

VÁSSIA CARVALHO SOARES

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO E PRODUTOS PARA
CONTROLE DE SUBSTÂNCIAS EM ESTADO COLOIDAL (STICKIES) NA
PRODUÇÃO DE PAPEL RECICLADO**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2007

VÁSSIA CARVALHO SOARES

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS E PRODUTOS PARA
CONTROLE DE SUBSTÂNCIAS EM ESTADO COLOIDAL (STICKIES) NA
PRODUÇÃO DE PAPEL RECICLADO**

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

APROVADA: 01 de março de 2007.

Prof. Luis Henrique Mendes da Silva
(Co-orientador)

Prof. Jorge Luiz Colodette
(Co-orientador)

Prof. Cláudio Mudado Silva

Prof^a. Ana Augusta Passos Rezende

Prof. Rubens Chaves de Oliveira
(Orientador)

*Aos meus pais, Antonio e Maria Nilda.
Aos meus irmãos, Larissa, Cristiano e Fabrício.
Dedico!!*

*Viver, e não ter a vergonha de ser feliz,
cantar e cantar e cantar,
a beleza de ser um eterno aprendiz..*

AGRADECIMENTOS

Ao professor Rubens Chaves de Oliveira, pela orientação, confiança e paciência durante a realização deste trabalho.

Ao professor Luis Henrique Mendes da Silva, pela compreensão e orientação.

Ao professores do Laboratório de Celulose e Papel, pelos ensinamentos conferidos durante o curso.

Ao Marcus Cangussu, do Laboratório de Físico-Química da UFV, pela ajuda e parceria imprescindíveis na preparação dos SABs.

Aos professores do Departamento de Ciências Florestais, pelo incentivo e ensinamentos, em especial ao professor Fábio Akira Mori, por me abrir os olhos para a área de celulose e papel.

Ao professor Herly Carlos Teixeira Dias (DEF – UFV), pelo apoio prestado e amizade.

Aos funcionários do LCP, pela ajuda imprescindível durante a realização deste trabalho, em especial à Carla e ao Jesus.

Ao Leo Chagas pela ajuda nas análises estatísticas e à Carol pela ajuda nos mecanismos das reações. À Ericka e ao Abiney, pelas várias sugestões e dicas. Aos colegas de disciplina Erica, Lorena e Leonel, pelo apoio, incentivo e momentos de descontração.

Ao que considero tão valioso quanto ao conhecimento adquirido, as amizades estabelecidas em Viçosa, em especial, e por ordem alfabética: Ana Paula, Camilla, Carol, Cris, Erica, Ericka, Guto, Kátia, Leo Chagas, Leo Pimenta, Leonel, Lili, Lorena, Marco Antonio, Marquinho, Nelson, Odair, Onel, Priscila, Rafael, Reysla e Ricardo.

BIOGRAFIA

Vássia Carvalho Soares, natural de Lavras – MG, ingressou no curso de graduação em Engenharia Florestal, pela Universidade Federal de Lavras, em 1999. No ano seguinte, ingressou no curso de Licenciatura em Química no Centro Universitário de Lavras.

Em 2003, obteve os títulos de bacharel em Engenharia Florestal, e licenciada em Química. Graduou-se no curso de química, com honra ao mérito pelo Centro Universitário de Lavras e mérito acadêmico pelo Conselho Regional de Química.

Em março de 2004 ingressou no programa de Pós-graduação em Ciências Florestais, pela Universidade Federal de Viçosa.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	viii
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2. DEFINIÇÃO DE STICKIES.....	3
2.1. Problemas causados por stickies.....	5
2.1.1. O problema de stickies no Brasil.....	7
2.2. Origem dos stickies.....	8
2.2.1. Adesivos.....	9
2.3. Formação de stickies.....	10
2.3.1. Adsorção de stickies.....	12
2.4. Classificação de stickies.....	12
2.5. Caracterização dos stickies.....	15
2.6. Composição dos stickies.....	16
2.7. Controle de stickies.....	17
CAPÍTULO 1: Utilização de sistema aquoso bifásico para extração de partículas coloidais (stickies) da água branca utilizada no processo de reciclagem do papel.....	21
RESUMO.....	22
ABSTRACT.....	23
1. INTRODUÇÃO.....	24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
2.1. Sistemas aquosos bifásicos.....	36

	Página
2.2. O modelo de Haynes.....	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
4.1. Influência da temperatura na extração de partículas coloidais.....	43
4.2. Influência da natureza química do eletrólito na extração de partículas coloidais.....	44
5. CONCLUSÕES.....	47
6. BIBLIOGRAFIA.....	48
CAPÍTULO 2: Desenvolvimento e aplicação de dispersantes a base do óleo de neem para controle de partículas coloidais (stickies) no processo de reciclagem do papel.....	52
RESUMO.....	53
ABSTRACT.....	55
1. INTRODUÇÃO.....	56
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	58
2.1. Agentes dispersantes.....	58
2.2. Agentes tensoativos (surfactantes)	60
2.2.1. Formação das micelas.....	61
2.2.2. Os tensoativos catiônicos.....	68
2.2.3. Produção de um agente tensoativo catiônico.....	69
2.2.4. Os agentes tensoativos aniônicos.....	71
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	75
3.1. Materiais.....	75
3.1.1. Aparas.....	75
3.1.2. Agentes tensoativos (surfactantes)	75
3.2. Métodos.....	78
3.2.1. Desenvolvimento do agente tensoativo aniônico a base de óleo de Neem.....	78
3.2.2. Desenvolvimento do agente tensoativo catiônico à base de óleo de Neem.....	79
3.2.3. Aplicação dos agentes tensoativos.....	80
3.2.4. Perfil do material da fase líquida a ser analisado.....	81
3.2.5. Contagem das partículas coloidais de stickies.....	82
3.2.6. Análise da fase líquida.....	83

	Página
3.2.7. Análise estatística.....	84
4. RESULTADOS.....	85
4.1. Contagem preliminar de partículas coloidais de stickies.....	85
4.2. Avaliação dos surfactantes desenvolvidos para controle de stickies.	86
4.3. Condutividade.....	89
4.4. Carga iônica.....	92
4.5. Turbidez.....	94
4.6. Teste industrial.....	97
5. CONCLUSÕES.....	103
6. BIBLIOGRAFIA.....	104

LISTA DE FIGURAS

	Página
CAPÍTULO 1: Utilização de sistema aquoso bifásico para extração de partículas coloidais (stickies) da água branca utilizada no processo de reciclagem do papel	
Figura 1 - Tela da seção de secagem mostrando depósito de stickies (50x)	6
Figura 2 - Microfotografia de stickies aglomerado (5000x) - microscopia eletrônica de varredura	11
Figura 3 - Interações que contribuem para a deposição de stickies.....	14
Figura 4 - Interações que contribuem para a formação de stickies secundários	14
Figura 5 - Representação esquemática de um sistema aquoso bifásico.....	28
Figura 6 - Diagrama de fase expresso em coordenadas retangulares de um SAB formado por um polímero e um sal.....	31
Figura 7 - Estrutura química do copolímero tribloco PEO-PPO-PEO.....	34
Figura 8 - Representação da câmara de Neubauer.....	41
Figura 9 - Representação fotográfica das partículas coloidais (circuladas de vermelho) para aumento de 4000X.....	41
Figura 10 - Porcentagem de extração de colóides em função do comprimento da linha de amarração, a 25°C, para o sistema aquoso bifásico formado por copolímero L35 e sulfato de lítio.....	42
Figura 11 - Porcentagem de extração de partículas coloidais em função do comprimento da linha de amarração, para os sistemas aquosos bifásicos formados por copolímero L35 e sulfato de sódio.....	44
Figura 12 - Porcentagem de extração de colóides em função do comprimento da linha de amarração formados pelo copolímero L35 e sulfato de lítio ou sulfato de sódio, para os sistemas aquosos bifásicos a 25°C (a), 35°C (b) e 45°C (c).....	46
CAPÍTULO 2: Desenvolvimento e aplicação de dispersantes a base do óleo de neem para controle de partículas coloidais (stickies) no processo de reciclagem do papel	
Figura 1 - Representação esquemática de uma micela de agentes tensoativos em solução aquosa.....	62
Figura 2 - Formação do agregado micelar.....	63

	Página
Figura 3 - A condutividade de uma solução de surfactante.....	63
Figura 4 - Representação bidimensional das regiões que formam uma micela iônica normal com estrutura esférica.....	64
Figura 5 - Esquema da distribuição de cargas ao redor de uma partícula carregada e os respectivos potenciais associados à dupla camada elétrica na interface sólido-líquido.....	66
Figura 6 - Detalhe referente ao “Esquema A” citado na Figura 16.....	67
Figura 7 - Energia potencial (V) de interação partícula-partícula em função da distância (d) de separação entre duas partículas coloidais.....	67
Figura 8 - Estrutura de um composto quaternário de imidazol.....	69
Figura 9 - Reação de síntese de um surfactante catiônico.....	69
Figura 10 - Mecanismo da primeira etapa de síntese de um surfactante catiônico.....	70
Figura 11 - Mecanismo da segunda etapa da reação de síntese do surfactante catiônico.....	71
Figura 12 - Estrutura de um sal de ácido graxo.....	72
Figura 13 - Mecanismo da reação de saponificação.....	73
Figura 14 - Cinética da reação de saponificação.....	74
Figura 15 - Esquema da aparelhagem utilizada no desenvolvimento do agente tensoativo catiônico.	80
Figura 16 - Cadinho de filtro utilizado para centrifugação do material.....	81
Figura 17 - Representação da câmara de Neubauer.....	82
Figura 18 - Representação fotográfica das partículas coloidais (circuladas de vermelho) para aumento de 4000X.....	82
Figura 19 - Distribuição dimensional de partículas em relação ao tamanho.....	86
Figura 20 - Número de partículas coloidais em função da dosagem dos surfactantes: amina de ácido graxo de soja (a), nitrila de ácido graxo de origem animal (b), amida de ácido graxo de origem animal (c), amina de ácido graxo de origem animal (d), aniônico de óleo de Neem (e) e catiônico de óleo de Neem (f). Dados seguidos da mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), sendo $A < B < C < D$	89
Figura 21 - Condutividade em função da dosagem dos surfactantes: amina de ácido graxo de soja (a), nitrila de ácido graxo de origem animal (b), amida de ácido graxo de origem animal (c), amina de ácido graxo de origem animal (d), aniônico de óleo de Neem (e) e catiônico de óleo de Neem (f). Dados seguidos da mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), sendo $A < B < C < D < E$	91

	Página
Figura 22 - Relação entre carga iônica e condutividade, em função da dosagem dos surfactantes: amina de ácido graxo de soja (a), nitrila de ácido graxo de origem animal (b), amida de ácido graxo de origem animal (c), amina de ácido graxo de origem animal (d), aniônico de óleo de Neem (e) e catiônico de óleo de Neem (f).....	93
Figura 23 - Turbidez em função da dosagem dos surfactantes: amina de ácido graxo de soja (a), nitrila de ácido graxo de origem animal (b), amida de ácido graxo de origem animal (c), amina de ácido graxo de origem animal (d), aniônico de óleo de Neem (e) e catiônico de óleo de Neem (f). Dados seguidos da mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), sendo $A < B < C < D < E$	96
Figura 24 - Esquema simplificado do layout da linha de aparas de uma fábrica de papel sanitário.....	97
Figura 25 - Número de partículas coloidais presentes no tanque de massa 2, em função do tempo (dias). Dados seguidos da mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), sendo $A < B$	99
Figura 26 - Número de partículas coloidais presentes no rejeito do depurador, em função do tempo (dias). Dados seguidos da mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), sendo $A < B < C < D$	99
Figura 27 - Número de partículas coloidais presentes na saída do flotador, em função do tempo (dias). Dados seguidos da mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), sendo $A < B$	100
Figura 28 - Número de partículas coloidais presentes na caixa de entrada, em função do tempo (dias). Dados seguidos da mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), sendo $A < B$	100
Figura 29 - Demanda iônica referente ao tanque de massa 2, em função do tempo (dias).....	101
Figura 30 - Demanda iônica referente ao rejeito do depurador, em função do tempo (dias).....	101
Figura 31 - Demanda iônica referente à saída do flotador, em função do tempo (dias).....	102
Figura 32 - Demanda iônica referente à caixa de entrada, em função do tempo (dias).....	102

RESUMO

SOARES, Vássia Carvalho, M. Sc. Universidade Federal de Viçosa, março de 2007. **Desenvolvimento de processo e produtos para controle de substâncias em estado coloidal (stickies) na produção de papel reciclado.** Orientador: Rubens Chaves de Oliveira. Co-orientadores: Jorge Luiz Colodette e Luis Henrique Mendes da Silva.

Nos últimos anos, as fábricas de papel estão utilizando, cada vez mais, fibras secundárias na produção de papel. Em consequência deste fator, associado ao fechamento de circuito de água, é provocado um acúmulo de substâncias dissolvidas e coloidais (SDC) na água branca, que podem aglomerar-se, formando depósitos ou contaminantes denominados stickies. Esses contaminantes são originados de resinas provenientes da madeira, bem como de aditivos utilizados no processo de produção de papéis. As partículas originadas desses contaminantes não são, necessariamente, pegajosas nos estados coloidal e dissolvido, mas podem tornar-se pegajosas devido a alterações físico-químicas no meio. As SDC em água branca da máquina de papel podem causar distúrbios operacionais, além de danos econômicos e perda de produtividade. Muitos custos associados ao uso de papel reciclado como matéria-prima estão relacionados à instalação e operação de equipamentos para remoção destes contaminantes. Os objetivos deste trabalho foram: desenvolver de um método para separação das substâncias coloidais da água branca, visando à extração dessas partículas e reuso da água branca; e desenvolver agentes surfactantes úteis no processo de controle de stickies, principalmente, para a indústria de papel reciclado. Ambos os objetivos foram

alcançados, pois, tanto o método para extração de partículas por meio de sistemas aquosos bifásicos (SABs) quanto os novos agentes surfactantes, desenvolvidos a base de óleo de Neem, proporcionaram bons resultados. Além disso, existe ainda a possibilidade de uma melhoria na eficiência dos SABs, mediante a utilização deste processo, após a dispersão de partículas coloidais através do uso de agentes surfactantes.

ABSTRACT

SOARES, Vássia Carvalho, M. Sc. Universidade Federal de Viçosa, March 2007. **Development of processes and products for controlling the colloidal substances (stickies) in production of the recycled paper.** Adviser: Rubens Chaves de Oliveira. Co-advisers: Jorge Luiz Colodette and Luis Henrique Mendes da Silva.

In the last years, paper mills show an increasing tendency to use secondary fibers in papermaking. Because of this factor with water system closure, an accumulation of both dissolved and colloidal substances (DCS) occurs in the whitewater, that can agglomerate and form deposits or pollutants the so-called stickies. Those pollutants are originated from resins of wood material, as well as from additives used in the papermaking processes. The particles originated from those pollutants are not necessarily sticky at their colloidal or dissolved states, but they can become sticky due to physical-chemical alterations in the medium. DCS in whitewater of a paper machine may cause operational disturbances, economical and productivity losses. Many costs associated to the use of recycled paper as raw material are related to installation and operation of the equipments for removal of these pollutants. The objectives of this study were: to develop a method for separation of the colloidal substances from the whitewater, aiming at the extraction of those particles and reuse of the whitewater; and to develop some surfactants agents for stickies control, that would be useful in those pollutant controlling process, mainly for the recycled paper industry. Both objectives were reached, a method for extracting the particles through aqueous two-phase systems (ATPS) and the new surfactants agents developed on the basis of the Neem oil showed good

results. In addition, there is still the possibility to improve the efficiency of ATPS, by using this process after the colloidal-particles are dispersed.

1. INTRODUÇÃO GERAL

Stickies são impurezas pegajosas presentes no processo de fabricação de papel, provenientes de resinas da madeira, aditivos químicos, colas, adesivos e outros, que após um desequilíbrio físico-químico, podem se aglomerar causando perda de produtividade e danos ao produto final.

Nos últimos anos, as fábricas de papel tendem a utilizar, cada vez mais, fibras secundárias na produção de papel. No Brasil, cerca de 3,5 milhões de toneladas de papel são recicladas anualmente. Em consequência deste fator, associado ao fechamento de circuito de água, é provocado um acúmulo de substâncias dissolvidas e coloidais (SDC) na água branca, que podem se aglomerar, formando depósitos ou contaminantes denominados stickies.

Esses contaminantes são originados de resinas provenientes da madeira, tintas de impressão, ligantes, tintas de revestimento e adesivos, bem como de alguns aditivos químicos como os agentes de colagem, surfactantes e resinas de resistência a úmido utilizados no processo de produção de papéis. As partículas originadas desses contaminantes não são, necessariamente, pegajosas nos estados coloidal e dissolvido, mas podem tornar-se pegajosas devido a alterações físico-químicas que sofrem no meio.

As SDC em água branca da máquina de papel podem aumentar incrustações, lodo, espuma e corrosão, causando distúrbios operacionais, tais como entupimento de telas e feltros e ruptura do papel, além de danos econômicos e perda de produtividade. Em geral, estas situações resultam em maior necessidade de limpeza, diminuição na velocidade da máquina, interrupções no processo, maior necessidade de troca de telas e feltros e limitação nos níveis de substituição de fibras.

Além desses fatores associados ao processo de produção e máquina de papel, estas substâncias também podem prejudicar a qualidade do produto final, causando furos, manchas, pintas e diminuição na resistência do papel, além de afetar as operações posteriores de impressão e conversão do papel.

Muitos custos associados ao uso de papel reciclado como matéria-prima estão relacionados à instalação e operação de equipamentos para remoção de contaminantes. O grau de contaminação e tipo de contaminante têm influência em quase todos os custos de processo. Devido a diversidade da natureza dos stickies gerados, surgem dificuldades à sua remoção total ou parcial, pois, seu tamanho e forma não permanecem estáveis no sistema de preparação, estoque e fabricação de papel. Além disso, como os problemas inerentes a eles são geralmente específicos, não existe uma solução geral capaz de resolvê-los.

Os objetivos deste trabalho compreenderam: desenvolver de um método para separação das substâncias coloidais da água branca, visando à extração dessas partículas e reuso da água branca; e o desenvolver agentes dispersantes de stickies, que sejam úteis no processo de controle destes contaminantes, principalmente, para a indústria de papel reciclado.

2. DEFINIÇÃO DE STICKIES

Em geral, as matérias-primas utilizadas na indústria de papel são fibras primárias, fibras recicladas e diferentes aditivos químicos orgânicos e inorgânicos, que contribuem para agregar propriedades ao papel. Todos estes materiais podem conter impurezas orgânicas, considerando-se que algumas são compostas por constituintes, que podem tornar-se prejudiciais sob certas condições tecnológicas.

Com o fechamento do circuito de água em fábricas de papel, é possível minimizar o consumo de energia, reduzir o consumo de água fresca e facilitar o tratamento da água (Tiina & Mari, 2004). Entretanto, o fechamento do circuito de água aumenta vários fenômenos, tais como a tendência à formação de depósitos (Tiina & Mari, 2004; Gratton & Pruszynski, 2003; Dunham et al., 2002; Brouillette et al., 2002), formação de lodo devido a microrganismos e espuma. Estes fenômenos ocorrem devido ao acúmulo de substâncias dissolvidas e coloidais na água branca, o que resulta em várias situações problemáticas típicas e problemas no processo, a não ser que estes sejam controlados ou antecipados adequadamente (Tiina & Mari, 2004).

Além deste fator, o aumento da velocidade de máquina (Gratton & Pruszynski, 2003), processos de branqueamento mais agressivos, maior conteúdo de polpa destintada e maior cisalhamento nas seções de formação das novas e modernas máquinas de papel, também, podem resultar um aumento no nível de contaminação da parte úmida da máquina de papel (Pruszynski et al., 2002).

As impurezas pegajosas comumente encontradas, ou stickies, são resinas provenientes da madeira, assim como restos de tintas de impressão,

ligantes, tintas de revestimento e adesivos originários do papel reciclado. Alguns aditivos químicos, tais como agente de colagem, surfactantes, resinas de resistência a úmido, graxas e afins podem contribuir para poluição do sistema, se não forem suficientemente eficientes ou completamente ligados à estrutura do papel. Todos estes compostos também transportam-se no sistema ligados à fibra, podendo estar dispersos ou dissolvidos na água do processo. Partículas hidrofóbicas que podem causar a formação de depósitos pegajosos (stickies), em diferentes partes e equipamentos da máquina de papel, são as mais problemáticas (Zule & Dolene, 2004).

O aumento crescente no uso de papel reciclado, inevitavelmente, provoca aumento nos problemas causados por stickies. O papel reciclado pode originar-se em diferentes etapas do ciclo de papel, sendo que a fibra secundária originada de cada fase contém impurezas diferentes. Simultaneamente, a intensidade de reciclagem de papel no processo produtivo contribui para acumulação de componentes pegajosos. A contaminação aumenta, durante o caminho da fibra no ciclo do papel, diminuindo a sua qualidade (Cathie & Guest, 1991).

Substâncias dissolvidas e coloidais (SDC) são introduzidas no processo de fabricação do papel reciclado, com água fresca, papel usado e processos químicos. O uso de papel reciclado apresenta muitas vantagens ambientais e econômicas. Entretanto, existem também várias desvantagens devido ao aumento no número de contaminantes, que são introduzidos no sistema. Estes contaminantes têm várias origens no processo de reciclagem do papel e não são removidos por processos convencionais, porque estão dissolvidos ou por encontrarem-se na forma de dispersão coloidal (Blanco et al., 2001).

O aumento na concentração de substâncias dissolvidas e coloidais pode levar o sistema próximo ao ponto de desestabilização (Gratton e Pruszynski, 2003), e possibilita o acúmulo dessas substâncias no circuito de água de fábricas de celulose e papel (Dunham et al., 2002), ocasionando a formação de depósitos. Estes problemas são, freqüentemente, atribuídos aos sólidos dissolvidos e coloidais (SDC), pois estes constituem a contribuição

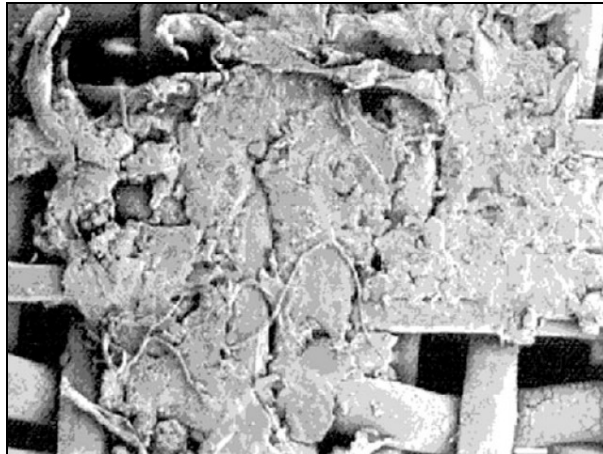
majoritária para cargas, freqüentemente denominadas como lixo aniônico (Brouillette et al., 2002).

Os contaminantes podem ser classificados em internos ou externos. Contaminantes externos são materiais que não estão ligados, química ou fisicamente, ao papel e suas fibras. No entanto, estão contidos no papel a ser reciclado, tais como areia, partículas de vidro, e, ou madeira, parafusos e latas. Uma remoção significativa desses materiais torna-se possível, no momento da classificação do papel a ser reciclado. Em contrapartida, os contaminantes internos estão física ou quimicamente ligados ao papel ou à estrutura da fibra. Alguns componentes que entram como aditivos, durante o processo de produção do papel primário, podem agir posteriormente como contaminantes internos em papéis a serem reciclados. Como exemplo, tem-se a aplicação de gomas, aditivos de resistência a úmido, entre outros. Outros contaminantes internos são adicionados, durante a conversão do papel ou por usuários, tais como: materiais plásticos de capas de catálogos e embalagem para líquidos; hot melt utilizado para colagem de livros e revistas; tinta usada para jornais, revistas ou livros; gomas para colar papelão ondulado; revestimento de ceras e etiquetas utilizadas na marcação de preços em produtos.

2.1. Problemas causados por stickies

As substâncias dissolvidas e coloidais (SDC) podem acumular-se na água branca do sistema, em concentrações prejudiciais ao andamento da máquina de papel e à qualidade do produto. Segundo Putz (2000), todos os problemas causados por stickies na máquina de papel podem agravar-se com a diminuição na espessura ou gramatura do papel, aumento na velocidade da máquina de papel e aumento no stress dinâmico da rede de fibras.

Segundo D'Almeida e Cahen (1991), a presença de stickies nas telas formadoras, nos feltros, nas facas e nas calandras reduzem a eficácia da máquina de papel, causando perdas na produção e afetando negativamente, a vida média de telas e feltros. Além de prejudicarem a aparência do papel, causam efeitos adversos durante seu uso e conversão.



Fonte: Holbery et al. (2000)

Figura 1 - Tela da seção de secagem mostrando depósito de stickies (50x).

O acúmulo de substâncias dissolvidas e coloidais (SDC) pode também inativar aditivos do processo, tais como agentes de retenção e drenagem ou, ainda, substâncias químicas funcionais, como agentes de colagem e resinas de resistência a úmido (Eklund & Lindström, 1991; Pruszynski et al., 2002, Dunham et al., 2002).

Os problemas causados por stickies, que ocorrem após a formação da folha de papel, geralmente são mais dispendiosos. Devido a certas condições do processo de temperatura ou pressão, os stickies encontrados no interior da folha podem alcançar seu exterior por meio de derretimento, causando aparência inaceitável (Putz, 2000). Problemas na qualidade do produto incluem buracos, furos, manchas, pintas e diminuição da resistência do papel, que podem afetar operações subseqüentes de impressão e conversão (Forgaty, 1993; Tiina & Mari, 2004; Zule & Dolene, 2004).

Francis e Ouchi (2001) verificaram que influências de SDC e extrativos não foram as mesmas para todas as propriedades físicas, avaliadas em papéis. Extrativos causaram maior efeito nas propriedades de auto-ruptura e alongamento, enquanto SDC tiveram maior efeito no índice de arrebatamento, índice de rasgo, bulk, porosidade e lisura dos papéis.

O comprimento de auto-ruptura e índice de arrebatamento diminuíram com o aumento no nível de contaminantes, enquanto bulk e porosidade

aumentaram (Francis & Ouchi, 2001). Estas propriedades alteraram-se devido à redução de ligações interfibras (Francis & Ouchi, 2001; Pruszynski et al., 2002; Cathie & Guest, 1991). A alvura diminuiu, enquanto os índices de dispersão e absorção de luz e a opacidade aumentaram com o aumento no nível de contaminantes (Francis & Ouchi, 2001). Os autores determinaram os efeitos nas propriedades físicas do papel não apenas para todos os contaminantes, mas também para cada tipo de contaminante, dissolvido ou coloidal, presentes na água branca. A força de tensão foi mais intensamente afetada pelos sólidos coloidais, enquanto o índice de arrebentamento, bulk e porosidade foram mais afetados pelos sólidos dissolvidos presentes na água branca.

Conforme apresentado nesta breve descrição, os problemas causados por stickies são muitos e variados, podendo ocorrer praticamente em toda fase de fabricação do papel.

2.1.1 O problema de stickies no Brasil

Em 1991, cerca de 1,5 milhão de toneladas de papel eram reciclados no Brasil. Nesta época, D'Almeida e Cahen (1991) verificaram que, na maioria das fábricas (93%), já houve ocorrência de stickies, sendo significativa para 63%, enquanto para grande parte dessas, a resolução era difícil ou impossível. Em muitas fábricas (43%), os stickies ocorrem na máquina de papel, em algumas (3%) no papel e em outras (41%) nos dois locais. Para a maioria (87%), a ocorrência de stickies está relacionada ao tipo de matéria-prima empregada. Apenas uma minoria (15%) utiliza, sempre, um tipo único de matéria-prima, sendo que a utilização de vários tipos de matéria-prima é prática generalizada.

Atualmente, no Brasil, cerca de 3,5 milhões de toneladas de papel são reciclados anualmente, número que coloca o país entre os 10 que mais reciclam papel. Portanto, é provável que, atualmente, o número de fábricas que possuem problemas com stickies, bem como os danos causados por estes, seja maior do que o encontrado pelos autores citados anteriormente.

2.2. Origem dos stickies

A origem destes contaminantes (substâncias dissolvidas e coloidais – SDC) pode ocorrer, conforme apresentado a seguir (Eklund & Lindström, 1991).

