

Fatores a considerar para melhorar e ampliar a reciclabilidade do papel

Factors to consider for enhancing and extending the recyclability of paper

Autor/Author*: Martin A. Hubbe

Palavras-chave: acidez, aditivos de resistência a seco, secagem, hemicelulose, reciclagem de papel

Keywords: acidity, drying, dry-strength additives, hemicellulose, paper recycling

RESUMO

“Poupar um recurso valioso – fibras” é a razão que muitos invocam quando indagados por que reciclar papel é uma boa ideia. Mas qualidade e custo das fibras que podem ser obtidas a partir de papel pós-consumo dependem, em grau crítico, de como o papel foi fabricado e convertido. Nas últimas décadas, a reciclabilidade de papel de imprimir tem sido favoravelmente influenciada pela transição para condições alcalinas de produção do papel. Agentes convencionais de resistência a seco, tais como amido catiônico, foram considerados de todo compatíveis com a reciclagem. Além disso, trabalhos recentes sugerem que a vida útil de fibras kraft pode ser prolongada mediante estratégias de refinação, com ênfase na fibrilação externa e na preservação do *bulk* (volume específico). Mas algumas outras tendências parecem desfavoráveis à reciclagem. Há o perigo de que algumas tecnologias para remoção de hemiceluloses antes da polpação possam produzir fibras mais suscetíveis a quebra por fragilidade, principalmente quando da reciclagem. Da mesma forma, altos níveis de cargas de enchimento, ceras, resinas de resistência a úmido e alguns tipos de tintas curáveis continuarão a pôr desafios à reciclagem de papel.

ABSTRACT

“Saving a valuable resource – fibers” is the reason that many people give when asked why it is a good idea to recycle paper. But the quality and cost of fibers that can be obtained from post-consumer waste paper depends, to a critical extent, on how it was manufactured and converted. The recyclability of printing paper has been favorably affected in recent decades by the transition to alkaline papermaking conditions. Conventional dry-strength agents, such as cationic starch, have been found to be very compatible with recycling. In addition, recent work suggests that the lifetime of kraft fibers can be prolonged by refining strategies that emphasize external fibrillation and preservation of bulk. But some other trends are likely to be unfavorable to recycling. There is a danger that some technologies to remove hemicelluloses prior to pulping will yield fibers that are more susceptible to brittle failure, especially when they are recycled. Also, high levels of fillers, wax, wet-strength resins, and some forms of curable inks will continue to pose challenges to paper recycling.

INTRODUÇÃO

Fibras celulósicas são um recurso precioso. Parece constrangedor sempre que fibras de celulose são usadas apenas uma vez e em seguida descartadas. Mas em muitos casos a qualidade de fibras celulósicas recicladas é menor em comparação àquelas de celulose nova. As propriedades das fibras podem sofrer ao serem transformadas em

INTRODUCTION

Cellulosic fibers are a precious resource. It seems a shame whenever pulp fibers are used just once and then thrown away. But in many cases the quality of recycled cellulosic fibers is lower in comparison to freshly produced pulp. Properties of the fibers can suffer when they are made into paper, which is then dried,

*Referências do Autor / Author's references:

Departamento de Biomateriais Florestais, Universidade Estadual da Carolina do Norte, Raleigh, NC 27695-8005, EUA. E-mail: hubbe@gw.ncsu.edu
Department of Forest Biomaterials, North Carolina State University, Raleigh, NC 27695-8005 USA. E-mail: hubbe@gw.ncsu.edu

papel, que, em seguida, é secado, impresso, armazenado, destintado e desintegrado. Este artigo quer considerar se o processo de fabricação pode ser ajustado de modo a preservar a qualidade das fibras, permitindo que sejam recicladas mais vezes [1-10]. Em outras palavras, podemos projetar papel para ser reciclado?

Este artigo procurará responder à pergunta dividindo-a em duas partes. Primeiramente consideraremos a questão: “Quais são algumas das causas fundamentais da redução de qualidade das fibras quando passam pelo ciclo de fabricação, uso e reciclagem do papel?”. Em seguida consideraremos: “O que os fabricantes de papel podem fazer a esse respeito?”.

Danos às fibras resultantes da fabricação, utilização e reciclagem do papel

A **Tabela 1** relaciona alguns fatores-chave que podem levar à deterioração da qualidade das fibras durante as atividades associadas à fabricação, utilização e reciclagem do papel. Todos esses processos ocorrerão, pelo menos em certo grau, durante o processamento do papel, mas o grau de degradação dependerá de muitos fatores.

Hidrólise ácida

A celulose das fibras para fabricação de papel tende a romper se o material for exposto a condições ácidas. Papel fabricado em ambiente ácido tende a se tornar quebradiço durante a armazenagem, especialmente se as condições de armazenamento forem quentes e úmidas [11-14]. O maior dano tem sido causado pelo uso de sulfato de alumínio ácido (alume de papelero), tipicamente usado em combinação com aditivos de colagem com breu (colofônia). Ficou demonstrado que papel de livros produzidos após a invenção da colagem com breu-alume tem apresentado tendência de se tornar quebradiço muito mais rapidamente

printed, stored, de-inked, and repulped. This article will consider whether the manufacturing process can be adjusted in such ways as to preserve the quality of the fibers, allowing them to be recycled more times [1-10]. In other words, can we design paper to be recycled?

This article will attempt to answer the question by breaking it into two parts. First we will consider the question: “What are some of the root causes of the decrease in quality of fibers when they pass through the cycle of paper manufacturing, use, and recovery?” Then we will consider: “What can paper manufacturers do about it?”

Damage to fibers due to papermaking, use, and recycling

Table 1 lists some key factors that can lead to deterioration of fiber quality during papermaking, use, and recycling-related activities. All of these processes will occur to at least some extent during the processing of paper, but the extent of degradation depends on many factors.

Acid hydrolysis

The cellulose within papermaking fibers tends to break down if the material is exposed to acidic conditions. Paper made under acidic conditions tends to become brittle during storage, especially if the conditions of storage are warm and moist [11-14]. The greatest damage has been caused by papermakers’ use of acidic aluminum sulfate (papermaker’s alum), which is typically used in combination with rosin sizing additives. It has been shown that the paper in books produced after the invention of rosin-alum sizing has tended to become brittle much more quickly

Tabela 1. Fatores que podem contribuir para a diminuição da qualidade de fibras kraft recuperadas

Table 1. Factors that can contribute to decreased quality of recovered kraft fibers

Hidrólise ácida, resultando em redução da massa molecular da celulose [11-14] <i>Acid hydrolysis, resulting in decreased molecular mass of cellulose [11-14]</i>
Perda de flexibilidade e conformabilidade no estado úmido, resultando em pior ligação [15-44] <i>Loss of flexibility and conformability in the wet state, resulting in poorer bonding [15-44]</i>
Contaminação (inclusive tintas, ceras, matéria hidrofóbica e tratamentos de resistência a úmido) [45-53] <i>Contamination (including inks, waxes, hydrophobic matter, and wet-strength treatments) [45-53]</i>
Carga de enchimento (afetando adversamente o rendimento, pois grande parte se perde durante o processo de reciclagem do papel) [54-56] <i>Filler (adversely affecting yield, since much is lost during the paper recycling process) [54-56]</i>
Surfactantes (às vezes causando dificuldades de colagem e resistência reduzida) [57-60] <i>Surfactants (sometimes causing difficulties in sizing and reduced strength) [57-60]</i>

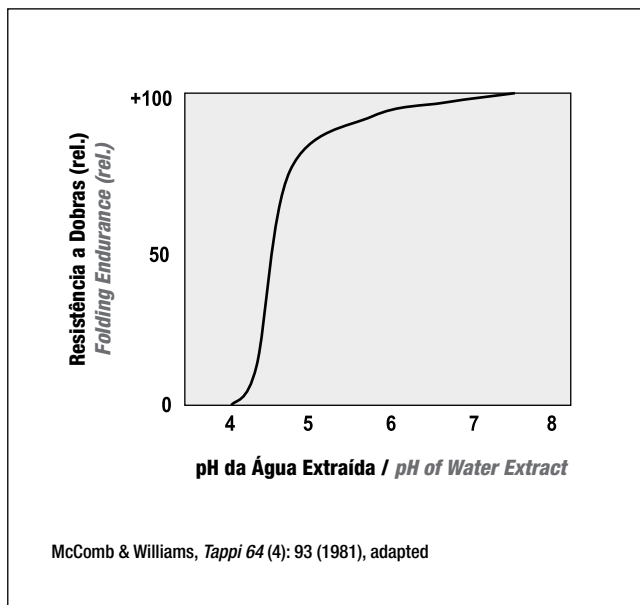


Figura 1. Dependência da resistência a dobras ao pH de água extraída do papel (Ref. 62, figura redesenhada) / **Figure 1.** Dependency of the folding endurance on the pH of extract water from the paper (Ref. 62, figure redrawn)

que aquele da maioria dos livros produzidos anteriormente [61]. A **Figura 1** mostra clara dependência da resistência a dobras do papel ao pH da sua superfície, conforme determinado por teste de extração de água [62].

Felizmente, problemas resultantes da hidrólise ácida do papel tornaram-se menos sérios ao longo das três últimas décadas [63-65]. Isso devido à crescente popularidade da fabricação de papel em condições alcalinas com carga de carbonato de cálcio, isso especialmente na fabricação de papéis de imprimir. O carbonato de cálcio tampona o pH na faixa alcalina.

Como os papeleiros bem sabem, a seção secadora de uma máquina de papel pode ser bem quente e úmida, sendo por isso razoável esperar que alguma hidrólise ácida aconteça antes mesmo de o papel deixar a máquina. A **Figura 2** apresenta resultados de um dos poucos estudos realizados com o objetivo de se entender tais efeitos [66]. Quando a polpa celulósica era apenas secada, não ocorria mudança significativa na viscosidade da celulose, indicando que a massa molecular não mudava. Mesmo a alta temperatura e não obstante diferentes condições de refino, a secagem das fibras em atmosfera seca não é causa de perda detectável de massa molecular. Em contraposição, observou-se marcante perda de massa molecular quando a polpa era aquecida durante 15 minutos em estado úmido para 120°C ou mais. Esses últimos testes foram feitos em um reator de pressão a fim de evitar perdas de vapor d'água.

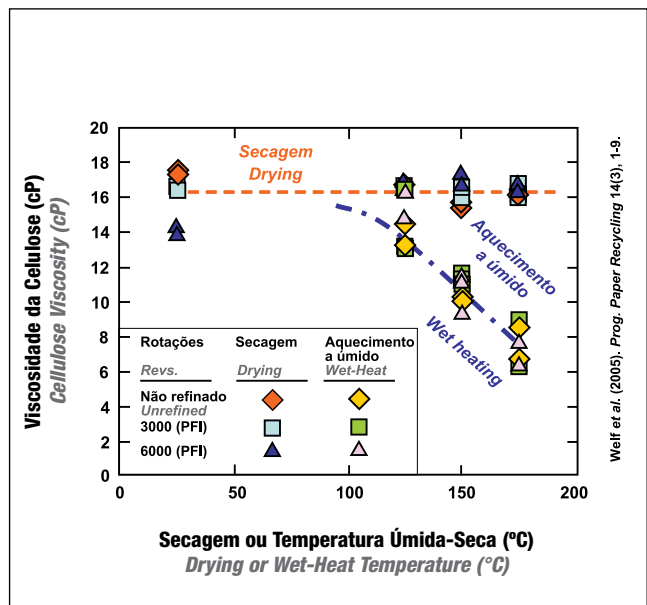


Figura 2. Efeitos da secagem de fibras celulósicas vs. seu aquecimento por 15 minutos em condições úmidas na viscosidade da celulose, uma indicação da massa molecular (Ref. 66, figura redesenhada)

Figure 2. Effects of drying of cellulose fibers vs. heating them for 15 minutes in the moist conditions on the viscosity of the cellulose, an indication of molecular mass (Ref. 66, figure redrawn)

than most books produced earlier [61]. **Figure 1** shows a clear dependency of paper's folding endurance on its surface pH, as determined by a water extraction test [62].

Fortunately, problems due to acid hydrolysis of paper have become less serious during the past three decades [63-65]. This is because of the increasing popularity of alkaline papermaking conditions with calcium carbonate filler, especially when manufacturing the printing grades of paper. Calcium carbonate buffers the pH in the alkaline range.

As papermakers know well, the drier section of a paper machine can be quite warm and humid. It is reasonable to expect some acid hydrolysis to take place even before the paper leaves the paper machine. **Figure 2** shows results from one of the few studies carried out in an effort to understand such effects [66]. When cellulose pulp was merely dried, there was no significant change in the viscosity of the cellulose, indicating that the molecular mass did not change. Even at high temperature and despite differing conditions of refining, drying of the fibers in a dry atmosphere did not result in a detectable loss of molecular mass. By contrast, marked loss in molecular mass was observed when the pulp was heated for 15 minutes while moist to 120°C or higher. These latter tests were done in a pressure reactor in order to prevent water vapor from escaping.

A **Figura 3** fornece uma representação esquemática do que pode estar acontecendo com a nanoestrutura de fibras celulósicas quando submetidas a diferentes níveis de hidrólise ácida [53]. Nesta figura o material celulósico é representado como uma estrutura porosa. As linhas cheias no interior da estrutura representam moléculas individuais de celulose. Conforme indicado pelo quadro central da figura, espera-se que um grau moderado de hidrólise ácida possa clivar as moléculas de celulose em pontos aleatórios, mas ainda assim poderá haver sobreposição e redundância suficientes, de modo que a resistência e outros atributos se mantenham em larga medida inalterados. Contudo, pode-se esperar que se chegue a um ponto, em decorrência de nível suficiente de hidrólise, em que a estrutura hidrolisada da celulose não seja mais capaz de servir ao uso final desejado.

