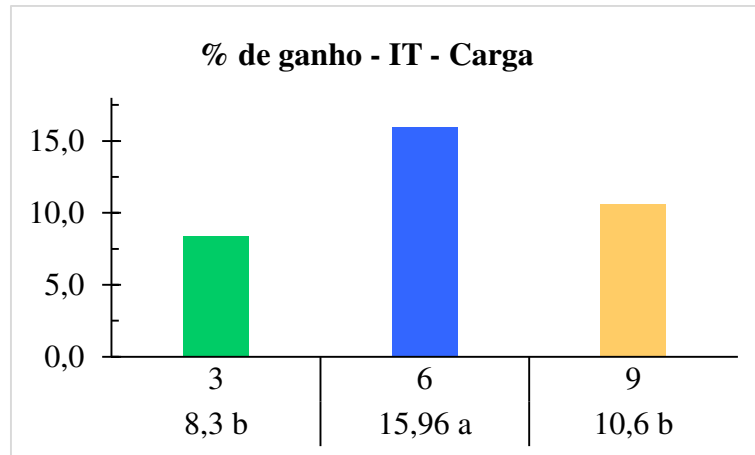


Figura 6. Ganhos em porcentagens em índice de tração de acordo com as cargas. Médias seguidas pela mesma letra não diferem pelo teste *Tukey* ($p > 0,05$).

Como nas cargas o ganho obtido foi significativo, podemos constatar que a carga 6 Kg/t de polpa é diferente estatisticamente das demais. Porém, as cargas 9 e 3 Kg/t de polpa apresentaram ganhos semelhantes estatisticamente.

Aplicando 1% de CMC na formação do papel, Strand et al. (2017) obtiveram ganhos de IT em torno de 17%. Já Huang et al. (2022) ao incorporar tanino no filme de celulose para embalagens ativas não obteve ganho na propriedade de tração, houve ainda uma pequena redução de propriedade explicada pelo fato do tanino reduzir as ligações de hidrogênio intermoleculares. Olejar et al (2014) relataram uma redução nesta propriedade de 18%, com a introdução de 3% tanino.

Lengowski (2016), ao aplicar uma dosagem de 5% de CMF de diferentes formas (superfície e em formação de folha) e constituição (branqueada ou não) obteve porcentagens de ganho de 14 a 50% no índice de tração. Essa maior porcentagem de ganho pode ser explicada pela quantidade de CMF aplicada, a qual foi superior as utilizadas nesse estudo.

5.3.2. Índice de arrebentamento

Também conhecida como resistência ao estouro, a resistência ao arrebentamento é a pressão limite que o papel suporta, medida através de um teste realizado a partir de um diafragma de elástico de área circular (RAZZOLINI, 1994; COMELATO, 2011). Para avaliar papéis com diversas gramaturas é empregado o índice de arrebentamento, que é o valor da resistência ao arrebentamento dividido pela gramatura (RAZZOLINI, 1994).

O IA é muito pertinente para a indústria papeleira, visto que os materiais de embalagens são mais expostos a impactos externos de transporte ou impacto interno do item dentro da

embalagem, que podem causar sua ruptura (FARIA, 2016). Assim como o índice de tração, o índice de arrebatamento está correlacionado com a força e número de ligações interfibrilares (LENGOWSKI, 2016). Em contrapartida a redução na resistência ao arrebatamento é tomada pelo teor de finos nas polpas e comprimento das fibras (CARVALHO *et al.*, 1997).

A resistência ao arrebatamento é dada em Kpa e para o cálculo do seu índice este valor é dividido pela sua gramatura. Portanto, o índice de arrebatamento é expresso em Kpa.m²/g. A presença dos biopolímeros na fibra aumentam o potencial de ligações interfibrilares (HENRIKSSON *et al.*, 2008). Diante disso, foi observado aumento do IA após a incorporação.

Os resultados para índice de arrebatamento foram significativos estatisticamente com $p < 0,05$ para os biopolímeros, dosagem e para interação entre eles. Diante das interações significativas destes fatores, é necessário desdobrar essa correlação em cada biopolímero dentro de cada nível de dosagem e, cada dosagem para cada biopolímero. Na Figura 7 está apresentado a tendência das curvas do índice de arrebatamento em relação a dosagem, para cada biopolímero.

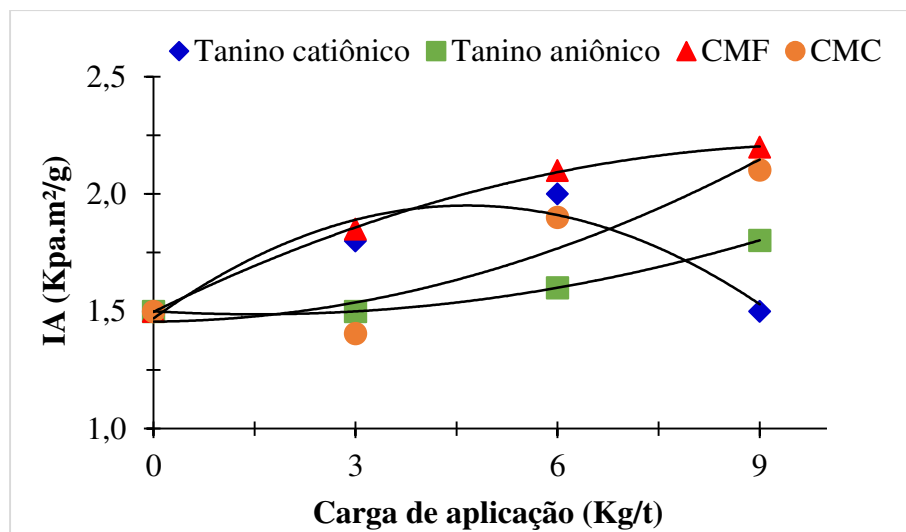


Figura 7. Curvas de índice de arrebatamento dos biopolímeros em função da carga aplicada

Em todos os níveis de aplicação e aditivos houve diferença significativa para o índice de arrebatamento pelo teste de *Tukey* a 5% de significância. Na ausência do biopolímero o índice de arrebatamento foi de 1,5 Kpa.m²/g e o maior valor foi obtido pela CMF (2,2 Kpa.m²/g) na maior carga de aplicação (9Kg/t de polpa). Observa-se na curva da CMF a tendência é de que haja ganho em propriedade a medida em que aumenta a carga aplicada e de acordo com derivada do ajuste da equação para a CMF, constatamos que o ponto ótimo de IA seria de 2,22 Kpa.m²/g com carga aplicada de 10,2 Kg/t de polpa, que é maior que os valores

encontrados no experimento. Como tal propriedade é muito afetada pela ligação entre as fibras, a CMF exerceu seu papel em elevar as interações de hidrogênio entre as fibras (KUMAR *et al.*, 2014). Potulski (2012) incorporou CMF no papel com diferentes graus de refino e encontrou variação desta propriedade entre 1,0 e 6,0 Kpa.m²/g, justificada pela maior capacidade de ligação entre as fibras.

A CMC e o tanino aniônico tiveram a mesma tendência, à medida que aumentou a dosagem foi observado aumento no IA, portanto a derivada de suas equações apresentaram o ponto mínimo que não é interessante para essa propriedade. O comportamento esperado para os aditivos mais usuais como a CMF e CMC foi alcançado, e de forma positiva os tanino também corresponderam positivamente para o índice de arrebatamento. Diante da curva de tendência do tanino catiônico podemos calcular através do ajuste da equação o seu ponto máximo de 1,95 Kpa.m²/g para a carga de 4,7 Kg/t de polpa. Esse bom comportamento pode ser explicado por diferentes interações entre a superfície da celulose e os elementos da base fenólica no tanino, podendo ser nos níveis molecular ou macromolecular (MISSIO *et al.*, 2018). Os comportamentos dos taninos não foram semelhantes, diante da diferenças em suas constituições.

Os valores em ganho para dosagem e para biopolímero foram significativos estatisticamente com o $p < 0,05$. Neste caso também houve interação significativa entre dosagem e biopolímero, que foi desdobrada e avaliada entre os ganhos dos biopolímeros em cada dose e os ganhos das carga para cada aditivo. As porcentagens de ganho em índice de arrebatamento em relação ao ponto sem adição de biopolímero estão apresentadas na Figura 8.

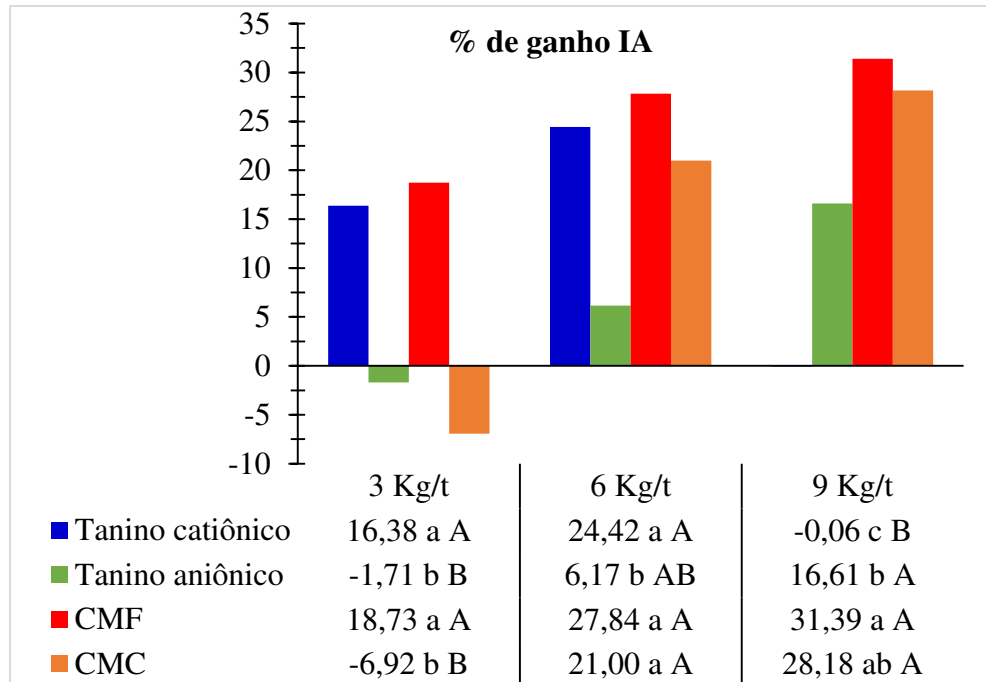


Figura 8. Ganhos em porcentagens e índice de arrebetamento de acordo com os biopolímeros e cargas. Médias seguidas de mesmas letras minúsculas entre colunas (carga) e maiúsculas entre linhas (biopolímero) não diferem entre si ao nível de 95% de probabilidade pelo teste *Tukey*.

Diante da significância dos dados ($p < 0,05$), podemos constatar que dentro da dosagem de 3 Kg/t de polpa, o ganho de 18,73% da CMF é igual estatisticamente ao 16,38% do tanino catiônico. Ao passo que as quedas em propriedade mostradas pela CMC e tanino aniônico também foram semelhantes estatisticamente.

Para a carga 6 Kg/t de polpa os incrementos da CMF, tanino catiônico e CMC foram iguais estatisticamente, diferindo do tanino aniônico. E na dosagem 9Kg/t de polpa a igualdade estatística foi entre CMF e CMC. Porém a CMF é totalmente diferente dos demais biopolímeros ao passo que a CMC apresentou semelhança com o tanino aniônico.