- SDC originadas durante a polpação da madeira;
- SDC originadas durante o refino e armazenamento da polpa; e
- Outras SDC no processo, originadas da água fresca, aditivos e fibras recicladas.

Tanto a polpa primária quanto secundária liberam componentes da madeira, durante o processamento. Os materiais liberados contêm, principalmente, hemiceluloses, extrativos lipofílicos e alguns compostos de lignina (Dunham et al., 2002; Brouillette et al., 2002). Estes estão dissolvidos ou finamente dispersos na fase aquosa (Brouillette et al., 2002). Os mecanismos de produção e liberação de SDC são bem conhecidos. A liberação de SDC ocorre, em grande parte, durante o refino (Brouillette et al., 2002).

Em polpas destintadas, os contaminantes mais danosos são polímeros sintéticos liberados e separados no processo de destintamento. Eles são originados de revestimentos de papéis, colas, adesivos e componentes da tinta. Pegajosos por natureza ou devido ao processo, eles têm uma ampla variação de forma e tamanho, na suspensão fibrosa. Em base peso, eles pertencem predominantemente à classe dos macrostickies, que são removidos efetivamente da polpa através de flotação, limpeza e filtração. Por outro lado, muitos polímeros sintéticos, como o acetato de polivinila (PVA), oriundos de adesivos sensíveis à pressão e borracha de estireno-butadieno (SBR) provenientes de pastas de revestimento, que estão presentes como microstickies, são os maiores componentes de depósitos em uma máquina de papel (Brouillette et al., 2002).

2.2.1 Adesivos

Colas solúveis em água e adesivos são facilmente recicláveis, desde que dissolvam durante os processos de polpação e destintamento. Entretanto, as colas hot melt, comumente usadas na encadernação de livros e construção de folders, caixas e outros itens, constituem os maiores problemas de contaminação em fábricas de fibras secundárias.

Estas colas tendem a aglomerar-se como partículas pequenas na polpa, aparecendo posteriormente na máquina de papel e freqüentemente gerando manchas ou buracos no papel. Além de causar falhas industriais, estes stickies permanecem nas telas da máquina de papel, o que requer limpeza e cuidados extras com o equipamento, incluindo lavagens com solventes para eliminá-los (Thompson, 1992).

Adesivos hot melt são aplicados em estado líquido e endurecem mediante resfriamento à temperatura ambiente. As áreas mais importantes de aplicação são a encadernação de revistas e livros e colagem de caixas. Acetato de vinil etileno (EVA), borrachas de estireno-butadieno (SBR), polietileno, poliamida, poliuretano (PUR) e poliisopreno são polímeros ou copolímeros, comumente usados como ingredientes de adesivos hot melt. Resinas modificadas, resinas não modificadas e resinas sintéticas podem fornecer a aderência necessária. Ceras e polietileno de baixo peso molecular são usados no controle da viscosidade e ponto de derretimento de adesivos hot melt. Pequenas quantidades de aditivos tais como estabilizantes de calor e antioxidantes, também, podem ser utilizados. Geralmente os hot melts são sólidos à temperatura ambiente, amolecem à temperatura de 65°C a 120°C e não são dispersíveis em água (Putz, 2000).

Segundo esse autor, polímeros adesivos de dispersão são materiais termoplásticos, que se tornam macios e plásticos a altas temperaturas. Dependendo do tipo de polímero de dispersão envolvido, este processo ocorre entre 60°C e 150°C. Dentro de qualquer grupo de substância, os pontos de amolecimento são mais altos quanto maior for o grau de polimerização.

Simultaneamente, produtos com maior grau de polimerização têm melhor resistência ao calor.

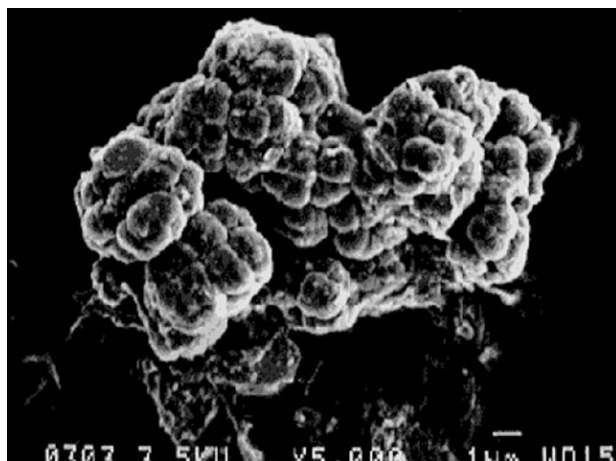
Produtos que geralmente usam materiais PSA (adesivos sensíveis à pressão) são rótulos, fitas adesivas e envelopes auto-adesivos. Nestes casos, a adesão permanente é necessária, após a primeira aplicação do material auto-adesivo. Em alguns casos, as propriedades de reposição e remoção são requeridas como, por exemplo, em post it. Como resultado dessas diferentes exigências, muitos componentes químicos são necessários para satisfazer a demanda do produto. Os polímeros mais importantes, utilizados para materiais PSA, são borrachas de estireno-butadieno (SBR), borracha natural, poliisobuteno, éter polivinílico e poliacrilato. É necessária a mistura com resinas naturais ou modificadas, cujo número é quase ilimitado para alcançar o estado de adesão permanente. Estes materiais unem-se à baixa pressão e temperatura ambiental. Para certas aplicações, a adesão também é necessária sob condições extremas, tais como temperaturas abaixo de 0°C. Os adesivos convencionais sensíveis à pressão são insolúveis em água (Putz, 2000).

2.3. Formação de stickies

A formação de stickies ocorre porque, no processo de desfibramento dos papéis usados, parte dos materiais indesejáveis (na maioria compostos por polímeros insolúveis em água) são liberados, originando uma dispersão instável de partículas microscópicas que, durante as operações subseqüentes ao desfibramento, podem depositar-se e, ou sofrer reações, tornando-se ainda mais pegajosas. As condições do ambiente químico e físico (pH, temperatura, intensidade de forças de cisalhamento, etc.), durante o processo de obtenção de pasta celulósica a partir de papéis usados, podem afetar a natureza dos stickies, assim como sua tendência para depositar (D'Almeida & Cahen, 1991).

A formação de depósitos ocorre, principalmente, devido à aglomeração de partículas coloidais (Tiina & Mari, 2004). Aglomeração e deposição ocorrem devido às características físicas dos contaminantes, os quais tendem a ser hidrofóbicos, pegajosos, têm baixa tensão superficial, são macios e

deformáveis (Ling, 1998). A Figura 2 representa uma microfotografia de stickies aglomerados.



Fonte: Holbery et al. (2000)

Figura 2 - Microfotografia de stickies aglomerados (5000x) - microscopia eletrônica de varredura.

Mudanças repentinas nos parâmetros tecnológicos, tais como pH, temperatura, turbulência, interações com produtos químicos (Blanco et al., 2001) e outros podem causar um desequilíbrio físico-químico (Zule & Dolene, 2004), devido à diminuição na estabilidade das partículas coloidais (Tiina & Mari, 2004), o que permite a precipitação de stickies presentes nas diferentes partes da máquina de papel (Zule & Dolene, 2004).

Durante o processo de secagem, os depósitos freqüentemente aglomeram-se nas peneiras e feltros, que servem como suporte para a formação da folha de papel (Zule & Dolene, 2004). O grau de deposição diminui com o aumento na temperatura e com diminuição da massa molecular, provavelmente devido à diminuição da viscosidade (Patel & Banerjee, 1999).

Em estudos realizados por Brouillette et al. (2002), observou-se que a quantidade de SDC liberadas, após a desagregação de revistas e jornais velhos, aumentou significativamente, quando o pH da água em contato com o papel era superior a 11,5. O pH inicial de desagregação apresentou maior efeito na liberação de substâncias dissolvidas do que na liberação de sólidos suspensos ou coloidais.

2.3.1 Adsorção de stickies

A formação de depósitos no sistema de recuperação de papel ou na máquina de papel é devido a processos de adsorção, que ocorrem exclusivamente na superfície da fase sólida. A interação entre o adsorvente e o material a ser adsorvido ocorre através de vários tipos de ligações/interações entre átomos e moléculas, que podem ser interações químicas ou físicas. As ligações químicas representam as ligações primárias, incluindo ligações covalente, iônica e metálica. As interações físicas são interações secundárias, cuja energia é consideravelmente baixa, tais como interações de Van der Waals (interações dipolo, dipolo-induzido e dispersão ou London) e ligações de hidrogênio (Putz, 2000).

A adsorção física caracterizada por interações de Van der Waals é reversível e a energia de ligação é menor que 60 kJ/mol. Em condições constantes, há um equilíbrio entre adsorção e desorção. Com o aumento da temperatura, a probabilidade de desorção aumenta, devido ao aumento nos movimentos moleculares.

Em contrapartida, devido a altas energias de ligação de 100-800 kJ/mol, as ligações desenvolvidas na adsorção química são irreversíveis. Com o aumento da temperatura, a velocidade de adsorção também aumenta devido à ativação térmica.

2.4. Classificação de stickies

Stickies são, geralmente, classificados em função de seu tamanho, pegajosidade e tendência a adsorverem-se em superfícies hidrofóbicas. Os contaminantes são muitas vezes qualificados como macro e microstickies. A distinção entre macro e microstickies baseia-se na retenção ou não de partículas, naturalmente pegajosas em uma tela com abertura de 0,1 – 0,15 mm. Evidentemente, todos os microstickies encontram-se na categoria de substâncias dissolvidas e coloidais (partículas com tamanho entre 0,1 - 1 μm), podendo também pertencer à classe de sólidos dispersos, cuja escala de

tamanho é definida pela abertura da tela (0,1 - 0,15 μm). Por outro lado, todos os macrostickies são maiores que 0,1-0,15 μm por definição e pertencem, exclusivamente, aos chamados sólidos dispersos (Brouillette et al., 2002).

Os macrostickies podem ser removidos da polpa por meio de telas e limpadores. Se a quantidade de macrostickies, contidos na caixa de entrada da máquina de papel ou no papel produzido, for excessiva, a classificação da polpa, o sistema de depuração ou ambos requerem melhoria. Os microstickies podem aglomerar-se formando depósitos na máquina de papel, ou passam ao produto final como macrostickies recentemente formados (Putz, 2000).

Quando microstickies são formados a partir da fragmentação de macrostickies, eles são chamados de stickies primários. Stickies secundários são substâncias que entraram na solução, ou formaram uma solução coloidal estável durante o repolpeamento. A concentração de sólidos dissolvidos e coloidais, que podem formar stickies secundários, é muito maior que a concentração de stickies primários (Castro et al., 2003; Carré et al., 1995; D'Almeida & Cahen, 1991).

Nos estados coloidal e dissolvido, as partículas não são, necessariamente, de natureza pegajosa. Entretanto, elas podem se tornar-se pegajosas, quando uma mudança físico-química no meio, durante as operações de fabricação do papel e secagem do papel, provocam tanto sua desestabilização coloidal quanto a aglomeração (Tiina & Mari, 2004; Castro et al., 2003; D'Almeida & Cahen, 1991).

Stickies podem ser permanentemente pegajosos ou potencialmente pegajosos. Existem interações, que podem aumentar o caráter pegajoso dos stickies, assim como os problemas vivenciados com eles. Tais interações podem envolver stickies primários ou secundários. Nas figuras 3 e 4, é apresentado um esquema simplificado da complexidade de interações, que podem contribuir para a formação de stickies.

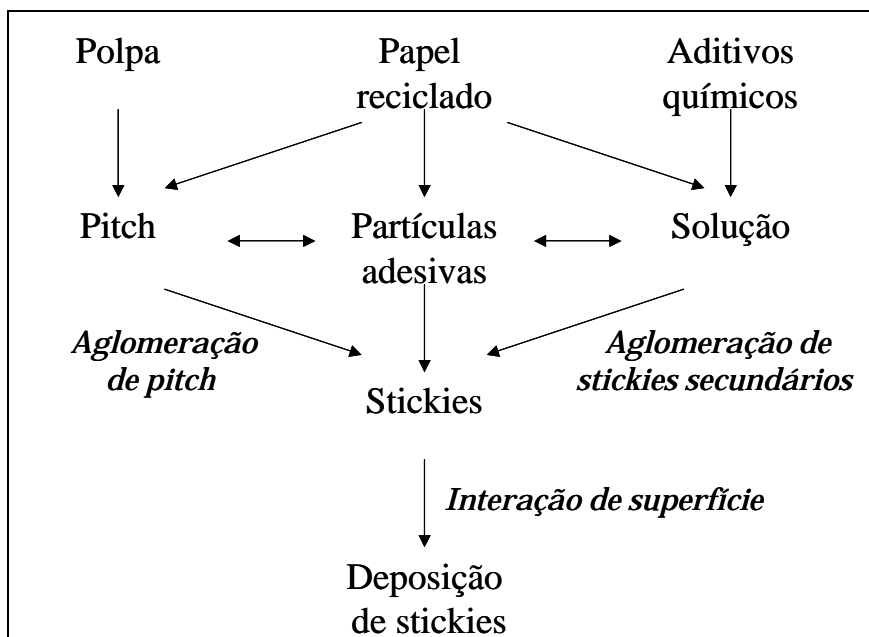


Figura 3 - Interações que contribuem para a deposição de stickies.

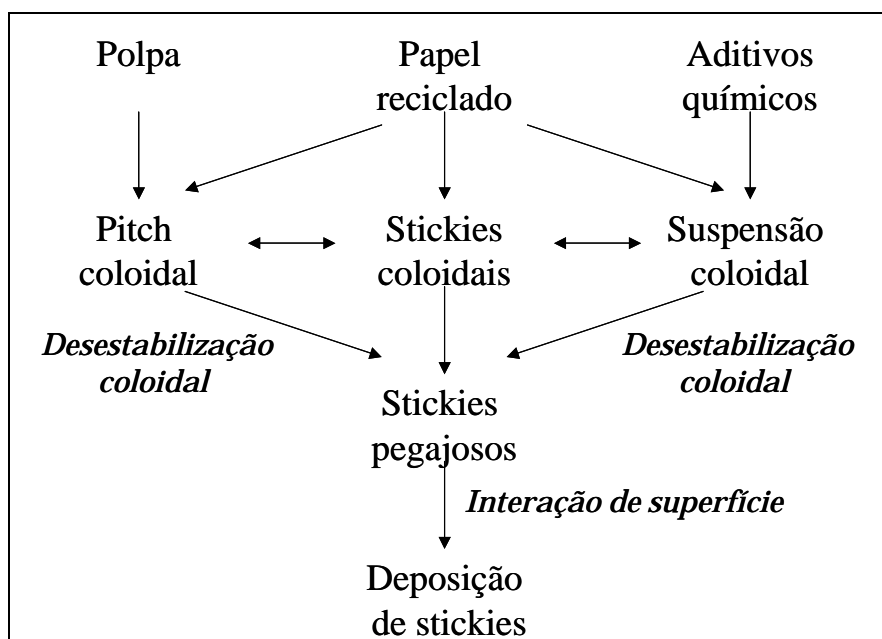


Figura 4 - Interações que contribuem para a formação de stickies secundários.

A Figura 3 mostra, esquematicamente algumas possíveis interações entre fibras virgens, aditivos químicos, bem como conteúdos de fibras recicladas que podem gerar depósitos. Para a formação de stickies

secundários (Figura 4), uma súbita mudança de temperatura, pH ou concentração é a causa da aglomeração de colóides ou substâncias dissolvidas (Putz, 2000).

2.5. Caracterização dos stickies

Não existe, ainda, nenhum método-padrão nacional ou internacional para a caracterização de stickies e seu conteúdo na polpa. Esta é uma razão pela qual as indústrias e companhias do setor papelero desenvolvem vários métodos diferentes para testes de stickies. As razões para a ausência de métodos-padrão são as várias exigências existentes, que incluem os diferentes tipos de stickies, o tempo disponível para análise e o tipo de conclusão desejada. A definição de métodos para teste de stickies são necessários com urgência, devido às razões (Putz, 2000):

- Julgar a qualidade do papel recuperado e da polpa de fibra reciclada.
- Checar a eficiência dos equipamentos de processamento da polpa, na remoção dos stickies.
- Determinar os efeitos da remoção efetiva de stickies nas características do processo.
- Verificar a eficiência das substâncias químicas usadas no controle de sickies.
- Julgar a reciclabilidade de produtos de papel, tais como etiquetas adesivas.
- Estabelecer um sistema de controle, que previna o processo de recuperação do papel altamente contaminado com stickies, ou possibilite a aplicação especial de contramedidas no momento do processamento da polpa de fibra reciclada e produção do papel.

Na aplicação de métodos para a quantificação de stickies, são identificados: a contaminação da polpa de fibra reciclada por stickies, expressa pela quantidade, área, ou massa de stickies por unidade de massa da polpa,

ou área do papel em questão; a aderência dos stickies a diferentes substratos; e a força adesiva dos stickies que foi desenvolvida em diferentes substratos.

2.6. Composição dos stickies

A composição química típica de depósitos é, geralmente, muito heterogênea, podendo consistir de partículas orgânicas e inorgânicas, componentes naturais ou sintéticos, compostos de baixa massa molecular e polímeros (Zule & Dolene, 2004), cuja afinidade superficial para materiais e equipamentos é imprevisível (Holbery et al., 2000).

Os resultados de muitas análises de amostras de depósitos, cujos sistemas tecnológicos são variados, indicaram claramente que a maioria dos componentes prejudiciais são partículas hidrofóbicas tais como lipídeos da madeira, polímeros orgânicos, misturas de parafinas e alguns aditivos, que se comportam como agentes ligantes (resíduos poliméricos de adesivos acrílicos, por exemplo) para outras impurezas presentes (Zule & Dolene, 2004).

Baseando-se em resultados referentes a cinco fábricas diferentes, Guo e Douek (1996) citados por Holbery et al. (2000) verificaram que os stickies são constituídos por: 20% de resinas e ácidos graxos (originários da resina de madeira e resíduos de tinta); 30% de compostos inorgânicos (talco e dióxido de titânio); 5-10% de hidrocarbonetos oleosos (resíduos de tinta); e 20% de polímeros (originários de adesivos e tintas de revestimento).

Estudos realizados por Holbery et al. (2000) demonstraram que 10% das amostras analisadas são hidrocarbonetos de cadeia longa, resinas de madeira, acetato de polivinila, ou álcool polivinílico, sendo que 15% das amostras consistem de SBR (borrachas de estireno-butadieno), EVA (acetato de vinil etileno) e polietileno. Os constituintes primários são hidrocarbonetos de cadeia longa (25%), polietileno (22%), formulações hot-melt (18%), SBR (18%) e PVA (8,8%). Do total de amostras, 15 apresentaram conteúdo inorgânico, em média de 11,4%, sendo Ca (3-5%), Fe (1,5-3%), Zn (2%) e Ti (<1%). Os depósitos eram compostos por componentes poliméricos (30%), fibras (25-

35%), inorgânicos (12-15%), polímeros com alto peso molecular de polietileno (15%) e amido (2-5%).

2.7. Controle de stickies

Muitos custos associados ao uso de papel reciclado como matéria-prima referem-se à instalação e operação de equipamentos para remoção dos contaminantes. O grau de contaminação e tipo de contaminante têm influência em quase todos os custos de processo.

Devido à diversidade da natureza dos stickies, surgem dificuldades quanto à sua remoção total ou parcial (D'Almeida & Cahen, 1991). O tamanho e forma dos stickies não permanecem estáveis no sistema de preparação, estoque e fabricação de papel, pois, podem ser alterados devido às condições físicas usadas na limpeza e condições químicas dominantes. Mudanças nas condições podem causar aglomeração, dispersão e mudança no caminho ou adesividade dos stickies (Cathie & Guest, 1991). Além disso, como os problemas inerentes a eles são geralmente específicos, não existe uma solução geral capaz de resolvê-los (D'Almeida & Cahen, 1991).

A remoção e controle de contaminantes adesivos (stickies) têm se tornado cada vez mais importantes com o aumento no uso de adesivos e crescimento da reciclagem de papéis nos últimos anos. Stickies muito pequenos que não podem ser filtrados constituem um grande problema.

Os obstáculos para um melhor controle de stickies incluem (Holbery et al., 2000):

- a falta de uma estratégia única e universal para remover e controlar stickies;
- a variabilidade na qualidade das matérias-primas;
- o crescente uso de substâncias químicas pela indústria de papel, aumentando a complexidade da “sopa” química, gerada pela desagregação de papel usado.

- a impossibilidade de prever as propriedades dos stickies, sobrecarregando os equipamentos de seleção que podem remover estes contaminantes; e
- a ampla variedade de tamanho das partículas de stickies criadas durante o processo de reciclagem.

Klungness (1974), estudando o efeito de vários processos de remoção de contaminantes nas propriedades do papel reciclado e o modo como estas propriedades são comparadas à original, concluiu que diferenças significativas nas propriedades de fibras recicladas resultam não somente da presença dos contaminantes, mas também do processo usado em sua remoção.

Dentre as possíveis medidas de controle para stickies, que podem ser utilizadas na produção de papel, incluem:

- alteração nas propriedades físicas dos stickies pelos fabricantes de colas e adesivos;
- evitar stickies, para assegurar que substâncias potencialmente pegajosas não entrem no processamento com o papel recuperado;
- remoção de stickies, adotando-se passos de separação durante as operações do processo de reciclagem;
- dispersão de stickies, para assegurar que estes permaneçam em estado finamente disperso, o que os torna menos prejudiciais;
- inativação para reduzir a aderência dos stickies, evitando outros materiais não pegajosos na superfície dos stickies;
- prevenção para controlar a formação e deposição de stickies na máquina de papel.

O modo mais promissor, para evitar o problema de stickies na produção de papel, é o desenvolvimento de papéis e produtos mais facilmente recicláveis, a fim de satisfazer a condição prévia de dominar o problema de stickies por meio de medidas de controle complementares. Por exemplo, após a desagregação, os adesivos com alta força de coesão proporcionam a possibilidade de remoção quase completa. Em contrapartida, uma coesão fraca

dos adesivos conduz a uma forte fragmentação durante a polpação, possibilitando a passagem dessas partículas adesivas a estágios subseqüentes de seleção e limpeza, conseqüentemente causando problemas de stickies na máquina de papel (Putz, 2000).

Os equipamentos comumente mais empregados para separar os stickies das fibras de celulose são as peneiras, os hidrociclones e os flotadores. Todos estes apóiam-se em uma ou mais das seguintes propriedades desses contaminantes: tamanho, forma, densidade e propriedades de superfície (D'Almeida & Cahen, 1991). Alguns métodos mecânicos de remoção podem não ser totalmente efetivos para alguns componentes dos stickies, que podem ser fisicamente iguais às fibras ou serem muito pequenos, impossibilitando uma eficiente remoção por peneiras (Cathie & Guest, 1991).

A remoção de contaminantes por meio de forças centrífugas é, geralmente, denominada limpeza. A limpeza ocorre devido às diferenças nas características hidrodinâmicas e densidade das partículas. A vantagem deste método consiste na remoção de partículas muito pequenas, desde que sua densidade varie consideravelmente com a densidade da água e das fibras (Putz, 2000). No caso dos hidrociclones, sua eficiência é afetada pela consistência da massa e densidade dos stickies. Contaminantes com densidades próximas às das fibras são problemáticos. Nesta operação, a pressão e a temperatura também são importantes. Um alto diferencial de pressão entre a entrada e o rejeito pode resultar em altas velocidade tangencial e aceleração centrífuga. Em temperaturas altas da suspensão fibrosa, a viscosidade da água é reduzida, causando uma redução na resistência do fluido ao movimento radial da partícula (D'Almeida & Cahen, 1991).

A dispersão de stickies pode ser usada para prevenir a aglomeração de stickies coloidais. Os produtos químicos podem ser adicionados ao desagregador ou, diretamente, nos rolos. Alguns problemas relacionados ao uso de dispersantes químicos incluem a possibilidade de liberação de stickies existentes nos equipamentos, interferência em agentes de colagem e aumento na formação de espuma (Sitholé & Kamutzki, 2000). O uso de dispersantes

pode afetar, negativamente, a colagem do papel, uma vez que sua função é prevenir a deposição de materiais orgânicos (D'Almeida & Cahen, 1991).

O sistema de dispersão impede a ocorrência de aglomeração dos colóides, mas não garante que estas partículas sejam retiradas do processo juntamente com o papel. Assim, geralmente após a dispersão das partículas, é necessária a adição de polímeros na maioria das vezes catiônico, de baixo peso molecular para conseguir a fixação dos colóides nas fibras, para que sejam eliminados do sistema junto ao produto final. Teoricamente, a solução de polieletrólitos adsorve sobre a partícula de pitch de carga superficial aniônica, criando um complexo catiônico, que é atraído e retido sobre as fibras pela ação de forças eletrostáticas atrativas (Reyes & Schuffenegger, 2005).

Outra medida para controlar ou prevenir stickies é o uso de aditivos adicionados à polpa, que podem ser orgânicos ou inorgânicos. Eles também podem ser usados diretamente na máquina, onde previnem problemas com depósitos (Putz, 2000). A inativação de stickies com o uso de aditivos pode ser efetuada por meio físico ou químico. Na inativação por meio físico, pode ser empregado um pó inerte ou fibras sintéticas. A inativação por meio químico, geralmente, ocorre com a utilização de zircônio (D'Almeida & Cahen, 1991).

Com a prevenção em certas partes da máquina de papel (telas e feltros) pela adição de substâncias químicas especiais, a deposição de stickies pode ser reduzida. A limpeza da máquina de papel também pode ser realizada por meio da aplicação de solventes em telas e feltros, retirando-se a deposição de stickies durante a operação e tendo cuidado para que o solvente utilizado não retorne ao processo de fabricação do papel. Uma lavagem com solvente é usada para remover stickies, quando a qualidade do papel é inaceitável. O tempo entre sucessivas limpezas com solventes varia de várias horas a vários dias, dependendo da qualidade da fibra reciclada e da quantidade de impurezas que ela contém (Inyard, 1991).

CAPÍTULO 1

UTILIZAÇÃO DE SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO PARA EXTRAÇÃO DE PARTÍCULAS COLOIDAIS (STICKIES) DA ÁGUA BRANCA UTILIZADA NO PROCESSO DE RECICLAGEM DO PAPEL

RESUMO

SOARES, Vássia Carvalho, M. S. Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2007. **Utilização de sistema aquoso bifásico para extração de partículas coloidais (stickies) da água branca utilizada no processo de reciclagem do papel.** Orientador: Rubens Chaves de Oliveira. Conselheiros: Jorge Luiz Colodette e Luis Henrique Mendes da Silva.

Substâncias coloidais no processo de reciclagem do papel podem conduzir a vários distúrbios operacionais, acarretando danos econômicos e perda de produtividade. Uma forma de minimizar estes danos seria a diminuição na concentração dessas partículas na água branca industrial, usando-se sistemas aquosos bifásicos (SABs). Neste capítulo, objetivou-se avaliar a influência do tipo de sal e da temperatura na extração de partículas coloidais da água branca em SABs. Os SABs foram preparados, pesando-se quantidades apropriadas de copolímero tribloco L35, Na_2SO_4 , ou Li_2SO_4 e água branca industrial. Em seguida, os tubos foram colocados em banho-maria, onde permaneceram até atingir o estado de equilíbrio. Amostras das fases superior e inferior foram coletadas, a fim de determinar a concentração de partículas (colóides) em cada fase; em seguida, alíquotas de aproximadamente 200 μL foram transferidas para uma câmara de Neubauer e analisadas por meio de um sistema de análise de imagens por vídeomicroscopia computadorizada. Com base nos resultados obtidos, pode-se inferir que: os SABs possuem grande potencial para a extração de partículas coloidais; essas partículas concentraram-se preferencialmente na fase inferior ou na interface; a variação na temperatura afetou, entropicamente, a extração das partículas; os SABs constituídos por Na_2SO_4 apresentaram maior eficiência de extração, comparativamente àqueles constituídos por Li_2SO_4 , nas temperaturas de 25°C e 35°C; entretanto, os sistemas constituídos por Li_2SO_4 apresentaram maior porcentagem de extração a 45°C; o aumento da temperatura afetou, positivamente, a extração de partículas nos SABs constituídos por Li_2SO_4 , mas negativamente em SABs constituídos por Na_2SO_4 ; a natureza química do eletrólito afetou, entálpicamente, a extração das partículas; a força motriz para extração de partículas coloidais depende tanto da temperatura quanto do tipo de sal utilizado, podendo ser de natureza entrópica ou entálpica.