Perda de flexibilidade e inchamento

Fibras kraft sofrem alterações irreversíveis ao secarem [37, 43-44, 67-69]. Se forem recolocadas em água elas não incharão para a mesma grandeza anterior. Da mesma forma, as fibras secas e reumedecidas não serão tão flexíveis e conformáveis quanto antes do processo de secagem. O papel resultante tenderá a apresentar menor capacidade de ligação entre fibras, com resistência à tração mais baixa. A **Tabela 2** contém dados típicos obtidos durante certo trabalho correlato realizado no laboratório do autor [70]. As folhas formadas a partir de fibras secas e repolpadas eram mais fracas e sua capacidade de inchar com água resultou reduzida. O índice

Figure 3 provides a schematic representation of what may be happening to the nanostructure of cellulose fibers when they are subjected to different levels of acid hydrolysis [53]. In this figure, the cellulosic material is represented as a porous structure. The solid lines within that structure represent individual cellulose molecules. As indicated by the central frame of the figure, a moderate degree of acid hydrolysis is expected to cleave the cellulose molecules in random locations, but still there may be sufficient overlap and redundancy, so that the strength and other attributes are largely unchanged. However, one can expect there to come a point, following a sufficient level of hydrolysis, so that the hydrolyzed cellulose structure is no longer able to serve its expected end-use.

Loss of flexibility and swelling

Kraft fibers undergo irreversible changes when they are dried [37, 43-44, 67-69]. If they are placed back into water, they do not swell to the same extent as before. Also, the dried and rewetted fibers are not as flexible and conformable as they were before the drying process. The resulting paper tends to have reduced inter-fiber bonding, resulting in lower tensile strength. Table 2 shows typical data obtained during some related work carried out in the author's lab [70]. The sheets formed from dried and repulped fibers were weaker, and their ability to swell with water

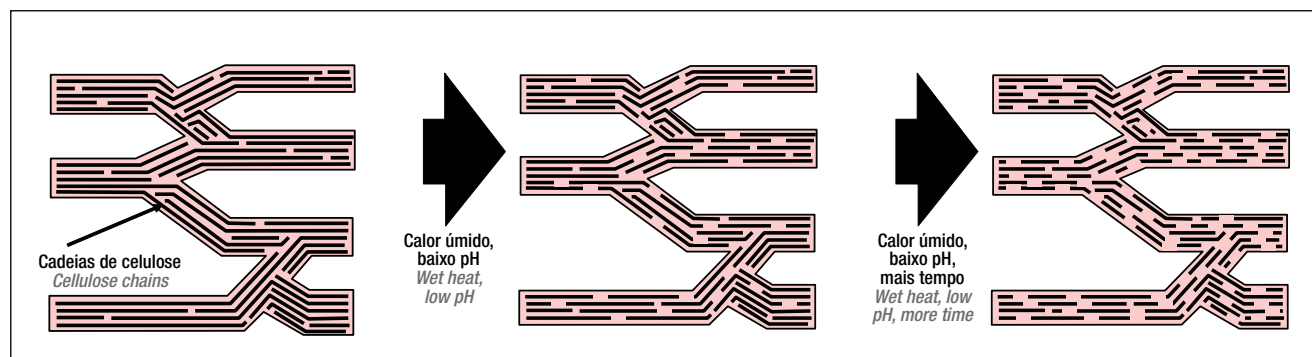


Figura 3. Representação esquemática da hidrólise progressiva de macromoléculas de celulose (linhas contínuas) numa nanoestrutura porosa e aberta de material celulósico [53] / **Figure 3.** Schematic representation of progressive hydrolysis of cellulose macromolecules (continuous lines) within a porous, open nanostructure of cellulosic material [53]

Tabela 2. Efeitos da secagem e do reumedecimento na resistência e capacidade de retenção de água de fibras kraft não branqueadas (inicialmente refinadas para 675 mL método Canadian Standard Freeness) [70] / **Table 2.** Effects of drying and rewetting on the strength and water-holding ability of unbleached kraft fibers (initially refined to 675 mL Canadian Standard Freeness) [70]

Teste / Test	Unidades / Units	Nunca secadas / Never-dried	Recicladas / Recycled
Compressão STFI / STFI compression	klbf-ft/lb	8,75 +/- 0,60	7,30 +/- 0,54
Comprimento de ruptura / Breaking length	km	5,87 +/- 0,37	4,43 +/- 0,20
Índice de retenção de água / Water retention value	Porcentagem / Percent	212 +/- 6	167 +/- 3

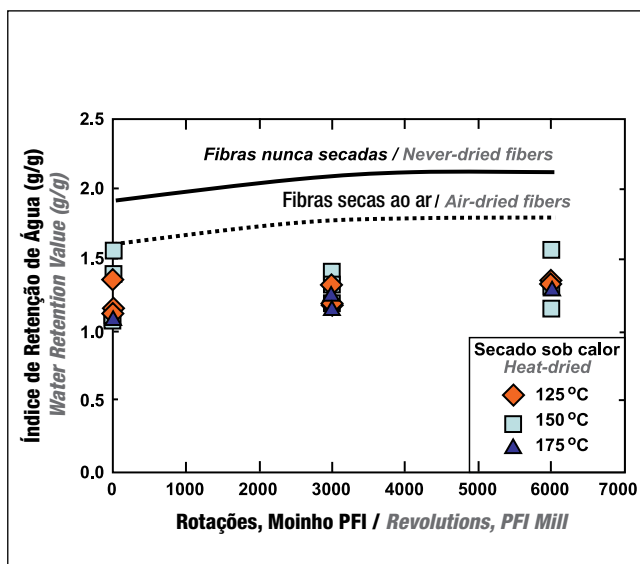


Figura 4. Efeito da refinação seguida de secagem sob várias temperaturas na capacidade de retenção de água (teste de centrifugação) de fibras kraft branqueadas [66]; figura redesenhada / **Figure 4.** Effect of refining then drying at various temperatures on the water-holding ability (centrifugation test) of bleached kraft fibers [66]; figure redrawn

de retenção de água da polpa é a relação entre a água e os sólidos celulósicos depois de um plugue de fibras ter sido submetido a um efeito padrão de centrifugação que remove principalmente água entre fibras.

A perda de capacidade de inchamento é um dos elementos-chave para o entendimento do efeito da secagem na capacidade das fibras formarem uma folha de papel resistente. Em trabalho relacionado, fibras kraft branqueadas foram refinadas para diferentes graus e em seguida secadas e convertidas em folhas manuais [66]. Como mostrado na **Figura 4**, a secagem a quente causou efeito maior quando comparada a secagem nas condições laboratoriais padrão de 50% de umidade relativa.

Fibras kraft e outras fibras originadas de polpação química tendem a passar por mudanças muito mais significativas durante a secagem em comparação a fibras de polpação mecânica. Essas diferenças têm sido atribuídas a uma maior porosidade das paredes celulares em pastas químicas. A **Figura 5** mostra os resultados de testes de exclusão de soluto utilizando moléculas de dextrano de diferentes massas moleculares para investigar as distribuições do tamanho dos poros de vários tipos de fibras celulósicas [69]. Conforme indicado, a pasta termomecânica (TMP) permitiu a permeação de macromoléculas com diâmetro hidrodinâmico efetivo entre 0,8 e 2,2 nm. Tais macromoléculas dissolvidas podem deformar-se, o que influi em sua capacidade de penetrar em poros pequenos. Comparativamente, processos de polpação e branqueamento tenderam a abrir poros um tanto maiores, capazes de acomodar macromoléculas neutras com diâmetros hidrodinâmicos na faixa de tamanhos entre 2,2 e 10,5 nm. Esses efeitos são atribuídos à ruptura e solubilização da

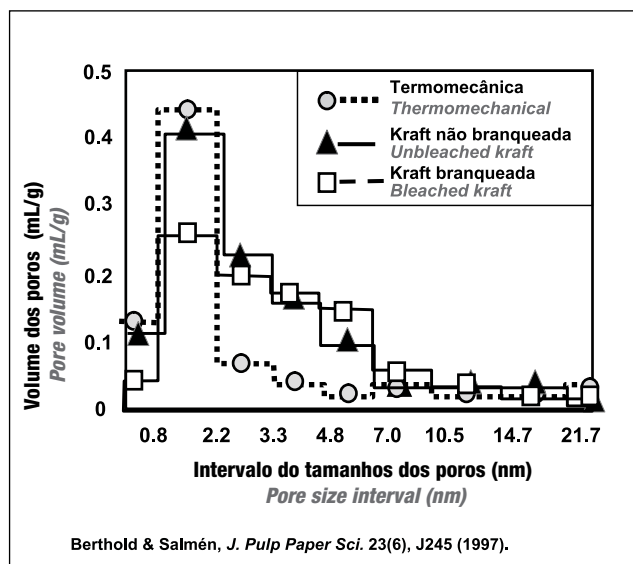


Figura 5. Volume aparente dos poros de pasta termomecânica, de polpa kraft não branqueada e polpa kraft branqueada em função do tamanho dos poros [69]; figura redesenhada / **Figure 5.** Apparent pore volume of thermomechanical pulp, unbleached kraft pulp, and bleached kraft pulp as a function of pore size [69]; figure redrawn

was reduced. The water retention value is the ratio of water to cellulosic solids after a plug of fibers has been subjected to a standard level of centrifugation, which mainly removes water from between the fibers.

The loss of swelling ability is one of the keys to understanding the effect of drying on the fibers' ability to form strong sheet of paper. In related work, bleached kraft fibers were refined to different levels and then dried and formed into handsheets [66]. As shown in **Figure 4**, heated drying caused a greater effect compared to drying under the standard laboratory conditions of 50% relative humidity.

Kraft fibers and other chemically pulped fibers tend to experience much more significant changes during drying, compared to mechanical pulp fibers. These differences have been attributed to greater porosity of the cell walls in chemical pulps. **Figure 5** shows the results of solute exclusion tests, using dextran molecules of different molecular mass, to probe the pore size distributions of different kinds of pulp fibers [69]. As shown, the thermomechanical (TMP) pulp allowed permeation of macromolecules having an effective hydrodynamic diameter between 0.8 and 2.2 nm. Such dissolved macromolecules are able to deform, which affects their ability to penetrate into small pores. By comparison, pulping and bleaching processes tended to open up somewhat larger pores, able to accommodate neutral macromolecules having hydrodynamic diameters in the size range between 2.2 and 10.5 nm. These effects are attributed to the breakdown and

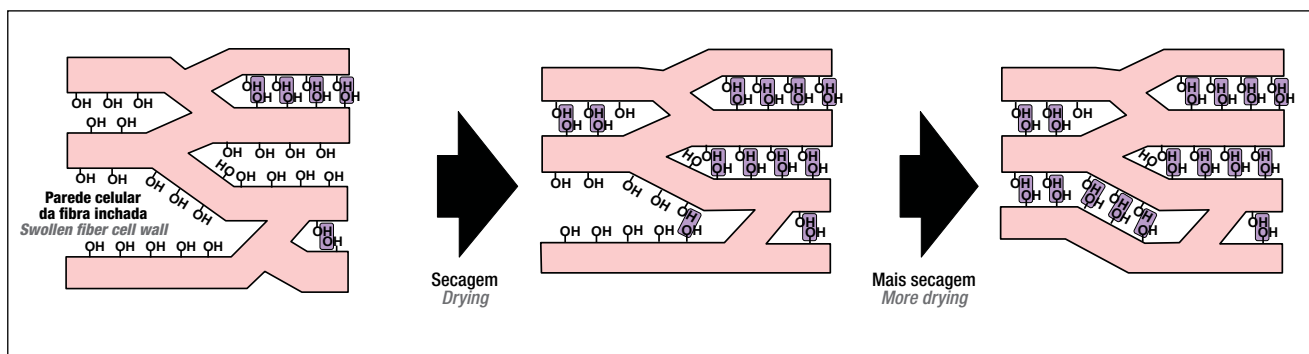


Figura 6. Modelo esquemático das alterações propostas em fibras kraft quando são secadas. As áreas sombreadas indicam ligação cooperativa por pontes de hidrogênio no material celulósico [53] / **Figure 6.** Schematic model of proposed changes in kraft fibers when they are dried. Shaded areas indicate cooperative hydrogen bonding within the cellulosic material [53]

lignina durante a polpação e o branqueamento, processos que deixam para trás os espaços antes ocupados pelos domínios da lignina.

A **Figura 6** exhibe mecanismo proposto para explicar as alterações parcialmente irreversíveis nos tamanhos dos poros de polpas kraft quando são secadas. Novamente, a celulose é descrita como tendo uma nanoestrutura aberta, com muitos poros na faixa de tamanhos de aprox. 2 a 50 nm. Forças capilares tendem a fechar esses poros durante a secagem [71-72]. A tendência ao fechamento dos poros é favorecida não somente pelas forças capilares, mas também pelas condições quentes e úmidas durante a secagem, que fazem com que o material seja mais facilmente deformado [73-76]. O mecanismo que favorece a fragilização é favorecido, por sua vez, por baixo pH ou baixo teor de grupos ácidos nas fibras. Propõe-se que quando se formam ligações por pontes de hidrogênio entre arranjos altamente regulares de moléculas de celulose em superfícies adjacentes, poderá haver um efeito cooperativo. Tal como no caso de um zíper, espera-se que o arranjo resultante de ligações por pontes de hidrogênio adjacentes forme uma zona semicristalina, tornando difícil reabrir os poros originais quando o material for reumedecido [53].