Ao ponderamos as dosagens dentro de cada biopolímero, foi observado que na CMC as cargas 6 e 9Kg/t de polpa foram iguais estatisticamente e a 0 e 3Kg/t de polpa também, porém diferindo entre a carga 6 e 9 Kg/t de polpa. Na CMF as cargas que foram semelhantes estatisticamente foram as cargas 3, 6 e 9 Kg/t de polpa diferindo da carga 0. Para o tanino aniônico o ganho com a carga 9Kg foi igual o ganho da carga 6Kg/t de polpa, diferindo dos demais. Porém a carga 6Kg/t de polpa foi semelhante as cargas 3 e 0. Por fim, o tanino catiônico teve como semelhantes as cargas 6 e 3 Kg/t de polpa e 0 e 9 Kg/t de polpa.

De forma geral o ganho foi avaliado em relação ao ponto de controle, onde não houve aplicação de aditivo. Foi possível observar que houve tratamentos em que o ganho não foi

positivo, ou seja, houve redução no índice de arrebetamento. Correlacionando com a tendência da Figura 7, a CMF foi o biopolímero que mais afetou positivamente o IA. Seu ganho variou entre 18,73 a 31,39%, onde quanto maior a carga aplicada maior o incremento. Os demais biopolímeros apresentaram perdas em índice de arrebetamento em diferentes cargas.

Damásio (2015) aplicou 12% de CNF em polpa não refinada e refinada em diferentes pontos de refino, e devido à alta carga aplicada, sua porcentagem de ganho variou entre 18 a 80%. O autor justifica a tendência pelo aumento do contato entre a CNF e as fibras, pela alta área específica da CNF. Se levarmos em consideração a diferença entre as cargas aplicadas nesse estudo e na pesquisa feita por Damásio (2015), nossos ganhos em porcentagem se destacam, uma vez que, para ganhos próximos foram utilizadas quantidades bem menores de CNF.

É importante ressaltar o tanino catiônico, que alcançou um ganho em porcentagem de até 24,42%, com carga de 6 Kg/t de polpa. Logo, o tanino aniônico para alcançar uma porcentagem de ganho de 16,61 % precisou de uma maior carga (9Kg/t de polpa). Como esses ganhos são significativos estatisticamente e, evidencia o potencial do tanino catiônico em agregar resistência físico-mecânica em papel para embalagens.

5.3.3. Resistência ao esmagamento do anel (*Ring Crush Test*) – RCT

A resistência à compressão é atribuída ao comportamento da embalagem (caixa) durante a sua utilização, desde a disposição do carregamento do produto até a entrega ao consumidor (PEREIRA, 2012). Por isso, é muito importante para qualificar o papel devido as suas atribuições finais.

A resistência ao esmagamento do anel é determinada pela a força que comprime uma amostra em fita de papel, colocada em um suporte circular de acordo com a espessura do papel (CASTANHO e OLIVEIRA, 2000). Geralmente, os papéis de embalagens possuem espessura variando entre 0,200 e 0,500 mm, e em razão disto, grande parte dos ensaios de compressão segue com o corpo de prova de forma circular ou ondulada, para que reduza os efeitos de arqueamento ou flexão que estão ligados à compressão (RAZZOLINI, 1994). Bem como o rasgo, essa propriedade está correlacionada com os números de ligações entre fibras presentes na estrutura do papel e com a resistência da parede celular da fibra (CASTANHO e OLIVEIRA, 2000).

Várias são exigências para uma embalagem de papelão, como baixo custo e peso e, principalmente, alta capacidade de resistir ao empilhamento (RAZZOLINI, 1994). Essa última característica é estudada principalmente pelos parâmetros de resistência a compressão ao

esmagamento do anel (RCT) e compressão do papelão ondulado (CMT). Com isso, há uma necessidade em buscar inovações que incrementam as propriedades físico-mecânicas, devido as exigências de mercado.

Na Figura 9 está apresentado os valores de RCT de acordo com o biopolímeros. Não houve interação significativa estatisticamente ($p > 0,05$) entre biopolímero e dosagem. Portanto, os dados foram apresentados de formas independentes, mostrando o comportamento dos biopolímeros e dosagens no incremento da resistência ao esmagamento do anel.

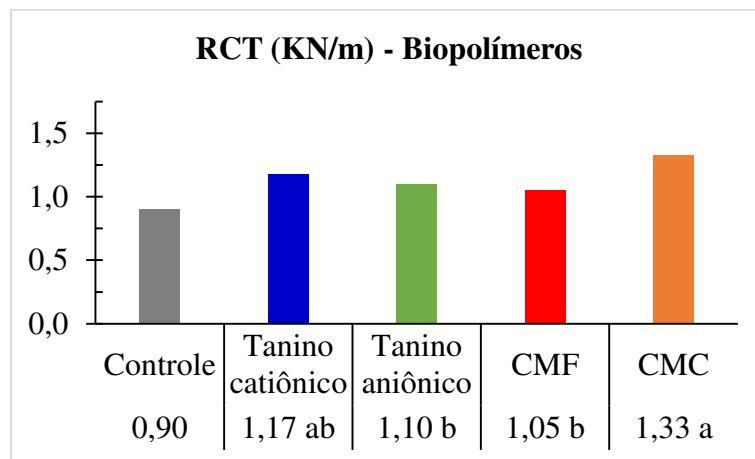


Figura 9. Resultados de resistência ao esmagamento do anel de acordo com os biopolímeros. Médias seguidas pela mesma letra não diferem pelo teste *Tukey* ($p > 0,05$).

A resistência ao esmagamento do anel é uma das principais propriedades avaliadas quando se quer fabricar papel para embalagem *kraftliner* por indicar o desenvolvimento da resistência e flexibilidade durante o uso da caixa (CRUCES-CERRO, 2016). O tratamento com biopolímeros elevou esta característica de 0,90 KN/m para 1,33 KN/m com uso da CMC. Os valores de RCT encontrados diante da aplicação dos biopolímeros foram significativos estatisticamente com $p < 0,05$.

De acordo com a análise dos dados, o CMC (1,33 KN/m) é superior ao tanino aniônico (1,10 KN/m) e a CMF (1,05 KN/m), porém, é igual estatisticamente ao tanino catiônico (1,17 KN/m) para o valor de $p < 0,05$. Avaliando a resistência ao esmagamento do anel sobre a influência do tanino catiônico, foi possível observar que ele sobressaiu ao CMF, que é um eficiente aditivo estudado para uso na indústria do papel. No trabalho de pesquisa realizado por Silva (2015) ao estudar diferentes aditivos, constatou que o máximo valor alcançado em RCT foi de 1,88 KN/m com uso de 5% de CMF em polpa não branqueada de pinus.

Além do uso de aditivos, a polpa com maior número kappa possui maior resistência à compressão do anel devido à grande quantidade de lignina na fibra. Essa lignina confere maior

rigidez de parede celular, atuando como um agente de ligação e conferido maior resistência ao impacto, dobra e compressão (ROSA, 2003; FRINHANI e DALTOÉ, 2012).

Na Figura 10 estão apresentados os valores de RCT alcançados referente as dosagens aplicadas, independentemente do biopolímero.

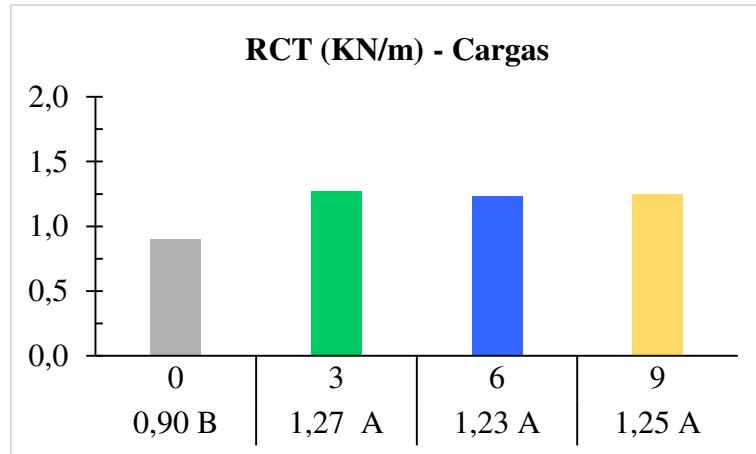


Figura 10. Resultados de resistência ao esmagamento do anel de acordo com as cargas. Médias seguidas pela mesma letra não diferem pelo teste *Tukey* ($p > 0,05$).

Houve aumento na propriedade apresentada com resultados significativos estatisticamente com o valor de p inferior a 0,05. A tendência é que quanto maior a carga aplicada, maior é incremento nas propriedades físico-mecânicas do papel (STRAND *et al.*, 2017). No entanto, atinge-se um ponto ótimo de aplicação, visto que, pode ocorrer uma redução de valor, causando impactos negativos na propriedade.

Observa-se que a carga com melhor resistência ao esmagamento do anel foi a 3Kg/t de polpa, mostrando que com essa dosagem, é possível aumentar de 0,9 KN/m para 1,27 KN/m independente do polímero usado. O número de ligação entre as fibras é fator fundamental para um bom RCT, e neste estudo podemos constatar que independente das cargas e dos biopolímeros foi potencializada a ligação interfibrilares (SILVA, 2015).

Na Figura 11 estão apresentados os ganhos em porcentagem no RCT de acordo com os biopolímeros. Na avaliação de ganhos em porcentagem para o RCT não houve interação significativa entre dosagem e biopolímero, sendo $p > 0,05$. Deste modo, os ganhos foram apresentados separadamente nas Figuras 11 e 12.

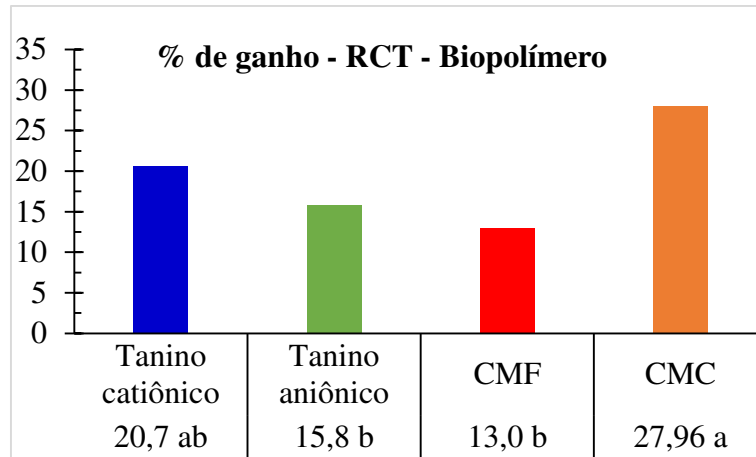


Figura 11. Ganhos em porcentagens em resistência ao esmagamento do anel de acordo com os biopolímeros. Médias seguidas pela mesma letra não diferem pelo teste *Tukey* ($p > 0,05$).

Os ganhos em RCT analisados entre os quatro biopolímeros foram significativos estatisticamente ($p < 0,05$). Nesta propriedade, a CMC proporcionou aumento de 28% em relação ao controle. Segundo a análise estatística podemos concluir que o aumento acarretado pela CMC (28,0%) foi igual estatisticamente ao ganho com o tanino catiônico (20,7%). Com isso, podemos inferir que o tanino catiônico tem grande potencial para desenvolver a resistência do papel *kraftliner*, além de menor valor de mercado. Os valores encontrados para tanino aniônico (15,8%) e CMF (13,0%) são semelhantes estatisticamente ao tanino catiônico e diferentes da CMC.