ABSTRACT

SOARES, Vássia Carvalho, M. S. Universidade Federal de Viçosa, February 2007. **Using the two-phase aqueous system for extraction of colloidal particles (stickies) from the whitewater used in paper recycling process.** Adviser: Rubens Chaves de Oliveira. Committee members: Jorge Luiz Colodette and Luis Henrique Mendes da Silva.

Colloidal substances can lead to several operational disturbances, therefore causing economical and productivity losses. One way to minimize those losses would be the decreased concentration of particles in the whitewater, by using two-phase aqueous systems (SABs). In this chapter, the objectives were to evaluate the influences of either salt type and temperature on the percentage of the colloidal particle extraction from the whitewater in SABs. The SABs were prepared, by weighing some appropriate amounts of triblock copolymer L35, Na_2SO_4 , or Li_2SO_4 and industrial whitewater. Following, the tubes were conditioned in water-bath until reaching equilibrium state. Samples of the superior and inferior phases were collected, in order to determine the concentration of particles (colloids) in each phase, and aliquots of 200 μL approximately were transferred to Neubauer chamber where they were analyzed, by using an image analysis system through computerized video-microscopy. Based on the results, the following conclusions could be drawn: SABs have high potential for extracting the colloidal particles; these particles preferentially concentrate in either inferior phase or the interface; variation in the temperature entropically affected the extraction of the particles; the SABs constituted by Na_2SO_4 showed higher extraction efficiency, compared with those constituted by Li_2SO_4 , at temperatures of 25°C and 35°C; however, the Li_2SO_4 constituted systems showed higher extraction percentage at 45°C; the increase in temperature positively affected the extraction of the particles in SABs constituted by Li_2SO_4 , but negatively in SABs constituted by Na_2SO_4 ; the chemical nature of the electrolyte enthalpically affected the extraction of the particles; the driving power for the extraction of colloidal particles depends on temperature or salt type, and its nature may be entropic or enthalpic.

1. INTRODUÇÃO

Substâncias dissolvidas e coloidais (SDC), no processo de reciclagem do papel, podem conduzir a vários distúrbios operacionais, tais como entupimento de telas e feltros e ruptura do papel, acarretando danos econômicos e perda de produtividade. Além desses fatores associados ao processo de produção e máquina de papel, estas substâncias também podem prejudicar a qualidade do produto final, causando furos, manchas, pintas e diminuição na resistência do papel e, conseqüentemente, afetando as operações posteriores de impressão e conversão do papel.

Uma forma para minimizar os danos, ocasionados por partículas coloidais, compreende a diminuição na concentração dessas partículas na água branca da indústria de papel reciclado. Uma alternativa possível é o uso de sistemas aquosos bifásicos (SAB's).

Sistemas contendo duas ou mais fases líquidas em equilíbrio termodinâmico são muito úteis para aplicações em extração e, ou purificação de compostos presentes em inúmeros processos tecnológicos. Sistemas aquosos bifásicos (SABs) são constituídos principalmente por água. Os demais componentes formadores do SAB não são tóxicos nem inflamáveis, o que os torna uma ferramenta de extração ambientalmente segura. Além disso, estes constituintes são comercialmente acessíveis e de baixo custo.

Os SABs apresentam as seguintes vantagens, em relação a outros sistemas de separação e purificação: facilidade e rapidez no preparo; processamento rápido; podem ser utilizados em processos contínuos; a separação dos componentes é seletiva e relativamente rápida.

Os sistemas aquosos bifásicos podem ser obtidos de dois modos: a) misturando-se, em meio aquoso, dois polímeros de cadeia flexível ou um polímero e um sal acima de certa concentração, temperatura e pressão críticas, sendo formadas uma fase rica em um polímero e outra rica no outro polímero ou sal; b) aquecendo-se uma solução de um polímero acima de certa temperatura crítica, em que uma das fases é enriquecida com o polímero e a outra com o solvente.

Diante do exposto, neste capítulo, visa-se avaliar a influência do tipo de sal e da temperatura sobre a porcentagem de extração de partículas coloidais da água branca, em sistemas aquosos bifásicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Sistemas aquosos bifásicos

É crescente o número de pesquisas acadêmicas e industriais voltadas para o desenvolvimento de novas metodologias, que sejam menos poluentes, mais seguras e ainda economicamente viáveis (Paggioli, 2005).

Desde o final da década de 50, os SABs têm sido usados com sucesso na extração de biopartículas (como vírus, ácidos nucleicos e proteínas) e de compostos orgânicos e inorgânicos, sendo que, a partir da metade dos anos 80, têm sido usados também para extração de íons metálicos. Entretanto, os estudos experimentais são geralmente conduzidos em batelada, sendo poucas as montagens experimentais para operação de forma contínua (Zaslavsky, 1995).

Conforme Bolognese et al. (2005), os SABs apresentam as seguintes vantagens, em relação a outros sistemas de separação e purificação de biocompostos: a) facilidade e rapidez no preparo; b) processamento rápido; c) podem ser utilizados em processos contínuos; e d) a separação dos componentes é seletiva e rápida.

Sistemas aquosos bifásicos (SABs) são, geralmente, compostos por uma solução de água e polímeros hidrofílicos e hidrofóbicos estruturalmente diferentes ou por um polímero e um sal. O sistema poli(óxido de etileno) (PEO) + dextrana + água é o principal exemplo de SABs polímero-polímero (Zaslavsky, 1995), sendo o sistema PEO + fosfato de potássio o mais estudado dentre aqueles da classe de sistemas constituídos por polímero-sal (Alves et

al., 2000). No sistema polímero-sal, por exemplo, a separação de fases é atingida mais rapidamente que em sistemas polímero-polímero, o que facilita o uso destes sistemas em aplicações industriais (Vargas, 2005).

Alguns aspectos importantes devem ser considerados para a formação de um sistema aquoso bifásico: a) a escolha do polímero, a concentração de polímeros e a massa molar do polímero; b) escolha do sal e a concentração do sal; c) modificações químicas que podem ocorrer em um polímero, quando este interage com material de interesse (Yan et al., 2003).

A ocorrência de concentrações acima de certo ponto crítico, nesses componentes, promove a separação das fases espontaneamente, resultando duas fases enriquecidas, respectivamente, com um dos componentes (Albertsson, 1956; citado por Silva, 2005), desde que essas condições termodinâmicas críticas sejam estabelecidas, ou seja, em uma faixa específica de temperatura, pressão e composição dos constituintes (Paggioli, 1995). A formação de duas fases em sistemas constituídos por polímero, sal e água deve-se, também, à agregação dos íons do sal de forma a liberar as moléculas de água das camadas de solvatação e aumentar a entropia do sistema (Machado, 1999).

Em geral, para um SAB produzido a partir de uma composição global, geralmente definida em termos de porcentagem massa/massa, % (m/m), observa-se que uma das fases formadas será rica em polímero e a outra rica em sal, sendo que, em ambas, predomina água.

A natureza química dos componentes formadores das fases tem forte impacto nas propriedades interfaciais dos sistemas aquosos bifásicos. Além de influenciar no coeficiente de partição dos solutos, a tensão interfacial contribui para outras propriedades do sistema, tais como a estabilidade cinética e termodinâmica da dispersão e cinética de partição (Save et al., 1993, citados por Silva & Loh, 2006).

Na interface, as propriedades termodinâmicas intensivas de cada fase transitam para valores diferentes, sempre tendendo para o valor daquela propriedade no seio da outra fase em equilíbrio. A característica, que confere ao SAB ampla utilização na partição de biomateriais, é a baixa tensão

interfacial, em comparação com aquela existente entre uma fase aquosa e outra não aquosa. Isto ocorre, pois, o componente principal do sistema aquoso bifásico é a água. A água está em maior quantidade nas três regiões do SAB (fase superior, interface e fase inferior). Desta forma, a composição dessas regiões é muito semelhante, resultando uma pequena diferença entre a energia livre de Gibbs das mesmas e, conseqüentemente, pequeno valor de tensão superficial (Carvalho, 2004).

A formação de duas fases (Figura 5) durante o processo de mistura de soluções aquosas de dois polímeros (ou de um polímero e um sal) dependerá das interações intermoleculares – expressas em termos da energia livre – entre os constituintes formadores do sistema. Estas mesmas interações serão também responsáveis por todas as propriedades físico-químicas presentes nas duas fases como, por exemplo, a distribuição dos diferentes componentes no sistema, a relação de volumes entre as fases, a diferença de potencial elétrico e o excesso de energia livre associados à interface, e o coeficiente de partição de um soluto específico (Silva e Loh, 2006).

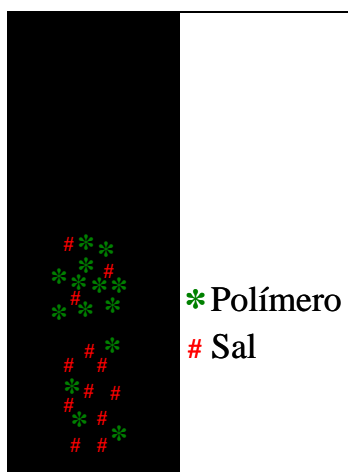


Figura 5 - Representação esquemática de um sistema aquoso bifásico.

Em cada sistema, existem pares de componentes, que possuirão interações termodinamicamente favoráveis e pares que gerarão interações as quais aumentarão a energia livre do sistema, razão pela qual serão consideradas desfavoráveis. Naturalmente, estas interações dependerão do

estado termodinâmico do sistema, isto é, da composição, temperatura e pressão (Silva & Loh, 2006).

Se as interações que os componentes realizam, em solução, forem exatamente as mesmas que eles realizam quando puros, mesmo assim a energia livre de mistura ($\Delta_{\text{mix}}G$) não será igual a zero, pois, tem-se a contribuição entrópica. Assim, a energia livre de mistura será função das interações resultantes presentes em solução. Estas interações serão expressas para cada componente, em termos dos respectivos potenciais químicos (Silva & Loh, 2006).

Termodinamicamente, todas as vezes que $\Delta_{\text{mix}}G < 0$, a mistura dos três componentes produzirá um sistema homogêneo e, caso contrário, o sistema procurará uma nova configuração (a produção de duas fases em equilíbrio), que terá uma menor energia livre. Com temperatura e pressão constantes, a variação da energia livre de mistura ocorrerá, somente se houver variação no potencial químico de um dos componentes, mediante a adição de qualquer outro componente (Silva & Loh, 2006).

Pode-se dizer que um sistema está em equilíbrio termodinâmico se, quando isolado, nenhuma de suas propriedades varia em uma dimensão temporal. Caso o sistema não esteja isolado e suas propriedades estiverem variando, este sistema não está em equilíbrio (Carvalho, 2004).

A variação nas propriedades termodinâmicas pode ser provocada por diferentes forças motrizes: as forças mecânicas tendem a causar a transferência de energia na forma de trabalho; diferenças de temperaturas tendem a provocar transferência de energia na forma de calor; e diferentes potenciais químicos tendem a acarretar reações químicas ou transferência de substâncias de uma fase para outra. Em um sistema em equilíbrio, todas estas forças estão equilibradas (Smith et al., 2000).

A composição química das duas fases, que se encontram em equilíbrio termodinâmico, geralmente são representadas em um diagrama de fase. Os diagramas de equilíbrio podem ser construídos, empregando-se tanto o sistema de coordenadas triangulares quanto retangulares (cartesiano), sendo que, neste último, a concentração do solvente está implícita. (Figura 6). Esta

representação gráfica é muito importante em estudos de partição, pois, inicialmente, é utilizada como ferramenta básica para o desenvolvimento de um processo de extração. Os dados de equilíbrio apresentados nesses diagramas estão relacionados à variação da energia livre de Gibbs no sistema. Por sua vez, esta energia é útil para compreensão dos fatores que governam a partição de compostos nos SABs (Paggioli, 2005).

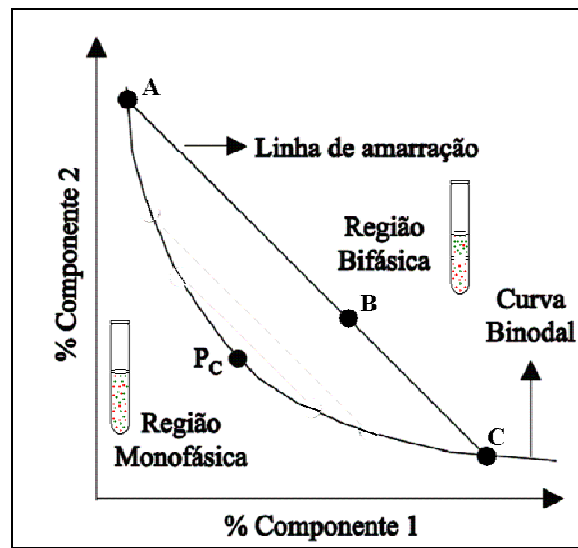
No eixo vertical do diagrama cartesiano, usualmente é representada a composição, em água, do componente puro presente na fase superior; no eixo horizontal é representada a concentração, em água, do componente puro presente em maior quantidade na fase inferior. A soma da composição de cada componente do sistema também será 100% (Silva, 2005).

Na realidade, com a utilização de um diagrama de fases, é possível descrever a composição das fases que se encontram em equilíbrio, sob certas condições de temperatura e pressão, sendo também possível conhecer a quantidade relativa de cada fase presente no sistema (Koster, 2004, citado por Silva, 2005).

Segundo Zaslavsky (1995), um diagrama de fases é composto tanto pela curva binodal (Figura 6, linha APcC), que representa a concentração mínima dos três componentes presentes no sistema e que é necessária à formação das duas fases, quanto pelas linhas de amarração, que unem as composições do ponto de mistura (ou composição global) e das fases em equilíbrio. A posição da binodal varia de acordo com o tipo e massa molar do polímero, natureza química do sal, temperatura e pH do meio. Existem diferentes métodos para obtenção da linha binodal, sendo que, geralmente, são utilizados os métodos de titulação turbidimétrica e de análise das composições das fases. Por meio do diagrama, portanto, somos informados quanto às composições globais em que o sistema se encontra homogêneo (região abaixo da binodal) ou heterogêneo (região acima da binodal).

No diagrama de fase, são também representadas as linhas de amarração (ex: linha ABC) que, para uma determinada composição global do sistema (ponto B), fornecem as composições das duas fases em equilíbrio, representadas pelos pontos A (fase superior) e C (fase inferior). A obtenção

das linhas de amarração é muito importante, pois, todas as misturas com composições globais representadas por pontos, presentes em uma mesma linha de amarração, fornecerão fases superiores com propriedades termodinâmicas intensivas (ex: composição) idênticas, porém com propriedades extensivas (ex: volume) diferentes. O mesmo princípio aplica-se às fases inferiores.



Adaptado de: Silva & Loh (2006)

Figura 6 - Diagrama de fase expresso em coordenadas retangulares de um SAB formado por um polímero e um sal.

Um parâmetro termodinâmico, freqüentemente utilizado para medir a diferença das propriedades intensivas entre as fases em equilíbrio, é o comprimento da linha de amarração (CLA). O comprimento da linha de amarração (CLA) é definido pela razão entre a concentração de polímero e a concentração de sal, que são representadas pela diferença da concentração do componente nas duas fases coexistentes, conforme indicado na Equação 1:

$$CLA = \left[(C_p^S - C_p^I)^2 + (C_s^S - C_s^I)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Em que, C_p^S e C_p^I são as concentrações de polímero (%(m/m)) nas fases superior e inferior, respectivamente, enquanto C_s^S e C_s^I são as concentrações do sal (%(m/m)) nas fases superior e inferior, respectivamente. À medida que o valor do CLA aumenta, a diferença de composição entre as

fases torna-se maior, e, também, conseqüentemente, aumenta a eficiência na extração e, ou partição do soluto de interesse (Paggioli, 2005).

A inclinação da linha de amarração (ILA) é uma característica importante em um diagrama de equilíbrio: é uma medida de como a composição das fases pode variar com a alteração de uma propriedade físico-química, como a temperatura e a massa molar, por exemplo. O valor da inclinação pode ser calculado pela Equação 2.

$$ILA = \frac{[Ps] - [Pi]}{[Ss] - [Si]} \quad (2)$$

Em que [P] e [S] são as concentrações de polímeros e sal, respectivamente, enquanto os índices 's' e 'i' representam, respectivamente, as fases superior e inferior (Carvalho, 2004).

Outra particularidade de um diagrama de fases é o ponto crítico (Pc). O ponto crítico é aquele em que as propriedades físico-químicas (composição, volume, e outras) das duas fases são, teoricamente, iguais (Albertsson, 1960, citado por Carvalho, 2004).

Quando um quarto composto é adicionado ao sistema, a condição de equilíbrio de fases é modificada de acordo com as propriedades físicas e químicas deste elemento. Assim, poderá ocorrer a transferência preferencial deste para uma das fases (Albertsson, 1960, citado por Vargas, 2005). Após alcançado o equilíbrio, em uma determinada temperatura, alíquotas da fase superior e inferior são removidas para quantificação da partícula/composto de interesse. A partir desta quantificação, em ambas as fases, pode-se calcular o coeficiente de partição (K_M) e a porcentagem de extração (%E), bem como o coeficiente de distribuição do composto (D_M) no SAB, conforme as equações

$$K_M = \frac{[M^{n+}]_S}{[M^{n+}]_I} \quad (3)$$

$$\%E = \frac{(n_{M^{n+}})_S}{(n_{M^{n+}})_T} * 100 \quad (4)$$

$$D_M = \frac{[C_M]_S}{[C_M]_I} \quad (5)$$

O K_w depende tanto das características do composto que se distribui, tais como a massa molar, a carga, a hidrofobicidade superficial e outras, quanto da natureza do SAB usado (Vargas, 2005). Conseqüentemente, a escolha das condições experimentais adequadas possibilitará o emprego dos SABs na extração de partículas potenciais para a formação de stickies, fazendo com que esta se desloque preferencialmente para uma das fases.

A influência da temperatura na partição de biomoléculas é, indiretamente, percebida. A temperatura pode acarretar mudanças na viscosidade das fases ou na estrutura dos polímeros, alterando a forma da curva binodal no diagrama de fases (Carvalho, 2004). Os sistemas com constituição próxima à composição do ponto crítico são mais afetados por mudanças de temperatura, devido à instabilidade inerente à região do ponto crítico. Um deslocamento da curva binodal pode levar o sistema, facilmente, para a região monofásica.

Esta alteração na curva de equilíbrio pode ser, especificamente, notada na linha de amarração, pois, com o aumento da temperatura, há transferência de água da fase superior para a fase inferior, resultando diminuição na concentração de sal na fase inferior (pois, o conteúdo de água aumenta) e aumento na concentração de polímeros na fase superior (pois, o conteúdo de água diminui) (Albertsson, 1986, citado por Vargas, 2005).

Em geral, Zafarani-Moattar et al. (2002) relatam que o aumento da temperatura provoca diminuição na solubilidade mútua, ou seja, aumento da região bifásica. Também pode-se dizer que, em alguns casos, o aumento da temperatura pode induzir à formação de fases, pois, a separação das fases é um processo endotérmico (Carvalho, 2004).

Na literatura disponível, evidencia-se que quanto maior a valência do ânion, menor é a concentração necessária para formação do sistema bifásico. Em outras palavras, quanto menor a valência, menor será a eficiência em induzir a separação de fases e menores serão as áreas bifásicas (Ananthapadmanabhan & Goddard, 1987 citados por Silva et al., 2005).

Em estudo realizado por Silva et al. (2005), o efeito da temperatura no equilíbrio do sistema copolímero L35 + fosfato de potássio + água não foi

significativo. Este sistema apresentou fases superiores com menor quantidade de água que SABs constituídos por PEO¹, sendo que a menor capacidade desses copolímeros em reter água é atribuída ao processo molecular de agregação em solução, formando micelas e, ou gel, bem como ao caráter hidrofóbico do copolímero tribloco que diminui as interações água-polímero.

O copolímero tribloco da série Pluronic é constituído por três blocos de polímero, que são designados por PEO-PPO²-PEO ou (EO)_n-(PO)_m-(EO)_n (Figura 7).

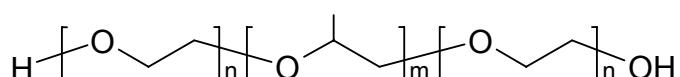


Figura 7 - Estrutura química do copolímero tribloco PEO-PPO-PEO.

Silva et al. (2005) encontraram, para o L35, a massa molecular média (M_w) de 1945 g.mol⁻¹ e o índice de polidispersividade (M_w/M_n) de 1,14, respectivamente.

Segundo Paggioli (2005), os diagramas de fases de SABs formados por copolímeros, em baixa temperatura (5°C), assemelham-se àqueles formados pelo sistema PEO/sulfato/água. Com o aumento da temperatura, entretanto, variações consideráveis ocorrem entre os diagramas, em que a diferença mais pronunciada é relacionada à distribuição de água, em que mais água é transferida para a fase rica em sal, nos SABs formados por copolímeros. A temperatura tem um efeito bastante acentuado na composição das duas fases, devido, principalmente, ao processo de micelização do copolímero tribloco.

Após a mistura dos três componentes, duas fases isotrópicas são obtidas, cada uma enriquecida em um componente. A fase superior apresentou-se mais concentrada em copolímero Pluronic L35, enquanto a fase inferior apresentou-se enriquecida por sulfato de sódio, caracterizando a separação segregativa das fases. O sistema aquoso bifásico com copolímero apresentou uma interação de repulsão mais intensiva entre as macromoléculas

¹ PEO: poli(óxido de etileno)

² PPO: poli(óxido de propileno)

e eletrólitos de que aquela observada nos sistemas bifásicos constituídos por PEO e sal.

Apesar dos avanços obtidos nos estudos de sistemas aquosos bifásicos, ainda é reduzido o número de casos em que tais sistemas foram aplicados industrialmente (Rito-Palomares, 2002, citado por Silva & Loh, 2006). Além disso, uma consulta aos bancos de patentes forneceu apenas oito registros, sendo a maioria relacionada à aplicação de SABs na purificação de proteínas presentes em misturas complexas, produzidas geralmente por culturas de microrganismos (Silva & Loh, 2006).

2.2. O modelo de Haynes

Haynes e colaboradores (Johansson et al., 1998) propuseram um modelo semiquantitativo para explicar a distribuição de solutos em SABs, em que um conjunto simples de equações analíticas possibilita a identificação da força motriz responsável pelo comportamento de partição, conforme apresentado na equação

$$\ln K_s = -\frac{A_s}{RT} \left[\sum_{i=1}^3 (\Phi_i^{fs} - \Phi_i^{fi}) W_{is} - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=2}^3 (\Phi_i^{fs} \Phi_j^{fs} - \Phi_i^{fi} \Phi_j^{fi}) W_{ij} \right] + \frac{A_s}{\rho} \left(\frac{n^{fs}}{V^{fs}} - \frac{n^{fi}}{V^{fi}} \right) \quad (1)$$

Este modelo pode ser decomposto em fatores entrópicos e entálpicos, cujos componentes da equação são mostrados a seguir. O primeiro termo da equação, representativa do modelo de Haynes, representa a contribuição entálpica para o coeficiente de partição do soluto, enquanto o segundo termo representa a contribuição entrópica.

A contribuição entálpica para o coeficiente de partição de partículas coloidais é analisada por meio da Equação 2, oriunda da decomposição da Equação 1.

$$\ln K_s = -\frac{A_s}{RT} \left[\sum_{i=1}^3 (\Phi_i^{fs} - \Phi_i^{fi}) W_{is} - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=2}^3 (\Phi_i^{fs} \Phi_j^{fs} - \Phi_i^{fi} \Phi_j^{fi}) W_{ij} \right] \quad (2)$$

Em que, K_s representa o coeficiente de partição das partículas coloidais; A_s é a área superficial da partícula coloidal; Φ_i^{fs} e Φ_i^{fi} representam a fração volumétrica do componente “i” formador do SAB (copolímero, sal ou água), na fase superior e inferior, respectivamente; enquanto W_{is} é o par potencial efetivo, dado pela Equação 2a:

$$W_{is} = Z \left[\varepsilon_{is} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{ss}) \right] \quad (2a)$$

Em que, Z é o número total de pares potenciais estabelecidos pelo componente i ou s com o meio e ε_{xx} representa o par potencial i-i, i-s ou s-s (sendo “i” o componente formador do SAB e “s” as partículas coloidais). De acordo com a Equação 2 a contribuição entálpica para a partição do soluto contém dois termos.

O primeiro termo refere-se à variação de energia entálpica do sistema, devido à interação do soluto com todos os componentes formadores os SABs nas duas fases. Dessa forma, este termo expressa uma tendência do soluto em transferir-se para a fase que contém maior número de moléculas do componente com o qual possui maior interação, isto é, onde há maior valor absoluto de W_{is} . O segundo termo da Equação 2 refere-se à diferença de energia entálpica das fases superior e inferior em razão das interações estabelecidas por todos os componentes formadores dos SABs. Neste cálculo energético, não se computam as interações referentes ao soluto.

Segundo Haynes e colaboradores (Johansson, 1998), a componente entálpica promove a concentração dos solutos, preferencialmente, na fase em que as interações intermoleculares entre o soluto e os componentes da fase são mais intensas. Além disso, os solutos se concentrarão na fase de menor gasto energético, para formação da cavidade onde o soluto se encontrará, o que ocorrerá mais facilmente quanto maior for a auto-energia da fase. A auto-energia pode ser definida como a contribuição da energia de uma partícula, devido às interações entre a partícula e o sistema que a contém. Nos SABs formados por copolímero e sal, as interações intermoleculares dos componentes formadores são menos intensas na fase polimérica, pois, esta

apresenta maior auto-energia. Assim, na presença de fatores entálpicos, as partículas coloidais tendem a concentrar-se na fase polimérica.

A contribuição entrópica para o coeficiente de partição é, facilmente, analisada por meio da equação

$$\ln K_s = \frac{A_s}{\rho} \left(\frac{n^{fs}}{V^{fs}} - \frac{n^{fi}}{V^{fi}} \right) \quad (3)$$

Em que, K_s representa o coeficiente de partição do soluto; n^{fi} e n^{fs} são o número total de moléculas na fase inferior e superior, respectivamente; A_s é a área superficial da partícula coloidal; ρ é a densidade numérica molecular global do sistema aquoso bifásico; V^{fi} e V^{fs} são o volume das fases inferior e superior respectivamente.

Assim, o comportamento de partição será resultado da diferença entre as fases inferior e superior, no número de moléculas por unidade de volume. Nessas condições, o soluto se concentra na fase com maior densidade numérica de moléculas. Isto ocorre por que a entropia de mistura aumenta na proporção do logaritmo natural do número de distintos caminhos, em que as partículas podem se arranjar. Na essência, a fase com maior densidade numérica pode acomodar o soluto em mais caminhos, aumentando, assim, a partição do mesmo para esta fase.

É interessante esclarecer que a densidade numérica das fases é determinada, principalmente, pelas moléculas de água, cuja quantidade de substância é bem maior do que a dos outros componentes formadores das fases. Em SABs formados por copolímero L35 e sal, a fase inferior, que é enriquecida por sal, tem maior densidade numérica. Se a força motriz, que rege a partição de solutos nesses sistemas, for de natureza entrópica, o soluto se localizará preferencialmente na fase inferior (Francisco, 2006).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Material

Para a realização deste trabalho foram utilizados sulfato de lítio (Li_2SO_4); sulfato de sódio (Na_2SO_4); água branca industrial, proveniente de indústria de papel reciclado, e copolímero tribloco L35. As especificações do copolímero tribloco L35 estão apresentadas a seguir:

- Nomenclatura: poli(etilenoglicol) – B - poli(propilenoglicol) – B - poli(etilenoglicol);
- Fórmula molecular: $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{O}_4$;
- Densidade: $1,018 \text{ g/cm}^3$
- Viscosidade: 375000 cps (25°C)
- Fornecedor: Aldrich

Método

Neste estudo, os sistemas bifásicos foram preparados, pesando-se quantidades apropriadas de L35 e sulfato de sódio (Na_2SO_4), ou sulfato de lítio (Li_2SO_4) e água branca industrial, em balança analítica, com precisão de $\pm 0,0001 \text{ g}$. As respectivas quantidades dos componentes estão apresentadas na Tabela 1. Em tubos de ensaio perfurados na extremidade inferior, sendo a perfuração vedada com fita adesiva, foram preparados 8 g do sistema, em triplicata. A mistura foi, vigorosamente, agitada durante 2 minutos, manualmente. Em seguida, os tubos foram acondicionados em banho-maria à temperatura desejada (25°C , 35°C e 45°C) até que o estado de equilíbrio,

caracterizado pela ausência de turbidez tanto na fase superior quanto na fase inferior, fosse atingido. Amostras das fases superior foram coletadas com auxílio de pipeta automática, e da fase inferior foram coletadas utilizando-se seringas e agulhas, através da perfuração na extremidade do tubo de ensaio, a fim de determinar a concentração de partículas (colóides) em cada fase.