A **Figura 7** oferece evidência de que muitos dos poros de pastas químicas não se reabrem depois de o material ter sido secado [67]. Os resultados representados pelos losangos e pela linha cheia foram obtidos secando-se as fibras de sulfito para diferentes níveis de umidade, utilizando-se em seguida um método de substituição por solvente para preparação das fibras para análise da área superficial. Como mostrado, a área superficial das fibras diminuiu à medida em que as fibras eram secadas abaixo de teor de umidade de aprox. 60%, permanecendo somente uma pequena fração da área superficial original quando as fibras eram secadas mais completamente. Os símbolos quadrados e a linha pontilhada indicam como somente parte do volume dos poros poderia ser restaurado se fibras parcialmente secas fossem novamente completamente reumedecidas. Conforme indicado, no caso de fibras

solubilization of lignin during pulping and bleaching, processes that leave behind the spaces once occupied by the lignin domains.

Figure 6 provides a proposed mechanism to account for the partly irreversible changes in pore sizes of kraft pulps when they are dried. Again, the cellulose is depicted as having an open nanostructure, with many pores in the size range of about 2 to 50 nm. Capillary forces tend to draw these pores shut during drying [71-72]. The tendency of the pores to close is favored not only by the capillary forces, but also by the hot, wet conditions during drying, causing the material to be more easily deformed [73-76]. The mechanism favoring embrittlement is favored by low pH or a low content of acidic groups on the fibers. It is proposed that when hydrogen bonds form between highly regular arrangements of cellulose molecules on adjacent surfaces, there can be a cooperative effect. As with a zipper, the resulting arrangement of adjacent hydrogen bonds is expected to form a semi-crystalline zone, making it difficult to reopen the original pores when the material is rewetted [53].

Figure 7 provides evidence that many of the pores in chemical pulps do not open again after the material has been dried [67]. The results represented by the diamond symbols and solid line were obtained by drying the sulfite fibers to different moisture levels, then using a solvent replacement method to prepare the fibers for surface area analysis. As shown, the surface area of the fibers decreased as the fibers were dried below about 60% moisture content, and only a small fraction of the original surface area remained once the fibers had been dried more completely. The square symbols and dotted line indicate how only part of the pore volume could be restored if partially dried fibers were completely rewetted again. As shown, in the case of completely

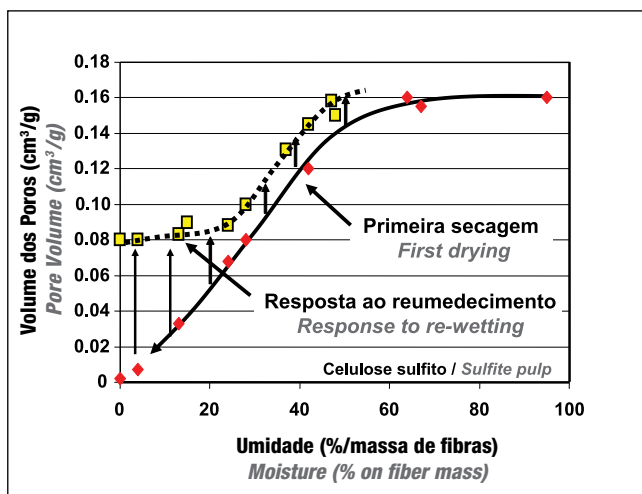


Figura 7. Efeito da secagem para diferentes teores de umidade no volume dos poros de polpa química, conforme determinado por adsorção de N_2 após secagem por substituição com solvente (ref. 67, figura redesenhada) / **Figure 7.** Effect of drying to different moisture contents on the pore volume of chemical pulp, as determined by N_2 adsorption after solvent-replacement drying (ref. 67, figure redrawn)

completamente secas apenas cerca de metade do volume dos poros foi recuperado quando as fibras foram umedecidas.

Um dos efeitos do processo agora descrito é que o material celulósico se torna menos permeável a aditivos utilizados na fabricação de papel. Esse efeito é ilustrado na **Figura 8**, que se origina de estudo em que polpas foram expostas a um polímero catiônico [77; vide também 43, 78]. Conforme mostrado, a quantidade de polímero possível de ser adsorvido sobre e nas fibras celulósicas aumentou acentuadamente com o decrescer da massa molecular. A maior capacidade de adsorção das moléculas menores foi atribuída à sua capacidade de permeação nas paredes celulares; mas sucessivos ciclos de secagem reduziram progressivamente a adsorção dessa classe de polímeros, indicando o fechamento irreversível de alguns dos poros nas paredes celulares das fibras. A difusão gradual de polímeros solúveis em água no interior das fibras é atribuível à sua natureza flexível, além da atração carga-carga. Felizmente, os efeitos da permeação dos polímeros demonstrados nos estudos citados ocorreram de forma relativamente lenta em comparação com o contato típico entre aditivos de fabricação de papel e fibras. Isso implica que em sua maior parte – inclusive o amido catiônico – os aditivos poliméricos tendem a ficar externamente, nas superfícies das fibras, onde podem contribuir efetivamente para a resistência do papel e outros benefícios para o papelero.

Outra consequência da secagem é que as fibras se tornam menos flexíveis, mesmo após serem repostas em água [68]. Esse efeito está representado na **Figura 9** para fibras kraft não branqueadas [7]. Os resultados foram obtidos a partir de observações microscópicas de fibras individuais secas em

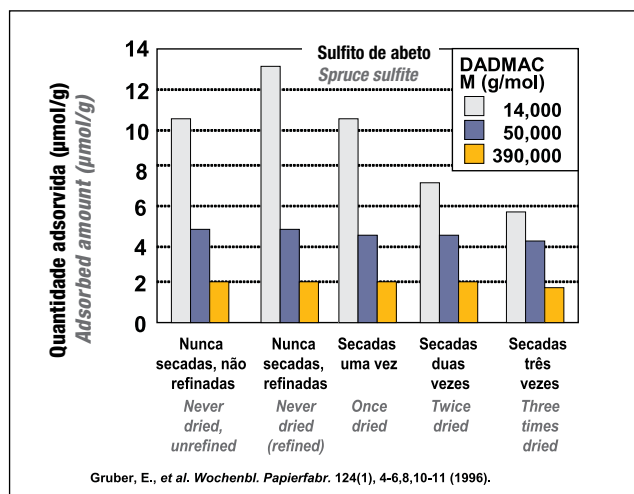


Figura 8. Efeito dos ciclos de secagem na capacidade de fibras de sulfito de abeto adsorver polímero catiônico linear de alta carga de diferentes massas moleculares (ref. 77, figura redesenhada) / **Figure 8.** Effect of drying cycles on the ability of spruce sulfite fibers to adsorb high-charge linear cationic polymer of different molecular mass (ref. 77, figure redrawn)

dried fibers only about half of the pore volume was regained when the fibers were wetted.

One of the effects of the process just described is that the cellulosic material becomes less permeable to papermaking additives. This effect is illustrated in **Figure 8**, which comes from a study in which pulps were exposed to a cationic polymer [77; see also 43, 78]. As shown, the amount of polymer able to adsorb onto and into the pulp fibers increased markedly with decreasing molecular mass. The greater ability of the smaller molecules to adsorb was attributed to their ability to permeate into the cell walls. But successive drying cycles progressively decreased the adsorption of this class of polymers, indicating the irreversible closure of some of the pores in the cell walls of the fibers. The gradual diffusion of water-soluble polymers into fibers is attributable to their flexible nature, in addition to charge-charge attraction. Fortunately, the polymer permeation effects shown in the cited studies took place relatively slowly, compared to the typical contact between papermaking additives and fibers. That implies that most polymeric additives – including cationic starch – tend to stay out, at the fiber surfaces, where they can contribute effectively to paper strength and other benefits to the papermaker.

Another consequence of drying is that the fibers become less flexible, even after they are placed back into water [68]. This effect is shown in **Figure 9** for unbleached kraft fibers [7]. The results were obtained from microscopic observations of individual

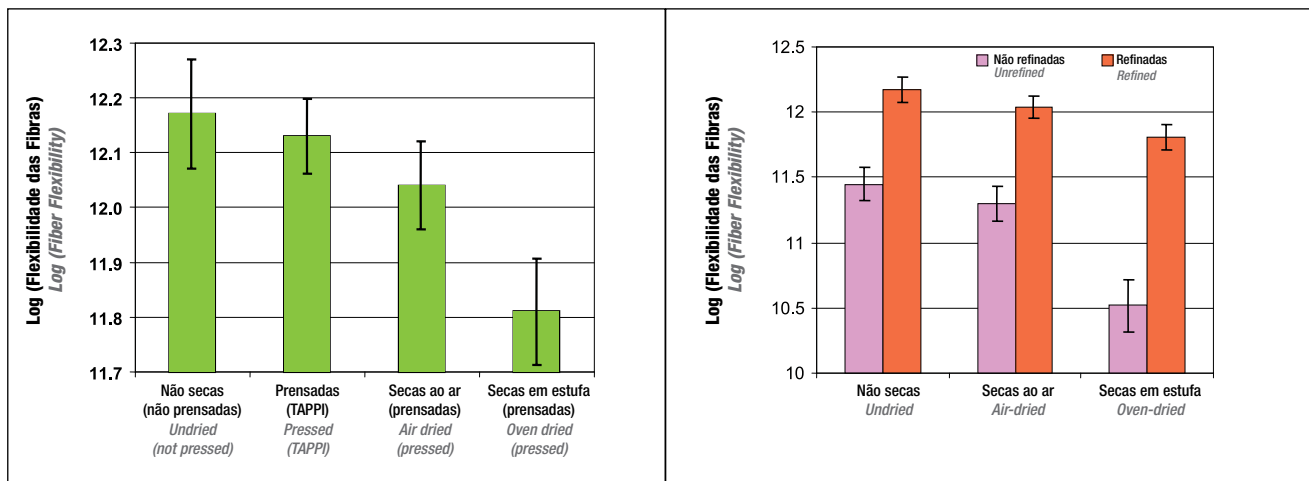


Figura 9. Efeito da secagem na flexibilidade de fibras kraft não branqueadas. Esquerda: Efeitos da prensagem, secagem a temperatura ambiente ou secagem em estufa (105°C) [7]. Direita: Efeitos da secagem, quando comparadas fibras refinadas vs. não refinadas [8] / **Figure 9.** Effect of drying on flexibility of unbleached kraft fibers. Left: Effects of pressing, drying at room temperature, or oven drying (105°C) [7]. Right: Effects of drying, when comparing refined vs. unrefined fibers [8]

contato com lâminas de vidro que tinham sido envolvidas em tela metálica muito fina. A área não ligada adjacente a cada arame foi usada para calcular a flexibilidade com base em procedimento e análise desenvolvidos por Steadman e Luner [79]. Conforme indicado no quadro esquerdo da **Figura 9**, o efeito da secagem ao ar a temperatura ambiente não foi significativo ao nível de confiança de 95%; contudo, secagem em estufa (105°C) resultou em forte redução da flexibilidade a úmido (compare a barra mais à direita com as duas barras da extrema esquerda).

O quadro direito da Figura 9 mostra, em primeiro lugar, que a refinação das fibras antes da secagem resultou em aumento significativo da flexibilidade [8]. Isso corresponde ao que seria de se esperar, pois a refinação delamina as fibras internamente. Conforme indicado pelas barras hachuradas da figura, a secagem das fibras refinadas causou redução relativamente pequena da flexibilidade após o reumedecimento dessas fibras.

Wang *et al.* propuseram um mecanismo que esclarecesse não somente a perda da capacidade de inchamento de fibras kraft ao serem secadas, mas também por que um processo de refinação subsequente foi apenas parcialmente eficaz em restaurar a capacidade de inchamento [88]. No caso das fibras não refinadas seria de se esperar que as fibrilas de celulose estejam organizadas em padrões regulares nas paredes celulares, possibilitando que alguns dos poros pequenos no interior do material se fechem firmemente em consequência da secagem. Esse efeito está representado pela primeira seta no quadro esquerdo da **Figura 10**, que representa um conjunto de fibrilas celulósicas numa parede celular, todas dispostas perpendicularmente ao plano de visão. Espera-se que uma refinação subsequente aja em escala intermediária no interior do material celulósico, abrindo alguns espaços lamelares nas paredes celulares. Mas é razoável esperar que

fibers dried in contact with glass slides that had been wrapped with very fine metal wire. The non-bonded area adjacent to each wire was used to calculate the flexibility, based on a procedure and analysis developed by Steadman and Luner [79]. As shown in the left frame of Figure 9, the effect of air drying at room temperature was not significant at the 95% confidence level; however, oven-drying (105°C) resulted in a strong reduction in wet flexibility (compare the right-most bar with the two bars at the far left).

The right frame of Figure 9 shows, first of all, that refining of the fibers before drying yielded a significant increase in flexibility [8]. This is as one would expect, since refining internally delaminates the fibers. As shown by the cross-hatched bars in the figure, drying of the refined fibers caused only a relatively small decrease in flexibility after rewetting of the fibers.