Na Figura 12 estão evidenciadas as porcentagens referentes ao incremento de RCT ocasionado pela carga de aplicação.

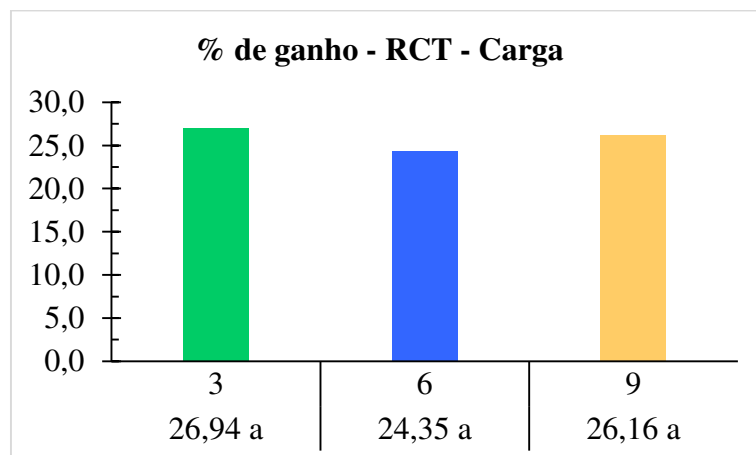


Figura 12. Ganhos em porcentagens em resistência ao esmagamento do anel de acordo com as cargas. Médias seguidas pela mesma letra não diferem pelo teste *Tukey* ($p > 0,05$).

Conforme a estatística aplicada, o valor de p obtido foi menor que 0,05 certificando que os ganhos de porcentagem foram significativos estatisticamente. Comparando os ganhos entre as cargas, conclui-se que os aumentos foram iguais estatisticamente de acordo com o teste de *Tukey* com 5% significância.

Na literatura encontram-se poucos trabalhos que avaliaram tanino como aditivo para papel de embalagem, sendo escassas as informações sobre realização de testes físicos como RCT e CMT. Já no caso da aplicabilidade da CMF encontramos pesquisas voltadas ao incremento em papel *kraftliner*. Segundo Silva (2015) ao incorporar 5% de CMF na polpa não branqueada de pinus foram alcançados aumentos de até 98,41% em comparação com a polpa não refinada controle.

5.3.4. Resistência à compressão do papelão ondulado (*Corrugated Medium Test*) – CMT

O teste de resistência à compressão do corrugado é realizado no miolo do papel para avaliar sua capacidade de resistir ao esmagamento até o colapso e, pode ser empregado como base para avaliação da eficiência de fabricação (RAZZOLINI, 1994; MASROL *et al.*, 2016). Na aplicação de papelão ondulado, isso apresenta o quanto que as ondulações podem preservar os revestimentos superior e inferior separado sobre pressão (TERVAHARTIALA *et al.*, 2018).

Este teste é muito relevante para classificação de papéis de embalagens corrugadas e pode se correlacionar muito bem com as características de rigidez, módulo de elasticidade e, principalmente, qualidade das polpas (RAZZOLINI, 1994; FARIA, 2016).

Para obter valores superiores em CMT é recomendado utilizar polpas semiquímicas ao invés do papel miolo fabricado de aparas, visto que polpas semiquímicas ou químicas possuem alta qualidade e resistência (RAZZOLINI, 1994). Os resultados dos testes de CMT são muito usuais para papéis ondulados pois indicam se podem ser desenvolvidos compósitos de celulose de alta performance e desempenho (TERVAHARTIALA *et al.*, 2018).

Polpas com alto kappa não branqueadas são conhecidas por aumentarem as propriedades de ondulação do papel (TERVAHARTIALA *et al.*, 2018). Os resultados apresentados fornecem informações que corroboram isto juntamente com o incremento dos biopolímeros.

Na Figura 13 está representado o CMT alcançado em função das cargas e biopolímeros aplicados. O valor de p para interação entre polímero e dosagem foi inferior a 0,05. Portanto, há efeito significativo entre eles e, dessa forma, os dados foram apresentados em uma única Figura.

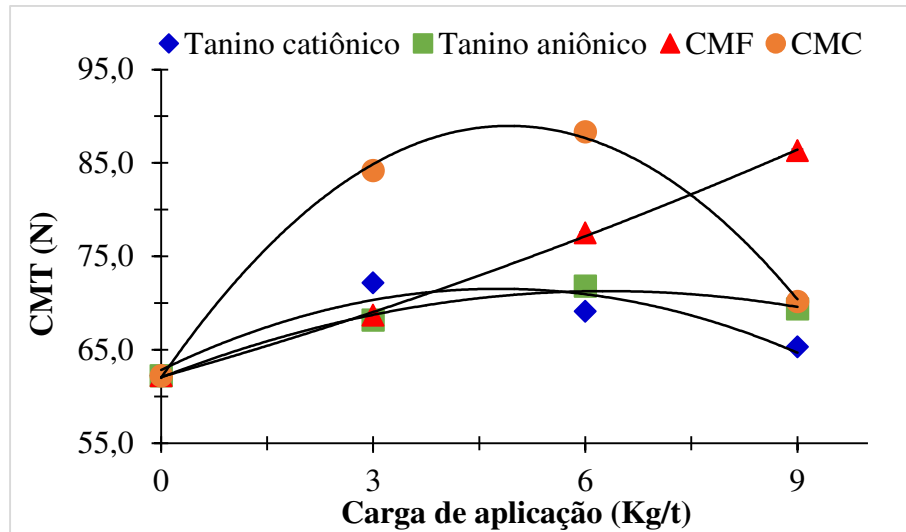


Figura 13. Tendências das curvas da resistência à compressão ao papelão ondulado dos biopolímeros em função da carga aplicada

De acordo com a estatística estudada, os efeitos foram significativos para dosagem, biopolímero e interação entre ambos ($p < 0,05$). O polímero que sobressaiu estatisticamente foi a CMC, que foi superior e diferente dos demais na dosagem 3Kg/t de polpa. A CMC foi semelhante a CMF e diferente dos taninos em 6Kg/t de polpa. Logo, na maior carga aplicada o comportamento foi diferente, já que o polímero que sobressaiu foi a CMF, sendo essa diferente de todas estatisticamente. Nesta carga o incremento da CMC foi semelhante aos taninos.

O valor de CMT para a amostra controle foi 62,22 N. Foi possível observar que com a adição da CMC o incremento máximo foi de 88,97 N, com uma carga ótima de 4,91 Kg/t de polpa, calculada com base na equação ajustada para o modelo descrita na Tabela 5A do apêndice.

O comportamento dos taninos foi semelhante, sendo que os valores encontrados para todas as cargas foram estatisticamente iguais. Era esperado que ocorresse interações entre a celulose e as moléculas de base fenólicas do tanino, porém, a presença do tanino entre as fibras de celulose dificultou a condição ideal para ligações de hidrogênio intermoleculares (MISSIO *et al.*, 2018). Segundo Silva (2015), o aumento nesta propriedade pode ser relacionado com a melhor formação da rede de fibra, devido a presença de mais ligações interfibrilares causadas pela aplicação de estruturas menores.

Demuner (2017) no tratamento em que aplicou 5% LCNF de eucalipto com uma revolução 2000 e o °SR próximo a polpa deste experimento, encontrou CMT de 199,98 N. O valor é muito superior ao encontrado neste estudo, dado a elevada carga de aplicação, correspondendo 50 Kg/t. Já Silva (2015) com a mesma porcentagem de aplicação de CMF (5%)

em polpa não branqueada de pinus alcançou 256,94 N. Silva (2015) conclui que para a fabricação de papel com aditivos, importantes fatores como quantidade de aplicação, grau de refino devem ser minimamente avaliados.

Com base nos valores encontrados nos tratamentos avaliados foram calculadas as porcentagens de ganho em CMT. Na porcentagem de ganho não houve interação significativa entre carga e biopolímero, desta forma os parâmetros foram avaliados de forma independente (Figuras 14 e 15).

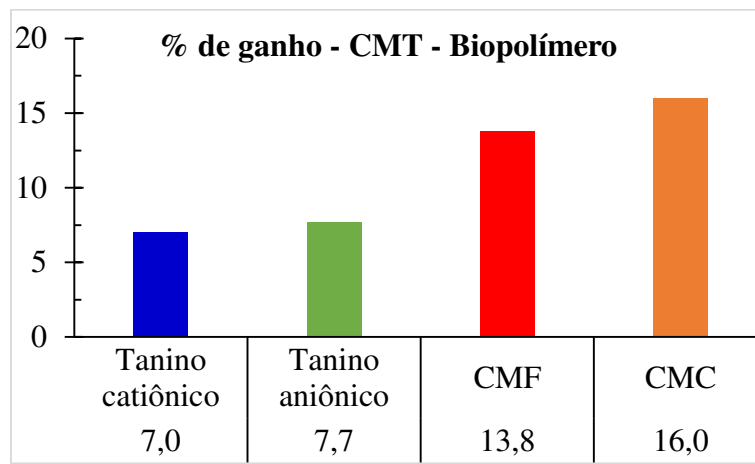


Figura 14. Ganhos em porcentagens em resistência à compressão do papelão ondulado de acordo com os biopolímeros

Os incrementos em CMT referentes ao comportamento dos biopolímeros podem-se identificar como não significativos na tabela de análise de variância ($p > 0,05$). Ao avaliar o ganho entre os biopolímeros temos que o maior incremento foi de 16% para CMC seguido da CMF (13,8%), corroborando com o que é esperado para o uso destes aditivos no papel. Porém, de acordo com o teste estatístico as porcentagens médias de incremento são estatisticamente iguais entre os biopolímeros.

A porcentagem de ganho referente as dosagens de aplicação estão apresentadas na Figura 15. Os valores encontrados são significativos $p < 0,05$.

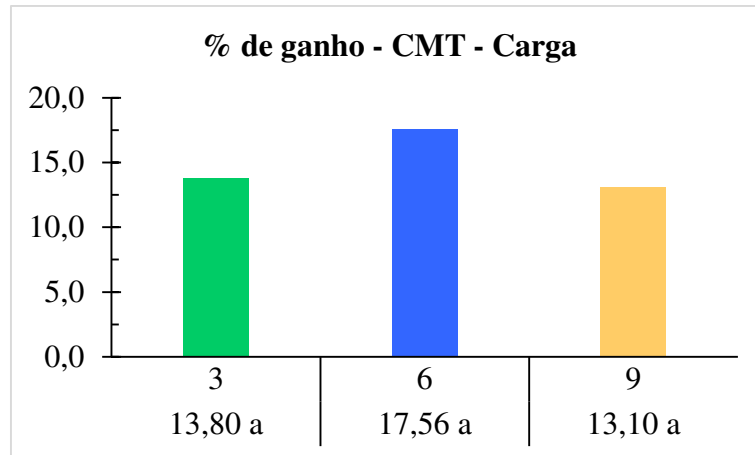


Figura 15. Ganhos em porcentagens em resistência à compressão do papelão ondulado de acordo com as cargas. Médias seguidas pela mesma letra não diferem pelo teste *Tukey* ($p > 0,05$).

As cargas 3, 6 e 9Kg/t de polpa são diferentes estatisticamente do controle (0%), porém, o ganho entre elas são semelhantes. Ao transformarmos nossas cargas para % temos 0,3; 0,6; 0,9 %. Neste estudo podemos mostrar que com pequenas cargas podem alcançar ganhos significativos para o papel com estes biopolímeros.