Tabela 1 – Composição dos sistemas aquosos bifásicos formados por copolímero L35, sal e água branca, nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C.

Sistema formado por Na ₂ SO ₄ + L35				Sistema formado por Li ₂ SO ₄ + L35			
Ponto	Polímero (%m/m)	Sal (%m/m)	Água branca (%m/m)	Ponto	Polímero (%m/m)	Sal (%m/m)	Água branca (%m/m)
T = 25°C				T = 25°C			
1	13,36	12,06	74,58	1	7,78	13,48	78,74
2	15,06	12,99	71,95	2	9,03	14,08	76,89
3	17,69	14,65	67,66	3	9,99	14,66	75,35
4	18,55	15,31	66,14	4	11,79	15,70	72,51
5	21,09	16,81	62,10	5	14,01	16,93	69,06
T = 35°C				T = 35°C			
1	14,79	9,18	76,04	1	10,22	10,29	79,49
2	16,62	9,78	73,60	2	11,44	10,72	77,84
3	18,36	10,68	70,97	3	12,74	11,17	76,10
4	20,29	11,22	68,49	4	15,77	12,15	72,09
5	13,64	12,27	64,10	5	18,18	13,05	68,78
T = 45°C				T = 45°C			
1	16,22	6,29	77,49	1	12,66	7,10	80,24
2	18,18	6,57	75,25	2	13,85	7,36	78,79
3	19,02	6,70	74,28	3	15,48	7,68	76,84
4	22,03	7,13	70,84	4	19,74	8,60	71,66
5	26,18	7,73	66,09	5	22,34	9,16	68,50

De cada amostra obtida nas fases superior e inferior, foram retiradas alíquotas de aproximadamente 200 µL, as quais foram transferidas para uma câmara de Neubauer (Figura 8), com auxílio de pipeta automática. O material foi analisado por meio de um sistema de análise de imagens por vídeomicroscopia computadorizada, utilizando-se um aumento de 4000x. Foram contadas 2 células em cada lâmina e realizadas, no mínimo, três leituras com coeficiente de variação menor ou igual a 10%. Apenas as partículas

circulares e escuras, que apresentaram movimento browniano, foram contabilizadas (Figura 9).

A concentração de partículas coloidais foi determinada, conforme a relação a seguir:

$$\text{Concentração de partículas} = (A \cdot K \cdot D) / V$$

Em que:

A = número médio de partículas por célula;

K = constante de correção da curvatura do vidro;

V = volume de líquido presente em um quadrado da câmara de Neubauer ($2,5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$); e

D = fator de diluição da amostra.

Obs: o volume de líquido sobre uma célula de 50 x 50 micrômetros na câmara de Neubauer, com profundidade de câmara de 0,1 mm, é de $2,5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$. Devido à curvatura do líquido causada pela tensão superficial, utiliza-se um K de 1,1 para correção do volume real do líquido.

A porcentagem de extração (%E) foi obtida, empregando-se a equação:

$$\% E = 1 - \frac{P_I}{P_T},$$

Em que:

P_I = número de partículas presentes na fase inferior do SAB;

P_T = número de partículas presentes na água branca, utilizada na montagem dos sistemas.

Obtidos os valores, estes foram plotados em função do comprimento da linha de amarração (CLA) obtido pelo diagrama de fase, para cada sistema de todos os tratamentos realizados neste estudo, apresentados e discutidos a seguir.

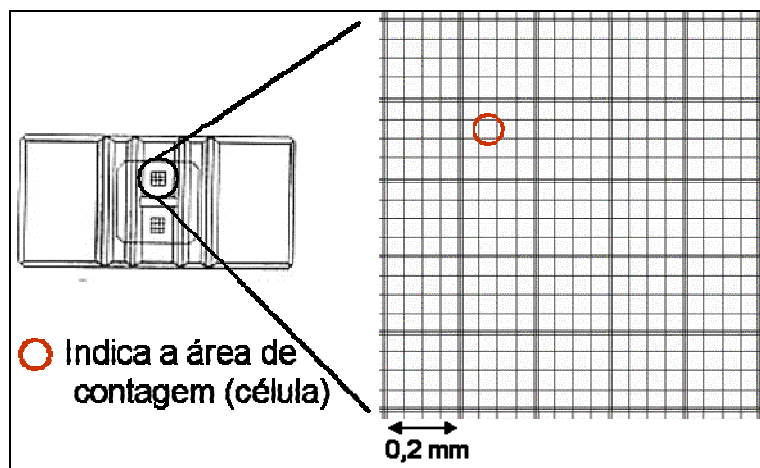


Figura 8 - Representação da câmara de Neubauer.

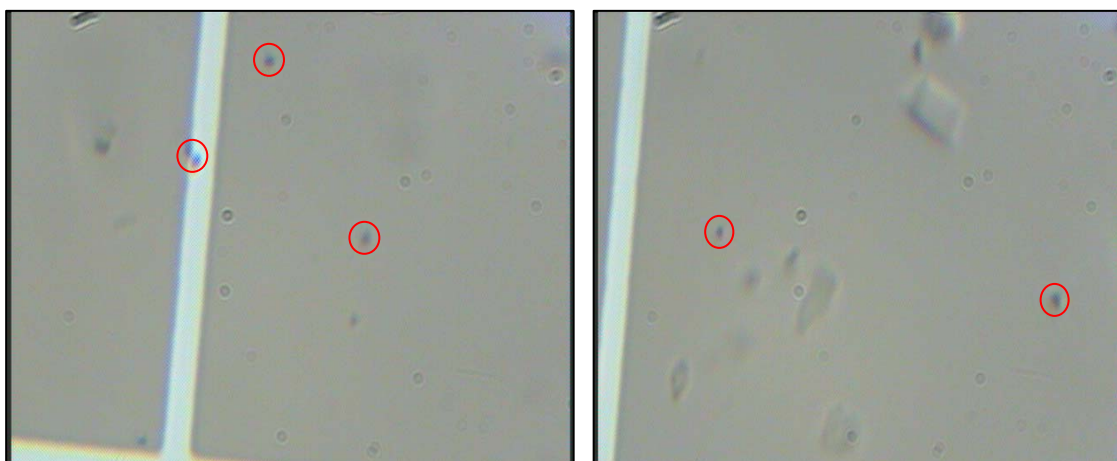


Figura 9 - Representação fotográfica das partículas coloidais (circuladas) para aumento de 4000X.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Partículas coloidais presentes na água branca foram extraídas em sistemas aquosos bifásicos (SABs). A Figura 10 mostra a porcentagem de extração dessas partículas, %E, em função do comprimento da linha de amarração (CLA), para o sistema L35/Li₂SO₄, a 25°C.

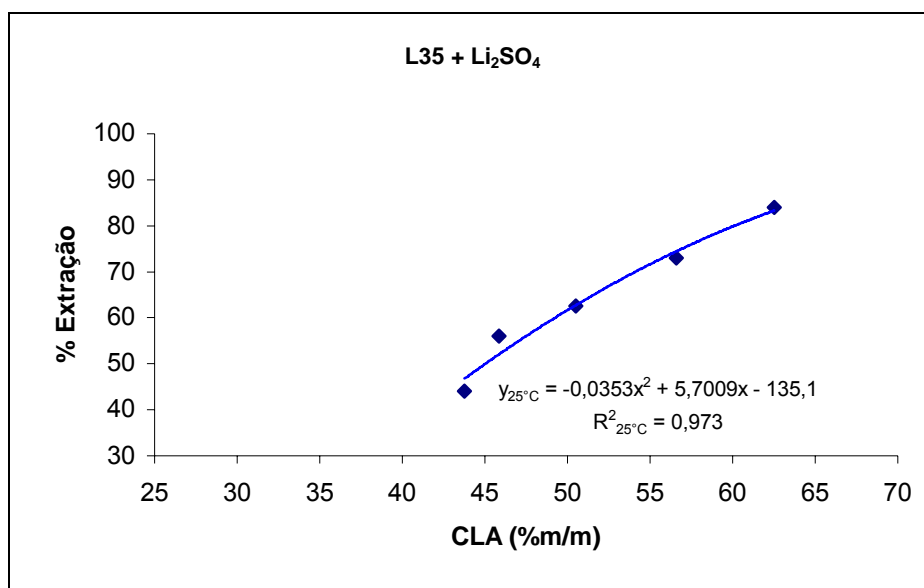


Figura 10 - Porcentagem de extração de colóides em função do comprimento da linha de amarração, a 25°C para o sistema aquoso bifásico formado por copolímero L35 e sulfato de lítio.

Como se observada na Figura 8, a porcentagem de extração aumentou com o aumento do CLA. Conforme descrito anteriormente, o comprimento da linha de amarração é um parâmetro, que expressa a diferença das propriedades termodinâmicas intensivas entre as fases superior e inferior.

Neste sistema, assim como para todos os sistemas estudados, observou-se uma concentração preferencial das partículas coloidais na interface. Vale ressaltar que, para os sistemas em estudo não foi observada presença de partículas coloidais na fase superior, o que elimina a possibilidade de a partição das partículas coloidais em SABs, formados por copolímero e sal, ser regida por fatores entálpicos. Portanto, pode-se afirmar que, no caso de partículas coloidais para os sistemas formados por L35 e sulfato de sódio ou lítio, a entropia foi a força motriz para partição do soluto.

4.1. Influência da temperatura na extração de partículas coloidais

A influência da temperatura na extração de partículas coloidais foi analisada a partir dos dados, obtidos para os SABs constituídos por L35 e Na_2SO_4 , nas três temperaturas estudadas (Figura 11). Nesses sistemas, a percentagem de extração de partículas coloidais apresentou variação de 42% a 95%. Em geral, pode-se dizer que o sistema, realizado a 25°C, foi mais eficiente para extração de partículas coloidais que os outros dois sistemas, com percentagem de extração variando de 77% a 95%. Os sistemas realizados a 35°C e 45°C obtiveram o mesmo valor máximo (78%) de extração.

Segundo Albertsson (1986), citado por Vargas (2005), com o aumento da temperatura, há transferência de água da fase superior para a fase inferior, resultando, assim, uma diminuição da concentração de sal na fase inferior e aumento da concentração de polímero na fase superior. Esta transferência de água ocorre devido à diminuição no grau de hidratação das moléculas do copolímero, resultante do aumento da temperatura, causando liberação de moléculas de água, que são transferidas para a fase rica em sal. Como consequência, a diferença de entropia entre as fases que compõem o SAB aumenta, fazendo com que as partículas coloidais concentrem-se na fase rica em sal (fase inferior).

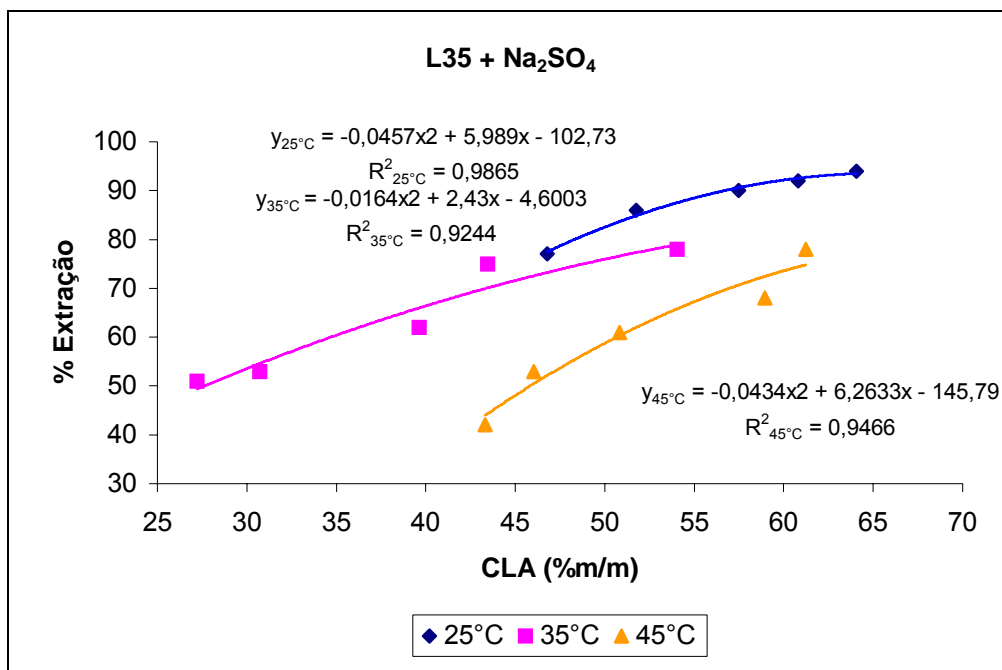


Figura 11 - Porcentagem de extração de partículas coloidais, em função do comprimento da linha de amarração, para os sistemas aquosos bifásicos formados por copolímero L35 e sulfato de sódio.

4.2. Influência da natureza química do eletrólito na extração de partículas coloidais

O efeito da natureza química do eletrólito, utilizado na composição dos SABs, pode ser melhor compreendido na Figura 12.

A Figura 12a apresenta a comparação entre os sistemas formados por sulfato de sódio e sulfato de lítio, a 25°C, sendo demonstrada a porcentagem de extração em função do comprimento da linha de amarração (CLA). Observa-se maior eficiência do sistema, formado por sulfato de sódio e copolímero tribloco L35.

A Figura 12b representa a porcentagem de extração de colóides da água branca, em função do comprimento da linha de amarração (CLA), para os sistemas formados pelo copolímero tribloco L35 e sulfato de sódio ou sulfato de lítio, a 35°C. O sistema formado por sulfato de lítio atingiu maior porcentagem de extração (88%), apresentando também menor variação (71% - 88%), em comparação com o sistema formado por sulfato de sódio (51% - 78%). O

sistema formado por sulfato de sódio apresentou porcentagem de extração igual ao sistema formado por sulfato de lítio, apenas, em dois pontos (CLA \approx 43,45 e 54,05), sendo a extração de 75% e 78%, respectivamente.

Na Figura 12c, observa-se a maior eficiência do sulfato de lítio à temperatura de 45°C, bem como menor variação na porcentagem de extração (69% - 79%) em comparação com o sistema formado por sulfato de sódio (42% - 78%), para a mesma temperatura.

Como pode ser observado, não existe uma tendência única, que explique apenas o efeito da natureza química do eletrólito sobre a porcentagem de extração de partículas coloidais nos SABs formados. Uma possível explicação para o comportamento das partículas coloidais nos sistemas contendo Li^+ e Na^+ , levando-se em consideração a temperatura à qual o sistema foi formado, é apresentada a seguir.

Em temperaturas mais baixas, as interações intermoleculares do soluto com os componentes formadores do SABs (sal) contribuem, intensamente, para a concentração das partículas do soluto na fase inferior. Como o Li^+ interage mais fortemente com as partículas coloidais do que o Na^+ , estas concentram-se mais na fase inferior, no sistema que possui Li^+ . Este comportamento foi observado às temperaturas de 25°C e 35°C.

Não foi encontrada uma explicação plausível para o comportamento das partículas coloidais, devido ao aumento da temperatura dos SABs.

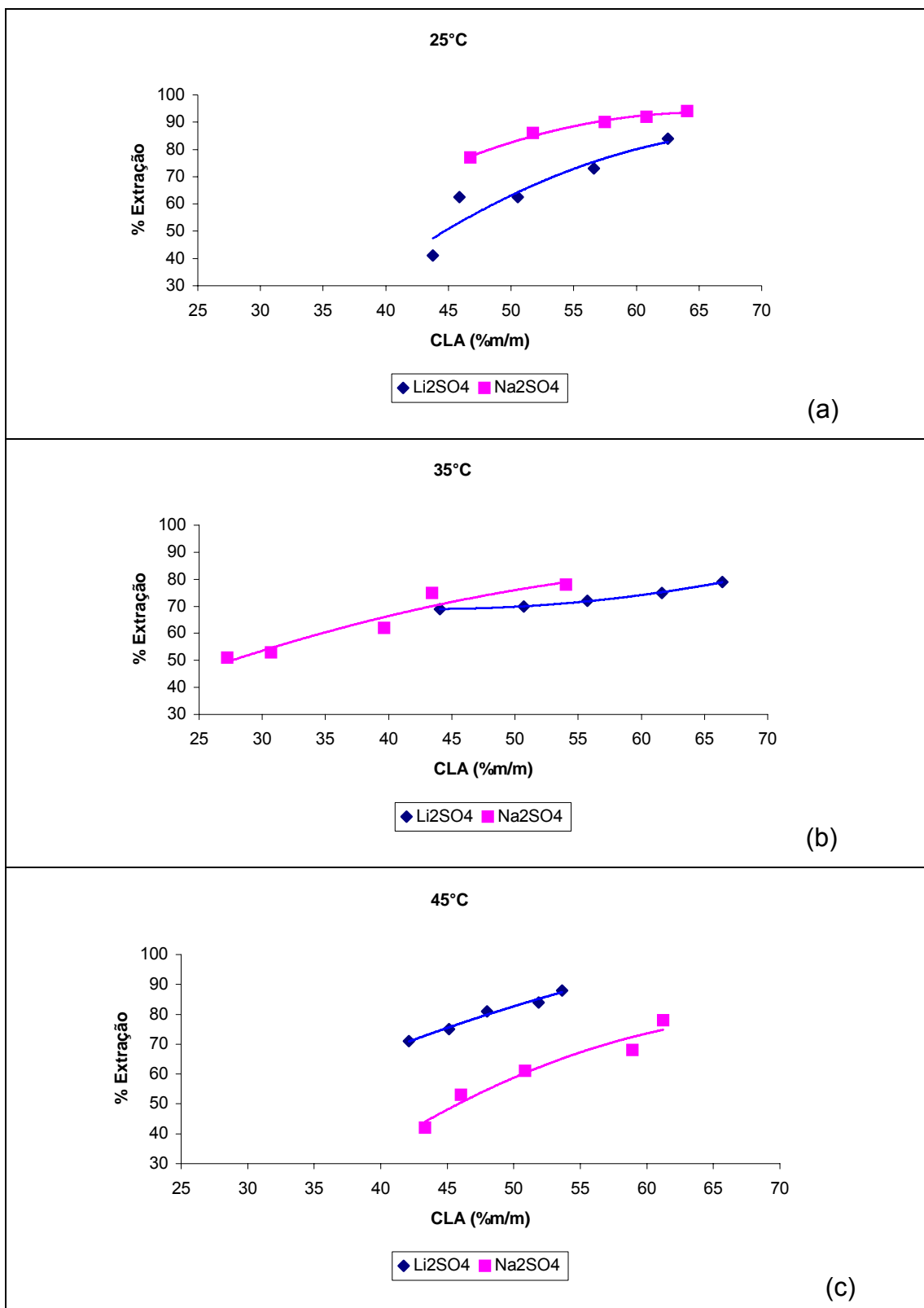


Figura 12 - Porcentagem de extração de colóides em função do comprimento da linha de amarração, formados pelo copolímero L35 e sulfato de lítio ou sulfato de sódio, para os sistemas aquosos bifásicos a 25°C (a), 35°C (b) e 45°C (c).

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados, pode-se inferir que:

- Os sistemas aquosos bifásicos (SABs) possuem grande potencial para a extração de partículas coloidais.
- As partículas coloidais se concentraram, preferencialmente, na interface.
- A extração de partículas coloidais foi afetada, devido a fatores entrópicos, pela variação na temperatura.
- Os SABs constituídos por sulfato de sódio apresentaram maior eficiência de extração, em comparação com os SABs constituídos por sulfato de lítio, nas temperaturas de 25°C e 35°C. Em contrapartida, os sistemas constituídos por sulfato de lítio apresentaram maior porcentagem de extração à temperatura de 45°C.
- O aumento da temperatura afetou negativamente a extração das partículas coloidais em SABs constituídos por sulfato de sódio.
- A natureza química do eletrólito afetou, entalpicamente, o coeficiente de partição das partículas coloidais.
- A força motriz para extração de partículas coloidais depende tanto da temperatura quanto do tipo de sal utilizado, podendo ser de natureza entrópica ou entálpica.

6. BIBLIOGRAFIA

ALVES, G. L. F.; CHUMPITAZ, D. A.; SILVA, H. M. DA; FRANCO, T. T.; MEIRELLES, J. A. Partitioning of wheys proteins, bovine serum albumin and porcine insulin in aqueous two-phase systems. **Journal of Chromatography B**, v. 743; p. 235-239; 2000.

BLANCO, A.; NEGRO, C.; MONTE, C.; OTERO, D.; TIJERO, J. Destabilization of dissolved and colloidal material derived from coated paper. **Appita Journal**. v. 54, mar. 2001.

BOLOGNESE, B.; NERLI, B.; PICO, G. Application of the ATPS of ethylene and propylene oxide copolymer-maltodextrin for protein purification. **Journal of chromatography B**, v. 814; p. 347-353; 2005.

BROUILLETTE, F.; DANEAULT, C.; DORRIS, G. M. Effect of initial pH on the release os dissolved, colloidal and suspended solids during repulping of ONP and OMG. **Journal of pulp and paper science**. v. 28, fev. 2002.

CAHEN, R. DANEAULT, C. Carbonato de cálcio, como pigmento em tintas de revestimento de papel. In: XXIII Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP. **Anais..** São Paulo, 1990. p. 567-585.

CARRÉ, B.; FABRY, B.; BRUN, J. Comparison of two methods to estimate secondary stickies contamination. *Prog. Paper Recycled*, 5 (1) p. 68-72, 1995.

CARVALHO, C. P. **Estudo de equilíbrio de fases para sistemas aquosos bifásicos compostos por polietilenoglicol, sais e água**. 2004. 70 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

CASTRO, C.; DORRIS, G.M.; BROUILLETTE, F.; DANEAULT, C. Thermogravimetric determination os synthetic polymers in recycled pulp systems and deposits. **Journal of pulp and paper science**. v. 29, mai. 2003.

CATHIE, K. GUEST, D. **Wastepaper**. Pira guide series, 1991.

D'ALMEIDA, M. L. O. CAHEN, R. Considerações sobre o problema stickies. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 24, 1991, São Paulo. **Anais..** São Paulo:ABTCP, 1991. p. 795-780.

DUNHAM, A. J.; SHERMAN, L. M.; ALFANO J. C. Effect of dissolved and colloidal substances on drainag properties of mechanical pulp suspensions. **Journal of pulp and paper science.** v. 28, set. 2002.

EKLUND, D; LINDSTRÖM, T. **Paper Chemistry:** an introduction. Finlândia: DT Paper Science Publications, 1991.

FORGATY, T. J. Cost-effective, common sense approach to stickies control. **Tappi Journal.** v 76, mar. 1993.

FRANCIS, D. W.; OUCHI, M. D. Effect of dissolved and colloidal solids on newsprint properties. **Journal of pulp and paper science.** v. 27, set. 2001.

FRANCISCO, K. R. **Estudo das forças motrizes que regem a partição dos complexos $[\text{Fe}(\text{CN}_5)\text{NO}]^{2-}$ e $[\text{Cr}(\text{CN}_5)\text{NO}]^{3-}$ em SAB's formados por poli(óxido de etileno) e sulfatos.** 2006. Dissertação (Mestrado em agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

GRATTON, R.; PRUSZYNSKI, P. Potencial Incompatibilities in application of chemical additives in papermaking. What may go wrong...?. PAPTAC Annual Meeting. **Anais..** Montreals, 2003.

GUIMARÃES, R. O. **Obtenção e aplicação de novos sistemas aquosos bifásicos formados por copolímeros blocos e sais inorgânicos para a extração de cobalto.** 2004. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora.

HOLBERY, J. D.; WOOD, D. L.; FISHER, R. M. Analysis and characterization os contaminants in OCC recycle furnishes. **Tappi Journal.** v. 83, jul. 2000.

INYARD, H.F. Cleaning of secondary fiber stickies may necessitate monitoring for VOCs. In: **Paper recycling.** San Francisco, 1991. p. 102.

JOHANSSON, H. O.; KARLSTROM, G.; TJERNELD, F.; HAYNES, C. A. Driving forces for phase separation and partitioning in aqueous two-phase systems. **Journal of Chromatografy B.** v. 711, p. 3-17, 1998.

KLUNGNESS, J.H. Recycled fiber properties as affected by contaminants and removal process. **Tappi,** 57 (11): 71-75, Nov. 1974

LING, T. F. Agglomeration tendency of contaminants in recycled fibers. **Tappi Journal.** v. 81, p. 161-165, mar. 1998.

MACHADO, F. L. C. **Equilíbrio de fases para sistemas aquosos bifásicos compostos de polietilenoglicol – maltodextrina – água.** 1999. 87 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

PAGGIOLI, F. J. **Extração de metais utilizando o sistema aquoso bifásico formado por copolímero tribloco e Na₂SO₄ na presença de diferentes extratantes.** 2005. 51 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

PATEL, S. N.; BANERJEE, S. Deposition of hot melt and wax on surfaces. **Tappi Journal**. v. 82, nov. 1999.

PESSOA, A.; KOLIKIAN, B. V. **Purificação de Produtos Biotecnológicos.** Manole: São Paulo, 2005.

PRUSZYNSKI, B.; CARDOSO, X.; KAMLIN, B. Stabilization of performance of wet end os paper machine – a chemist's approach. **Progress 2002 Conference.** Poland, 2002.

PUTZ, H. J. Stickies in recycled fiber pulp. In:____. **Recycled Fiber and Deinking.** Finlândia: Fapet Oy, 2000.

REYES, J. O. SCHUFFENEGGER, J. O. Control on line de coloides en planta de Santa Fe. In: 2° Colóquio Internacional Sobre Celulose Kraft de Eucalipto. **Anais..** Chile, 2005.

SILVA, M. E.; FRANCO, T. T. Liquid-liquid extraction of biomolecules in downstream processing - A review paper. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 1, p. 1-17, 2000.

SILVA, L. H. M. DA; LOH, W. Sistemas aquosos bifásicos: fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1345-1341, 2006.

SILVA, R. M. M da. **Propriedades termofísicas de sistemas aquosos bifásicos compostos por polietilenoglicol, sulfato de lítio e água.** 2005. 71 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

SILVA, L. H. M. DA; SILVA, M. C. H. DA; MESQUITA, A. F.; DO NASCIMENTO, K., S.; COIMBRA, J. S. R.; MINIM, L. A. Equilibrium phase behavior of triblock copolymer + salt + water two-phase systems at different temperatures and pH. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 50, p.1457–1461, 2005.

SITHOLÉ, B.B.; KAMUTZKI, W. Contaminants Depositing from Recycled Papers. In: BLACK, E. L. ALLEN, L. H. **Pitch control, wood resin and deresination**. Tappi Press, 2000. cap. 14, p. 329-339.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 5 ed., Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, p. 697, 2000.

THOMPSON, C.G. **Recycled papers: the essential guide**. Londres, 1992. 162 p.

TIINA, S.; MARI, Z. **Method for the determination of dissolved and colloidal disturbing substances in a papermaking process**. EUA n. WO2004088306. 14 out. 2004.

VARGAS, J. O. M. **Partição de caseína em sistemas aquosos bifásicos formados por polietilenoglicol + sais de sulfato e fosfato e polietilenoglicol + maltodextrina**. 2005. 101 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

YAN, X.; SOUZA, M. A.; PONTES, M. Z. R.; VITOLO, M.; PESSOA JUNIOR, A. Liquid-liquid extraction of enzymes by affinity aqueous two-phase systems. **Brazilian Archives Biology and Technology**, v. 46, n. 4, p. 741-750, 2003.

ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; GASEMI, J. Liquid-liquid phase equilibria os na aqueous to-phase systems containing polyethylene glycol and ammonium dihydrogen phosphate os diammonum hydrogen phosphate: experiment and correlation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 198; p. 281-291; 2002.