Wang et al. proposed a mechanism to account not only for the loss of swellability of kraft fibers when they are dried, but also why subsequent refining was only partly effective in restoring the swellability of the fibers [88]. In the case of the unrefined fibers, the cellulose fibrils can be expected to be organized into regular patterns in the cells walls, enabling some of the small pores within the material to close up tightly as a result of drying. This effect is represented by the first arrow in the left-hand frame of Figure 10, which represents an array of cellulosic fibrils in a cell wall, all arranged perpendicular to the plane of view. Subsequent refining is expected to act at an intermediate scale within the cellulosic material, opening up some lamellar spaces within the cell walls. But it is reasonable to expect that

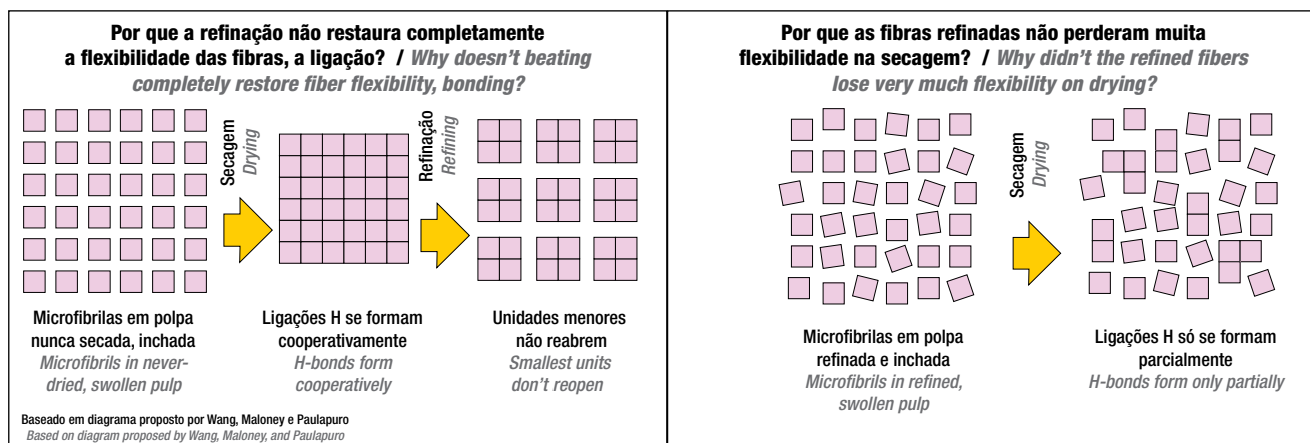


Figura 10. Esquerda: Diagrama baseado em um original de Wang, Maloney e Paulapuro [80], que o usaram para explicar por que a secagem de fibras kraft leva à perda irreversível da capacidade de inchamento e maior rigidez das fibras repostas em água; o processo indicado pela segunda seta pode explicar por que uma refinação comum não restaura toda a área superficial interna das fibras como antes de terem sido secadas. Direita: Efeito proposto da refinação, que pode resultar em diminuição da regularidade das fibrilas no interior da fibra, de modo que uma secagem subsequente não resulta em tanto desenvolvimento de domínios semicristalinos localizados / **Figure 10.** Left: Diagram based on an original by Wang, Maloney and Paulapuro [80], who used it to explain why drying of kraft fibers leads to irreversible loss of swellability and higher stiffness of the fibers placed back in water; the process indicated by the second arrow can explain why ordinary refining does not restore all of the internal surface area of the fibers before they were dried. Right: Proposed effect of refining, which may result in a decreased regularity of fibrils within the fiber, so that subsequent drying does not result in as much development of localized semi-crystalline domains

os conjuntos menores de fibrilas devam ser muito resistentes à abertura, isso em função da compressão externa aplicada e forças de cisalhamento. Assim, os autores citados propuseram que alguns dos poros originais das fibras não tornam a se abrir depois de a celulose secada ser submetida a níveis normais de refinação.

Até o momento não houve explicação definitiva quanto à razão pela qual as fibras refinadas do quadro direito da Figura 9 não enrijeceram aproximadamente na mesma grandeza das fibras não refinadas quando cada amostra foi secada. É proposto, tentativamente, que o efeito esteja relacionado com o estado de organização das fibrilas de celulose. Conforme indicado no quadro direito da Figura 10, seria de se esperar que uma refinação suficientemente vigorosa seja capaz de romper a regularidade das fibrilas de celulose em toda a estrutura das fibras, reduzindo assim a grandeza a que o material, mais tarde, é capaz de coalescer em domínios semelhantes a cristais em decorrência da secagem.

Contaminação (tintas, cera, *stickies*, matéria hidrofóbica, resinas de resistência a úmido, corantes)

Muito se tem escrito sobre os efeitos de várias substâncias contaminadoras da qualidade das fibras recicladas [45-53]. Por exemplo, tintas e vários corantes mudam a aparência das fibras, dificultando para o reciclador a produção de produtos de aparência uniforme, e pode haver dificuldades especiais para a obtenção de altos níveis de alvura. Ceras e *stickies* podem afetar adversamente o processo de fabricação de papel, resultando em manchas no produto e até mesmo causando problemas em operações de conversão e impressão. Altos níveis de resina de resistência a úmido, revestimentos tra-

the smallest assemblages of fibrils ought to be very resistant to being opened, as a result of externally applied compression and shear forces. So, the cited authors proposed that some of the original pores of the fibers do not open up again after the pulp is dried when subjected to ordinary levels of refining.

Up to this point there has been no definitive explanation as to why the refined fibers in the right-hand frame of Figure 9 did not stiffen to nearly the same extent as the unrefined fibers when each sample was dried. It is tentatively proposed that the effect is related to the state of organization of the cellulose fibrils. As indicated in the right-hand frame of Figure 10, sufficiently vigorous refining might be expected to disrupt the regularity of cellulose fibrils throughout the fiber structure, thus decreasing the extent to which the material later is able to coalesce into crystal-like domains as a result of drying.

Contaminação (tintas, cera, *stickies*, matéria hidrofóbica, resinas de resistência a úmido, corantes)

Much has been written about the effects of various contaminating substances on the quality of recycled fibers [45-53]. For example, inks and various dyes change the appearance of fibers, making it more difficult for the recycler to produce products of uniform appearance, and there may be particular difficulties in achieving high levels of brightness. Waxes and sticky materials can adversely affect the papermaking process, resulting in spots in the product, and even causing problems in converting and printing operations. High levels

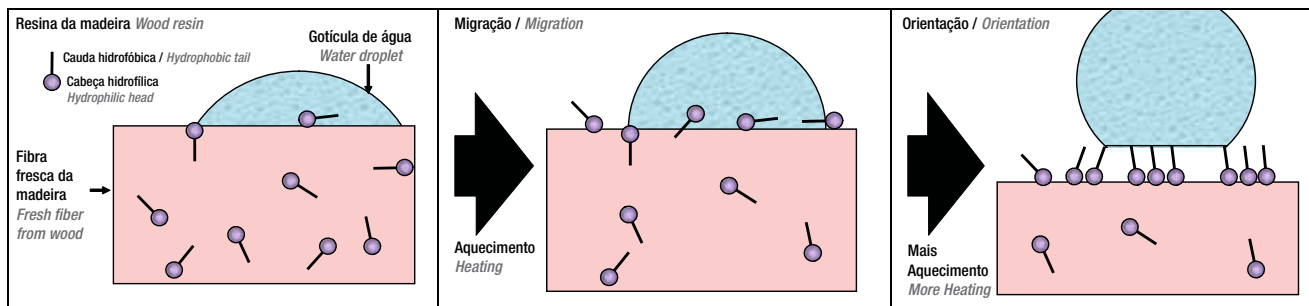


Figura 11. Ilustração esquemática da migração de substâncias tensoativas, tais como ácidos graxos ou ácidos resiníferos, para as superfícies de fibras de papel durante sua utilização e armazenagem, resultando em aumento hidrofóbico (autocolagem) [83-84] / **Figure 11.** Schematic illustration of the migration of surface-active substances, such as fatty acids or resin acids, to the surfaces of paper fibers during the usage and storage of paper, resulting in increased hydrophobicity (self-sizing) [83-84]

tados por radiação ultravioleta e revestimentos metalizados dificultam a produção de produtos de papel de alta qualidade a partir de fibras recicladas. Os surfactantes usados durante o destintamento de papel podem interferir na colagem hidrofóbica de papel reciclado.

A **Figura 11** ilustra um processo de que não se toma às vezes conhecimento quando são considerados os efeitos de vários contaminantes, principalmente casos em que os materiais apresentam caráter oleofílico ou tensoativo, ou seja, materiais que podem gradualmente aflorar às superfícies das fibras durante a utilização ou armazenagem do papel. No caso considerado na figura, tal migração foi de um tipo que tende a reduzir a capacidade de umedecimento do papel [81-82]. Esse efeito é chamado de “autocolagem” [83-84]. Autocolagem ocorre com frequência quando há ácidos graxos ou ácidos resiníferos na polpa.

Algumas estratégias para fazer o papel mais reciclável

O restante deste artigo vai considerar meios de minimizar danos à qualidade das fibras durante os processos de fabricação, secagem, conversão, utilização e reciclagem do papel. A **Tabela 3** fornece uma lista geral das estratégias a serem discutidas.

Seja cauteloso quanto à pré-extração

Tem sido proposta a remoção de hemicelulose de cavacos de madeira antes da polpação kraft [85-91]. As motivações podem incluir a redução dos custos de branqueamento e a

of wet-strength resin, UV-cured coatings, and metalized coatings make it more difficult to produce high quality paper products from recycled fibers. The surfactants used during the deinking of paper can interfere with the hydrophobic sizing of recycled paper.

Figure 11 illustrates a process that is sometimes overlooked when considering the effects of various contaminants, especially in cases where the materials have oil-loving or surface-active character. That is, such materials can gradually come to the surfaces of fibers during usage or storage of the paper. In the case considered in the figure, such migration was of a type that tends to decrease the wettability of the paper [81-82]. This effect is called “self-sizing” [83-84]. Self-sizing often occurs when there are fatty acids or resin acids in the pulp.

Some strategies to make paper more recyclable

The remainder of this article will consider ways to minimize damage to fiber quality during the processes of paper manufacture, drying, converting, use, and recycling. **Table 3** provides a general list of the strategies to be discussed.

Be cautious regarding pre-extraction

It has been proposed to remove hemicellulose from woodchips prior to kraft pulping [85-91]. Motivations can include a reduction in bleaching costs and the

Tabela 3. Estratégias para fazer o papel mais reciclável / **Table 3.** Strategies to make paper more recyclable

Seja cauteloso quanto à pré-extração / <i>Be cautious regarding pre-extraction</i>
Refine suavemente, dando ênfase à fibrilação / <i>Refine gently, emphasizing fibrillation</i>
Use materiais de carga para propriedades ópticas e lisura, mas não exagere em seu uso / <i>Use fillers for optical and smoothness, but don't go crazy with them</i>
Use aditivos de resistência a seco / <i>Use dry-strength additives</i>
Evite secagem excessiva / <i>Avoid over-drying</i>

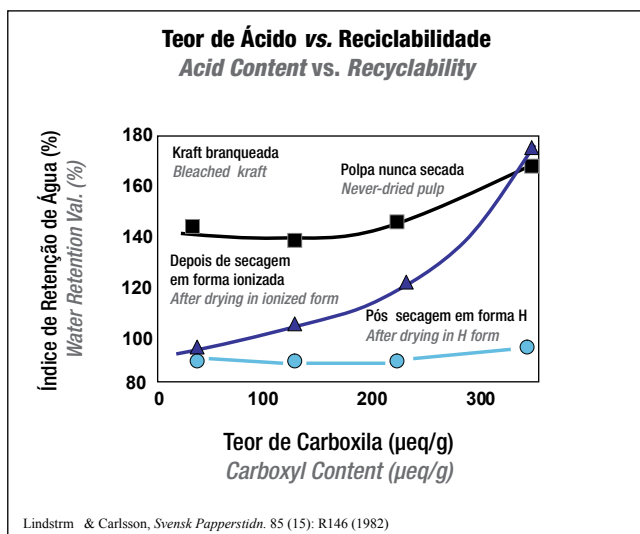


Figura 12. Efeito do teor de ácido carboxílico e da forma ionizada das fibras de fabricação de papel no seu índice de retenção de água, antes e depois da secagem (figura redesenhada) [93] / **Figure 12.** Effect of carboxylic acid content and ionized form of papermaking fibers on their water retention value before and after drying (figure redrawn) [93]

capacidade de usar a hemicelulose para várias finalidades, inclusive a produção de combustíveis líquidos. Tem sido assumido que, em certos casos, grande parte da hemicelulose pré-extraída seria de fato perdida das fibras durante os processos de polpação e branqueamento. Todavia, também parece que pode haver perdas significativas de propriedades de resistência a seco no caso de polpas das quais tenha sido removida a hemicelulose [87-88, 92].

As Figuras 12 e 13 dão evidência a modo promissor de maximizar o potencial de reciclagem de fibras para fabricação de papel. A Figura 12 ilustra um caso em que a maior resistência a perda de capacidade de inchamento (retenção de água) foi constatada em fibras que apresentavam alto nível de ácidos carboxílicos, existentes na forma dos correspondentes sais de sódio, quando a celulose foi secada [93]. Hemiceluloses são geralmente importantes contribuintes para o teor de ácido das fibras derivadas da madeira. Embora o trabalho representado pela figura tenha sido realizado em condições aquosas altamente artificiais, os resultados implicam que o melhor potencial de reciclagem deveria ser obtido ao usar fibras com elevado teor de ácidos carboxílicos, bem como formação do papel em condições alcalinas.