Observou-se que a carga que apresentou melhor ganho de propriedade foi 6 Kg/t de polpa sendo este de 17,6%. A medida em que se aumentou a quantidade em aplicação o ganho foi reduzido. Demuner (2017) alcançou aumento de 45% em CMT com 5% de LCNF de eucalipto em polpa de alto kappa. Segundo a autora esse incremento está relacionado com a composição da LCNF utilizada, que permitiu maior qualidade e quantidade das ligações de hidrogênio.

5.3.5. Resistência à passagem de ar – RPA

A resistência à passagem de ar (RPA) reproduz o esforço que um determinado volume de ar demanda para passar pelo papel (FIGUEIREDO, 2019). Esta habilidade do papel é associada à fração de espaços vazios presentes em sua estrutura superficial, sendo de grande importância para os papéis de embalagens (COMELATO, 2011; DEMUNER, 2017). Fatores como tamanho, número, forma e distribuição dos poros na folha ditam esta propriedade (OLIVEIRA e SABIONI, 1998). Os poros são espaços vazios entre fibras ou canais que atravessam o papel (COMELATO, 2011).

Este atributo altera de acordo com as propriedades dimensionais, grau de hidratação, orientação e compactação das fibras (CASTANHO e OLIVEIRA, 2000). A formação de novas estruturas através das ligações polímero-fibra inibem a passagem de ar pelo papel.

Na Figura 16 está apresentado os valores de passagem de ar para os papéis produzidos a partir da incorporação dos biopolímeros em diferentes cargas. De acordo com a análise da variância dos resultados, os valores encontrados foram significativos estatisticamente para dosagem, polímero e na interação entre ambos ($p < 0,05$).

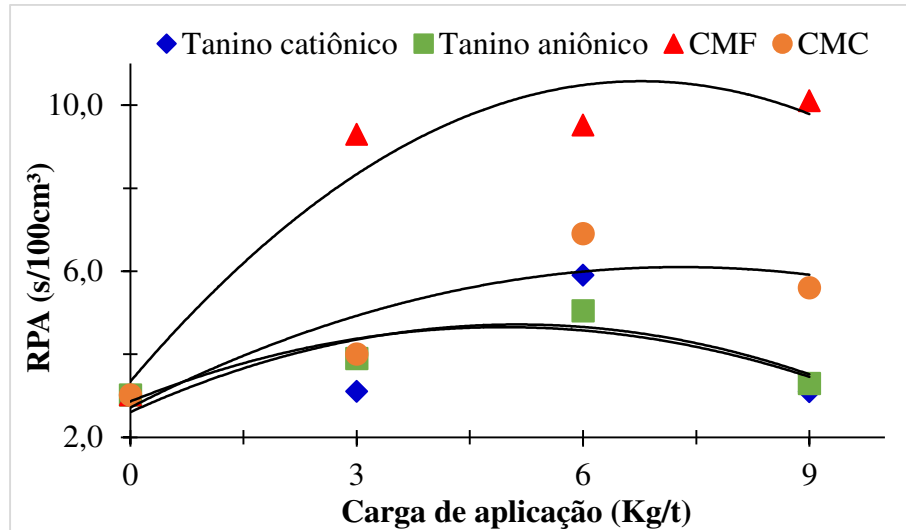


Figura 16. Tendências das curvas da resistência à passagem de ar dos biopolímeros em função da carga aplicada

Nota-se que o biopolímero que se destacou nesta propriedade foi a CMF, visto que em todas as cargas aplicadas seus valores de RPA foram superiores aos demais biopolímeros, sendo diferente estatisticamente das demais. Na carga de 3Kg/t de polpa o comportamento da CMC e tanino aniônico foram semelhantes estatisticamente e ambos diferiram do tanino catiônico, que obteve menor valor. Na dosagem de 6Kg/t de polpa todas foram diferentes entre elas estatisticamente. E por fim, na carga de 9Kg/t de polpa os taninos foram iguais estatisticamente, porém, diferiram da CMC.

O desenvolvimento apresentado pela CMF e CMC corresponde ao esperado, uma vez que, a adição de nanofibras faz com que os espaços vazios entre as fibras sejam preenchidos, criando redes de ligações (ZIMMERMANN *et al.*, 2010). O RPA do tratamento controle foi 3,02 s/100cm³. Este valor inicial é considerado alto, porém, é sabido que o refino realizado na polpa causa esse efeito (SILVA, 2015).

De acordo com a equação ajustada do modelo quadrático referente a curva de tendência da CMF, o ponto máximo de RPA alcançado foi 10,57 s/100cm³ na carga de 6,76 Kg/t de polpa. A mesma tendência apresentada neste estudo foi observada por Silva (2015) que teve um aumento de 0,83 s/100cm³ para 5,78 s/100cm³ ao incorporar 5% de CMF.

O ponto máximo para de RCT para CMC foi 6,91 s/100cm³ com carga 6Kg/t de polpa. De acordo com Strand et al. (2017), os aditivos como CMC são capazes de reduzir a porosidade da rede de fibras, porém, esse incremento acontece até certo ponto.

Nota-se que o comportamento dos taninos aniônico e catiônico foi próximo para a resistência à passagem de ar. Diante disso, é possível constatar que a diferença entre a composição dos taninos equivaleu-se em ganho de propriedade. Os pontos máximos alcançados em RPA foram de 5,91 e 5,05 s/100cm³ para tanino catiônico e tanino aniônico, respectivamente na carga de 6Kg/t de polpa. O incremento de aproximadamente 2,8 s/100cm³ em relação ao controle foi significativo estatisticamente. Missio et al. (2018) ao incorporar tanino em filmes de celulose, constataram que houve aumento em densidade e hidrofobicidade superficial, elevando em até 6x a propriedade de barreira de ar.

Acredita-se que o acréscimo em propriedade pode ter sido influenciado pela não agregação do biopolímero na estrutura do papel, não exercendo a função de ocupar os poros da sua estrutura. Segundo Cruces-Cerro (2016) a RPA é um parâmetro estrutural, que decorre principalmente do tamanho e quantidade de poros no papel.

A Figura 17 representa a porcentagem de ganho para cada biopolímero em função da carga. Diante da interação significativa ($p < 0,05$) existente entre dosagem e biopolímero, os dados foram apresentados em apenas um gráfico.

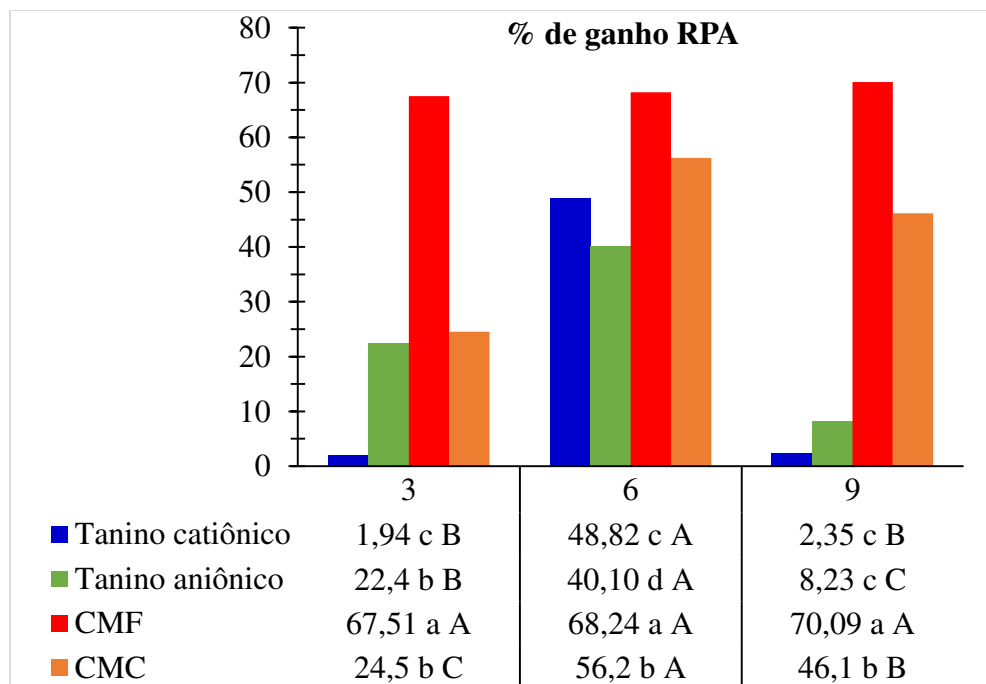


Figura 17. Ganhos em porcentagens e resistência à passagem de ar de acordo com os biopolímeros e cargas. Médias seguidas de mesmas letras minúsculas entre colunas (carga) e

maiúsculas entre linhas (biopolímero) não diferem entre si ao nível de 95% de probabilidade pelo teste *Tukey*.

Os valores foram significativos estatisticamente para dosagem, biopolímero e interação entre ambos, devido ao meu valor de p ser inferior a 0,05.

Ao desdobrar a interação significativa entre eles, temos que no nível 3Kg/t de polpa o ganho de 67,51% alcançado pela CMF foi diferente estatisticamente dos demais. Na carga 6Kg/t de polpa todos os ganhos foram diferentes entre si. Entretanto, na carga 9Kg apenas os taninos são semelhantes estatisticamente.

Para a dosagem dentro do nível CMC de polímero temos que todos os valores são diferentes entre si. Dentro da CMF foi constatada que as cargas 3,6 e 9Kg/t de polpa são semelhantes entre si, porém, diferente estatisticamente da carga 0. No tanino aniônico tivemos diferenças entre todas as porcentagens alcançadas. E por fim, dentro do nível tanino catiônico as cargas 0,3 e 9 foram iguais estatisticamente entre si, diferindo-as da carga 6 Kg/t de polpa.

A porcentagem de ganho apresentada com o uso da CMF é alta, variando entre 67 a 70% de incremento em RPA. Segundo Lavoine et al. (2012) as nanoceluloses elevam a propriedade de barreira contra o ar, pois suas nanocaracterísticas aumentam o contato superficial entre as fibrilas, aperfeiçoando seu intertravamento na filtração. Além disso, o aumento nesta propriedade é muito relevante quando o papel é usado para embalagens (DAMÁSIO 2015). Ganhos em resistência de 71 e 200% foram reportados por Damásio (2015) com a adição de 6% e 12% de CNF na polpa branqueada de fibra curta em todos os níveis de refino (2.000; 3.000 e 5.000 revoluções por minuto).

A CMC proporcionou ganhos em RPA variando entre 24 a 56%. Strand et al. (2017) constataram que a resistência a passagem do ar dos papéis avaliados aumentaram em quase todos os pontos avaliados quando a CMC foi adicionada a polpa. Quando adicionado 1% de CMC o incremento em resistência foi de 48%.

Os taninos catiônico e aniônico proporcionaram o maior aumento de RPA em carga 6 Kg/t de polpa, com 48,8 e 40,1% respectivamente. Ejima et al. (2013) reconheceram que os taninos básicos e os fenólicos possuem capacidade significativa para ligação de hidrogênio, o que permite interação com substrato hidrofílico. Para este caso, temos que os taninos interagiram bem com a matriz celulósica.