ZASLAVSKY, B. Y.; **Aqueous Two Phase Partitioning: Physical Chemistry and Bioanalytical Applications**, Marcel Dekker: New York, 1995.

ZULE, J.; DOLENE, J. Physico-chemical characterization of detrimental paper machine deposits. **Materiali in tehnologije**. v. 38, 2004.

CAPÍTULO 2

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE DISPERSANTES A BASE DO ÓLEO DE NEEM PARA CONTROLE DE PARTÍCULAS COLOIDAIAS (STICKIES) NO PROCESSO DE RECICLAGEM DO PAPEL

RESUMO

SOARES, Vássia Carvalho, M. S. Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2007. **Desenvolvimento e aplicação de dispersantes a base do óleo de Neem para controle de partículas coloidais (stickies) no processo de reciclagem do papel.** Orientador: Rubens Chaves de Oliveira. Conselheiros: Jorge Luiz Colodette e Luis Henrique Mendes da Silva.

A presença de contaminantes no processo de reciclagem de papel que se aglomeram e formam depósitos, podem causar danos de produtividade e econômicos. Os objetivos deste trabalho foram: desenvolver novos produtos surfactantes para o controle de substâncias coloidais; definir uma metodologia para sua avaliação; comparar os novos agentes surfactantes com produtos já utilizados pelas indústrias; e avaliar um programa de controle de partículas coloidais na indústria de papel reciclado. Foram desenvolvidos e testados dois surfactantes à base de óleo de Neem, sendo um aniônico e outro catiônico, sendo sua eficácia no controle de stickies comparada com quatro agentes tensoativos de uso comercial. Cada produto foi avaliado, aplicando-se quatro dosagens: 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 kg.ton⁻¹. Para avaliar a eficiência dos produtos desenvolvidos, foi utilizada uma mistura de aparas e papéis usados. Para cada agente tensoativo e dosagem aplicada, foram hidratados 20 g a.s. de aparas em quantidade de água branca industrial, necessária para atingir a consistência de 4%. Após 20 horas de hidratação, cada amostra foi desagregada e, em seguida, a polpa gerada foi alocada em um cadinho de filtro e levado à centrifuga. Foi utilizada a fase líquida tanto para a contagem do número de partículas coloidais quanto para as análises de condutividade elétrica, carga iônica e turbidez, sendo descartada a parte retida pela tela. A partir dessas análises, observou-se que: a metodologia utilizada para contagem das partículas coloidais foi eficaz; a ação dos surfactantes ocorreu através da estabilização das partículas dispersas e coloidais presentes no sistema; os surfactantes desenvolvidos à base de óleo de Neem tiveram desempenho semelhante aos surfactantes comerciais, em relação à concentração de partículas coloidais, sendo que o surfactante aniônico sobressaiu-se em relação ao surfactante catiônico; os surfactantes à base de óleo de Neem apresentaram maior variação nos valores de condutividade, carga iônica e turbidez, em comparação com os comerciais; e, através do monitoramento

industrial, observou-se diminuição no número de partículas coloidais potenciais para formação de depósitos.

ABSTRACT

SOARES, Vássia Carvalho, M. S., Universidade Federal de Viçosa, February 2007. **Development and application of the Neem oil-based surfactants for controlling colloidal particles (stickies) in the paper recycling process.** Adviser: Rubens Chaves de Oliveira. Committee members: Jorge Luiz Colodette and Luis Henrique Mendes da Silva.

The presence of contaminants that agglomerate and form deposits during the paper recycling process can cause economical and productivity losses. This study was carried out in order to develop new surfactant products for controlling colloidal substances, to define a methodology for their evaluation, to compare the new surfactant agents with those products already used by mills, and to evaluate a program for controlling colloidal particles in the recycled paper mill. Two Neem oil-based surfactants (one anionic and another cationic) were developed and tested, whereas their effectiveness in controlling the stickies was compared with four surfactant agents commercially used. Each product was evaluated, by applying four dosages: 0.25; 0.50; 0.75 and 1.00 kg. ton⁻¹. A mixture of trimmings and waste papers was used to evaluate the efficiency of the developed products. For each surfactant and applied dosage, some 20 g a.d. trimmings were hydrated with industrial whitewater to reach 4% consistency. After 20 hours under hydration, each sample was disaggregated, then the generated pulp was placed into filter crucible and taken to the centrifuge. The liquid phase was used to count the number of colloidal particles, as well as to perform the analyses for conductivity, ionic charge and turbidity, and the part retained on the screen was discarded. From those analyses, the following were observed: the methodology for counting the colloidal particles was effective; the action of the surfactants occurred through stabilization of the colloidal particles found in the system; the performance of the Neem oil-based surfactants were similar to the commercial ones, relative to the colloidal particles concentration, whereas the anionic surfactant stood out in relation to the cationic surfactant; the Neem oil - based surfactants showed wider variation in the values for conductivity, ionic charge and turbidity, compared to the commercial ones; and a decreased number were observed for the colloidal particles that are potentially important in the formation of deposits.

7. INTRODUÇÃO

Na sociedade papeleira, sabe-se que a prática de reciclagem de papéis apresenta muitas vantagens ambientais e econômicas. Devido às características do próprio processo de reciclagem, entretanto, o aumento no número de contaminantes, que são introduzidos no sistema, pode prejudicar tanto o processo de fabricação do papel quanto a qualidade do produto final.

Os contaminantes, comumente denominados stickies, formam-se devido ao acúmulo de substâncias dissolvidas e coloidais no sistema de água branca, o que resulta em várias situações típicas e problemas no processo, a menos que sejam controlados adequadamente. Entretanto, estas substâncias não são removidas por processos convencionais, pois, encontram-se principalmente dissolvidas ou em dispersão coloidal, o que dificulta sua remoção.

Atualmente, o método mais eficaz no controle de stickies consiste em dispersar essas partículas coloidais e, em seguida, agregá-las a polímeros, sendo, então, eliminadas do processo juntamente com o produto final sem, no entanto, ocasionar danos a este.

Neste capítulo, é apresentado o estudo da primeira fase do programa de controle de stickies, ou seja, a dispersão das partículas por agentes tensoativos.

A ação dos dispersantes pode ocorrer através da estabilização das partículas dispersas e coloidais ou dispersão de depósitos existentes. Em consequência da natureza surfactante das moléculas presentes nos dispersantes, estes adsorvem-se às superfícies sólido-líquido da suspensão fibrosa, conferindo alta carga aniônica à superfície sólida, sendo que devido à

repulsão eletrostática, as partículas dispersas, altamente carregadas, tornam-se menos aptas à deposição. Em aplicação concentrada, entretanto, pode ocorrer aumento na formação de micelas do tensoativo, cujas porções hidrofílicas estendem-se para a água branca, enquanto as porções hidrofóbicas da molécula do tensoativo voltam-se para o interior da micela. Segundo Allen (2000), materiais hidrofóbicos como aqueles presentes em depósitos de stickies podem solubilizar-se no interior da micela, sendo que, neste caso, o dispersante aplicado pode, efetivamente, dispersar ou remover os depósitos.

Portanto, o estudo referenciado neste capítulo teve como objetivos: o desenvolvimento de dois novos agentes tensoativos; a definição de uma metodologia para determinação do número de partículas coloidais; a avaliação dos dois surfactantes desenvolvidos, para atuar no controle de stickies gerados a partir da desagregação de aparas; a comparação dos surfactantes, desenvolvidos neste trabalho, com aqueles já existentes no mercado; e o monitoramento de um programa de controle de stickies em nível industrial, constituído de dispersão de partículas, seguida de sua agregação aos polímeros.

8. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

8.1. Agentes dispersantes

Os agentes dispersantes consistem, normalmente, de uma mistura de agentes tensoativos (surfactantes) sintéticos. Na escolha de um agente dispersante, alguns aspectos importantes devem ser observados, conforme apresentado a seguir:

- as partículas indesejáveis separam-se das fibras;
- as partículas permanecem na fase aquosa, ou seja, se o fenômeno de redeposição for evitado;
- não ocorrem problemas de espumas, durante as diferentes etapas do processo;
- o dispersante é facilmente biodegradável; e
- o dispersante também não é solúvel em água, o que poderá causar um enriquecimento do dispersante no meio;

Segundo Allen (2000), a ação dos dispersantes pode ocorrer através de dois mecanismos, ou seja, estabilização dos stickies dispersos e estabilização-dispersão de depósitos existentes. Para estabilização, os dispersantes são, geralmente, introduzidos no sistema em um ponto, imediatamente, anterior ao da deposição de stickies. Uma vez adsorvido, um dispersante aniônico pode conferir alta carga negativa à superfície e, conseqüentemente, a superfície da partícula de stickies dispersa torna-se mais negativamente carregada tal como a superfície potencial de deposição. Devido à repulsão eletrostática, as partículas de stickies dispersas e com esta alta

carga negativa tornam-se menos aptas à deposição. (Ahlgren, 2000 e Allen, 2000)

No caso de aplicações de dispersantes não-iônicos, estes são adsorvidos nas superfícies das fibras em suspensão e nas superfícies potenciais de deposição. Neste caso, o aumento na estabilidade das partículas de stickies é obtido por estabilização estérica. Na estabilização estérica, tanto a partícula de stickies quanto a superfície são revestidas e protegidas por ação do dispersante. Isto significa que a partícula de stickies dispersa e a superfície potencial para deposição constituem uma barreira efetiva, evitando que a partícula de stickies se aproxime, suficientemente, da superfície para aderir a esta (Allen, 2000).

A estabilização coloidal não é um fenômeno irreversível e pode ser rompida por diversos fatores, como a presença de íons metálicos (Ca^{2+} e Mg^{2+}), e/ou por alterações drásticas no pH e na concentração dos componentes (Jordão, 1991).

O segundo mecanismo de ação dos dispersantes sobre stickies, quando utilizado em altas concentrações, é semelhante ao que ocorre com detergentes. Em aplicação concentrada como, por exemplo, aplicação de dispersantes diretamente aos rolos industriais da máquina de papel, o dispersante encontra-se em concentração suficientemente alta para formação de micelas. As moléculas de dispersante em solução aquosa são acumuladas em agregados, cujas porções hidrofílicas estendem-se para a água branca e as porções hidrofóbicas da molécula voltam-se para o interior da micela. Devido a materiais hidrofóbicos, tais como aqueles presentes em depósitos de stickies, que podem dissolver-se no interior da micela através do processo de solubilização, o dispersante aplicado neste caso pode, efetivamente, dispersar ou remover os depósitos (Allen, 2000). A reaglomeração é evitada, se partículas forem mantidas suficientemente longe umas das outras (Ahlgren, 2000).

Os dispersantes podem ser eficientes em muitos casos de prevenção ou eliminação de depósitos. Entretanto, essa eficiência é diminuída, conforme a massa fibrosa encontra-se mais distante do ponto de aplicação do dispersante.

Mesmo em baixas concentrações, os dispersantes podem interferir na colagem e redução das resistências a seco e úmido da folha de papel (Allen, 2000).

8.2. Agentes tensoativos (surfactantes)

A definição da palavra surfactante é baseada na contração da frase em inglês, que descreve “surface-active agents”. Estes agentes possuem uma superfície ativa, devido à concentração de determinadas espécies em uma região interfásica: ar-água, óleo-água ou sólido-líquido. Assim, o termo mais correto na língua portuguesa seria “agente tensoativo”.

Agentes tensoativos são compostos anfifílicos que formam colóides ou micelas em solução. Substâncias anfifílicas ou anfílicas são moléculas possuidoras de regiões distintas com características hidrofóbicas e hidrofílicas. A parte hidrofóbica é geralmente um hidrocarboneto, enquanto a parte hidrofílica consiste de um grupo fortemente polar ou iônico. Como nestas substâncias, apenas, a polaridade das diferentes regiões varia enormemente, as mesmas são também denominadas de moléculas anfipáticas, heteropolares ou polar-não polares. Os agentes tensoativos são, freqüentemente, empregados para modificar o meio reacional, permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade ou promover um novo meio, que pode modificar a velocidade reacional, a posição de equilíbrio das reações químicas e, em alguns casos, a estereoquímica destas dependendo da natureza da reação, do tipo de reativo (eletrofílico, nucleofílico, etc) e do tipo e forma (catiônica, aniônica, etc) da micela (Maniasso, 2001).

Devido sua característica estrutural, estes compostos têm uma propriedade especial, ou seja, uma atividade interfacial que os separa dos componentes orgânicos em geral. Em solventes tais como água, as moléculas de tensoativos distribuem-se de tal modo que sua concentração nas interfaces é maior que nas regiões internas da solução. Este comportamento é atribuído à sua estrutura anfifílica.

Segundo Falbe (1986), os surfactantes são classificados em quatro grupos, em função da natureza do grupo hidrofílico:

- surfactantes aniônicos
- surfactantes catiônicos
- surfactantes não-iônicos
- surfactantes anfóteros

Surfactantes aniônicos são substâncias, que possuem um grupo hidrocarboneto hidrofóbico conectado a um ou dois grupos hidrofílicos. Em solução aquosa, a dissociação ocorre em um íon carregado negativamente (ânion) e um íon carregado positivamente (cátion). O ânion é o portador das propriedades surfactantes.

Os surfactantes catiônicos são substâncias que também contêm um grupo hidrocarboneto hidrofóbico, porém um ou vários grupos hidrofílicos. Em solução aquosa, a dissociação ocorre em um íon carregado negativamente (ânion) e um íon carregado positivamente (cátion). O cátion é o portador das propriedades surfactantes.

Os surfactantes não-iônicos não se dissociam em solução aquosa. A solubilidade destas substâncias em água ocorre devido a seus grupos polares.

Surfactantes anfóteros contêm em solução aquosa tanto cargas positivas quanto negativas. Dependendo da composição e condições do meio (p. ex., o valor de pH), as substâncias podem ter propriedades catiônicas ou aniônicas.

8.2.1 Formação das micelas

Micelas (Figura 1) são agregados moleculares, possuindo ambas as regiões estruturais hidrofílica e hidrofóbica que, dinamicamente, associam-se espontaneamente em solução aquosa a partir de certa concentração micelar crítica (CMC), formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais, chamados micelas. A principal razão, que leva os monômeros de tensoativos a se associarem sobre a forma de micelas, é a diminuição na área de contato entre as cadeias hidrocarbônicas do surfactante e a água.

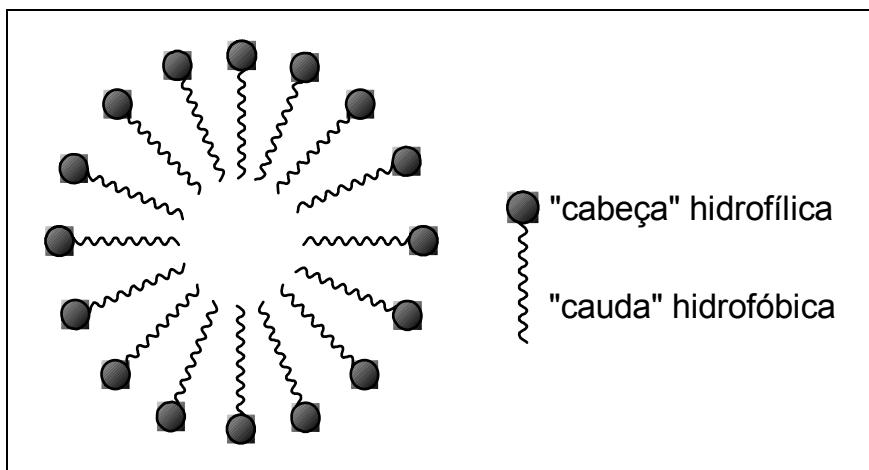


Figura 1 - Representação esquemática de uma micela de agentes tensoativos em solução aquosa.

Abaixo da CMC, o agente tensoativo encontra-se predominantemente na forma de monômeros, comportando-se como eletrólito forte; porém próxima da CMC, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas (Figura 2). A combinação destas propriedades distintas confere à molécula características únicas na dissolução aquosa. Em concentrações acima da CMC, as micelas possuem um diâmetro entre 3-6 μm , o que representa 30 a 200 monômeros (Maniasso, 2001). Cada monômero adicionado contribui para formação de micelas. A micela não é completamente ionizada, apenas uma fração de íons fica livre na solução, sendo este, portanto, o comportamento esperado para um eletrólito fraco. Esta mudança de propriedade da solução é observada em uma titulação condutivimétrica (Figura 3). Após a CMC, o incremento na condutividade da solução com a adição de surfactante é menor. O ponto de encontro das duas retas corresponde à CMC - concentração micelar crítica (Qmcweb, 2005).

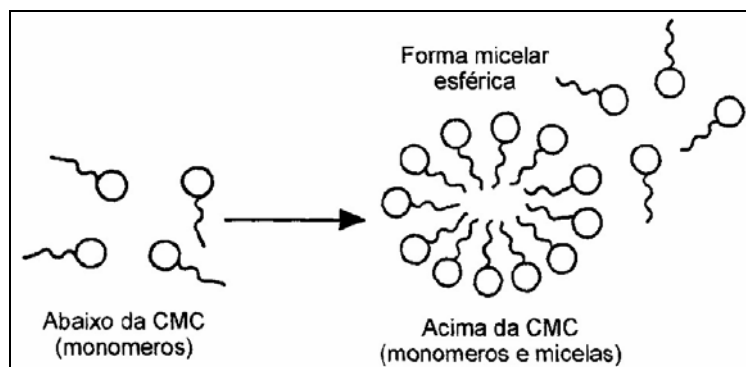


Figura 2 - Formação do agregado micelar.

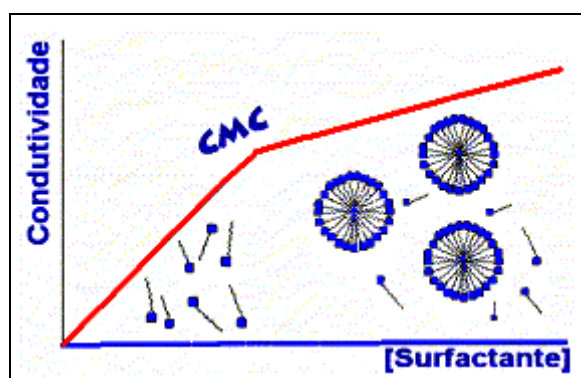


Figura 3 - A condutividade de uma solução de surfactante.

A CMC depende da estrutura do agente tensoativo (tamanho da cadeia do hidrocarboneto) e das condições experimentais (força iônica, contra-íons, temperatura, etc). As micelas são, termodinamicamente, estáveis e facilmente reproduzíveis, sendo destruídas pela diluição com água, quando a concentração do tensoativo ficar abaixo da CMC. O processo de formação dos agregados ocorre em pequeno intervalo de concentrações, podendo ser detectado mediante brusca variação em determinadas propriedades físico-químicas da solução, em função da concentração do agente tensoativo como a tensão superficial, pressão osmótica e condutividade (só para agentes tensoativos iônicos) (Maniasso, 2001).

Segundo esse autor, as micelas não são estáticas, pois existem dentro de uma dinâmica de equilíbrio, simplesmente, como um agregado dinâmico. Cada micela é composta por um certo número de moléculas de agente tensoativo, denominado número de agregação e que, geralmente, rege o

tamanho e a geometria do sistema micelar. Em um sistema micelar, o termo “micela normal” é utilizado como referência a agregados de tensoativos em meio aquoso, o qual é apresentado na Figura 4.

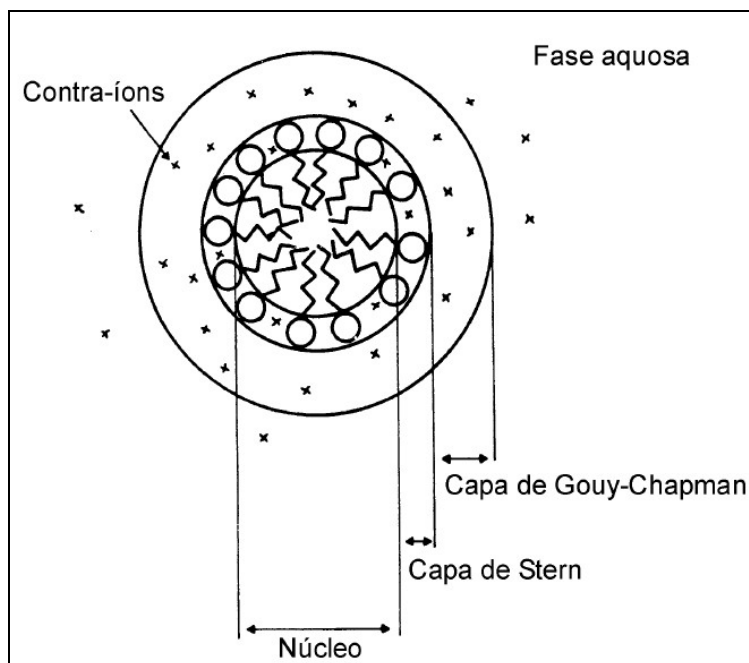


Figura 4 - Representação bidimensional das regiões que formam uma micela iônica normal com estrutura esférica.

A estrutura da micela normal, já formada, indica que o grupo hidrofílico (cabeça) direciona-se para contato com a solução aquosa, formando uma superfície polar, enquanto a cadeia linear (cauda) posiciona-se em sentido inverso ao da água, formando um núcleo central apolar. A extremidade carboxílica (-COO-) do íon (polar), denominada hidrofílica, é solúvel em água. A cadeia longa, hidrocarbônica (apolar) do íon é solúvel em óleos e denominada hidrofóbica. Nesta estrutura, os surfactantes podem dispersar pequenos glóbulos de substâncias hidrofóbicas em água. Quando uma partícula, constituída por uma substância hidrofóbica, é atingida pelo surfactante, a cadeia hidrocarbônica do surfactante penetra nessa partícula, enquanto as extremidades polares ficam na água, o que solubiliza a substância hidrofóbica.

Uma propriedade importante das micelas consiste em solubilizar os mais variados solutos ou espécies pouco solúveis. A quantidade de soluto solubilizado é, em geral, diretamente proporcional à concentração do agente

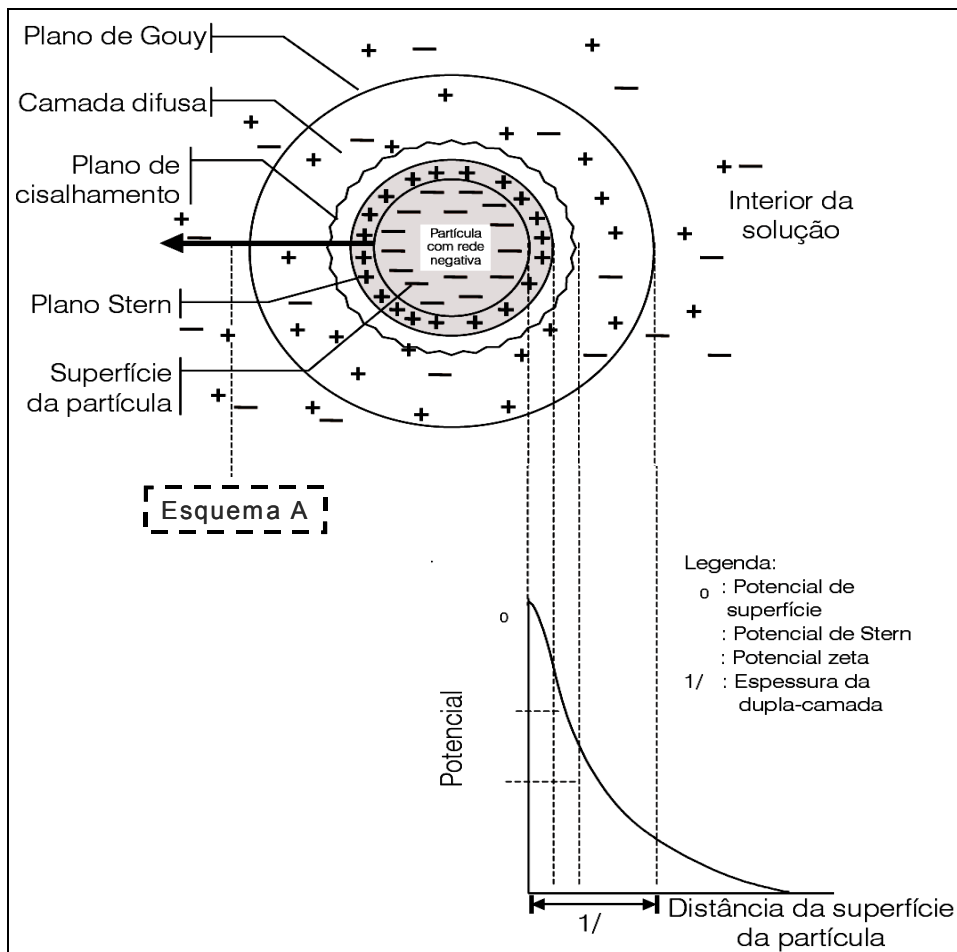
tensoativo, desde que a concentração do agente tensoativo seja igual ou superior à CMC e que existam várias possibilidades de solubilização no sistema micelar (Maniasso, 2001).

As micelas são partículas coloidais, que adquirem cargas elétricas na superfície, quando expostas ao contato com solvente polar. Tal fato envolve diferentes mecanismos, tais como a dissociação de grupos da superfície e a adsorção ou dissolução de íons da superfície. A carga da superfície da partícula influencia a distribuição dos íons da solução, atraindo e repelindo contra-íons e co-íons, respectivamente. Esta distribuição de íons desde a superfície da partícula até o interior da solução (meio de dispersão) gera diferentes potenciais, sendo representada, esquematicamente nas figuras 5 e 6. O potencial da interfase entre a superfície da partícula e o interior da solução do meio de dispersão diminui, mais rapidamente, à medida que a força iônica aumenta. Este fenômeno ocorre por que a dupla camada de cargas, que se forma ao redor da partícula, é comprimida em direção à superfície pela concentração de íons da solução. Portanto, as propriedades elétricas dos colóides são governadas pelas interações repulsivas coulombianas (Jafelicci Junior & Varanda, 1999).

A camada de Stern é formada pelas “cabeças” iônicas do surfactante e seus respectivos contra-íons não dissociados. A camada de Stern compreende a parte compacta da dupla camada elétrica, que circunda a superfície externa da esfera micelar; a outra camada, que é mais difusa e contém os íons remanescentes, é denominada como camada de Gouy-Chapman.

A formação do agregado micelar leva o surfactante a uma situação, em que os grupos hidrofílicos (cabeças) estão muito próximos, gerando uma repulsão eletrostática que se opõe ao processo de micelização. No entanto, esta energia de repulsão entre as partículas não garante a estabilidade das partículas dispersas. Aqui os contra-íons desempenham um papel fundamental: quando em concentração suficiente (proveniente da própria ionização do surfactante ou, ainda, como aditivos à solução), blindam a carga do agregado, diminuindo o potencial elétrico e a repulsão entre as “cabeças” dos monômeros (Qmcweb, 2005). As interações atrativas de curto alcance de van der Waals

induzem a agregação do sistema à medida que as superfícies das partículas se aproximam umas das outras. Estas forças de curto alcance são as mesmas, provenientes da polarização de átomos e moléculas (dipolos) constituintes dos sólidos dispersos no meio polar que separa as partículas. Portanto, a energia total de interação (V_T) é a soma resultante das energias de repulsão (V_R) e de atração (V_A), indicada na Figura 7 (Jafelicci Junior & Varanda, 1999).



Fonte: Jafelicci Junior e Varanda (1999)

Figura 5 - Esquema da distribuição de cargas ao redor de uma partícula carregada e os respectivos potenciais associados à dupla camada elétrica na interface sólido-líquido.