A Figura 13 compara a perda de resistência resultante da reciclagem de três diferentes amostras de fibras celulósicas com diferentes níveis de hemicelulose [94; vide também 92, 95-96]. Como indicado, a celulose com menor perda de capacidade de ligação entre fibras apresentava o maior nível de hemicelulose (xilana). A perda mais substancial de resistência à tração foi observada ao ser reciclada a polpa que apresentava o menor teor de xilana. Esses resultados são consistentes com mecanismo de fechamento irreversível

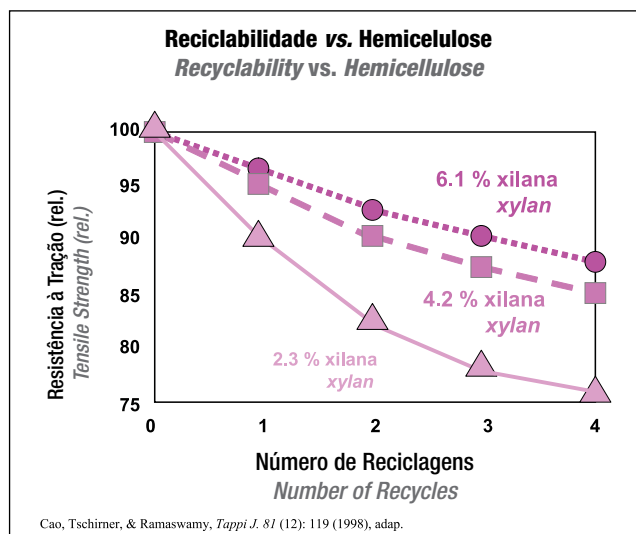


Figura 13. Efeito do teor de hemicelulose na resistência à tração de folhas manuais formadas a partir de fibras antes recicladas várias vezes (figura redesenhada) [94]

ability to use the hemicellulose for various purposes, including the production of liquid fuels. It has been assumed, in some cases, that much of the pre-extracted hemicellulose would be lost from the fibers anyway during the course of pulping and bleaching. However, it also appears that losses of dry-strength properties can be significant in the case of pulps from which hemicellulose has been removed [87-88, 92].

Evidence of a promising way to maximize the recycling potential of papermaking fibers is shown in Figures 12 and 13. Figure 12 shows a case in which the greatest resistance to loss of swelling ability (water retention) was found for fibers having a high level of carboxylic acids, which were in the form of the corresponding sodium salts when the pulp was dried [93]. Hemicelluloses generally are a main contributor to the acid content of wood-derived fibers. Though the work represented by the figure was carried out under highly artificial aqueous conditions, the results imply that the best recycling potential should be achieved when using fibers having a high content of carboxylic acids, as well as formation of the paper under alkaline conditions.

Figure 13 compares the strength loss resulting from the recycling for three different sets of pulp fibers having different levels of hemicellulose [94; see also 92, 95-96]. As shown, the pulp suffering the least loss in bonding ability had the highest level of hemicellulose (xylan). The most substantial loss of tensile strength was observed when recycling the pulp having the lowest xylan level. These results are consistent with a mechanism of irreversible pore closure during dry-

de poros durante a secagem. É provável que a presença de grupos de ácidos carboxílicos carregados resulte em menor ocorrência de fechamento de poros ou promova a reabertura de poros fechados ao serem as fibras recolocadas em água. O mecanismo fundamental para esses efeitos se deve à atração entre os grupos carregados e as moléculas de água, que são polares. Assim, quando grupos carboxila no interior das paredes celulares das fibras estão em sua forma carregada induzem pressão osmótica, que promove inchamento e a ampliação de espaços submicroscópicos de poros.

Refine suavemente, dando ênfase à fibrilação

É recomendado adotar nova abordagem estratégica quanto à refinação. Tem sido proposto que maior reciclabilidade pode ser mais bem obtida mediante alteração do equilíbrio entre a separação interna e externa entre fibrilas na estrutura das fibras [97]. Ainda que alguma fibrilação interna possa ajudar a tornar as fibras mais conformáveis favorecendo a formação de forte ligação entre fibras, ocorre uma perda associada irreversível na resistência inerente das fibras. Ainda, um alto nível de delaminação interna tende a tornar o papel resultante relativamente denso e translúcido. Em contraposição, se as condições de refinação forem projetadas para produzir fibrilação externa de preferência a delaminação interna, deveria ser possível obter aumentos substanciais nas ligações entre fibras, com dano mínimo às partes internas das fibras. Em princípio, tais fibras seriam aptas a mais ciclos de reciclagem.

Embora se tenha realizado algum trabalho no sentido de dar sustentação a essa ideia de “refinação externa” [80, 97-101], mais pesquisa será necessária para que se possam implementar sistemas práticos, energeticamente eficientes, que exerçam a ação de refinação principalmente nas partes externas de fibras kraft. A **Figura 14** mostra resultados de estudo que compara os efeitos relativos de diferentes equipa-

ing. It is likely that the presence of charged carboxylic acid groups either results in less pore closure or promotes reopening of the closed pores when the fibers are placed back into water. The mechanism underlying these effects is due to the attraction between the charged groups and water molecules, which are polar. Thus, when carboxyl groups within the fiber cell walls are in their charged form, they induce osmotic pressure, which promotes swelling and the enlargement of submicroscopic pore spaces.

Refine gently, emphasizing fibrillation

It is recommended to take a new strategic approach to refining. It has been proposed that greater recyclability may be best achieved by shifting the balance between internal and external separation between fibrils in the fiber structure [97]. Although some internal fibrillation can help to make the fibers more conformable, favoring the formation of strong inter-fiber bonding, there is an associated irreversible loss in the fibers' inherent strength. Also, a high level of internal delamination tends to make the resulting paper relatively dense and translucent. By contrast, if refining conditions are designed to impart external fibrillation, rather than internal delamination, it should be possible to achieve substantial increases in inter-fiber bonding with a minimum of damage to the inner parts of the fibers. In principle, such fibers would be able to be recycled more times.

Though some work has been carried out to support this idea of “external refining” [80, 97-101], more research will be needed in order to be able to implement practical, energy-efficient systems to focus the refining action mainly on the exteriors of kraft fibers. Figure 14 shows results from a study comparing the relative effects of different refining equipment on the

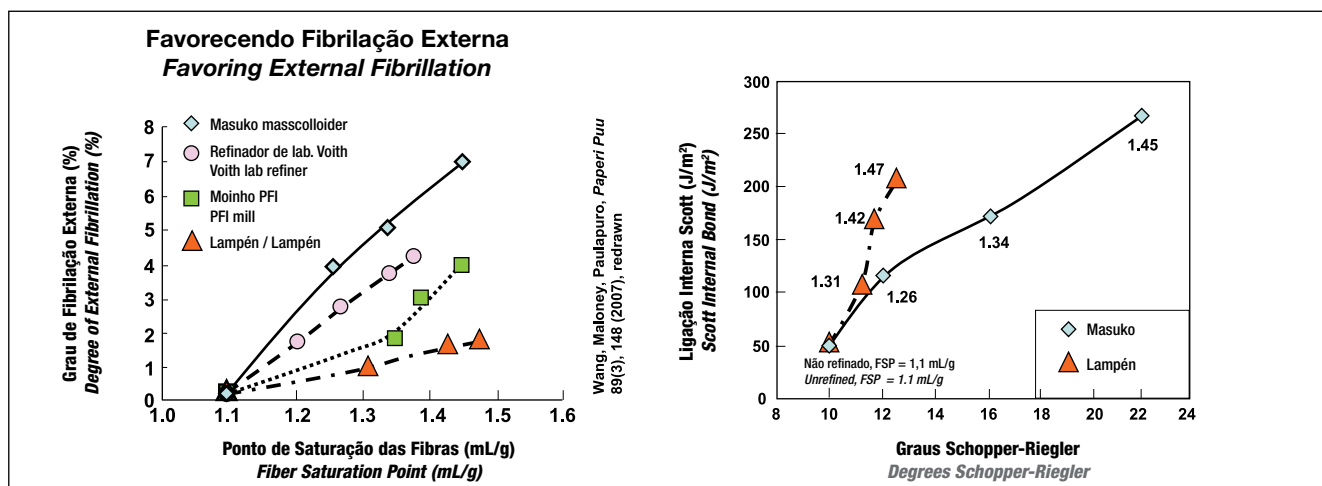


Figura 14. Esquerda: Comparação da fibrilação externa (eixo vertical) com delaminação interna, representada pelo ponto de saturação das fibras (eixo horizontal) de fibras kraft submetidas a quatro tipos de processos de refinação de laboratório. Direita: Ligação interna vs. graus Schopper Riegler de desaguamento (ref. 80, figuras redesenhadas) / **Figure 14.** Left: Comparison of the external fibrillation (vertical axis) and the internal delamination, as represented by fiber saturation point (horizontal axis) of kraft fibers subjected to four types of laboratory refining processes. Right: Internal bond vs. degrees Schopper Riegler dewatering (ref. 80, figures redrawn)

mentos de refinação no desenvolvimento interno vs. externo de fibras kraft [80]. No trabalho citado, o grau de fibrilação externa (representado pelo eixo vertical da figura) foi determinado por análise de imagens, ao passo que o grau de delaminação interna (representado pelo eixo horizontal) foi determinado por avaliação do ponto de saturação das fibras (FSP) das diferentes polpas a diferentes níveis de refinação. O FSP representa a quantidade relativa de volume de poros nas paredes celulares das fibras, conforme determinado pela concentração principal de moléculas de dextrano de alta massa, geralmente grandes demais para permearem os espaços dos poros no interior das paredes celulares das fibras. Conforme indicado, a relação entre refinação externa e interna era particularmente elevada ao ser usado o Masuko Masscolloider, um dispositivo que abrade as superfícies das fibras. Em contraposição, foi observada muito menos fibrilação, a mesmos valores FSP, quando a refinação foi realizada por moinho PFI ou moinho Lampén, dispositivos que atingem o seu efeito principalmente por meio de repetida compressão das fibras umedecidas. O quadro à direita da figura exhibe um problema não resolvido associado a esse tipo de tecnologia, ou seja, a fibrilação externa apresentou tendência de desacelerar o desaguamento da polpa em grau maior do que a delaminação interna, principalmente quando comparados resultados referidos a um nível objetivado de resistência à tração ou de ligação interna das fibras.

Com CaCO_3 , adote condições alcalinas de fabricação

Uma terceira estratégia possível para fazer com que o papel seja mais reciclável é a de empregar condições de pH alcalinas durante sua formação e secagem. A fabricação de papel em condições alcalinas tornou-se prática dominante para papéis de escrever e imprimir, mas ainda não é prática universal. Estudos têm demonstrado vantagens da fabricação de papel em condições alcalinas no que se refere às qualidades arquivísticas do papel [11, 62, 102-104]. Como mostrou a Figura 1, condições ácidas promovem a degradação hidrolítica da celulose [62]. E como representado na Figura 12, condições alcalinas durante a formação e secagem do papel podem ajudar as fibras a incharem novamente com água, quando chegar a ocasião de serem novamente recicladas [93].

A **Figura 15** mostra os resultados de um dos poucos estudos publicados que tratam da qualidade arquivística de papéis revestidos de baixa gramatura (LWC) [104]. O papel foi feito com quantidades aproximadamente iguais de pasta mecânica e de celuloses kraft branqueadas. O estudo comparou as características de envelhecimento de papéis revestidos (LWC) para os quais o material de base foi fabricado tanto em condições alcalinas (linhas tracejadas) quanto ácidas (linhas cheias). Como mostrado, a massa ácida produziu folhas manuais que, essencialmente, perderam toda sua resistência a dobras em período de tempo inferior a um dia de envelhecimento ace-

internal vs. external development of kraft fibers [80]. In the cited work, the extent of external fibrillation (represented by the vertical axis in the figure) was determined by image analysis, whereas the extent of internal delamination (represented by the horizontal axis) was determined by evaluating the fiber saturation point (FSP) of the different pulps at different levels of refining. The FSP represents the relative amount of pore volume in the cell walls of fibers, as determined by the bulk concentration of high-mass dextran molecules, which are generally too big to permeate into the pore spaces within the cell walls of the fibers. As shown, the ratio of external to internal refining was particularly high when using the Masuko Masscolloider, a device that abrades the surfaces of fibers. By contrast, much less fibrillation was observed, at the same FSP values, when refining was accomplished by a PFI mill or a Lampén mill, devices that achieve their effect mainly by repeated compression of the wetted fibers. The right-hand frame of the figure exhibits an unresolved problem associated with this kind of technology; that is, the external fibrillation tended to slow down dewatering of the pulp to a greater extent than internal delamination, especially when comparing results for a target level of tensile strength or internal bond strength.

Use alkaline papermaking conditions with CaCO_3

A third possible strategy to make paper more recyclable is to employ alkaline pH conditions during the forming and drying of paper. Alkaline papermaking has become a dominant practice in printing and writing grades, but it is still not a universal practice. Studies have demonstrated advantages of alkaline papermaking with respect to paper's archival qualities [11, 62, 102-104]. As was shown Figure 1, acidic conditions promote hydrolytic degradation of the cellulose [62]. And as was shown in Figure 12, alkaline conditions at the time that the paper is formed and dried can help the fibers to swell again with water when it comes time to recycle them [93].