De forma geral, a presença dos aditivos na superfície do papel, preenchendo os espaços entre fibras, podem justificar os incrementos na resistência à passagem de ar (FARIA, 2016). Lavoine et al (2016) reportaram que as CMF ou CNF são propostas com sucesso como aditivo

em material de embalagens, porém, de acordo com Missio et al (2018), o tanino tem um grande potencial em melhorar o funcionamento dos filmes de celulose para embalagens.

6. CONCLUSÕES

A aplicação de aditivos na polpa para embalagem *kraftliner* contribuiu positivamente no incremento das propriedades mecânicas dos papéis produzidos. Nos parâmetros avaliados, todos os biopolímeros foram responsáveis por aumento nos testes físico-mecânicos em pelo menos uma das cargas avaliadas. Entretanto, os tratamentos devem levar em consideração parâmetros como a carga de aplicação, para que não ocorra o efeito oposto.

Embora as dosagens aplicadas neste trabalho sejam bem menores do que as cargas usuais em pesquisas sobre aditivos, foi possível concluir que estas foram suficientes para que houvesse incrementos do papel. Em vista disso, fica evidente que é possível reduzir os custos de compra de altas cargas de aditivos para processo de aplicação e ainda sim proporcionar melhorias no produto.

O comportamento dos aditivos consolidados de mercado como a CMF e CMC corresponderam ao esperado. No entanto, o tanino catiônico apresentou bom desempenho como aditivo de papel, proporcionando ganhos significativos em índice de arrebatamento, resistência ao esmagamento do anel e resistência à passagem de ar, sendo de 24,42%, 20,7% e 48,82%, respectivamente. Outras propriedades como índice de tração e resistência à compressão ao papelão ondulado também foram incrementadas, porém estes aumentos não foram significativos estatisticamente para os biopolímeros ($p > 0,05$). Em comparativo, o tanino catiônico foi melhor que o tanino aniônico.

De modo geral, conclui-se que a aplicação do tanino catiônico influenciou positivamente nas propriedades de resistência do papel *kraftliner*, evidenciando seu potencial como alternativa de menor custo como aditivo de papel.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRE – Associação Brasileira de Embalagem – **Apresentação 2020**. Disponível em: <https://www.abre.org.br/dados-do-setor/2020-2/> Acesso: Maio de 2021.
- ADINUGRAHA, M. P.; MARSENO, D. W.; HARYADI. Synthesis and characterization of sodium carboxymethylcellulose from cavendish banana pseudo stem (*Musa cavendishii* LAMBERT). **Carbohydrate Polymers**, v. 62, n. 2, p. 164–169, nov. 2005.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **E70-07**: Standard test method for pH of aqueous solutions with the glass electrode. West Conshohocken: ASTM Internacional, 2015.
- ANDRADES, C.; FRINHANI, E.M. Propriedades físico-mecânicas de polpas kraft com números kappa 45 e 55 destinadas a fabricação de papel sackkraft de baixa gramatura. **O Papel**, v. 76, n. 7, p. 53-58, 2015.
- ARDITO, E. F. G. Papel extensível para sacos multifoliados. **PAPEL-SAO PAULO-**, v. 58, p. 59-60, 1997.
- BALEA, A., BLANCO, Á., MONTE, M. C., MERAYO, N., & NEGRO, C. Effect of Bleached Eucalyptus and Pine Cellulose Nanofibers on the Physico-Mechanical Properties of Cartonboard. **BioResources**, v. 11, n. 4, p. 8123–8138, 2016.
- BARROS, S. S. **Síntese e caracterização de nanocelulose a partir da folha de abacaxi (*Ananás comosus (L) merril*) c.v. vitória**. 2020. 69 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2020.
- BASU, S., MALIK, S., JOSHI, G., GUPTA, P. K., & RANA, V. Utilization of bio-polymeric additives for a sustainable production strategy in pulp and paper manufacturing: A comprehensive review. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 2, p. 100050, 25 dez. 2021.
- BATE-SMITH, E. C. The phenolic constituents of plants and their taxonomic significance. I. Dicotyledons. **Journal of the Linnean Society of London, Botany**, v. 58, n. 371, p. 95–173, mar. 1962.
- BEGHELLO, L.; LONG, L. Y.; EKLUND, D. Laboratory study on carboxymethylcellulose as a wet-end additive in paperboard making. **Laboratory study on carboxymethylcellulose as a wet-end additive in paperboard making**, v. 79, n. 1, p. 55–57, 1997.
- 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 Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1740–1748, 1 fev. 2011.
- BHATTACHARYA, D.; GERMINARIO, L. T.; WINTER, W. T. Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibrils obtained from bagasse. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 3, p. 371–377, 1 ago. 2008.
- BLEZKI, AK, & GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, v. 24, n. 2, p. 221–274, 1 maio 1999.
- BRÄNNVALL, E; GÖRAN, A. Pulp Characterisation. In: **Pulping Chemistry and Technology**. 1ed: Berlin, Walter de Gruyter, v.2, p. 429-460, 2009.

- CAMARGO, E. **Influência do nitrogênio na formação e qualidade da madeira de eucalipto**. Tese (Doutorado em Bioquímica), UNICAMP, Campinas, 2013.
- CAMPOS, E., S. **Curso De Fabricação De Papéis “TISSUE”**, ABTCP – SP., 2012. 187p.
- CAMPOS, E., S. **Curso de Fabricação de Papel**, ABTC – São Paulo SP, 2009. 347 p.
- CARDOSO, G. D. S. **Modificação das fibras recicladas de papelão ondulado por tratamento enzimático**. 2015. 117p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná. 2015.
- CARVALHO, M. G.; MARTINS, A. A.; FIGUEIREDO, M. M. Fracionamento de pasta kraft de eucalipto: caracterização físico-química e desempenho papelero. **O Papel**, v.58, n.7, São Paulo, p. 83-86, jul. 1997.
- CASTANHO, C. G.; OLIVEIRA, R. C. Estudos de aproveitamento de rejeito fibroso industrial da polpação kraft de eucalipto na produção de papéis reciclados. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 33., 2000, São Paulo. **Anais...São Paulo: ABTCP. 2000.**
- CELLULOSE LAB. Cellulose Lab Nanocellulose Product **Price List**. Disponível em: <<https://www.celluloselab.com/price/CelluloseLab%20Product%20Price%20List%202020.htm>> Acesso em: 13 julho. 2022.
- CERRUTTI, B. M.; FROLLINI, E. Carboximetilcelulose como agente de estabilização de suspensões cerâmicas. In: **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros**–Foz do Iguaçu, PR–Outubro. 2009.
- CHARANI, P. R.; MORADIAN, M. H. Utilização de nanofibras de celulose e polímeros catiônicos para melhorar o comprimento de ruptura do papel. **Cellul Chem Technol**, v. 53, n. 7-8, pág. 767-774, 2019.
- CHINGA-CARRASCO, G. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, n. 1, 13 jun. 2011.
- CHINGA-CARRASCO, G.; SYVERUD, K. Pretreatment-dependent surface chemistry of wood nanocellulose for pH-sensitive hydrogels. **Journal of Biomaterials Applications**, v. 29, n. 3, p. 423–432, 8 abr. 2014.
- COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; CARVALHO, D. M. Composição química de materiais lignocelulósicos. In: **Branqueamento de Polpa Celulósica: Da produção da polpa marrom ao produto acabado**. 1ed: Viçosa, UFV, v. 1, p. 269-312, 2015.
- COLODETTE, J.L, Tecnologia de celulose e papel.: Módulo I – Tecnologia e química da madeira – **Apostila Química da Madeira**. UFV – Viçosa. 2000.
- COMELATO, J. S. **Efeito de reagentes de branqueamento nas propriedades físicas e mecânicas da polpa de celulose kraft de eucalipto**. 2011. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Materiais Lignocelulósicos) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.
- CRUCES CERRO, J. **Estudio de la influencia de estuco en la reciclabilidad de los papeles de impresión**. Proyecto Fin de Carrera / Trabajo Fin de Grado, E.U.I.T. Forestal (UPM), 2013.

CRUCES-CERRO, J. **Aplicação de nanoceluloses em fibras não branqueadas para obtenção de papéis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, University of São Paulo, São Paulo, 2016.

CRUCES-CERRO, J., D'ALMEIDA, M. L. O., SILVA, P. L. F., & PARK, S. W. **Uso de nanofibras em fibras longas celulósicas marrons de embalagens**. 2016. Disponível em: <https://www.eucalyptus.com.br/artigos/2016_Nanofibers+Blending+Pinus+Fibers.pdf>. Acesso em: Jun 2022.

DAMASIO, R. **Caracterização E Aplicações De Celuloses Nanofibrilada (CNF) e Nanocristalina (CNC)**. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 102p., 2015.

DELGADO AGUILAR, M., GONZÁLEZ TOVAR, I., TARRÉS FARRÉS, J. A., ALCALÀ VILAVELLA, M., PÈLACH SERRA, M. À., & MUTJÉ PUJOL, P. Approaching a Low-Cost Production of Cellulose Nanofibers for Papermaking Applications. **BioResources**, v. 10, n. 3, p. 5435-5355, 15 jul. 2015.

DEMUNER, I.F. **Influência da sequência de branqueamento na reversão de alvura de polpa kraft de eucalipto**. Monografia (Engenharia Florestal – Centro de Ciências Agrárias) – Viçosa, MG: UFV, 38 p. 2014.

DEMUNER, I.F. **Produção e caracterização de lignocelulose nanofibrilada (LCNF) e celulose nanofibrilada (CNF) e aplicação de LCNF**. 2017. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2017.

DESPOND, S.; ESPUCHE, E.; DOMARD, A. Water sorption and permeation in chitosan films: Relation between gas permeability and relative humidity. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 39, n. 24, p. 3114–3127, 2001.

DINAND, E.; CHANZY, H.; VIGNON, M. R. Parenchymal cell cellulose from sugar beet pulp: preparation and properties. **Cellulose**, v. 3, n. 1, p. 183–188, dez. 1996.

DUVAL, A.; AVÉROUS, L. Oxyalkylation of Condensed Tannin with Propylene Carbonate as an Alternative to Propylene Oxide. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 6, p. 3103–3112, 3 maio 2016.

EJIMA, H., RICHARDSON, JJ, LIANG, K., BEST, JP, VAN KOEVERDEN, MP, SUCH, GK, ... & CARUSO, F. One-Step Assembly of Coordination Complexes for Versatile Film and Particle Engineering. **Science**, v. 341, n. 6142, p. 154–157, 12 jul. 2013.

EMPAPEL - Associação Brasileira de Embalagens em Papel – **Dados do setor**. Disponível em: <http://empapel.org.br/noticias/perspectivas-2021/> Acesso: Maio de 2021.

FARIA, B. F. H. **Produção e avaliação tecnológica da polpa celulósica e papéis obtidos de misturas das madeiras de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.*** 2016. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2016.

FIGUEIREDO, J. C. **Influência da qualidade da madeira de eucalipto e dos processos de polpação kraft convencional e compact cooking na performance da linha de fibras e propriedades da polpa celulósica**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2019.

FOELKEL, C. Pinus Letter. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**. Ed.20, 2009.

FORNUE, E., ALLAN, G., QUINONES, H., GONZALEZ, G. AND SAUCEDO, J. Fundamental aspects of adhesion between cellulosic surfaces in contact—a review. **O Papel**, v. 72, n. 9, p. 85-90, 2011.

FRANCO, A. A. **Utilização de carbonato de zircônio como reticulante para amido aplicado superficialmente na produção de papel para embalagens**. 2017. 51 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2017.