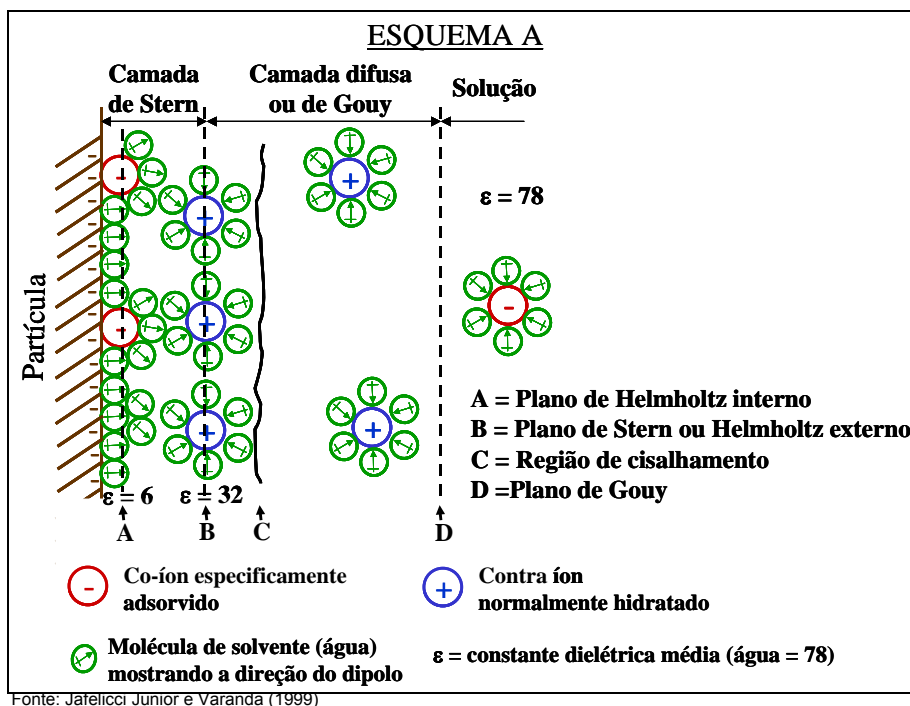


Figura 6 - Detalhe referente ao “Esquema A” citado na Figura 16.

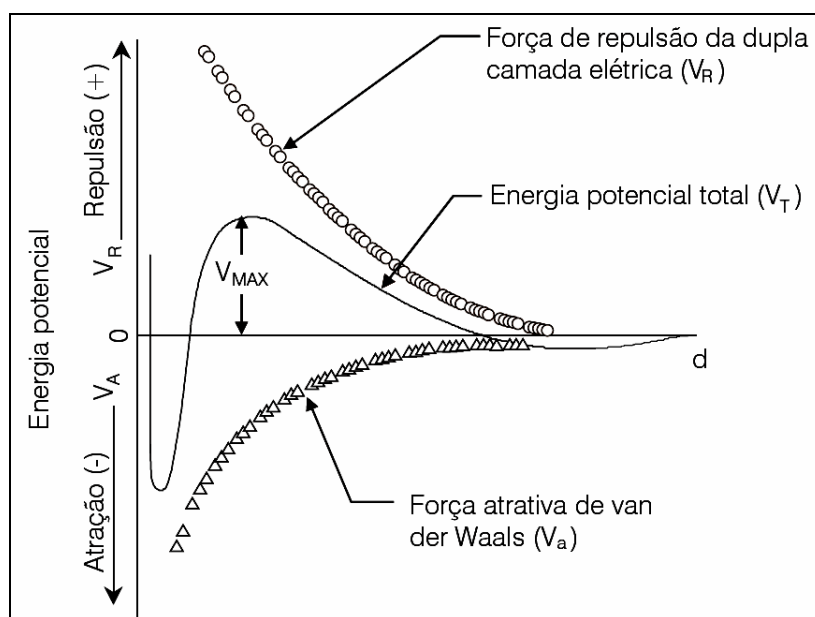


Figura 7 - Energia potencial (V) de interação partícula-partícula em função da distância (d) de separação entre duas partículas coloidais.

8.2.2 Os tensoativos catiônicos

Os tensoativos catiônicos possuem, como parte hidrofílica da cadeia, um radical com carga positiva. Isto significa que, nestes tensoativos, quem interage com a água é uma parte da molécula que possui caráter positivo, contrariamente ao que ocorre nos tensoativos aniônicos.

A parte hidrofílica destes compostos consiste de um ou vários grupos amônio terciário ou quaternário. As características de poder de emulsão de um agente tensoativo dependem de seu valor de HLB (balanço hidrofílico-lipofílico), assim como do produto a ser emulsionado. A quaternização ou a reação do nitrogênio amino com o óxido de etileno tendem a aumentar as propriedades que promovem a emulsão (Akzo Chemie Brasil, [199-?]).

Os agentes tensoativos catiônicos são atraídos para materiais, cujas superfícies normalmente estão carregadas eletronegativamente. Esta atração é a base para o seu apreciável e *sui generis* uso industrial. Pela orientação do nitrogênio carregado na superfície adsorvente, os cátions estendem sua porção hidrocarboneto para a direção oposta apresentando, em decorrência deste posicionamento, uma superfície de característica organofílica ou hidrófoba. A quaternização do nitrogênio em aminas tende a aumentar a solubilidade em água, emulsificabilidade e características umectantes do agente tensoativo, bem como sua atividade biológica. Os sais de amônio quaternário são, geralmente, insensíveis a extremos de pH, enquanto os íons polivalentes e eletrólitos são inertes em meio aquoso. Esta vantagem não é compartilhada pelos catiônicos não quaternizados, que são geralmente sensíveis a esses fatores (Akzo Chemie Brasil [199-?]).

Os compostos quaternário de imidazol (Figura 8) são preparados por quaternização de um composto de imidazolina, após a reação de dietilenotriamina com ácidos graxos, seguindo-se a formação do anel imidazolina. Compostos imidazóis são, freqüentemente, chamados de imidazolinas. A quaternarização propicia maior estabilidade à estrutura imidazolina (Schmitt, 2001).

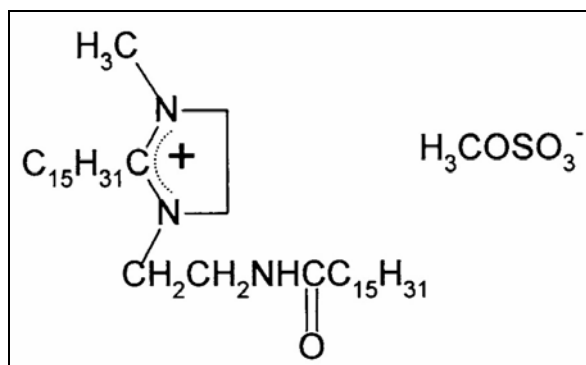


Figura 8 - Estrutura de um composto quaternário de imidazol.

8.2.3 Produção de um agente tensoativo catiônico

As reações de síntese de um agente tensoativo catiônico são apresentadas por meio das equações químicas, representadas nas figuras 9 a 11. A Figura 9 representa, resumidamente, as equações que descrevem o processo global. A primeira etapa para o desenvolvimento de um surfactante catiônico, representada na Figura 10, consiste em transformar o ácido graxo em uma amina. Na segunda etapa, ocorre a finalização da síntese do agente tensoativo (Figura 11).

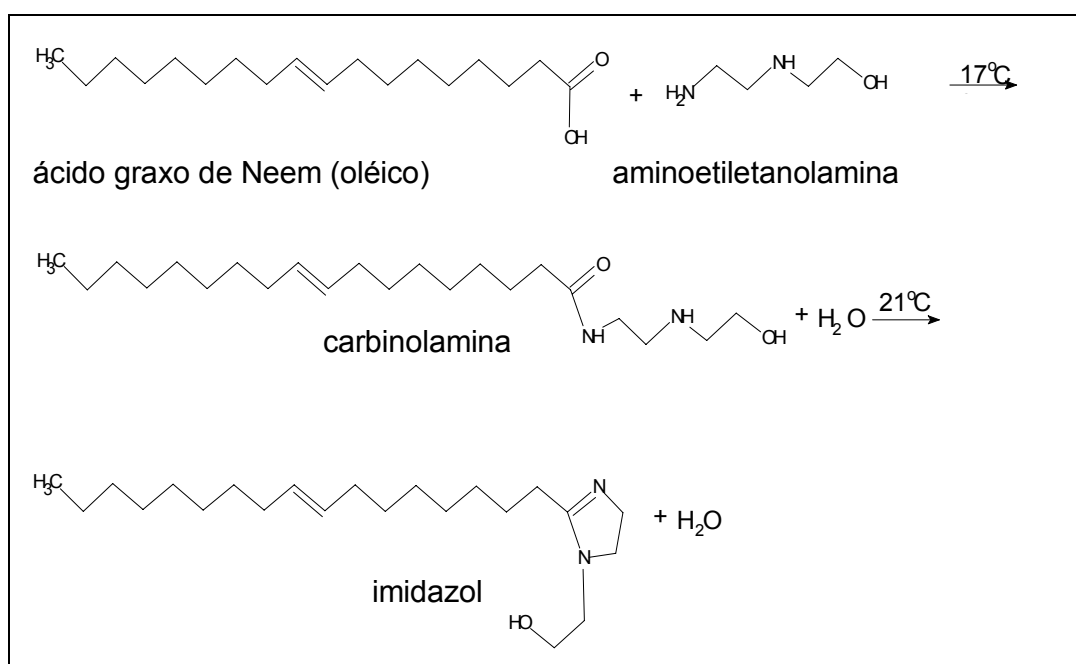


Figura 9 - Reação de síntese de um surfactante catiônico.

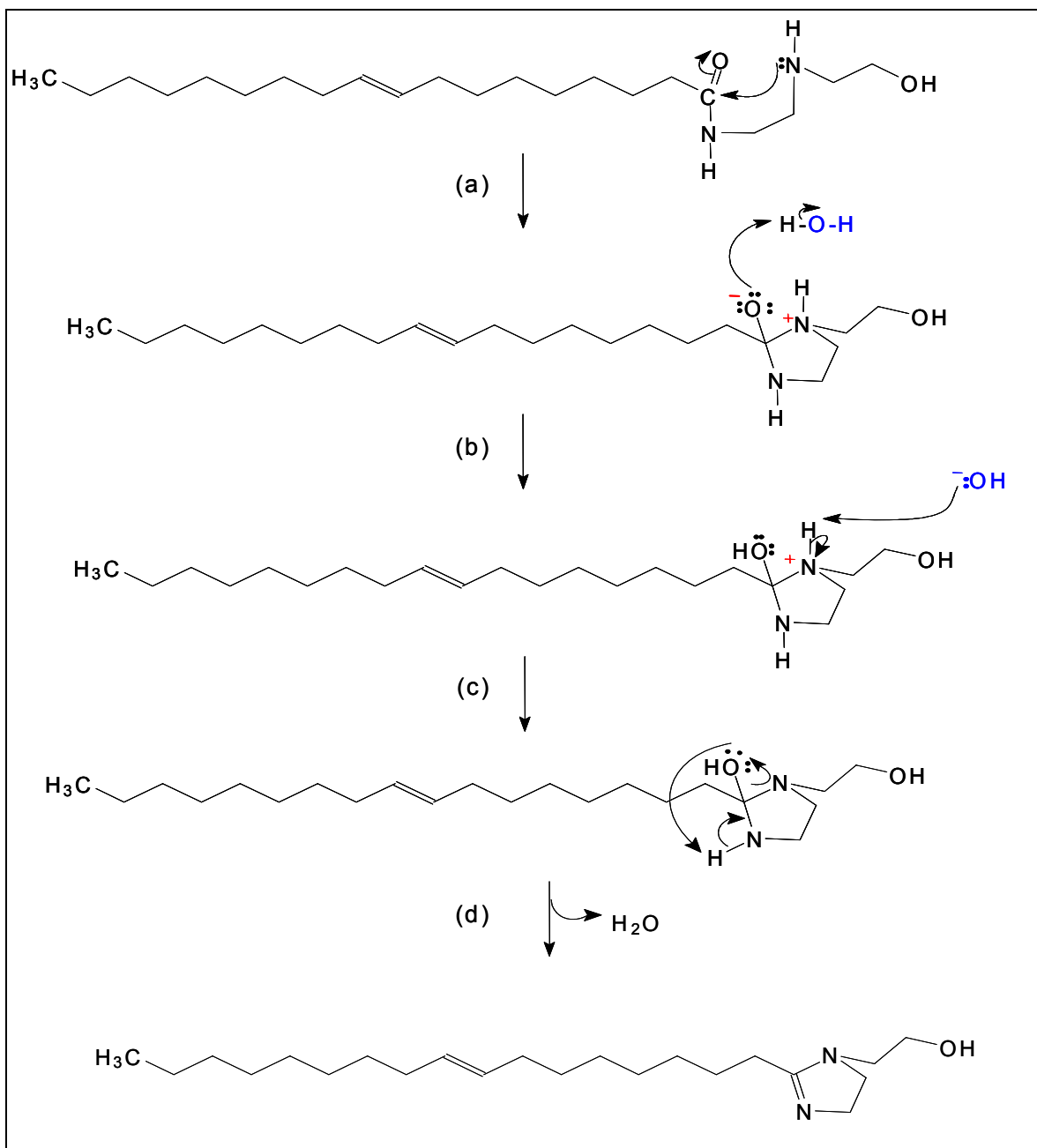


Figura 11 - Mecanismo da segunda etapa da reação de síntese do surfactante catiônico.

8.2.4 Os agentes tensoativos aniônicos

Historicamente, os primeiros surfactantes sintetizados foram os sais de ácidos graxos (Figura 12). Estes não são, comumente, aplicados a usos domésticos devido à formação de coágulos insolúveis com íons de cálcio e

magnésio. Entretanto, são utilizados em muitas outras aplicações (Schmitt, 2001).

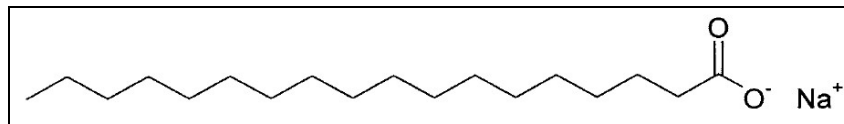


Figura 12 - Estrutura de um sal de ácido graxo.

Os tensoativos aniônicos, mais freqüentemente utilizados, são aqueles que possuem tanto os sais de ácidos carboxílicos (graxos) monopróticos ou polipróticos com metais alcalinos ou alcalinos terrosos, quanto ácidos como o sulfúrico, sulfônico e fosfórico contendo um substituinte de hidrocarboneto saturado ou insaturado (Maniasso, 2001).

8.2.4.1 A saponificação de um ácido graxo

A hidrólise alcalina de glicerídeos é denominada, genericamente, como reação de saponificação porque numa reação desse tipo, quando é utilizado um éster proveniente de um ácido graxo, o sal formado recebe o nome de sabão. Ao aquecer a mais de 80°C qualquer espécie de gordura com soda cáustica ou outra substância muito alcalina, é realizada uma saponificação, ou seja, obtém-se sabão.

Glicerídeos sofrem hidrólise básica à quente (na presença de NaOH, também chamada soda cáustica), comumente denominada como reação de saponificação, produzindo sabões, que são sais de sódio provenientes de ácidos carboxílicos de cadeia longa. A reação de saponificação é, geralmente, realizada na presença de bases fortes.

A adição de HCl a uma solução aquosa de sabão provoca a precipitação do ácido graxo, que é pouco solúvel em água e, em solução aquosa, tende a formar dímeros através de fortes ligações hidrogênio. Portanto, a hidrólise alcalina de um óleo ocorre, conforme apresentado na Figura 13.

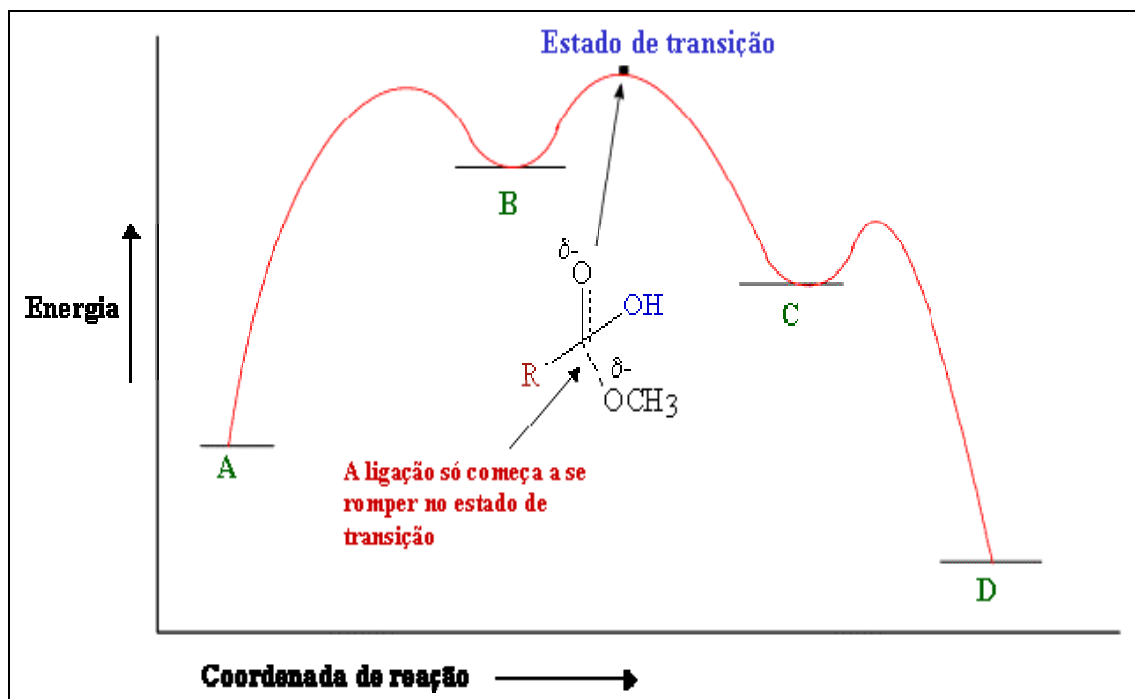


Figura 14 - Cinética da reação de saponificação.

Portanto, o índice de saponificação (I.S.) corresponderá ao número de miligramas de KOH, necessários para neutralizar os ácidos graxos livres e saponificar um grama do óleo ou gordura, sendo inversamente proporcional à massa molar média dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes no óleo ou gordura.

Quanto maior o índice de saponificação, maior é a quantidade de base consumida, o que indica uma gordura de boa qualidade para a fabricação do surfactante. A quantidade de NaOH é determinada, empregando-se a expressão:

$$\% \text{ NaOH} = \frac{I.S.}{14}$$

9. MATERIAIS E MÉTODOS

9.1. Materiais

9.1.1 Aparas

Para avaliar a eficiência dos produtos desenvolvidos para controle de stickies, utilizou-se uma mistura de aparas¹ e papéis usados² com a seguinte composição: 15,5 g (a.s) de papéis usados tipo ondulado II³, 4,4 g (a.s) de aparas tipo refile⁴ e 2,2 g (a.s) de aparas tipo miolo⁵, conforme a receita utilizada em uma fábrica de papel reciclado para embalagem.

9.1.2 Agentes tensoativos (surfactantes)

Durante a realização deste trabalho, foram desenvolvidos dois novos agentes tensoativos à base de óleo de Neem, sendo um deles catiônico (com a característica denominada como imidazol) e o outro aniônico (com a característica de “sabão”). Neem (*Azadirachta indica*) é o nome de uma árvore da família Meliaceae, única no seu gênero botânico. Seu nome científico faz

¹Aparas resultam de operação industrial que transforma os papéis e cartões em uma variada gama de artefatos. ²Papéis usados são os diferentes tipos de papéis e artefatos de papel descartados pelos usuários finais, após utilização. ³Ondulado II são caixas e chapas usadas de papelão ondulado, fabricadas com capas de alta e média resistências. ⁴Refile são aparas geradas no processo de produção de caixas de papelão ondulado. ⁵Miolo é o elemento ondulado que compõe as caixas de papelão. (Fontes: Bracelpa, ABPO e Klabin).

referência a seu país de origem, a Índia. Também conhecida como Nim ou Amargosa, é uma árvore multiuso, pois tem uma grande variedade de utilidades. As suas folhas, frutos, sementes, casca e madeira têm diversas aplicações, tanto como fonte de materiais usados na medicina, veterinária, cosmética como na produção de adubos e controle de pragas.

O objetivo da produção de surfactantes a partir de óleo de Neem foi tornar o azadiractina, princípio ativo do óleo, dispersível em água através da saponificação dos ácidos graxos, obtendo-se um produto mais efetivo mediante redução no tamanho de partículas. No óleo de Neem, o princípio ativo azadiractina encontra-se em torno de 1,5 %, sendo que o restante é constituído de glicerídeos e ácidos graxos.

Estes dois novos agentes tensoativos foram testados e sua eficácia no controle de stickies foi, também, comparada a quatro agentes tensoativos de uso comercial, sendo um proveniente de óleo de soja (amina) e três provenientes de ácido graxo de origem animal (amina, amida e nitrila). Cada produto foi avaliado, aplicando-se quatro dosagens: 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 kg.ton⁻¹. A composição química básica das três matérias-primas, que compõem os agentes tensoativos (ácido graxo de origem animal, óleos de soja e de Neem), é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Perfil dos ácidos graxos das três matérias-primas (Neem, soja e sebo) para produção dos surfactantes, em % de ácidos graxos totais

Ácido graxo	Estrutura	Óleo de Neem (%)		Óleo de soja (%)		Sebo bovino (%)	
		Mín - máx	Média	Mín - máx	Média	Mín - máx	Média
Láurico (12:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	-	-	0,1 máx	-	-	3,2
Mirístico (14:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	2,6	2,6	0,2 máx	-	1 - 7	4,7
Palmítico (16:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	13,6-18,0	15,5	9,9 - 12,7	9,2	20-37	27,7
Estearico (18:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	14,4 - 19,1	16,1	3 - 5,4	4,1	20-40	27,5
Oléico (18:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	49,1 - 61,9	53,7	17,7 - 26	22,4	31-50	42,0
Linoléico (18:2)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	7,5 - 15,8	12,1	49,7 - 56,9	53,6	1 - 5	2,6
Linolênico (18:3)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	-	-	4,5 - 9,5	7,2	-	0,7
Saturados total		30,6 - 36,6	34,2	12,9 - 18,4	13,3	41 - 84	63,0
Insaturados total		56,6 - 77,7	65,8	71,9 - 92,4	83,2	32 - 55	45,2

9.2. Métodos

9.2.1 Desenvolvimento do agente tensoativo aniônico a base de óleo de Neem

Na fase preparatória inicial foi determinado o índice de saponificação (I.S.) do material (óleo de Neem) a ser saponificado. Essencialmente, este índice expressa a quantidade em miligramas de KOH, que serão gastos na neutralização dos ácidos graxos resultantes da hidrólise de um grama da amostra, de modo a obter-se a quantidade de substância alcalina necessária, conforme descrito a seguir. A quantidade de NaOH foi determinada, empregando-se a expressão: % NaOH = I.S./14.

9.2.1.1 Determinação do índice de saponificação

Em um erlenmeyer de 250 mL, contendo pérolas de vidro, foram adicionados cerca de 2 g da amostra do óleo de Neem e 25 mL de solução alcoólica de KOH 0,5 M livre de carbonato. O erlenmeyer foi adaptado a um condensador de refluxo e aquecido em banho-maria até à ebulição, durante 30 minutos, ficando depois a esfriar em temperatura ambiente. Após o esfriamento do material, foram adicionadas 2 gotas de solução indicadora de fenolftaleína, sendo, então, titulado com solução de HCl 0,1 M até viragem do indicador. O volume gasto para esta titulação (V_1) foi anotado. A prova em branco foi realizada, paralelamente, sob as mesmas condições anteriores. O volume da solução de HCl gasto nessa titulação (V_2) foi obtido e, em seguida, o índice de saponificação foi calculado conforme a equação:

$$\text{Índice de saponificação (mg KOH/g)} = \frac{(V_2 - V_1) * M * 56,1}{\text{massa.amostra}}$$

Em que:

M = a concentração do titulante (HCl); e

56,1 = massa molar do hidróxido de potássio (KOH).

O óleo de Neem apresentou índice de saponificação de 180 mg KOH/g. Portanto, conforme equação descrita anteriormente, a quantidade necessária de NaOH foi de 13%.

9.2.1.2 Produção do agente tensoativo aniônico a base de óleo de Neem

Com base no índice de saponificação do óleo de Neem, o seguinte procedimento, de acordo com Verani e colaboradores (2000), foi realizado para obtenção do agente tensoativo.

Em um erlenmeyer de 500 mL, contendo 80 g de óleo de Neem, foram adicionados sob agitação 24 g de NaOH 50% e 100 g de álcool etílico. Com o erlenmeyer adaptado a um condensador de refluxo, o material foi aquecido a 60 °C e mantido em refluxo durante 1 hora. Em seguida, adicionou-se aproximadamente 195 g de água à temperatura ambiental. O sistema foi, novamente, aquecido a 60 °C e mantido em refluxo por mais uma hora. Finalmente, com o objetivo de proteger as partes metálicas dos equipamentos e aumentar o volume da massa saponificada, foi adicionado o silicato de sódio sob agitação para manter o sistema homogeneizado.

9.2.2 Desenvolvimento do agente tensoativo catiônico à base de óleo de Neem

Em um vaso reator, conectado a uma bomba de vácuo e um agitador, acoplado a um condensador (Figura 15), foram adicionados 365 g de aminoetiletanolamina e 826,3 g de óleo de Neem. A pressão foi reduzida a 200 mmHg e a temperatura elevada para 140°C. Os reagentes foram, então, aquecidos para 190°C em uma taxa de 20°C/h. Quando a temperatura de 160°C foi atingida, a pressão foi reduzida para 100 mmHg, em que permaneceu durante um período de 3 horas. Em seguida, a pressão foi,

novamente, reduzida para 1 mmHg. Durante a reação, cerca de 134 g de água foram removidos (Phillips et al., 1979).

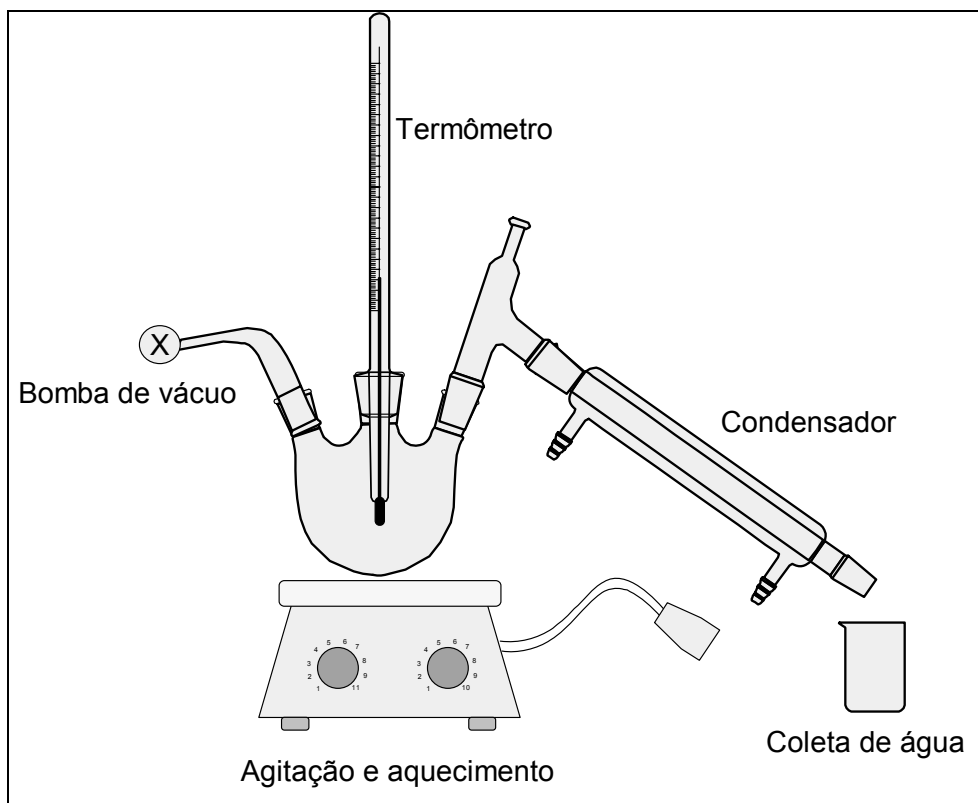


Figura 15 - Esquema da aparelhagem utilizada no desenvolvimento do agente tensoativo catiônico.

9.2.3 Aplicação dos agentes tensoativos

Para cada agente tensoativo e para cada dosagem aplicada, foram hidratados o equivalente a 20 g a.s. de aparas em quantidade de água branca industrial necessária para atingir a consistência de 4%. A quantidade de agente tensoativo adicionada, equivalente a cada dosagem, é mostrada na Tabela 2. Para realização deste trabalho, as dosagens foram embasadas naquelas comumente utilizadas em indústrias.