Figure 15 shows results from one of the few published studies dealing with the archival quality of lightweight coated papers [104]. The paper was made from approximately equal amounts of groundwood and bleached kraft pulps. The study compared the aging characteristics of LWC products for which the base-stock was made under alkaline (dashed lines) vs. acidic (solid lines) conditions. As shown, the acidic furnish yielded handsheets that lost essentially all of their folding endurance within less than a day of accelerated aging at 90°C. By contrast, though the

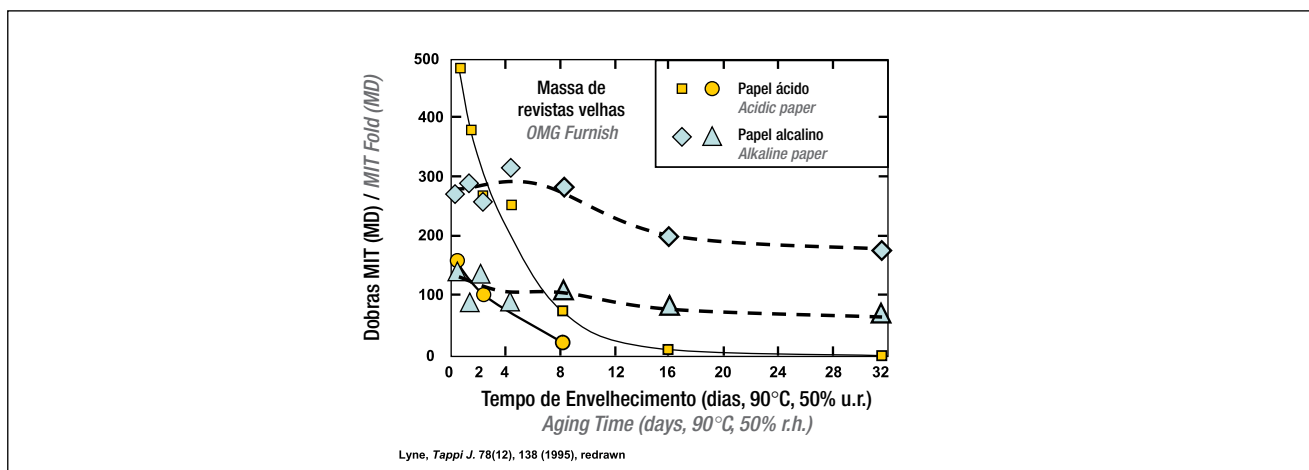


Figura 15. Comparação das características de dobramento no sentido longitudinal da máquina de amostras de papel revestido de baixa gramatura fabricadas em condições alcalinas (linhas tracejadas) vs. condições ácidas (linhas cheias) [104] / **Figure 15.** Comparison of the machine-direction fold characteristics of light-weight-coated paper samples manufactured under alkaline (dashed lines) vs. acidic (solid lines) conditions [104]

lerado a 90°C. Em contraste, ainda que o papel formado em condições alcalinas tenha perdido parte de sua resistência a dobras devido ao envelhecimento, a redução foi gradual e não caiu para zero durante o tempo considerado no experimento.

Ainda que as práticas de fabricação de papel em condições alcalinas tenham se tornado bem aceitas pela indústria papeleira, sobretudo nos últimos 30 anos, há uma tendência na fabricação de papel alcalino que pode se constituir em preocupação quanto à reciclagem. O teor de carga mineral tem mostrado tendência a aumentar ano após ano induzido pelo preço favorável dos pigmentos minerais, por sua capacidade de dar lisura à folha e também por sua contribuição a alvura e opacidade. Mas se os papeleiros usarem mais carga do que o realmente necessário para obtenção de lisura e propriedades ópticas especificadas para determinado produto, o papel resultante se tornará menos adequado à reciclagem. A maioria das operações de destintamento tende a remover o conteúdo mineral da fibra recuperada, resultando em menor rendimento da operação de reciclagem.

Agentes de resistência a seco auxiliam a próxima geração de papel

Uma quarta recomendação é no sentido da utilização de aditivos de resistência a seco, como amido catiônico. Embora os benefícios da utilização de aditivos de resistência a seco sejam bem-conhecidos [105-110], não é tão amplamente considerado que agentes de resistência a seco no papel original podem também contribuir para a resistência a seco do papel reciclado [6, 105].

Conforme representado no quadro esquerdo da **Figura 16**, verificou-se que a adição de amido catiônico tem efeito positivo na resistência à compressão de folhas manuais de papelcartão kraft não-branqueado, preparadas a partir de fibras nunca secadas (barras hachuradas) [6]. De se notar

paper that had been formed under alkaline conditions lost some of its folding endurance due to aging, the decrease was gradual and did not fall to zero during the time considered in the experiment.

While alkaline papermaking practices have become well accepted by the paper industry, especially within the past 30 years, there is one trend in alkaline papermaking that can be a matter of concern from the standpoint of recycling. The level of mineral filler has tended to increase year by year, prompted by the favorable price of fillers, by their ability to impart smoothness to the sheet, and also by their contribution to brightness and opacity. But if papermakers use more filler than is really needed to achieve the specified smoothness and optical properties of a given product, then the resulting paper becomes less suitable for recycling. Most deinking operations tend to remove mineral content from the recovered fiber, resulting in a lower yield of the recycling operation.

Dry strength agents help the next generation of paper

A fourth recommendation is to use dry-strength additives, such as cationic starch. Although the benefits of using dry-strength additives are well known [105-110], it is not as widely appreciated that dry-strength agents in the original paper can contribute to the dry strength of the recycled paper as well [6,105].

As shown in the left frame of Figure 16, the addition of cationic starch has been found to have a positive effect on the compression strength of unbleached kraft linerboard handsheets prepared from never-dried fibers (hatched bars) [6]. Notably, strength

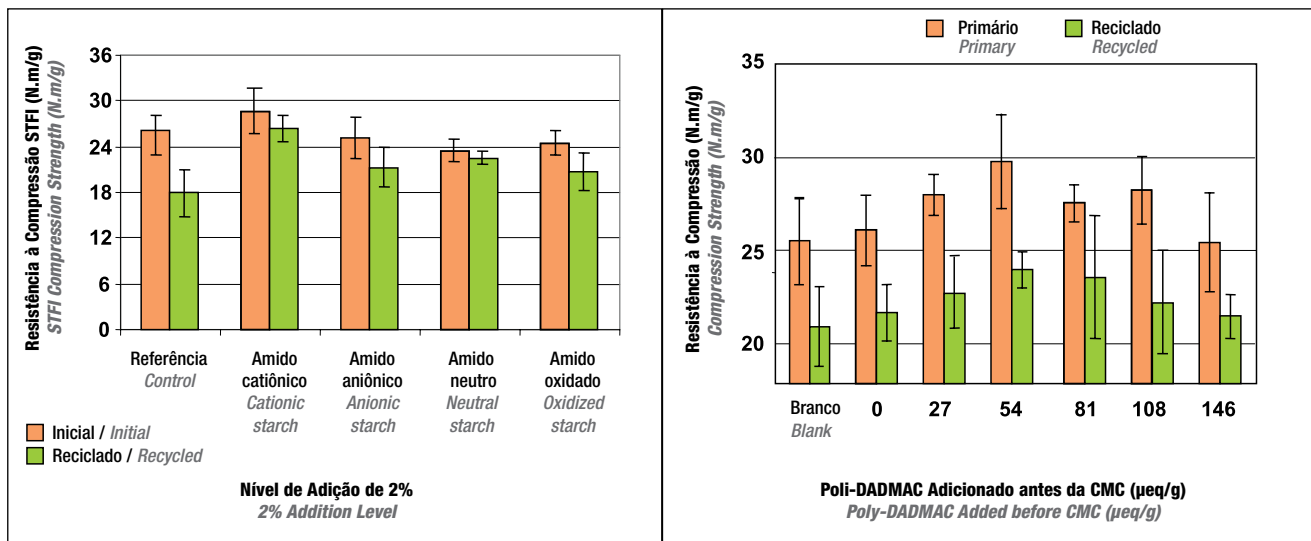


Figura 16. Efeitos de aditivos de resistência a seco na resistência à compressão de papéis virgem e reciclado, feitos com fibras kraft não branqueadas. Esquerda: Efeitos de produtos de amido adicionados somente durante o primeiro ciclo de fabricação do papel [6]. Direita: Efeitos do tratamento sequencial com um polímero catiônico, depois um polímero aniônico; somente nas folhas manuais iniciais, mostrando que houve um nível de adição ótimo do primeiro aditivo [105] / **Figure 16.** Effects of dry-strength additives on the compression strength of virgin and recycled papers made from unbleached kraft fibers. Left: Effects of starch products added only during the first cycle of papermaking [6]. Right: Effects of sequential treatment with a cationic polymer, then an anionic polymer, only to the initial handsheets, showing that there was an optimum addition level of the first additive [105]

que a resistência era mais baixa em todas as folhas recicladas formadas sem uso adicional de químicos ou refinação. A sobreposição de intervalos de confiança de 80% para algumas das barras do histograma indica várias condições que não resultaram em diferenças significativas de resistência. Entretanto está claro que, em comparação com o ensaio em branco, o amido catiônico teve efeito significativo no melhoramento da resistência do papel reciclado.

O quadro direito da Figura 16 exibe resultados de uma abordagem mais agressiva no sentido de aumento da resistência do papel [105]. Neste caso, as fibras nunca secadas foram primeiramente tratadas com diferentes quantidades de um polímero catiônico de alta carga. O segundo aditivo foi uma quantidade constante de polímero aniônico (carboximetilcelulose). A mais alta resistência à compressão das folhas manuais iniciais (barras hachuradas) foi obtida a certa relação que correspondia à saturação da superfície com o primeiro polímero. Resulta uma vez mais evidente, a partir das barras lisas do histograma, que os aditivos de resistência a seco (que só foram adicionados durante o ciclo inicial de fabricação de papel) também contribuíram para a resistência do papel reciclado. Os comprimentos das barras de erro indicam, neste caso, que as diferenças não foram significativas ao nível de confiança de 95%; assim, estes resultados podem ser considerados como de natureza preliminar.

was lower for all of the recycled sheets, which were formed without further use of chemicals or refining. The overlap of 80% confidence intervals for some of the histogram bars show various conditions that did not result in significant differences in strength. However, it is clear that cationic starch had a significant effect to improve the strength of the recycled paper, compared with the blank.

The right frame of Figure 16 shows results from a more aggressive approach to increasing paper strength [105]. In this case the never-dried fibers were first treated with different amounts of a high-charge cationic polymer. The second additive was a constant amount of anionic polymer (carboxymethylcellulose). The highest compression strength of the initial handsheets (hatched bars) was obtained at a certain ratio that corresponded to saturation of the surface with the first polymer. Once again, it is apparent from the solid histogram bars that the dry-strength additives (which were added only during the initial cycle of papermaking) also contributed to the strength of the recycled paper. The lengths of the error bars in this case indicate that the differences were not significant at the 95% confidence level; so, these results can be considered to be preliminary in nature.

Evite a secagem excessiva

Finalmente, recomenda-se evitar a secagem excessiva do papel [111]. Um motivo comum para os papeleiros secarem excessivamente seu produto é o de contornar os efeitos de distribuições desuniformes de umidade no sentido da largura da máquina. Faixas longitudinais de umidade podem causar graves problemas durante o bobinamento e a conversão. Ainda que faixas de umidade possam originar-se das condições dos feltros das prensas úmidas, da uniformidade dos nips ou de problemas de condensado nos cilindros secadores, é às vezes mais rápido contornar tais problemas secando a folha inteira bem além do teor de umidade ideal.

Como se vê no quadro esquerdo da **Figura 17**, fibras kraft perdem capacidade de retenção de água quando são secadas [43]. A maior parte da perda no valor de retenção de água foi atribuível ao fato de ter ou não ocorrido secagem, independentemente da temperatura de secagem. Não ocorreu efeito significativo da *temperatura* de secagem até temperatura da estufa de 120°C. Foi observada perda adicional de capacidade de inchamento nos casos de o papel ter sido aquecido a temperaturas ainda mais altas. Esses efeitos foram observados tanto em polpas kraft não branqueadas quanto branqueadas. O quadro direito da Figura 17 mostra os resultados correspondentes à adsorção de polímero catiônico [43]. As barras preenchidas e sombreadas do histograma correspondem a dois procedimentos experimentais independentes, cada um com múltiplas amostras. Houve queda significativa de adsorção de polímero ao comparar fibras nunca secadas (a referência) vs. secadas, mesmo a temperatura ambiente. A redução da capacidade de adsorção dos polímeros em seguida a secagem e conversão das fibras em polpa foi atribuída ao fechamento irreversível de alguns dos poros nas paredes celulares. Novamente, ficou evidente que houve algum fechamento adicional de tais poros a 175°C, a mais alta temperatura considerada. Esse último efeito é tentativamente atribuído à plastificação do material celulósico úmido naquelas temperaturas [73-76], permitindo o fechamento irreversível dos poros das paredes das fibras.

Avoid over-drying

Finally, it is recommended to avoid over-drying the paper [111]. A common reason for papermakers to over-dry their product is to overcome effects of uneven moisture distributions across the width of a paper machine. Moisture streaks can cause severe problems during winding and converting. Although moisture streaks can have their origins in wet-press felt conditions, nip uniformity or in dryer can condensate problems, it is sometimes quicker to overcome such problems by drying the whole sheet well past the optimum moisture content.

As shown in the left frame of **Figure 17**, kraft fibers lose water retention ability when they are dried [43]. Most of the loss in water retention value was attributable to whether or not drying occurred, irrespective of the temperature of drying. There was no significant effect of the temperature of drying up to an oven temperature of 120°C. Further loss of swellability was observed if the paper was heated to yet higher temperatures. These effects were observed for both unbleached and bleached kraft pulps. The right-hand frame of Figure 17 shows corresponding results for the uptake of cationic polymer [43]. The filled and shaded histogram bars correspond to two independent experimental runs, each with multiple samples. There was a significant drop in polymer uptake when comparing never-dried fibers (the control) vs. drying, even at room temperature. The drop in ability to adsorb the polymers following drying and reslurrying of the fibers was attributed to irreversible closure of some of the pores in the cell walls. Again, it was apparent that there was some additional closure of such pores at 175°C, the highest temperature considered. The latter effect is tentatively attributed to plasticization of the moist cellulosic material at those temperatures [73-76], allowing the pores within the fiber walls to close up irreversibly.