FREITAS, R. P. DE. Obtenção de um Novo Derivado Carboxilado de Celulose Microcristalina: Uma Síntese Fácil e sem Solvente. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, 2017.

FRINHANI, E., M; DALTOÉ, R. Comparação das propriedades físico-mecânicas de polpas celulósicas Kappa 45 e Kappa 100 destinada à fabricação de papéis para embalagens rígidas. **Unoesc & Ciência – ACET**, v. 3, n. 1, p. 65-74, 2012.

FUJISAWA, S.; OKITA, Y.; FUKUZUMI, H; SAITO, T.; ISOGAI, A. Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 579–583, fev. 2011.

FUKUZUMI, H.; SAITO, T.; IWATA, T.; KUMAMOTO, Y.; ISOGAI, A. Transparent and High Gas Barrier Films of Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 1, p. 162–165, 12 jan. 2009.

GAO, Y., LI, Q., SHI, Y., & CHA, R. Preparation and Application of Cationic Modified Cellulose Fibrils as a Papermaking Additive. **International Journal of Polymer Science**, v. 2016, p. 1–8, 2016.

GARCÍA, A., GANDINI, A., LABIDI, J., BELGACEM, N., & BRAS, J. Industrial and crop wastes: A new source for nanocellulose biorefinery. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 26–38, dez. 2016.

GHASEMIAN, A.; GHAFFARI, M.; ASHORI, A. Strength-enhancing effect of cationic starch on mixed recycled and virgin pulps. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1269–1274, jan. 2012.

GINEBRED A, GUILLÉN D, BARCELÓ D, DARBRA RM. Additives in the Paper Industry. **The Handbook of Environmental Chemistry**, p. 11–34, 2011.

GODINHO, D. A. **Produção de nanocelulose para aplicação em papel de impressão e escrita**. (Doctoral dissertation, Universidade de Coimbra). 2017.

GOMIDE, J. L., COLODETTE, J. L., OLIVEIRA, R. C. D., & SILVA, C. M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de Eucalyptus do Brasil. **Revista Árvore**, v. 29, n. 1, p. 129–137, fev. 2005.

GUO, J.; SUMA, T.; RICHARDSON, J. J.; EJIMA, H. Modular Assembly of Biomaterials Using Polyphenols as Building Blocks. **ACS Biomaterials Science & Engineering**, v. 5, n. 11, p. 5578–5596, 30 abr. 2019.

GURNAGUL, N., SHALLHORN, P., OMHOLT, I., & MILES, K. Pressurised high-consistency refining of kraft pulps for improved sack paper properties. **Appita: Technology, Innovation, Manufacturing, Environment**, v. 62, n. 1, p. 25-30, 2009.

HABIBI, Y. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 5, p. 1519–1542, 2014.

HAMZEH, Y., SABBAGHI, S., ASHORI, A., ABDULKHANI, A., & SOLTANI, F. Improving wet and dry strength properties of recycled old corrugated carton (OCC) pulp using various polymers. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 1, p. 577–583, abr. 2013.

HART, P., COLSON, G. W., ANTONSSON, S., & HJORT, A. Impact of impregnation on high kappa number hardwood pulps. **BioResources**, v. 6, n. 4, p. 5139–5150, 2011.

HART, P.; CONNELL, D. The effect of digester kappa number on the bleachability and yield of EMCCTM softwood pulp. **The effect of digester kappa number on the bleachability and yield of EMCCTM softwood pulp**, v. 5, n. 4, p. 23–27, 2006.

HASSAN, E.A.; HASSAN, M.L.; OKSMAN, K. Improving bagasse pulp paper sheet properties with microfibrillated cellulose isolated from xylanase-treated bagasse. **Wood Fiber Sci.**, 43, 76–82. 2011.

HASSAN, M.L., MATHEW, A.P., HASSAN, E.A., EL-WAKIL, N.A., OKSMAN, K. Nanofibers from bagasse and rice straw: process optimization and properties. **Wood Science and Technology**, v. 46, n. 1-3, p. 193–205, 2012.

HE, X., WU, S., FU, D., & NI, J. Preparation of sodium carboxymethyl cellulose from paper sludge. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 84, n. 3, p. 427–434, mar. 2009.

HENRIKSSON, M.; BERGLUND, L. A.; ISAKSSON, P.; LINDSTRÖM, T.; NISHINO, T. Cellulose Nanopaper Structures of High Toughness. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 6, p. 1579–1585, 23 maio 2008.

HERGERT, H. L. Condensed Tannins in Adhesives. **ACS Symposium Series**, p. 155–171, 23 jul. 1989.

HERNANDEZ, R. J.; SELKE, S. E. Packaging: Papers for Sacks and Bags. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**, p. 6642–6646, 2001.

HOWARD, G. J.; HUDSON, F. L.; WEST, J. Water-soluble polymers as retention aids in a model papermaking system. I. Polyacrylamides. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 21, n. 1, p. 1–16, jan. 1977.

HUANG, X., JI, Y., GUO, L., XU, Q., JIN, L., FU, Y., & WANG, Y. Incorporating tannin onto regenerated cellulose film towards sustainable active packaging. **Industrial Crops and Products**, v. 180, p. 114710, jun. 2022.

HUBBE, M. A. Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents – a review. **BioResources**, v. 1, n. 2, p. 281–318, 2006.

HUBBE, M. A.; HEITMANN, J. A. Review of factors affecting the release of water from cellulosic fibers during paper manufacture. **BioResources**, v. 2, n. 3, p. 500–533, 2007.

HUBBE, M. A.; MOORE, S. M.; LEE, S. Y. Effects of Charge Ratios and Cationic Polymer Nature on Polyelectrolyte Complex Deposition onto Cellulose. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 9, p. 3068–3074, 12 mar. 2005.

HUBBE, M. A.; VENDITTI, R. A.; ROJAS, O. J. What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling? A review. **BioResources**, v. 2, n. 4, p. 739–788, 2007.

HUNTER, D. **Papermaking: the history and technique of an ancient craft**. Courier Corporation, 1978.

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores – **Relatório Anual: 2021** ano base 2020/ IBÁ. 2021.

IBÁ – Indústria brasileira de árvores, **Cenários IBÁ**: Edição Maio, 2022. Disponível em: <https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/cenarios/69cenarios.pdf> . Acesso em: 03 ago 2022.

ISAKSSON, P.; HÄGGLUND, R.; GRADIN, P. Continuum damage mechanics applied to paper. **International Journal of Solids and Structures**, v. 41, n. 16-17, p. 4731–4755, ago. 2004.

IWASAKI, M. T., FERREIRA, D. C., & D'ALMEIDA, M. L. O. **Previsão de perda de alvura de papel ofsete e cuchê**. 2014. Disponível em: <https://www.eucalyptus.com.br/artigos/2014_Brightness_Losses_Texto.pdf>. Acesso em: Jun 2022.

JABLONSKY, M.; ŠIMA, J.; LELOVSKY, M. Considerations on factors influencing the degradation of cellulose in alum-rosin sized paper. **Carbohydrate Polymers**, v. 245, p. 116534, out. 2020.

JALALI TOSHIZY, H., ZAREA BIDKEI, S., RMAZANI, O., & RODI, H. Effect of cationic poly acrylamide-nano bentonite system on retention, drainage and properties of recycled paper from OCC. **Iranian Journal of Wood and Paper Science Research**, v. 29, n. Fall 3, p. 474-483, 2014.

JESUS, L.C.C. **Obtenção de compósitos de poliácido láctico (PLA) reforçados com celulose microfibrilada de curauá: propriedades mecânicas, térmicas, biodegradação e absorção de água**. 2019. xvii, 125 f., il. Tese (Doutorado em Ciências Mecânicas) Universidade de Brasília, Brasília, 2019.

JI, Y., XU, Q., JIN, L., & FU, Y. Cellulosic paper with high antioxidative and barrier properties obtained through incorporation of tannin into kraft pulp fibers. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 162, p. 678–684, nov. 2020.

JIN, K., TANG, Y., LIU, J., WANG, J., & YE, C. Nanofibrillated cellulose as coating agent for food packaging paper. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 168, p. 331–338, jan. 2021.

JOSHI, G., NAITHANI, S., VARSHNEY, V. K., BISHT, S. S., RANA, V., & GUPTA, P. K. Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose from office waste paper: A greener approach towards waste management. **Waste Management**, v. 38, p. 33–40, abr. 2015.

KAPUN, T., ZULE, J., FABJAN, E., HOČEVAR, B., GRILC, M., & LIKOZAR, B. Engineered invasive plant cellulose fibers as resources for papermaking. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 80, n. 2, p. 501–514, 21 jan. 2022.

KENDRICK, K. C. **Estudo da influência da utilização de polpa celulósica microfibrilada na produção de papéis para embalagem**. 76p. (Dissertação de mestrado). Universidade Federal Paraná, Curitiba. 2019.

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

KIM, J. H., SHIM, B. S., KIM, H. S., LEE, Y. J., MIN, S. K., JANG, D., ABAS, Z. & KIM, J. Review of nanocellulose for sustainable future materials. **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology**, v. 2, n. 2, p. 197–213, abr. 2015.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 24, p. 5438–5466, 20 maio 2011.

KRIECHBAUM, K.; BERGSTRÖM, L. Antioxidant and UV-Blocking Leather-Inspired Nanocellulose-Based Films with High Wet Strength. **Biomacromolecules**, v. 21, n. 5, p. 1720–1728, 16 jan. 2020.

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.

LACKNER, M. Bioplastics—biobased plastics as renewable and/or biodegradable alternatives to petroplastics. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, sixth ed.. Wiley, 2015.

LAINE, J., LINDSTRÖM, T., NORDMARK, G. AND RISINGER, G. Studies on topochemical modification of cellulosic fibres. Part 2. The effect of carboxymethyl cellulose attachment on fibre swelling and paper strength, **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 17, n. 1, p. 50–56, 1 jan. 2002.

LAVOINE, N., DESLOGES, I., DUFRESNE, A., & BRAS, J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 735–764, out. 2012.

LAVOINE, N., GUILLARD, V., DESLOGES, I., GONTARD, N., & BRAS, J. Active bio-based food-packaging: Diffusion and release of active substances through and from cellulose nanofiber coating toward food-packaging design. **Carbohydrate Polymers**, v. 149, p. 40–50, set. 2016.

LENGOWSKI, E.C. **Formação e caracterização de filmes com nanocelulose**. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2016.

LIMA, B. V. **Avaliação das propriedades físico-químicas de sistemas a base de carboximetilcelulose e poli (N-isopropilacrilamida) em soluções aquosas para aplicação na indústria do petróleo**. 2014. 186 f. Tese (Doutorado em Físico-Química; Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

MA, J.; LI, X.; BAO, Y. Advances in cellulose-based superabsorbent hydrogels. **RSC Advances**, v. 5, n. 73, p. 59745–59757, 2015.

MANNINEN, M., KAJANTO, I., HAPPONEN, J., & PALTAKARI, J. The effect of microfibrillated cellulose addition on drying shrinkage and dimensional stability of wood-free paper. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 26, n. 3, p. 297–305, 1 ago. 2011.

MASROL, S. R., IBRAHIM, M. H. I., ADNAN, S., TAJUDIN, M. S. A. A., RAUB, R. A., RAZAK, S. N. A. A., & ZAIN, S. N. F. M. Characteristics of Linerboard and Corrugated Medium Paper Made from Durian Rinds Chemi-mechanical Pulp. **MATEC Web of Conferences**, v. 51, p. 02007, 2016.