Após 20 horas em hidratação, cada amostra de aparas foi desagregada em desagregador laboratorial durante 3 minutos a 40°C (± 2). O pH de desagregação foi mantido em $8,0$ ($\pm 0,5$). Em seguida, a polpa gerada foi alocada em um cadinho de filtro, constituído de tubo de PVC e tela metálica de 200 mesh (Figura 16), que foi levado à centrífuga onde permaneceu por 8

minutos sob centrifugação a 1500 rpm. A parte retida pela tela foi descartada, sendo utilizada a fase líquida para as análises descritas nos itens a seguir.

Tabela 2 - Quantidades dos agentes tensoativos aplicadas equivalente à quantidade de aparas

Dosagem de agentes tensoativos (kg.ton ⁻¹)	Quantidade adicionada (μL)
0,25	5
0,50	10
0,75	15
1,00	20

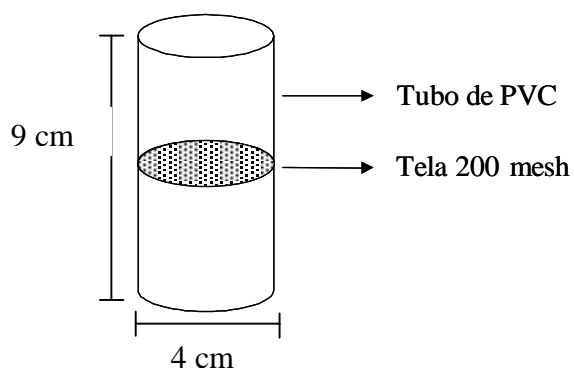


Figura 16 - Cadinho de filtro utilizado para centrifugação do material.

9.2.4 Características do material da fase líquida a ser analisado

Com o objetivo de conhecer as características dimensionais do material da fase líquida (essencialmente água branca industrial contendo partículas coloidais de “stickies”) foi realizada uma análise de ocorrência e distribuição dimensional das partículas. Para realização desta análise, foi utilizado o equipamento Galai Cis 100 (analisador de partículas por técnica de raio laser), que permitiu aplicar a metodologia de contagem das partículas coloidais de stickies, por meio da técnica por câmara de Neubauer, a qual foi observada em um sistema analisador de imagens por vídeomicroscopia computadorizada.

9.2.5 Contagem das partículas coloidais de stickies

Uma alíquota de 200 μL do material da fase líquida foi transferida, com auxílio de pipeta automática, para uma câmara de Neubauer (Figura 17). O material foi analisado, utilizando-se o sistema de análise de imagens por vídeomicroscopia computadorizada e um aumento de 4000x.

Foram analisadas 2 células em cada lâmina, sendo realizadas no mínimo 3 leituras (lâminas) com coeficiente de variação menor ou igual a 10%. Apenas as partículas circulares e escuras, que apresentaram movimento browniano, foram contabilizadas (Figura 18).

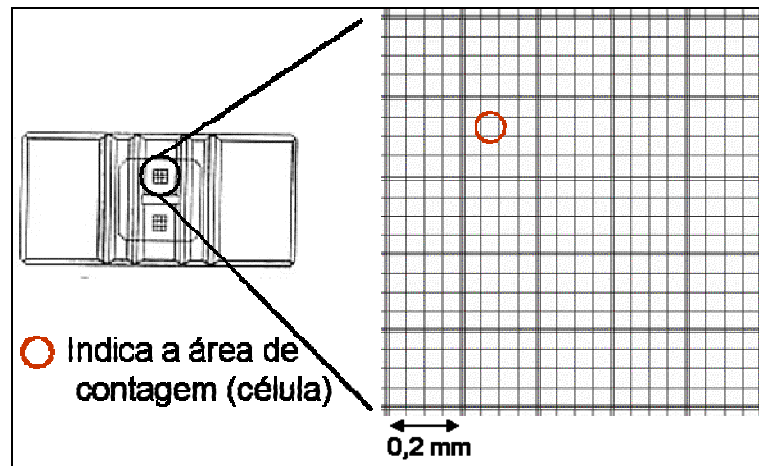


Figura 17 - Representação da câmara de Neubauer.

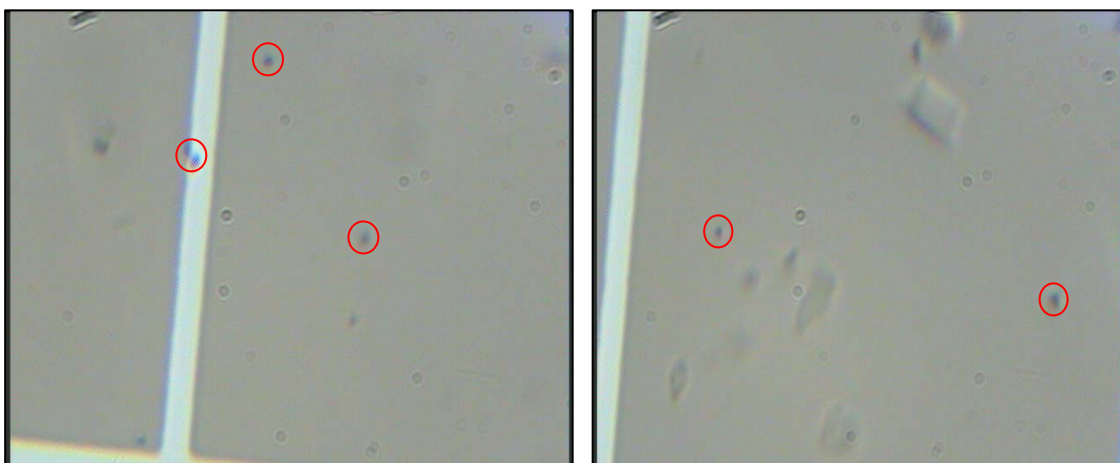


Figura 18 - Representação fotográfica das partículas coloidais (circuladas) para aumento de 4000X.

A concentração de partículas foi determinada, conforme a relação a seguir:

$$\text{Concentração de partículas} = (A \cdot K \cdot D) / V$$

Em que:

A = número médio de partículas por célula;

K = constante de correção da curvatura do vidro;

V = volume de líquido presente em um quadrado da câmara de Neubauer ($2,5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$); e

D = fator de diluição da amostra.

Obs: o volume de líquido sobre uma célula de 50 x 50 micrômetros na câmara de Neubauer, com profundidade de câmara de 0,1 mm, é de $2,5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$. Devido à curvatura do líquido causada pela tensão superficial, utiliza-se um K de 1,1 para correção do volume real do líquido.

9.2.6 Análise da fase líquida

A fase líquida, obtida após a centrifugação do material, foi caracterizada por meio de várias análises. A análise de turbidez (método Standard 2510) foi realizada em turbidímetro portátil DM-C2, marca Digimed, em duplicata de acordo com a norma Standard 2130 (APHA, 1998). A condutividade foi mensurada em condutivímetro tipo DM3, marca Digimed, sob agitação, em triplicata, de acordo com a norma Standard 2510 (APHA, 1998).

Para análise de carga iônica, uma alíquota de 10 mL foi transferida para o copo do equipamento Particle Charge Analyzer – PCA, marca TMI. Após 10 minutos necessários à estabilização do equipamento, foi realizada a leitura a cada 10 segundos, durante 5 minutos. Para cada amostra, foram feitas duas repetições.

Para análise de demanda iônica, realizada no teste industrial, uma alíquota de 10 mL foi transferida ao copo do equipamento (Particle Charge Analyzer – PCA, marca TMI). A titulação foi conduzida até 0 mV, utilizando-se polímero com concentração de 1 eq/mL. O volume gasto do titulante foi anotado. A demanda iônica foi obtida pela equação:

$$Demanda = \frac{V_t * C_t}{V_a}, \text{ onde}$$

V_t = volume gasto de titulante (mL)

C_t = concentração do titulante (meq/mL)

V_a = volume total da amostra (mL)

9.2.7 Análise estatística

Os dados foram analisados, estatisticamente, a 95% de probabilidade pelo teste Tukey, utilizando-se o software Statistic 6.0.

10.RESULTADOS

10.1. Contagem preliminar de partículas coloidais de stickies

Conforme descrito em material e métodos, inicialmente, objetivando conhecer as características dimensionais do material da fase líquida (essencialmente água branca industrial contendo partículas coloidais de stickies), inicialmente foi realizada uma análise preliminar de ocorrência e distribuição dimensionais das partículas, utilizando o equipamento Galai Cis 100. Os resultados desta análise são representados na Figura 19, em que a porcentagem do número de partículas coloidais de stickies é apresentada em função do tamanho das partículas. Nesta figura, é representada apenas a distribuição dimensional para as partículas coloidais (partículas menores que 1 μm), sendo observado que a maioria das partículas coloidais possuem, em média, diâmetros entre 0,6 e 0,8 μm .

Considerando que a contagem de partículas na câmara de Neubauer, com aumento de 4000 X, abrange partículas que possuem diâmetros próximos a 0,7 μm , este método é considerado eficiente para a análise deste material, uma vez que a maioria das partículas possui diâmetro entre 0,6 e 0,8 μm .

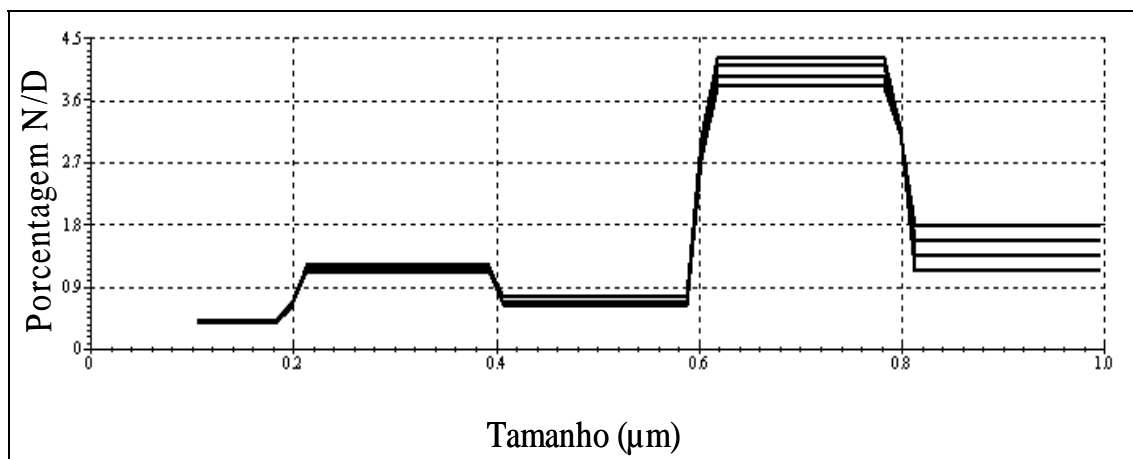


Figura 19. Distribuição dimensional de partículas em relação ao tamanho.

10.2. Avaliação dos surfactantes desenvolvidos para controle de stickies

Conforme descrito em materiais e métodos, após a centrifugação e filtração da amostra de aparas dispersa com os surfactantes, a parte líquida foi analisada através de vídeo-microscopia computadorizada, utilizando-se a câmara de Neubauer para a contagem de partículas coloidais, em microscópio ótico com aumento de 4000x. Para facilitar a apresentação dos resultados da eficiência de dispersão das partículas coloidais de stickies, os surfactantes foram numerados, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Codificação dos surfactantes avaliados.

Surfactante	#
Amina de ácido graxo de soja	A
Nitrila de ácido graxo de origem animal	B
Amida de ácido graxo de origem animal	C
Amina de ácido graxo de origem animal	D
Surfactante aniônico de ácido graxo de Neem	E
Surfactante catiônico de ácido graxo de Neem	F

A Figura 20 representa o número de partículas coloidais, em função da dosagem dos surfactantes estudados. Através de análise estatística entre os

surfactantes, verificou-se uma maior eficiência dos surfactantes B e E em relação aos demais. Os dispersantes D e F apresentaram os piores resultados, enquanto os surfactantes A e C apresentaram eficiência intermediária, comparativamente ao restante.

Com exceção dos surfactantes de óleo de Neem, todos os surfactantes comerciais tiveram comportamento quadrático. O aumento na dosagem do surfactante foi, diretamente, proporcional ao aumento no número de partículas coloidais, apresentando um ápice e, logo após, diminuição no número de partículas coloidais. O surfactante aniônico de óleo de Neem (Figura 20e) não apresentou diferenças significativas entre as dosagens de surfactante aplicadas, enquanto o surfactante catiônico de óleo de Neem (Figura 20f) apresentou comportamento linear em função do aumento na dosagem de surfactante.

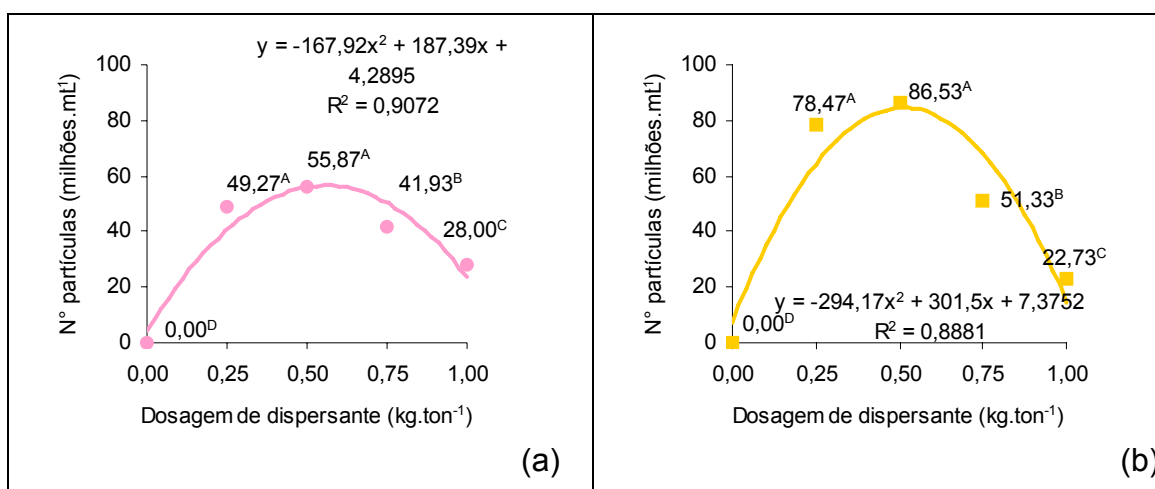
Os surfactantes A (Figura 20a) e B (Figura 20b) apresentaram comportamento semelhante. O número de partículas coloidais foi, significativamente, equivalente para as duas primeiras dosagens, havendo uma diminuição nas dosagens posteriores, atingindo sua eficiência máxima quando aplicado a $0,25 \text{ kg.ton}^{-1}$ e, ou $0,5 \text{ kg.ton}^{-1}$. O número de partículas geradas, ao aplicar o surfactante A, variou de 28,53 a 56,48 milhões. mL^{-1} , enquanto, para o surfactante B, o número de partículas geradas variou entre 22,6 a 86,8 milhões. mL^{-1} . Vale ressaltar que os números de partículas dispersas para o surfactante B foram os maiores encontrados entre todos os surfactantes analisados.

Para o surfactante C (Figura 20c), a maior eficiência também foi encontrada às dosagens de $0,25 \text{ kg.ton}^{-1}$ e $0,5 \text{ kg.ton}^{-1}$, sendo estatisticamente iguais, assim como para as dosagens de $0,75 \text{ kg.ton}^{-1}$ e $1,00 \text{ kg.ton}^{-1}$. O número de partículas coloidais, geradas por este produto, variou de 22,25 a 48,12 milhões. mL^{-1} . A Figura 20d representa o número de partículas coloidais, em função da dosagem do surfactante D. Pode-se observar um aumento no número de partículas estatisticamente iguais, devido ao aumento na dosagem de dispersante, até atingir o ponto máximo ($0,75 \text{ kg.ton}^{-1}$), seguindo-se uma

diminuição na quantidade de partículas coloidais, variando de 14,4 a 45,37 milhões.mL⁻¹.

Conforme descrito anteriormente, o efeito da dosagem do surfactante E (Figura 20e) não foi significativo, pois, os valores obtidos não diferiram entre si pelo teste Tukey ($p < 0,05$). O número de colóides gerados, entretanto, variou entre 51,57 a 58,75 milhões.mL⁻¹. Vale ressaltar que este surfactante, assim como o surfactante B, apresentou-se superior aos demais. O surfactante F (Figura 20f) apresentou comportamento bastante diferenciado, em relação aos demais. As duas últimas dosagens aplicadas (0,75 kg.ton⁻¹ e 1,00 kg.ton⁻¹) resultaram um maior número de partículas coloidais que as demais, mas iguais estatisticamente.

A diminuição no número de partículas coloidais, observada para quase todos os surfactantes após determinada concentração (exceto surfactante E), poderia ser explicada em razão da parcial concentração de surfactante, que não favoreceu a dispersão das partículas, quando presente em alta concentração, pois, de acordo com Jordão (1991), a estabilização coloidal pode ser rompida por diversos fatores, tais como a alteração na concentração dos componentes presentes.



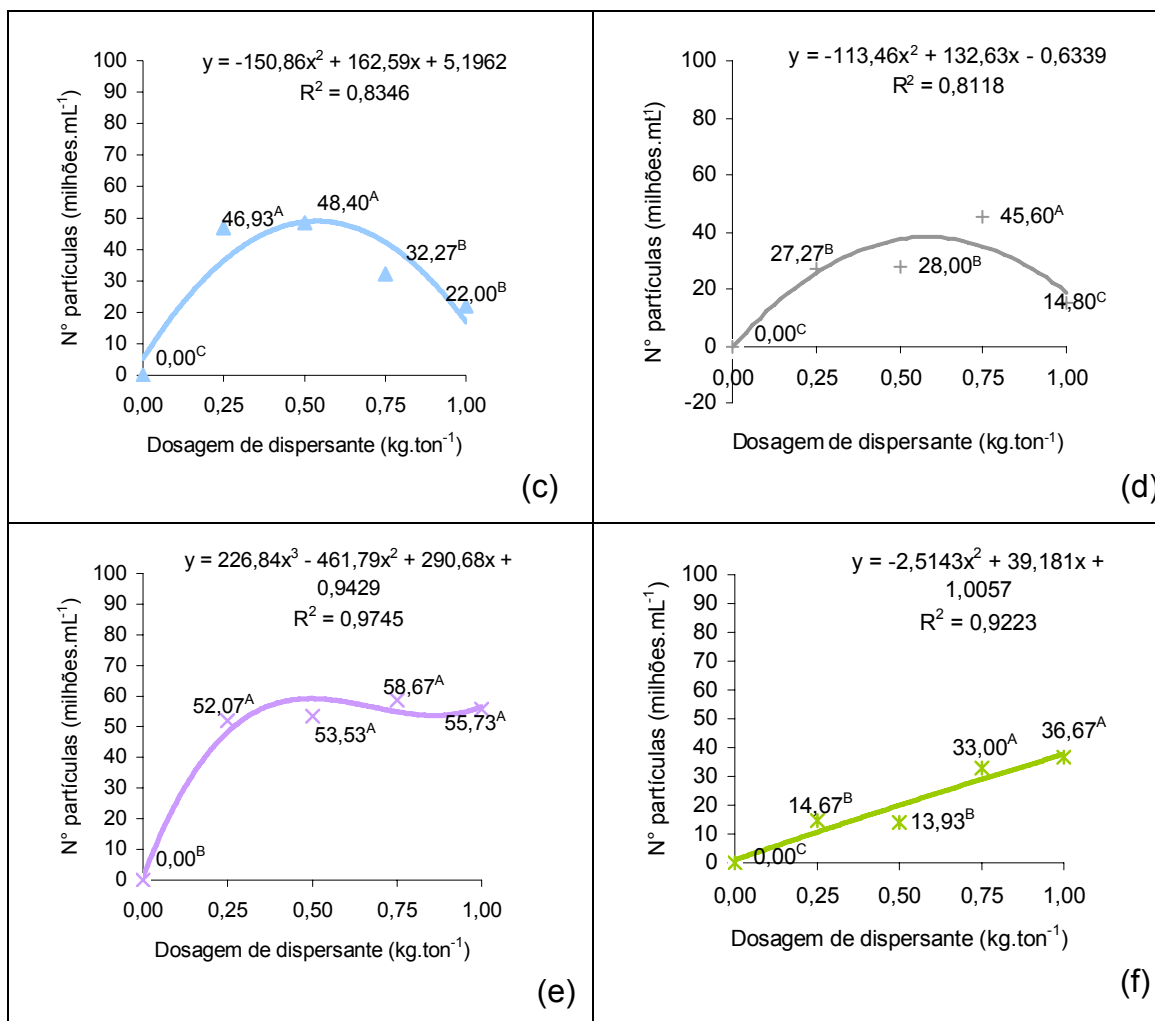


Figura 20 – Número de partículas coloidais em função da dosagem dos surfactantes: amina de ácido graxo de soja (a), nitrila de ácido graxo de origem animal (b), amida de ácido graxo de origem animal (c), amina de ácido graxo de origem animal (d), aniônico de óleo de Neem (e) e catiônico de óleo de Neem (f). Dados seguidos da mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), sendo $A < B < C < D$.

10.3. Condutividade

A Figura 21 apresenta os valores de condutividade, em função da dosagem dos surfactantes. Baseado na análise estatística dos dados de condutividade, pelo teste Tukey ($p < 0,05$), pode-se dizer que não existe diferença significativa entre esses surfactantes.

Para o surfactante A (Figura 21a), os valores de condutividade variaram de 392 a 432 $\mu\text{S.cm}^{-1}$, aproximadamente, sendo a dosagem de 0,25

kg.ton⁻¹ a que apresentou menor valor de condutividade. As dosagens 0,50 kg.ton⁻¹ e 1,00 kg.ton⁻¹ não apresentaram diferença significativa em relação ao “branco” (amostra sem aplicação do surfactante), com os valores mais altos de condutividade. Para o surfactante B (Figura 21), a condutividade variou entre 427 a 481 $\mu\text{S.cm}^{-1}$, sendo que o menor valor correspondeu à menor dosagem e o maior valor à maior dosagem de surfactante. A Figura 21 representa os valores de condutividade em função da dosagem do surfactante C, sendo que os valores encontrados variaram de 404 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ (0,25 kg.ton⁻¹) a 451 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ (0,50 kg.ton⁻¹). Após aplicação do surfactante D (Figura 21), não houve diferença significativa entre os valores de condutividade, exceto para aquele obtido na dosagem de 0,25 kg.ton⁻¹ (467 $\mu\text{S.cm}^{-1}$).

Para os surfactantes à base de óleo de Neem (Figuras 21e e 21f), observou-se um aumento na condutividade, o qual foi diretamente proporcional ao aumento na dosagem de surfactante até certo ponto, diminuindo a partir deste. A condutividade variou entre 372 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ (0,25 kg.ton⁻¹) e 533 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ (0,50 kg.ton⁻¹) para o surfactante E (Figura 21e) e entre 345 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ e 514 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ (0,75 kg.ton⁻¹) para o surfactante F (Figura 21f).

Como pode ser observado, não houve diferença brusca entre os valores de condutividade, o que permite afirmar que as dosagens de surfactante não atingiram a concentração necessária à formação de micelas (CMC) e, portanto, foi descartada a possibilidade de o aumento no número de partículas coloidais ser uma consequência da dispersão de partículas maiores.

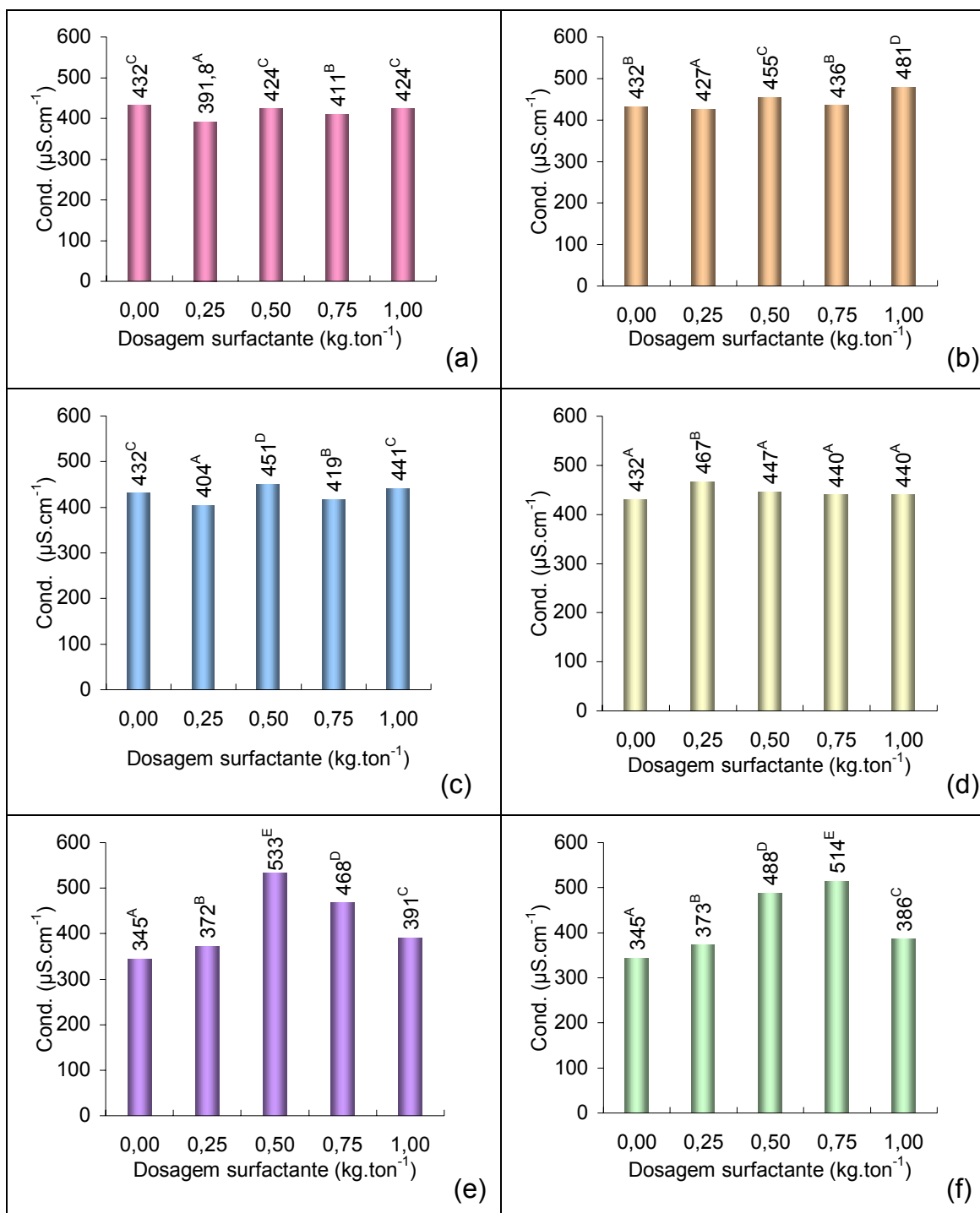


Figura 21 - Condutividade em função da dosagem dos surfactantes: amina de ácido graxo de soja (a), nitrila de ácido graxo de origem animal (b), amida de ácido graxo de origem animal (c), amina de ácido graxo de origem animal (d), aniônico de óleo de Neem (e) e catiônico de óleo de Neem (f). Dados seguidos da mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), sendo $A < B < C < D < E$.

Portanto, pode-se inferir que, neste caso, a ação dos surfactantes ocorreu através da estabilização das partículas dispersas/coloidais presentes no sistema. Vale lembrar que este fenômeno ocorre, quando as moléculas do surfactante se adsorvem às paredes do material fibroso, conferindo alta carga aniônica e, assim, repelindo eletrostaticamente as substâncias dissolvidas e coloidais (SDC). As partículas coloidais tendem a concentrar-se no meio mais favorável e, portanto, onde as forças repulsivas entre elas e o meio forem menores. Na ausência de surfactante, o número de partículas coloidais presentes na fase líquida foi inferior ao apresentado na presença de agentes surfactantes, devido à sua hidrofobicidade. O aumento na concentração de surfactante fez com que a fase fibrosa e, portanto, com maior concentração de moléculas de surfactante fosse menos favorável à presença de SDC devido a maior repulsão entre as partículas coloidais e os agentes tensoativos adsorvidos na superfície das fibras. Sendo assim, as partículas coloidais foram encontradas em maior concentração na fase líquida que na fase fibrosa após a centrifugação/filtração do material.