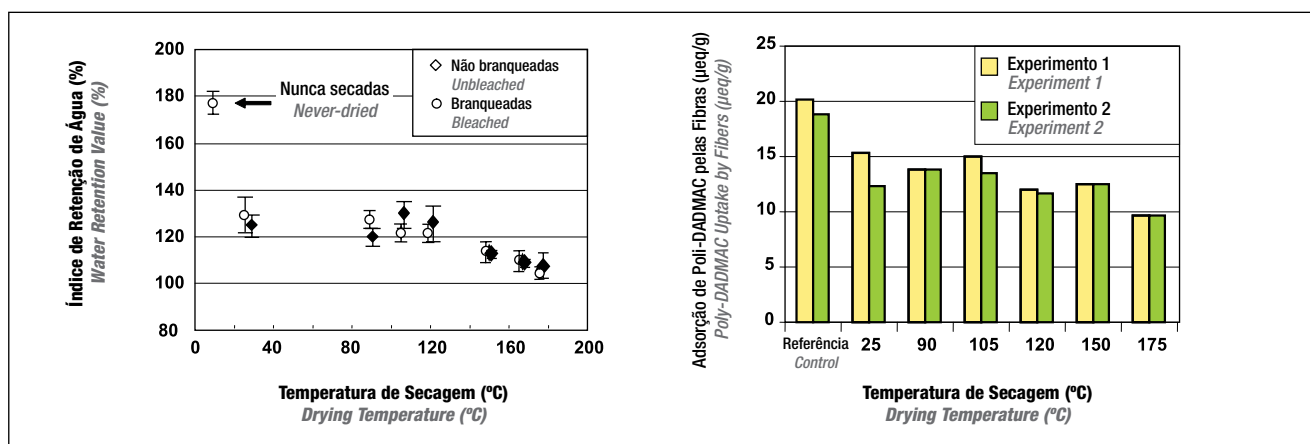


Figura 17. Efeitos da secagem e da temperatura de secagem na capacidade de retenção de água de fibras kraft (quadro esquerdo) e em sua capacidade de adsorver polímero catiônico (quadro direito) [43] / **Figure 17.** Effects of drying and the temperature of drying on the water-holding capacity of kraft fibers (left frame) and their ability to adsorb cationic polymer (right frame) [43]

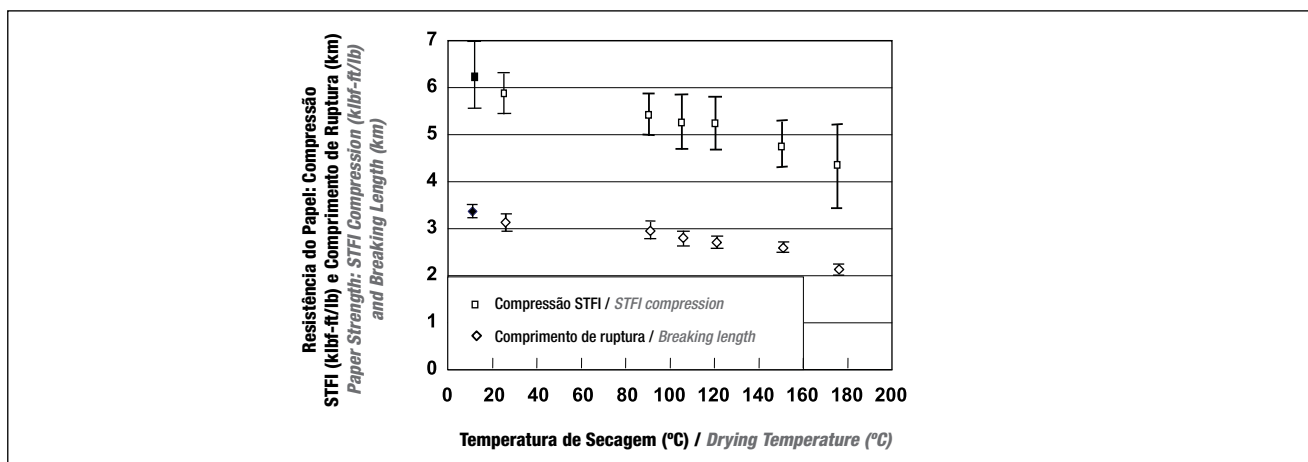


Figura 18. Efeito da secagem e da temperatura de secagem sobre a resistência à compressão e a resistência à tração de folhas manuais, formadas a partir das fibras retransformadas em massa para papel [43] / **Figure 18.** Effect of drying and the temperature of drying on the compression strength and tensile strength of handsheets formed from the reslurried fibers [43]

A **Figura 18** mostra os resultados correspondentes para duas propriedades críticas de resistência, a resistência à compressão STFI e o comprimento de ruptura [43]. É interessante ver que os resultados mostram pequeno ou nenhum impacto quando as fibras são meramente secadas a temperatura ambiente. Contudo, resultaram evidentes inequívocas reduções de resistência quando as fibras eram submetidas a temperaturas de secagem mais altas antes de serem repolpadas e convertidas em folhas recicladas.

Papeleiros: tratem suas fibras com respeito

Em resumo, os exemplos apresentados neste artigo podem suscitar algumas preocupações quanto a danos causados a fibras destinadas a fabricação de papel quando as secamos e as submetemos a vários usos. O autor espera que as ideias apresentadas neste artigo contribuam para estimular a continuidade da pesquisa. Muitas das recomendações podem ser reduzidas a uma simples frase: “trate as suas fibras com respeito”. O propósito final é de tornar o processo de fabricação de papel mais sustentável, e isso inclui o objetivo de sermos capazes de reciclar fibras mais vezes. 🌱

Figure 18 shows corresponding results for two critical strength properties, STFI compression strength and tensile breaking length [43]. Interestingly, the results show little or no impact of merely drying the fibers at room temperature. However, clear decreases in strength were apparent when the fibers were subjected to higher temperatures of drying before they were repulped and formed into recycled sheets.

Papermakers: treat your fibers with respect

In summary, the examples shown in this article can raise some concerns about the damage that are caused to papermaking fibers when we dry them and expose them to various uses. The author hopes that ideas presented in this article will help to stimulate some follow-up research. Many of the recommendations can be reduced to a simple phrase: “treat your fibers with respect.” The end goal is to make the papermaking process more sustainable, and this includes the purpose of being able to recycle fibers more times. 🌱

REFERÊNCIAS / REFERENCES

- Higgins, H. G., and McKenzie, A. W. (1963). “The structure and properties of paper. XIV. Effects of drying on cellulose fibers and the problem of maintaining pulp strength,” *Appita* 16(6), 145-164.
- Lundberg, R., and de Ruvo, A. (1978). “Influence of drying conditions on recovery of swelling and strength of recycled fibers,” *Svensk Papperstidn.* 81(11), 355-358.
- Lundberg, R., and de Ruvo, A. (1978). “The influence of defibration and beating conditions on the paper making potential of recycled paper,” *Svensk Papperstidn.* 81(12), 383-386.
- Guest, D. A., and Voss, G. P. (1983). “Improving the quality of recycled fiber,” *PaperTechnol. Ind.* 24(7), 256-260, 268.
- Gruber, E., and Weigert, J. (1998). “Chemical modification of pulp to reduce its hornification tendency,” *Papier* 52(Suppl. 10A), V20-V26.

6. Zhang, M., Hubbe, M. A., Venditti, R. A., and Heitmann, J. A. (2002). "Can recycled kraft fibers benefit from chemical addition before they are first dried"? *Appita J.* 55(2), 135-144.
7. Zhang, M., Hubbe, M. A., Venditti, R. A., and Heitmann, J. A. (2004). "Effects of sugar addition before drying on the wet flexibility of redispersed kraft fibers," *J. Pulp Paper Sci.* 30(1), 29-34.
8. Zhang, M., Hubbe, M. A., Venditti, R. A., and Heitmann, J. A. (2004). "Refining to overcome effects of drying unbleached kraft fibers in the presence or absence of sugar," *Prog. Paper Recycling* 13(2), 5-12.
9. Mocchiutti, P., Zanuttini, M., Citroni, M., and Inalbon, M. C. (2006). "Effects of drying conditions and of the existing cationic starch in liner paper recycling," *Cellulose Chem. Technol.* 40(1-2), 87-91.
10. Torgnysdotter, A., and Wågberg, L. (2006). "Tailoring of fiber/fiber joints in order to avoid the negative impacts of drying on paper properties," *Nordic Pulp Paper Res. J.* 21(3), 411-418.
11. Arney, J. S., and Chapdelaine, A. H. (1981). "A kinetic study of the influence of acidity on the accelerated aging of paper," in: Williams, J. C. (ed.), *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value II*, *Advan. Chem. Ser.* 193, American Chemical Society, Washington, DC, Ch. 14, 189-204.
12. Du Plooy, A. B. J. (1981). "The influence of moisture content and temperature on the aging rate of paper," *Appita* 34(4), 287-292.
13. Klungness, J. H., and Caulfield, D. F. (1982). "Mechanisms affecting fiber bonding during drying and aging of pulps," *Tappi J.* 65(12), 94-97.
14. Erhardt, D. (1990). "Paper degradation: A comparison of industrial and archival concerns," in: *Paper Preservation: Current Issues and Recent Developments*, TAPPI Press, Atlanta, 63-68.
15. Lyne, L. M., and Gallay, W. (1950). "The effect of drying and heating on the swelling of cellulose fibers and paper strength," *Tappi* 33(9), 429-435.
16. McKee, R. C. (1971). "Effect of repulping on sheet properties and fiber characteristics," *Paper Trade J.* 155(21), 34-40.
17. Bovin, A., Hartler, N., and Teder, A. (1973). "Changes in pulp quality due to repeated papermaking," *Paper Technol.* 14(10), 261-264.
18. Cardwell, R. D., and Alexander, S. D. (1977). "Effects of recycling on softwood kraft pulp properties," *Appita* 30(4), 327-333.
19. Götttsching, L., and Stürmer, L. (1978). "Physical properties of secondary fibers under the influence of their previous history, Part I: Secondary fiber pulp in the context of technology and research" *Wochenbl. Papierfabr.* 106(21), 801-808.
20. Götttsching, L., and Stürmer, L. (1978). "Physical properties of secondary fibers under the influence of their previous history. Part 2: Influence of multiple recycling," *Wochenbl. Papierfabr.* 106(23/24), 909-918.
21. Stürmer, L., and Götttsching, L. (1979). "Physical properties of secondary fiber pulps under the influence of their previous history. Part 3: Influence of the paper manufacturing process," *Wochenbl. Papierfabr.* 107(3), 69-76.
22. Pycraft, C. J. H., and Howarth, P. (1980). "Does better paper mean worse waste paper?" *Paper Technol. Ind.* 21(12), 321-324.
23. Van Wyk, W., and Gerischer, G. (1982). "The influence of recycling on the strength properties of machine made paper," *Paperi Puu* 64(9), 526-533.
24. Bobalek, J. F., and Chaturvedi, M. (1989). "The effects of recycling on the physical properties of handsheets with respect to specific wood species," *Tappi J.* 72(6), 123-125.
25. Howard, R. C. (1990). "The effects of recycling on paper quality," *J. Pulp Paper Sci.* 16(5), J143-J149.
26. Howard, R. C., and Bichard, W. (1992). "The basic effects of recycling on pulp properties," *J. Pulp Paper Sci.* 18(4), J151-J159.
27. Ellis, R. L., and Sendlachek, K. M. (1993). "Recycled versus virgin-fiber characteristics: A comparison," in *Secondary Fiber Recycling*, R. J. Spangenberg (ed.), TAPPI Press, Atlanta, GA, Ch. 2, 7-19.
28. Minor, J. L. (1994). "Hornification - Its origin and meaning," *Prog. Paper Recycling* 3(2), 93-95.
29. Nazhad, M. M., and Paszner, L. (1994). "Fundamentals of strength loss in recycled paper," *Tappi J.* 77(9), 171-179.
30. Phipps, J. (1994). "Effects of recycling on the strength properties of paper," *Paper Technol.* 35(6), 34-40.
31. Alanko, K., Paulapuro, H., and Stenius, P. (1995). "Recyclability of thermomechanical pulp fibers," *Paperi Puu* 77(5), 315-317, 319, 321, 323-325, 327-328.
32. Horn, R. A. (1995). "What are the effects of recycling on fiber and paper properties?" *Prog. Paper Recycling* 4(2), 76-82.