MAZHARI MOUSAVI, S. M., AFRA, E., TAJVIDI, M., BOUSFIELD, D. W., & DEGHANI-FIROUZABADI, M. Cellulose nanofiber/carboxymethyl cellulose blends as an efficient coating to improve the structure and barrier properties of paperboard. **Cellulose**, v. 24, n. 7, p. 3001–3014, 27 abr. 2017.

MCCUBBIN N.: Yield improvements possible with O2 delig., digester modifications', **Pulp & Paper**, 71, 6, 93. 1997.

MELIKOĞLU, A. Y; BILEK, S. E; CESUR, S. Parâmetros ótimos de tratamento alcalino para extração de celulose e produção de nanocristais de celulose a partir de bagaço de maçã. **Polímeros de carboidratos**, v. 215, p. 330-337, 2019.

MISSIO, A. L., MATTOS, B. D., FERREIRA, D. D. F., MAGALHÃES, W. L., BERTUOL, D. A., GATTO, D. A., ... & TONDI, G. Nanocellulose-tannin films: From trees to sustainable active packaging. **Journal of Cleaner Production**, v. 184, p. 143–151, maio 2018.

MISSIO, A. L., TISCHER, B., DOS SANTOS, P. S., CODEVILLA, C., DE MENEZES, C. R., BARIN, J. S., ... & TONDI, G. Analytical characterization of purified mimosa (*Acacia mearnsii*) industrial tannin extract: Single and sequential fractionation. **Separation and Purification Technology**, v. 186, p. 218–225, out. 2017.

MMA - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Site oficial do Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <https://antigo.mma.gov.br/Acesso>: Junho de 2022, 2005.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941, 2011.

MOURAD, A. L.; DA SILVA, H. L. G.; NOGUEIRA, J. C. B. Life cycle assessment of cellulose packaging materials production: folding box board and kraftliner paper. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 19, n. 4, p. 968–976, 9 jan. 2014.

NADERI, A., LINDSTRÖM, T., SUNDSTRÖM, J., PETTERSSON, T., FLODBERG, G., & ERLANDSSON, J. Microfluidized carboxymethyl cellulose modified pulp: a nanofibrillated cellulose system with some attractive properties. **Cellulose**, v. 22, n. 2, p. 1159–1173, 17 fev. 2015.

NOGI, M.; LWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Optically Transparent Nanofiber Paper. **Advanced Materials**, v. 21, n. 16, p. 1595–1598, 27 abr. 2009.

OLEJAR, K. J., RAY, S., RICCI, A., & KILMARTIN, P. A. Superior antioxidant polymer films created through the incorporation of grape tannins in ethyl cellulose. **Cellulose**, v. 21, n. 6, p. 4545–4556, 18 set. 2014.

OLIVEIRA, R. C.; SABIONI, L. Impacto de variáveis de refino e da adição de fibras virgens na recuperação da qualidade de papéis de eucalipto decorrentes da reciclagem. In: I Congresso de Tecnologia Papeleira, 1998, São Paulo. **Anais...** 75-88 p. São Paulo, 1998.

PAUNONEN, S. Strength and Barrier Enhancements of Cellophane and Cellulose Derivative Films: A Review. **BioResources**, v. 8, n. 2, p. 3098–3121, 2013.

PELTON, R. On the design of polymers for increased paper dry strength-A review. **Appita: Technology, Innovation, Manufacturing, Environment**, v. 57, n. 3, p. 181-190, 2004.

PEREIRA, J. Relacionamento RCT e Resistência de Coluna. **Revista O Papel**, São Paulo (SP), n. 06, p. 34, Junho 2012.

- PERES, N.R. **Obtenção e caracterização de celulose microfibrilada de casca de soja e seus nanocompósitos com polipropileno**. 2013. 108 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Caracterização de Materiais) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2013.
- PETROUDY, S. R. D., SYVERUD, K., CHINGA-CARRASCO, G., GHASEMAIN, A., & RESALATI, H. Effects of bagasse microfibrillated cellulose and cationic polyacrylamide on key properties of bagasse paper. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 311–318, jan. 2014.
- PHANTHONG, P., REUBROYCHAROEN, P., HAO, X., XU, G., ABUDULA, A., & GUAN, G. Nanocellulose: Extraction and application. **Carbon Resources Conversion**, v. 1, n. 1, p. 32–43, abr. 2018.
- PIZZI, A. A new approach to the formulation and application of CCA preservatives. **Wood Science and Technology**, v. 17, n. 4, p. 303–319, 1983.
- POTULSKI, D. C. **Efeito da incorporação de microfibrilas de celulose sobre as propriedades do papel**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 73p. 2012.
- POTULSKI, D. C., LOPES, M. S., DE MUNIZ, G. I. B., CARNEIRO, M. E., & DE ANDRADE, A. S. Influência da adição de celulose nanofibrilada (cnf) nas propriedades ópticas e físicas do papel. **BIOFIX Scientific Journal**, v. 3, n. 1, p. 122, 18 mar. 2018.
- RAMOS, M., VALDÉS, A., MELLINAS, A. C., & GARRIGÓS, M. C. New Trends in Beverage Packaging Systems: A Review. **Beverages**, v. 1, n. 4, p. 248–272, 8 out. 2015.
- RAZZOLINI, F. C. **Técnicas de fabricação de papeis e cartões para embalagem**. São Paulo: ABTCP, 1994. Disponível em: <http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/40-ABTCP.pdf>. Acesso em: 13 julho 2022.
- READ, J. I. **Dry strength additives**. In Pulp and paper manufacutre (pp. 86-98). Atlanta: TAPPI Press. Vol. 6. 1983.
- ROBUSTI, C., VIANA, E. F., JÚNIOR, F. F., GOMES, I., TOGNETTA, L., DOS SANTOS, O., & DRAGONI, P. (2015). **Papel**. 1.ed. São Paulo: SENAI-SP, 2014.
- ROSA, C. A. B. **Influência do Teor de Lignina da Madeira de *Eucalyptus Globulus* na Produção e na Qualidade da Celulose Kraft**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 150 f., 2003.
- SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GONZÁLEZ-VELASCO, M.; BELTRÁN-HEREDIA, J. Acacia mearnsii de WildTannin-Based Flocculant in Surface Water Treatment. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 29, n. 2, p. 119–135, 8 maio 2009.
- SANTOS, D. J. M. **Estudo do efeito do pré-tratamento químico sobre o processo de dispersão da celulose nanofibrilada**. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2019.
- SANTOS, F. DOS; CURVELO, A. A. S. Utilização de ligninas em resinas fenólicas: 1. Preparação de novolacas a partir de lignossulfonatos. **Polímeros**, v. 9, n. 1, p. 49–58, 1999.
- SCOTT, W. E.; ABBOTT, J. C.; TROSSET, S. Properties of paper: an introduction. 2 ed **Tappi press**. 191p. Atlanta, 1995.
- SCOTT, W.; TROSSET, S. **Properties of paper: an introduction**. 170p. Atlanta: Tappi, 1989.

- SEGURA, T.E.S. **Avaliação das madeiras de *Corymbia citriodora*, *Corymbia torelliana* e seus híbridos visando à produção de celulose kraft branqueada.** Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 199p, Piracicaba, 2015.
- 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, fev. 2011.
- SETH, R. S. The importance of fibre coarseness for pulp properties. In: ANNUAL MEETING, 77., , Montreal. Proceedings ... Montreal: **Canadian Pulp and Paper Association**, 1991. p. 251- 252. 1991.
- SILVA F.C. **Extração de taninos da casca de *Pinus oocarpa* var. *oocarpa* e avaliação de suas propriedades de colagem [monografia].** 2009. 30p. Seropédica: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro; 2009.
- SILVA, F. A., DOURADO, F., GAMA, M., & POÇAS, F. Nanocellulose Bio-Based Composites for Food Packaging. **Nanomaterials**, v. 10, n. 10, p. 2041, 16 out. 2020.
- SILVA, J. C. **Biorefinery of lignocellulosic materials: novel products, methods and applications of forest and agricultural feedstocks.** Tese (Doutorado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 96p., 2015.
- SILVA, T. S. S. **Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e esgoto.** 1999. 85 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 1999.
- SINGH, R. K.; SINGH, A. K. Optimization of Reaction Conditions for Preparing Carboxymethyl Cellulose from Corn Cob Agricultural Waste. **Waste and Biomass Valorization**, v. 4, n. 1, p. 129–137, 2013.
- SIQUEIRA, G., LINGUA, S.T., BRAS, J., SILVA PEREZ, D., DUFRESNE, A. Morphological investigation of nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. **Cellulose**, v. 17, n. 6, p. 1147–1158, 2011.
- SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459–494, 21 fev. 2010.
- STRAND, A., SUNDBERG, A., RETULAINEN, E., SALMINEN, K., OKSANEN, A., KOUKO, J., ... & ROJAS, O. The effect of chemical additives on the strength, stiffness and elongation potential of paper. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 32, n. 3, p. 324–335, 1 ago. 2017.
- SU, J., MOSSE, W. K., SHARMAN, S., BATCHELOR, W. J., & GARNIER, G. Effect of tethered and free microfibrillated cellulose (MFC) on the properties of paper composites. **Cellulose**, v. 20, n. 4, p. 1925–1935, 28 maio 2013.
- TAIPALE, T., ÖSTERBERG, M., NYKÄNEN, A., RUOKOLAINEN, J., & LAINE, J. Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. **Cellulose**, v. 17, n. 5, p. 1005–1020, 8 jul. 2010.
- TAJIK, M., RESALATI, H., HAMZEH, Y., TORSHIZI, H. J., KERMANIAN, H., & KORD, B. Improving the properties of soda bagasse pulp by using cellulose nanofibers in the presence of cationic polyacrylamide. **BioResources**, v. 11, n. 4, p. 9126–9141, 2016.

TAJIK, M., TORSHIZI, H. J., RESALATI, H., & HAMZEH, Y. Effects of cationic starch in the presence of cellulose nanofibrils on structural, optical and strength properties of paper from soda bagasse pulp. **Carbohydrate Polymers**, v. 194, p. 1–8, ago. 2018.

TAMEZAVA, J.; FOELKEL, C. E. B.; REGAZZI, A. J. Influência de alguns aditivos nas propriedades de papéis kraft de *Pinus strobus var. chiapensis* e de *Eucaliptos grandis*. In: **Congresso Anual da Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel**, 14., São Paulo, 1981. Anais. p. 397-477.

TAPPI. Production Summary of Cellulose Nanomaterials. 2018. Disponível em: <<https://www.tappinano.org/whats-up/production-summary/>>. Acesso em: 18 set. 2020.

TARRÉS, Q., OLIVER-ORTEGA, H., ALCALÀ, M., MERAYO, N., BALEA, A., BLANCO, Á., ... & DELGADO-AGUILAR, M. Combined effect of sodium carboxymethyl cellulose, cellulose nanofibers and drainage aids in recycled paper production process. **Carbohydrate Polymers**, v. 183, p. 201–206, mar. 2018.

TERVAHARTIALA, T., HILDEBRANDT, NC, PILTONEN, P., SCHABEL, S., & VALKAMA, J. P. Potential of all-cellulose composites in corrugated board applications: Comparison of chemical pulp raw materials. **Packaging Technology and Science**, v. 31, n. 4, p. 173–183, 8 jan. 2018.