33. Bawden, A. D., and Kibblewhite, R. P. (1997). "Effects of multiple drying treatments on kraft fibre walls," J. Pulp Paper Sci. 23(7), J340-J346.
34. Newman, R. H., and Hemmingson, J. A. (1997). "Cellulose cocrystallization in hornification of kraft pulp," Proc. 1997 ISWPC, Paper 01, 1-4.
35. Maloney, T. C., Johansson, T., and Paulapuro, H. (1998). "Removal of water from the cell wall during drying," Paper Technol. 39(6), 39-47.
36. Weise, U. (1998). "Hornification – Mechanisms and terminology," Paperi Puu 80(2), 110-115.
37. Weise, U., and Paulapuro, H. (1998). "Relation between fiber shrinkage and hornification," Prog. Paper Recycling 7(3), 14-21.
38. Weise, J., Hiltunen, E., and Paulapuro, H. (1998). "Hornification of cellulosic pulp and measures to reverse it," Papier (10A), V14-V19.
39. Kato, K. L., and Cameron, R. E. (1999). "A review of the relationship between thermally-accelerated ageing of paper and hornification," Cellulose 6(1), 23-40.
40. Dulemba, M., Qi, D., and Aravamuthan, R. (1999). "The effect of repeated drying and wetting on single fiber flexibility," Prog. Paper Recycling 9(1), 38-45.
41. Okayama, T. (2002). "The effects of recycling on pulp and paper properties," Kami Pa Gikyoshi/Japan Tappi Journal 56(7), 62-68.
42. Somwang, K., Enomae, T., Isogai, A., and Onabe, F. (2002). "Changes in crystallinity and re-swelling capacity of pulp fibers by recycling treatment," Kami Pa Gikyoshi/Japan Tappi Journal 56(6), 103-109.
43. Hubbe, M. A., Venditti, R. A., Barbour, R. L., and Zhang, M. (2003). "Changes to unbleached kraft fibers due to drying and recycling," Prog. Paper Recycling 12(3), 11-20.
44. Nazhad, M. M. (2005). "Recycled fiber quality – A review," J. Ind. Eng. Chem. 11(3), 314-329.
45. Klungness, J. H. (1993). "Recycled-fiber properties as affected by contaminants and removal processes," Prog. Paper Recycling 3(1), 71-81.
46. Sjöström, L., and Ödberg, L. (1997). "Influence of wet-end chemicals on the recyclability of paper," Papier 51(6A), V69-V73.
47. Venditti, R. A., Chang, H.-M., and Copeland, K. L. (2005). "Evaluation of various adhesive contaminant (stickies) analysis methods: Tracking stickies concentrations across unit operations in old corrugated container recycling plants," Prog. Paper Recycling 14(2), 9-16.
48. Watanabe, A., and Mitsuhiro, S. (2005). "A report on an investigation of recyclability of troublesome paper materials in the paper recycling process," Kami Pa Gikyoshi/ Japan Tappi Journal 59(7), 17-32.
49. Garg, M., and Singh, S. P. (2006). "Reasons of strength loss in recycled pulp," Appita J. 59(4), 274-279.
50. Law, K. N., Song, X. L., and Daneault, C. (2006). "Influence of pulping conditions on the properties of recycled fibers," Cellulose Chem. Technol. 40(5), 335-343.
51. Park, S., Venditti, R. A., Jameel, H., and Pawlak, J. J. (2006). "Changes in pore size distribution during the drying of cellulose fibers as measured by differential scanning calorimetry," Carbohydrate Polymers 66(1), 97-103.
52. Park, S., Venditti, R. A., Jameel, H., and Pawlak, J. J. (2006). "A novel method to evaluate fiber hornification by high resolution thermogravimetric analysis," Appita J. 59(6), 481-485.
53. Hubbe, M. A., Venditti, R. A., and Rojas, O. J. (2007). "What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling? A review," **BioRes.** 2(4), 739-788.
54. Heimonen, J., and Stenius, P. (1996). "The effect of pigments and other coating components on flotation deinking," Wochenbl. Papeirfabr. 124(5), 181-188.
55. Johnston, J. H., Milestone, C. B., Northcote, P. T., and Wiseman, N. (2000). "The alkaline digestion of reject fibre in deinking sludge as a precursor to filler recovery by wet air oxidation," Appita J. 53(1), 54-58.
56. Beneventi, D., Benesse, M., Carre, B., Saint Amand, F. J., and Salgueiro, L. (2007). "Modelling deinking selectivity in multistage flotation systems," Separation Purification Technol. 54(1), 77-87.
57. Moyers, B. M. (1992). "Diagnostic sizing-loss problem solving in alkaline systems," Tappi J. 75(1), 111-115.
58. Freeland, S. A., and Gess, J. M. (1995). "What is the effect of residual deinking chemicals on the wet-end chemistry of the papermaking process and on paper properties?" Prog. Paper Recycling 4(2), 107-108.
59. Weed, D. C., McMellin, T. I., and Downie, A. J. (1998). "Advances in fatty acid based deinking chemistry," Wochenbl. Papierfabr. 126(8), 370-372.

60. Korpela, A. (1999). "The effects of fatty acid soaps on the properties of recycled mechanical and chemical pulp," *Papier* 53(10), 604-610.
61. Barrow, W. J., Research Laboratory (1967). *Permanence / Durability of the Book – VII. Physical and Chemical Properties of Book Papers, 1507-1949*, Publ. W. J. Barrow Res. Lab., Inc., Richmond, VA.
62. McComb, R. E., and Williams, J. C. (1981). "The value of alkaline papers for recycling," *Tappi* 64(4), 93-96.
63. Forester, W. K. (1985). "Recycling of neutrally sized calcium carbonate filled paper," Proc. TAPPI 1985 Pulping Conf., TAPPI Press, Atlanta, 141-144.
64. Crouse, B. W., and Wimer, D. G. (1991). "Alkaline papermaking: An overview," *Tappi J.* 67(7), 152-159.
65. Hubbe, M. A. (2005). "Acidic and alkaline sizings for printing, writing, and drawing papers," *The Book and Paper Group Annual* 23, 139-151.
66. Welf, E. S., Venditti, R. A., Hubbe, M. A., and Pawlak, J. (2005). "The effects of heating without water removal and drying on the swelling as measured by water retention value and degradation as measured by intrinsic viscosity of cellulose papermaking fibers," *Prog. Paper Recycling* 14(3), 1-9.
67. Stone, J. E., and Scallan, A. M. (1966). "Influence of drying on the pore structures of the cell wall," in *Consolidation of the Paper Web*, Trans. Symp. Cambridge, Sept. 1965, F. Bolam (ed.), Tech. Sec. British Paper and Board Makers' Assoc. Inc, London, Vol. 1, 145-174.
68. Paavilainen, L. (1993). "Conformability – flexibility and collapsibility – of sulfate pulp fibers," *Paperi Puu* 75(9-10), 896-702.
69. Berthold, J., and Salmén, L. (1997). "Effects of mechanical and chemical treatments on the pore-size distribution in wood pulps examined by inverse size-exclusion chromatography," *J. Pulp Paper Sci.* 23(6), J245-J254.
70. Zhang, M., Hubbe, M. A., Venditti, R. A., and Heitmann, J. A. (2001). "Effect of chemical pretreatments of never-dried pulp on the strength of recycled linerboard," Proc. TAPPI Papermakers Conf.,
71. Campbell, W. B. (1947). "Academic aspects of paper stock preparation," *Tech. Assoc. Papers* 30(6), 177-180.
72. Campbell, W. B. (1959). "The mechanism of bonding," *Tappi* 42(12), 999-1001.
73. Back, E. L., and Salmén, N. L. (1982). "Glass transitions of wood components hold implications for molding and pulping processes," *Tappi* 65(7), 107-110.
74. Pynnönen, T., Paltakari, J., Hiltunen, E., Laine, J. E., and Paulapuro, H. (2002). "Effect of press drying on sheet properties of high-temperature thermomechanical pulp (HTMP)," *Appita J.* 55(3), 220-223.
75. Kunnas, L., Lehtinen, J., Paulapuro, H., and Kiviranta, A. (1993). "The effect of Condebelt drying on the structure of fiber bonds," *Tappi J.* 76(4), 95-104.
76. Back, E. L., Htun, M. T., Jackson, M., and Johanson, F. (1967). "Ultrasonic measurements of the thermal softening of paper products and the influence of thermal auto-cross-linking reactions," *Tappi* 50(11), 542-547.
77. Gruber, E., Großmann, and Schempp, W. (1996). "Interactions of synthetic cationic polymers with fibers and fillers. Part I. The Effect of Adsorption," *Wochenbl. Papierfabr.* 124(1), 4-6,8,10-11.
78. Lee, H. L., and Joo, S. B. (2000). "The effect of recycling procedures of papermaking fibers and fines on the adsorption of cationic polyacrylamide," *Nordic Pulp Paper Res. J.* 15(5), 446-451.
79. Steadman, R., and Luner, P. (1985). "The effect of wet fiber flexibility on sheet apparent density," in *Papermaking Raw Materials*, Trans. 8th Fundamental Res. Symp., Oxford, Punton, V. (ed.), Mechanical Engineering Publ. Ltd., London, Vol. 1, 311-337.
80. Wang, X., Maloney, T. C., and Paulapuro, H. (2003). "Internal fibrillation in never-dried and once-dried chemical pulps," *Appita J.* 56(6), 455-459.
81. Brandal, J., and Lindheim, A. (1966). "The influence of extractives in groundwood pulp on fiber bonding," *Pulp Paper Mag. Can.* 67(10), T431-T435.
82. Korpela, A. (1999). "The effects of fatty acid soaps on the properties of recycled mechanical and chemical pulp," *Papier* 53(10), 604-610.
83. Swanson, J. W., and Cordingly, S. (1959). "Surface chemical studies on pitch. II. The mechanism of the loss of absorbency and development of self-sizing in papers made from wood pulp," *Tappi* 42(10), 812-819.
84. Aspler, J. S., Chauret, N., and Lyne, M. B. (1985). "Mechanism of self-sizing of paper," in *Papermaking Raw Materials*, Punton (ed.), Vol. 2, 707-727.
85. Karlsson, P., Roubroeks, J. P., Glasser, W. G., and Gatenholm, P. (2006). "Optimization of the process conditions for the extraction of heteropolysaccharides from birch (*Betula pendula*)," *Feedstocks for the Future: Renewables for the Production of Chemicals and Materials*, ACS Symp. Ser. 921, 321-333.

86. Yoon, S. H., Macewan, K., and van Heiningen, A. (2008). "Hot-water pre-extraction from loblolly pine (*Pinus taeda*) in an integrated forest products biorefinery," *Tappi J.* 7(6), 27-32.
87. Yoon, S. H., and van Heiningen, A. (2008). "Kraft pulping and papermaking properties of hot-water pre-extracted loblolly pine in an integrated forest products biorefinery," *Tappi J.* 7(7), 22-27.
88. Al-Dajani, W. W., and Tschirner, U. W. (2008). "Pre-extraction of hemicelluloses and subsequent kraft pulping. Part I: Alkaline extraction," *Tappi J.* 7(6), 3-8.
89. Hu, Z. B., Chain, X. S., Wang, J. Q., and Kong, H. N. (2008). "A new approach of bio-refinery based on pulp and paper platform," *Prog. Chem.* 20(9), 1439-1446.
90. Um, B. H., and van Walsum, G. P. (2009). "Acid hydrolysis of hemicellulose in green liquor pre-pulping extract of mixed northern hardwoods," *Appl. Biochem. Biotech.* 153(1-2), 127-138.
91. Thorp, B. A., and Murdock-Thorp, L. D. (2008). "A compelling case for integrated biorefineries," *Paper360°* (3), 14-15; (4), 20-22; (5), 12-14; (6), 16-17; <http://www.epoverviews.com/oca/Compellingcaseforbiorefineries.pdf>
92. Oksanen, T., Buchert, J., and Viikari, L. (1996). "Role of hemicelluloses in the hornification of bleached kraft pulps," *Holzforschung* 51(4), 355-360.
93. Lindström, T., and Carlsson, G. (1982). "The effect of carboxyl groups and their ionic form during drying on the hornification of cellulose fibers," *Svensk Papperstidn.* 85(15), R146-R151.
94. Cao, B., Tschirner, U., and Ramaswamy, S. (1998). "Impact of pulp chemical composition on recycling," *Tappi J.* 81(12), 119-127.
95. Garg, M., and Singh, S. P. (2004). "Recycling potential of bagasse and wheat straw pulps," *Tappi J.* 3(9), 25-31.
96. Tschirner, J., Barsness, J., and Keeler, T. (2007). "Recycling of chemical pulp from wheat straw and corn stover," *BioRes.* 2(4), 536-543.
97. Kang, T., and Paulapuro, H. (2006). "Recycle potential of externally fibrillated chemical pulp," *Prog. Paper Recycling* 15(2), 11-17.
98. Wang, X., Maloney, T. C., and Paulapuro, H. (2007). "Fibre fibrillation and its impact on sheet properties," *Paperi Puu* 89(3), 148-151.
99. Somboon, P., and Paulapuro, H. (2008). "Surface mechanical treatment of TMP pulp fibers using grit material," *Tappi J.* 7(12), 4-9.
100. Somboon, P., Vuorela, J., Pynnönen, T., and Paulapuro, H. (2009). "Grit segments in TMP refining. Part 1: Operating parameters and pulp quality," *Appita J.* 62(1), 37-41.
101. Somboon, P., Vuorela, J., Pynnönen, T., and Paulapuro, H. (2009). "Grit segments in TMP refining. Part 2: Potential for energy reduction," *Appita J.* 62(1), 42-45, 59.
102. Williams, J. C. (1980). "Retaining the strength of secondary fibers with alkaline calcium carbonate fillers," *Paper Trade J.* 164(22), 33-34.
103. Wilson, W. K., and Parks, E. J. (1980). "Comparison of accelerated aging of book papers in 1937 with 36 years natural aging," *Restaurator* 4(1), 1-49.
104. Lyne, M. B. (1995). "The effect of pH on the permanence of LWC paper and fine paper made from recycled LWC," *Tappi J.* 78(12), 138-144.
105. Hubbe, M. A., Jackson, T. L., and Zhang, M. (2003). "Fiber surface saturation as a strategy to optimize dual-polymer dry strength treatment," *Tappi J.* 2(11), 7-12.
106. Lofton, M. C., Moore, S. M., Hubbe, M. A., and Lee, S. Y. (2005). "Polyelectrolyte complex deposition as a mechanism of paper dry-strength development," *Tappi J.* 4(9), 3-7.
107. Hubbe, M. A., Moore, S. M., and Lee, S. Y. (2005). "Effects of charge ratios and cationic polymer nature on polyelectrolyte complex deposition onto cellulose," *Indus. Eng. Chem. Res.* 44(9), 3068-3074.
108. Hubbe, M. A., and Zhang, M. (2005). "Recovered kraft fibers and wet-end dry-strength polymers," *Proc. TAPPI 2005 Practical Papermakers Conf.*, TAPPI Press, Atlanta, digital doc.
109. Hubbe, M. A. (2005). "Dry-strength development by polyelectrolyte complex deposition onto non-bonding glass fibers," *J. Pulp Paper Sci.* 31(4), 159-166.
110. Hubbe, M. A. (2006). "Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents – A review," *BioResources* 1(2), 281-318.
111. Pycraft, C. J. H., and Howarth, P. (1980). "Does better paper mean worse waste paper?" *Paper Technol. Ind.* 21(12), 321-324.