TIPSOTNAIYANA, N.; JARUPAN, L.; NOPPAKUNDILOGRAT, S. Enhancement of flexographic print quality on bleached kraft liner using nano-silica from rice husk. **Progress in Organic Coatings**, v. 87, p. 232–241, out. 2015.

TOĞRUL, H., & ARSLAN, N. Production of carboxymethyl cellulose from sugar beet pulp cellulose and rheological behaviour of carboxymethyl cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, n. 1, p. 73–82, 1 out. 2003.

TURBAK, A. F.; SNYDER, F.W.; SANDBERG, K.R. Micrifibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. **Journal of Applied Polymer Science**, v.37, p. 815-827, 1983.

ULBRICH, M., RADOSTA, S., KIEßLER, B., & VORWERG, W. Interaction of cationic starch derivatives and cellulose fibres in the wet end and its correlation to paper strength with a statistical evaluation. **Starch - Stärke**, v. 64, n. 12, p. 972–983, 7 set. 2012.

VARTIAINEN, J., LAHTINEN, P., KALJUNEN, T., KUNNARI, V., PERESIN, M. S., & TAMMELIN, T. Comparison of properties between cellulose nanofibrils made from banana, sugar beet, hemp, softwood and hardwood pulps. **O Papel**, [S. l.], v. 76, n. 3, p. 51-54, 1 mar. 2015.

VIDAL, A. C. F. **O mercado de papelão ondulado e os desafios da competitividade da indústria brasileira**. Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. Papel e Celulose BNDES Setorial 35, p. 5 – 46. 2012.

WÄGGERG, L., DECHER, G., NORGREN, M., LINDSTRÖM, T., ANKERFORS, M., & AXNÄS, K. The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes. **Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 24, n. 3, p. 784–795, 5 fev. 2008.

WAGNER, M. How to reconcile environmental and economic performance to improve corporate sustainability: corporate environmental strategies in the European paper industry. **Journal of Environmental Management**, v. 76, n. 2, p. 105–118, jul. 2005.

XANTHOS, D.; WALKER, T. R. International policies to reduce plastic marine pollution from single-use plastics (plastic bags and microbeads): A review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 118, n. 1-2, p. 17–26, 15 maio 2017.

ZANETTI, M.; CESPRINI, E.; MARANGON, M.; SZCZUREK, A.; TONDI, G. Thermal valorization and elemental composition of industrial tannin extracts. **Fuel**, v. 289, p. 119907, abr. 2021.

ZANOL, G. S., SCHULZ, H. R., ACOSTA, A. P., & CARDOSO, G. V. Efeito da adição de nanofibrilas de celulose de *Eucalyptus spp.* na produção de papéis de fibras recicladas. **BIOFIX Scientific Journal**, v. 5, n. 1, p. 94, 21 set. 2019.

ZHANG, Z.; BRITT, I. J.; TUNG, M. A. Permeation of oxygen and water vapor through EVOH films as influenced by relative humidity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, n. 8, p. 1866–1872, 2001.

ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUB, E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 1086–1093, 17 mar. 2010.

ZOLETT, E. R.; JABUR, A. S.; SILIPRANDI, E. M. Uso de polímero natural a base de Tanino (Tanfloc) para o tratamento de água para o consumo humano. In: **XVII Seminário de iniciação científica e tecnológica da UTFPB**, Pato Branco. 2012.

APÊNDICE

Tabela 1A. Resultados dos testes físicos dos papéis *kraftliner* produzidos com adição de 0, 3, 6 e 9 Kg/t de polpa Tanino catiônico

Dosagem (Kg/t de polpa)	Repetição	IT (N.m/g)	IA (Kpa.m ² /g)	RCT (kN/m)	CMT (N)	RPA (s/100 cm ³)	Gramatura (g/m ²)	Espessura (µm)
0	1	36,62	1,49	0,93	56,32	2,85	120	235
	2	34,47	1,49	0,77	71,87	2,99	121	240
	3	37,43	1,42	0,95	61,74	3,15	122	247
	4	35,8	1,6	0,95	58,93	3,1	120	230
3	1	39,88	1,9	1,62	63,54	3,24	124	300
	2	38,25	1,7	1,4	73,07	3,18	123	315
	3	37,97	1,87	1,3	77,40	3,3	124	335
	4	43,44	1,73	1,25	74,68	2,7	123	306
6	1	46,89	2,2	1,32	72,62	5,9	121	200
	2	43,86	1,8	1,23	69,21	5,84	120	210
	3	45,5	2,1	1,2	67,54	5,98	121	225
	4	45,8	1,9	1,05	67,06	5,9	123	233
9	1	37,92	1,55	1,09	68,54	3	123	258
	2	35,6	1,45	1,37	66,63	3,3	123	265
	3	39,89	1,5	1,26	60,94	3	122	260
	4	44,3	1,5	1,08	65,10	3,1	125	273

IT = índice de tração; IA = índice de arrebentamento; RCT = resistência ao esmagamento do anel; CMT = resistência à compressão das ondas; RPA = resistência a passagem de ar.

Tabela 2A. Resultados dos testes físicos dos papéis *kraftliner* produzidos com adição de 0, 3, 6 e 9 Kg/t de polpa Tanino aniônico

Dosagem (Kg/t de polpa)	Repetição	IT (N.m/g)	IA (Kpa.m ² /g)	RCT (kN/m)	CMT (N)	RPA (s/100 cm ³)	Gramatura (g/m ²)	Espessura (µm)
0	1	36,62	1,49	0,93	56,32	2,85	120	235
	2	34,47	1,49	0,77	71,87	2,99	121	240
	3	37,43	1,42	0,95	61,74	3,15	122	247
	4	35,8	1,6	0,95	58,93	3,1	120	230
3	1	37,82	1,35	1,14	70,60	3,9	122	240
	2	40,29	1,65	1,19	63,28	3,7	121	225
	3	36,65	1,69	0,95	64,21	4,1	120	237
	4	38,52	1,31	1,52	74,70	3,9	122	250
6	1	44,86	1,68	1,13	72,62	4,99	123	225
	2	39,18	1,54	0,87	65,23	4,8	124	240
	3	36,6	1,58	1,02	73,48	5,2	123	235
	4	39,4	1,6	1,38	75,90	5,2	122	240
9	1	39,22	1,78	0,98	71,06	3	120	248
	2	38,07	1,94	1,28	69,37	3,36	120	270
	3	42,87	1,74	1,18	67,68	3,35	121	265
	4	38,1	1,75	1,36	69,50	3,48	122	245

IT = índice de tração; IA = índice de arrebentamento; RCT = resistência ao esmagamento do anel; CMT = resistência à compressão das ondas; RPA = resistência a passagem de ar.

Tabela 3A. Resultados dos testes físicos dos papéis *kraftliner* produzidos com adição de 0, 3, 6 e 9 Kg/t de polpa Celulose microfibrilada – CMF

Dosagem (Kg/t de polpa)	Repetição	IT (N.m/g)	IA (Kpa.m ² /g)	RCT (kN/m)	CMT (N)	RPA (s/100 cm ³)	Gramatura (g/m ²)	Espessura (µm)
0	1	36,62	1,49	0,93	56,32	2,85	120	235
	2	34,47	1,49	0,77	71,87	2,99	121	240
	3	37,43	1,42	0,95	61,74	3,15	122	247
	4	35,8	1,6	0,95	58,93	3,1	120	230
3	1	45,5	1,84	1,02	72,86	9,2	125	220
	2	38,2	1,96	1,06	63,36	9,3	125	250
	3	39,9	1,84	0,97	69,83	9,4	125	245
	4	36,4	1,76	1,35	68,74	9,3	125	237
6	1	42,54	2,15	0,99	82,07	9,63	125	248
	2	37,96	2,19	1,23	70,95	9,58	125	255
	3	45,66	2,24	1,16	75,27	9,47	125	265
	4	45,9	1,82	1,02	81,70	9,4	125	260
9	1	38,82	2,35	1,05	94,87	10	125	250
	2	43,96	2,15	1,15	79,62	10,36	125	260
	3	38,07	2,3	1,14	86,15	9,97	125	278
	4	38,8	2	1,06	84,60	10,1	125	247

IT = índice de tração; IA = índice de arrebatamento; RCT = resistência ao esmagamento do anel; CMT = resistência à compressão das ondas; RPA = resistência a passagem de ar.

Tabela 4A. Resultados dos testes físicos dos papéis *kraftliner* produzidos com adição de 0, 3, 6 e 9 Kg/t de polpa Carboximetilcelulose - CMC

Dosagem (Kg/t de polpa)	Repetição	IT (N.m/g)	IA (Kpa.m ² /g)	RCT (kN/m)	CMT (N)	RPA (s/100 cm ³)	Gramatura (g/m ²)	Espessura (µm)
0	1	36,62	1,49	0,93	56,32	2,85	120	235
	2	34,47	1,49	0,77	71,87	2,99	121	240
	3	37,43	1,42	0,95	61,74	3,15	122	247
	4	35,8	1,6	0,95	58,93	3,1	120	230
3	1	41,79	1,36	1,52	94,79	4,15	124	225
	2	37,75	1,48	0,93	73,77	4	123	215
	3	37,84	1,29	1,36	86,39	4,1	125	250
	4	41,9	1,49	1,8	81,87	3,8	122	258
6	1	46,71	1,84	1,59	97,50	6,9	125	236
	2	42,95	1,88	1,12	82,01	6,79	125	268
	3	43,66	1,96	1,5	94,04	6,98	125	250
	4	42,84	1,92	1,8	79,75	6,96	125	230
9	1	44,96	2,35	1,58	76,51	5,47	125	257
	2	41,67	2,1	1,13	63,73	5,79	125	269
	3	42,29	2,04	1,59	74,93	5,6	125	255
	4	44,28	1,92	1,7	65,55	5,58	125	247

IT = índice de tração; IA = índice de arrebatamento; RCT = resistência ao esmagamento do anel; CMT = resistência à compressão das ondas; RPA = resistência a passagem de ar.

Tabela 5A. Equações ajustadas dos resultados físico-mecânicos dos parâmetros que tiveram curva de tendência referente aos dados brutos.

Parâmetros	Tanino catiônico	Tanino aniônico	CMF	CMC
IA (Kpa.m ² /g)	$y = -0,0222x^2 + 0,2067x + 1,47$ R ² = 0,9	$y = 0,0056x^2 - 0,017x + 1,5001$ R ² = 1	$y = -0,0069x^2 + 0,1408x + 1,4975$ R ² = 0,9996	$y = 0,0083x^2 + 0,0024x + 1,4559$ R ² = 0,8806
CMT (N)	$y = -0,3823x^2 + 3,6472x + 62,829$ R ² = 0,8672	$y = -0,233x^2 + 2,936x + 62,033$ R ² = 0,9867	$y = 0,0647x^2 + 2,1203x + 62,1$ R ² = 0,9992	$y = -1,1149x^2 + 10,968x + 61,995$ R ² = 0,9978
RPA (s/100 cm ³)	$y = -0,0802x^2 + 0,823x + 2,6064$ R ² = 0,4235	$y = -0,073x^2 + 0,7226x + 2,8641$ R ² = 0,7929	$y = -0,1581x^2 + 2,1383x + 3,3438$ R ² = 0,9379	$y = -0,0635x^2 + 0,9271x + 2,7176$ R ² = 0,7899

IA = índice de arrebatamento; CMT = resistência à compressão das ondas; RPA = resistência a passagem de ar.