10.4. Carga iônica

A relação entre condutividade e carga iônica é apresentada na Figura 22. Observa-se, claramente, uma relação indireta entre estas duas propriedades, sendo que o aumento de condutividade é acompanhado da diminuição nos valores de carga iônica e vice-versa. Este comportamento é corroborado por dados experimentais, encontrados por Wang e Hubbe (2002), que estudaram o efeito do aumento da condutividade elétrica sobre a carga iônica, para polpas kraft branqueadas de hardwood dispersas em soluções diluídas de Na_2SO_4 .

Os valores de carga iônica, encontrados para os surfactantes, variaram entre -170 mV a -270 mV. Na prática, esta variação não é considerada significativa. Os surfactantes à base de óleo de Neem apresentaram valores de carga iônica com maior amplitude, em comparação com os demais surfactantes.

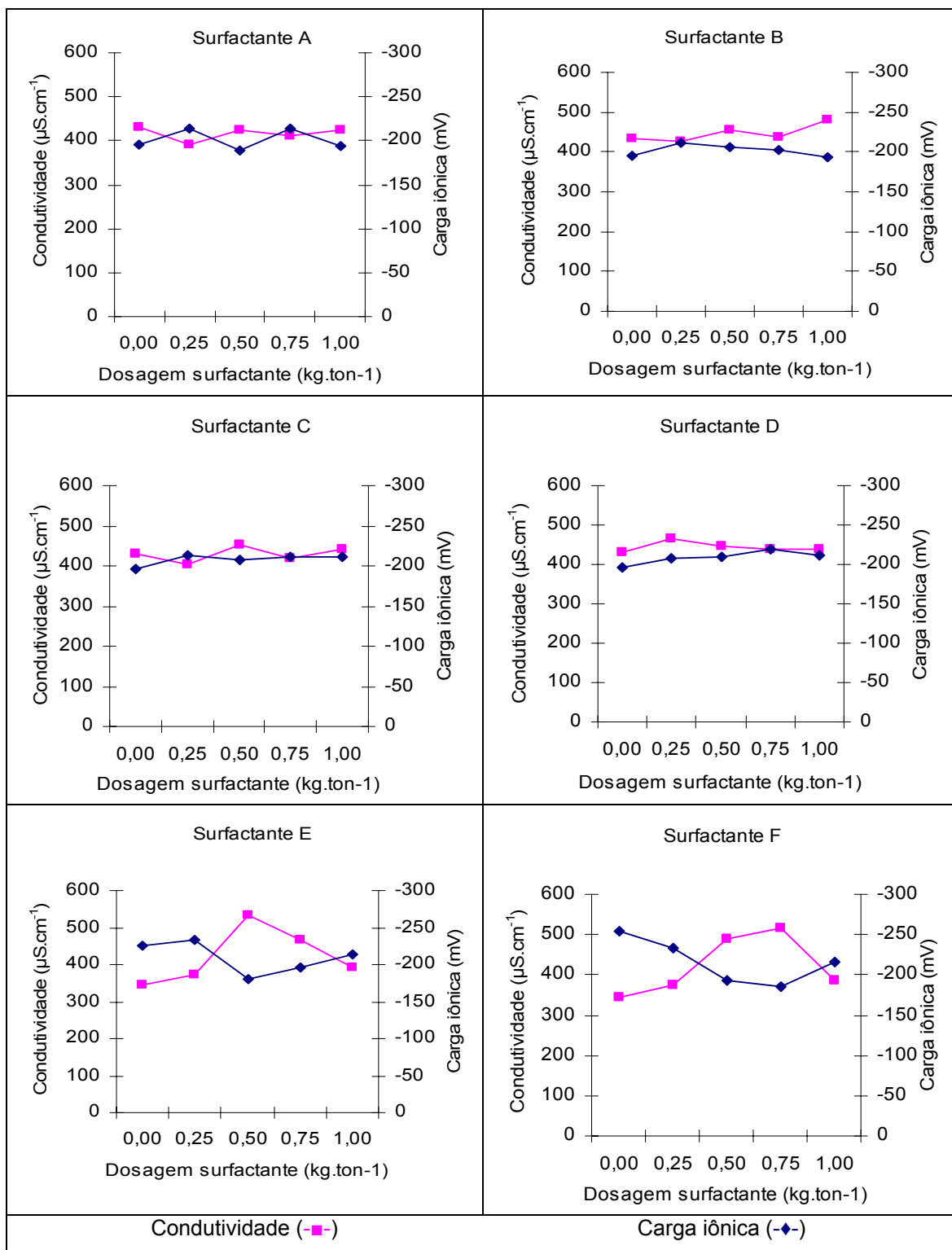


Figura 22 - Relação entre carga iônica e condutividade, em função da dosagem dos surfactantes: amina de ácido graxo de soja (a), nitrila de ácido graxo de origem animal (b), amida de ácido graxo de origem animal (c), amina de ácido graxo de origem animal (d), aniônico de óleo de Neem (e) e catiônico de óleo de Neem (f).

10.5. Turbidez

A turbidez é uma característica da água associada à presença de partículas em estado coloidal, em suspensão, matéria orgânica e inorgânica, plâncton e outros organismos microscópicos. A turbidez expressa a interferência à passagem de luz através do líquido e, portanto, simplificada, a transparência da água.

Os valores encontrados para turbidez são apresentados na Figura 23. De acordo com os resultados obtidos na análise estatística, pode-se afirmar que não existe diferença significativa entre os surfactantes, pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Em outras palavras, para turbidez, todos os surfactantes apresentaram resultados iguais estatisticamente, quando comparados entre si. Entretanto, exceto para o surfactante A, foram encontradas diferenças, estatisticamente, significativas entre as dosagens aplicadas de cada surfactante.

A Figura 23a apresenta os valores de turbidez, em função da dosagem do surfactante A, que variaram de 177 a 189 NTU, não apresentando diferença significativa entre si. Ou seja, para qualquer dosagem do surfactante A, os valores de turbidez são iguais entre si, estatisticamente. Para o surfactante B (Figura 23b), os valores de turbidez aumentaram de 138 a 225 NTU, em função da dosagem do produto.

A Figura 23c apresenta os valores de turbidez, em função da dosagem do surfactante C. Observa-se que até $0,5 \text{ kg}\cdot\text{ton}^{-1}$ a turbidez manteve-se constante, aumentando a partir deste ponto. Os valores de turbidez para este surfactante variaram de 179 a 242 NTU. Para o surfactante D (Figura 23d), observa-se um decréscimo nos valores de turbidez até à dosagem de $0,75 \text{ kg}\cdot\text{ton}^{-1}$, seguido de aumento à dosagem de $1 \text{ kg}\cdot\text{ton}^{-1}$. Neste caso, a turbidez variou de 163 a 292 NTU.

A Figura 23e apresenta os valores de turbidez para o surfactante E. Os dados referentes à dosagem de $0,75 \text{ kg}\cdot\text{ton}^{-1}$ foram eliminados devido à grande discrepância, em relação aos outros valores de turbidez encontrados. Assim, observar-se um comportamento linear, sendo encontrados os valores mais

extremos de turbidez (107 e 325 NTU), em relação a todos os surfactantes. Os valores de turbidez, em função da dosagem do surfactante F, são apresentados na Figura 23f e variaram de 107 a 299 NTU. Os dados obtidos para as dosagens de $0,25 \text{ kg.ton}^{-1}$ e $0,5 \text{ kg.ton}^{-1}$ não apresentaram diferença significativa entre si.

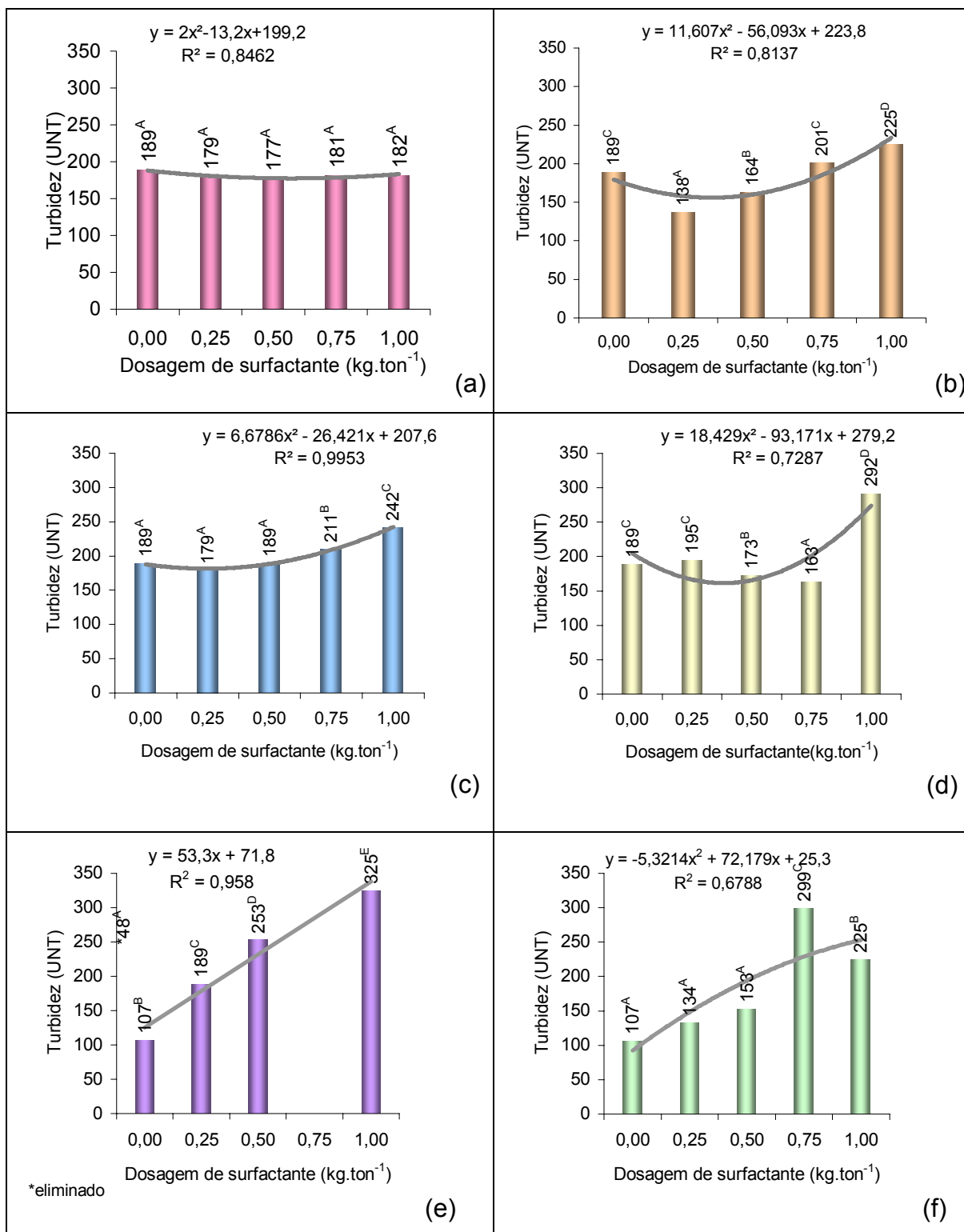


Figura 23 - Turbidez em função da dosagem dos surfactantes: amina de ácido graxo de soja (a), nitrila de ácido graxo de origem animal (b), amida de ácido graxo de origem animal (c), amina de ácido graxo de origem animal (d), aniônico de óleo de Neem (e) e catiônico de óleo de Neem (f). Dados seguidos da mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), sendo $A < B < C < D < E$.

10.6. Teste industrial

Em uma fábrica de papel sanitário, realizou-se o teste industrial, sendo o dispersante composto por alguns dos surfactantes estudados, aplicado na dosagem de $0,8 \text{ kg.ton}^{-1}$. As amostras foram coletadas em quatro pontos diferentes da fábrica, sendo eles: tanque de massa 2, rejeito do depurador, saída do flotador e caixa de entrada. Foram realizadas análises de demanda iônica e número de partículas coloidais, conforme metodologias anteriormente apresentadas nos itens 3.2.6 e 3.2.5, respectivamente.

A Figura 24 representa o esquema simplificado do layout da linha de aparas desta fábrica. O material desagregado no pulper é armazenado no tanque de massa 2. Em seguida, são realizadas as operações de limpeza da massa, sendo removidas as partículas indesejáveis ao produto final. Parte da massa, que entra no depurador, retorna ao pulper (rejeito), enquanto a outra parte, considerada aceite, continua no processo e, após a limpeza, segue para a caixa de entrada da máquina de papel.

O dispersante é aplicado exatamente antes da caixa de entrada, na dosagem de $0,8 \text{ kg.ton}^{-1}$. Na caixa de entrada, é aplicado o polímero, que tem a função de fixar as partículas finamente dispersas ao produto final (papel).

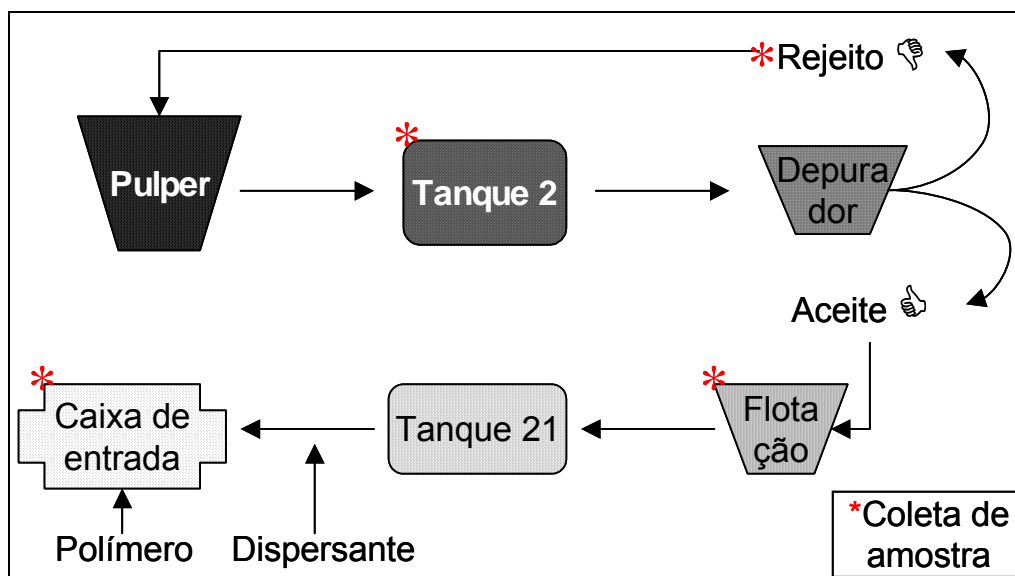


Figura 24 - Esquema simplificado do layout da linha de aparas de uma fábrica de papel sanitário.

As figuras 25 a 28 representam o número de partículas coloidais em função do tempo (dias), para os quatro locais de coleta, enquanto as figuras 29 a 32 representam a demanda iônica em função do tempo (dias) para os mesmos pontos de amostragem.

De acordo com a análise estatística dos dados para o número de partículas coloidais, pode-se afirmar que, apenas, a massa contida no tanque de massa 2 apresenta diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$) em relação aos demais. Os materiais contidos no rejeito do depurador, saída do flotor e caixa de entrada são, estatisticamente, semelhantes entre si, no que se refere ao número de partículas coloidais presentes na massa.

Na Figura 25, observa-se que, após o início do programa de controle de stickies, o número de partículas no tanque 2 diminuiu e manteve constante até o 3º dia. Devido a problemas técnicos, não foi possível realizar a coleta de amostra no 5º dia.

Nota-se claramente que, para as amostras coletadas na saída do flotor (Figura 27) e, principalmente, na caixa de entrada (Figura 28), o número de partículas coloidais diminuiu bruscamente e manteve-se constante, após o início do tratamento. Nas amostras coletadas no rejeito do depurador (Figura 26) foi encontrada a maior oscilação no número de partículas coloidais, sendo este resultado esperado, pois, o material rejeitado no depurador depende do grau de impureza das aparas que entram no sistema, o que varia constantemente no dia-a-dia.

A demanda iônica variou de -170 meq.mL^{-1} a -490 meq.mL^{-1} , com média de -342 meq.mL^{-1} . Em geral, a demanda iônica aumentou após o início do tratamento, exceto para o tanque de massa 2 (Figura 29). Entretanto, neste ponto, encontra-se a maior média de demanda iônica (-490 meq.mL^{-1}). O local com menor demanda iônica foi a saída do flotor (Figura 31) (média de -284 meq.mL^{-1}).

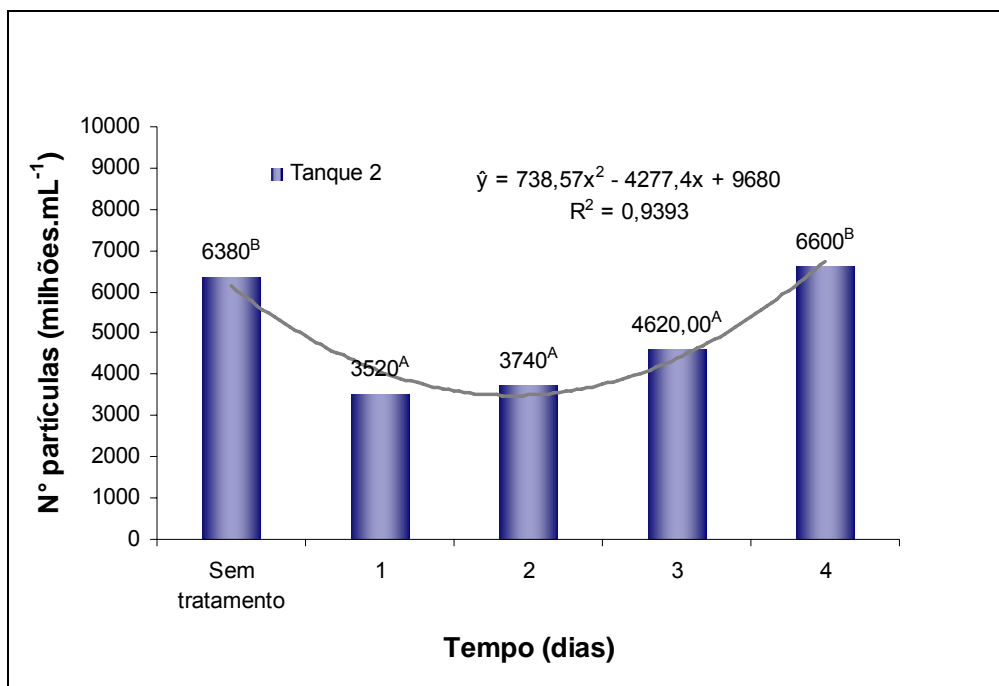


Figura 25 - Número de partículas coloidais presentes no tanque de massa 2, em função do tempo (dias). Dados seguidos da mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), sendo $A < B$.

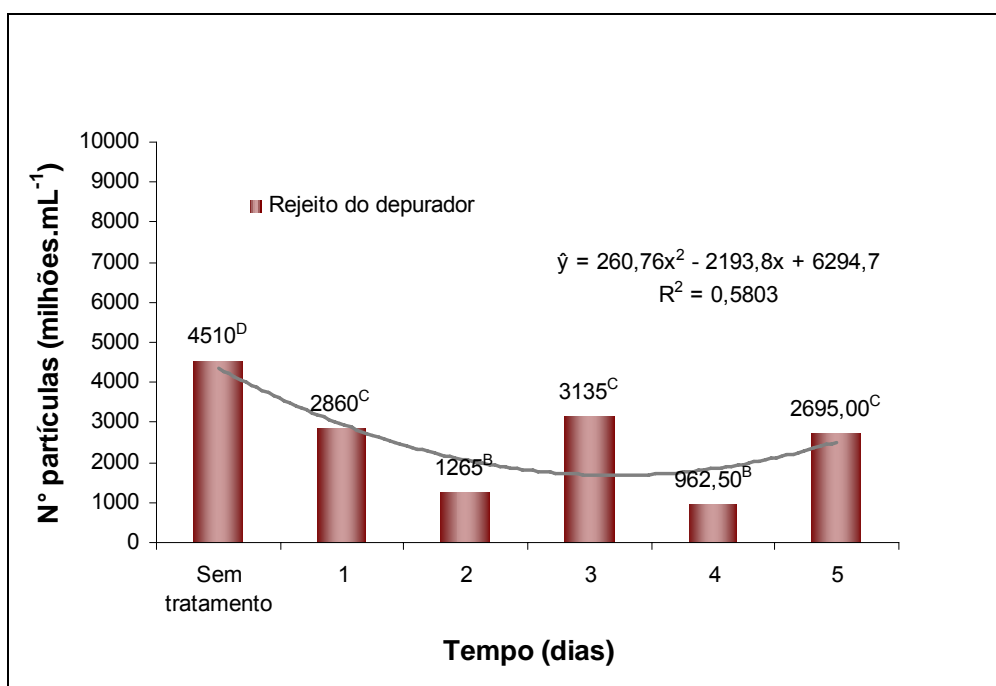


Figura 26 - Número de partículas coloidais presentes no rejeito do depurador, em função do tempo (dias). Dados seguidos da mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), sendo $A < B < C < D$.

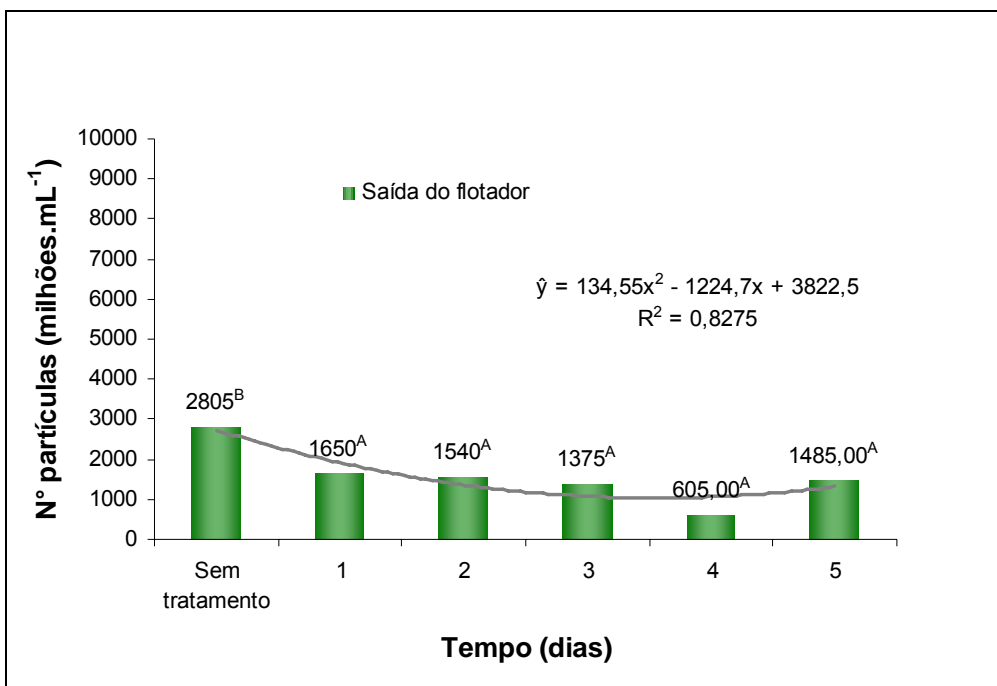


Figura 27 - Número de partículas coloidais presentes na saída do flotador, em função do tempo (dias). Dados seguidos da mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), sendo $A < B$.

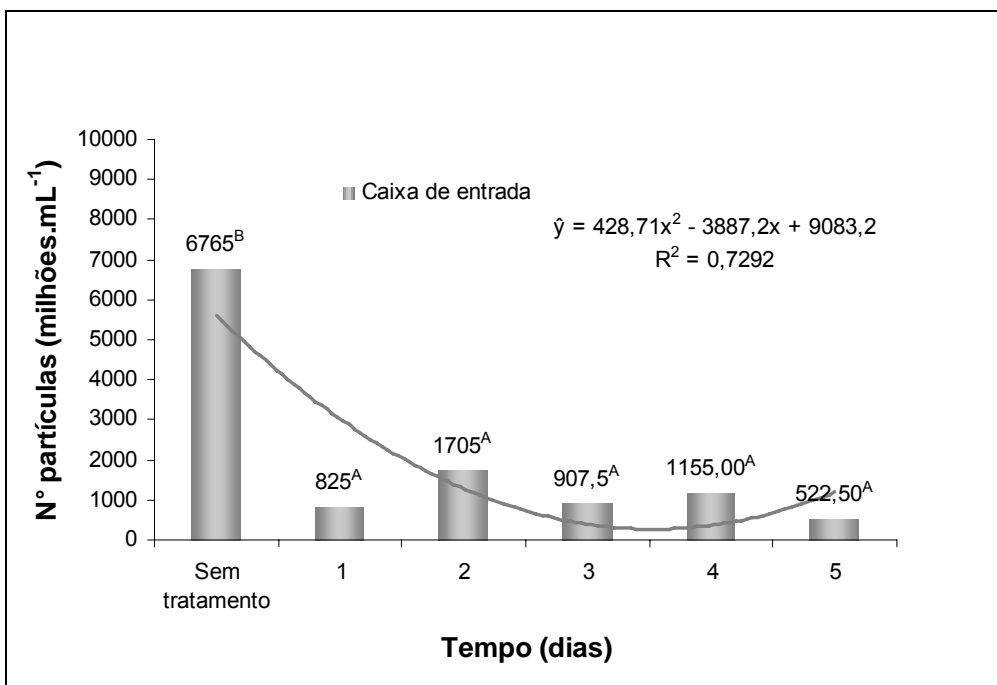


Figura 28 - Número de partículas coloidais presentes na caixa de entrada, em função do tempo (dias). Dados seguidos da mesma letra não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), sendo $A < B$.

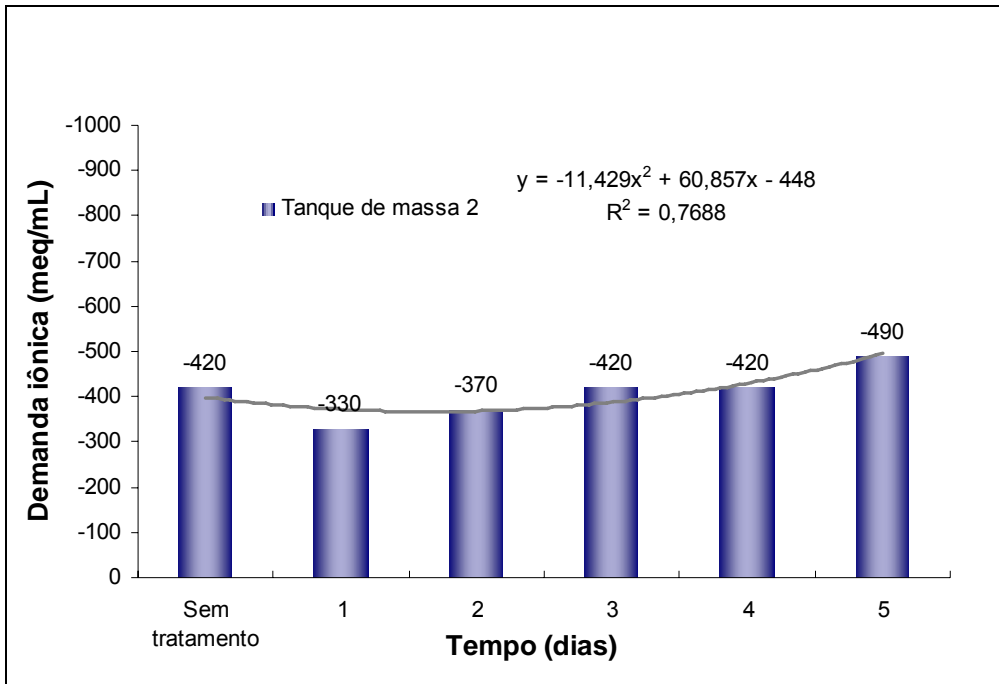


Figura 29 - Demanda iônica referente ao tanque de massa 2, em função do tempo (dias).

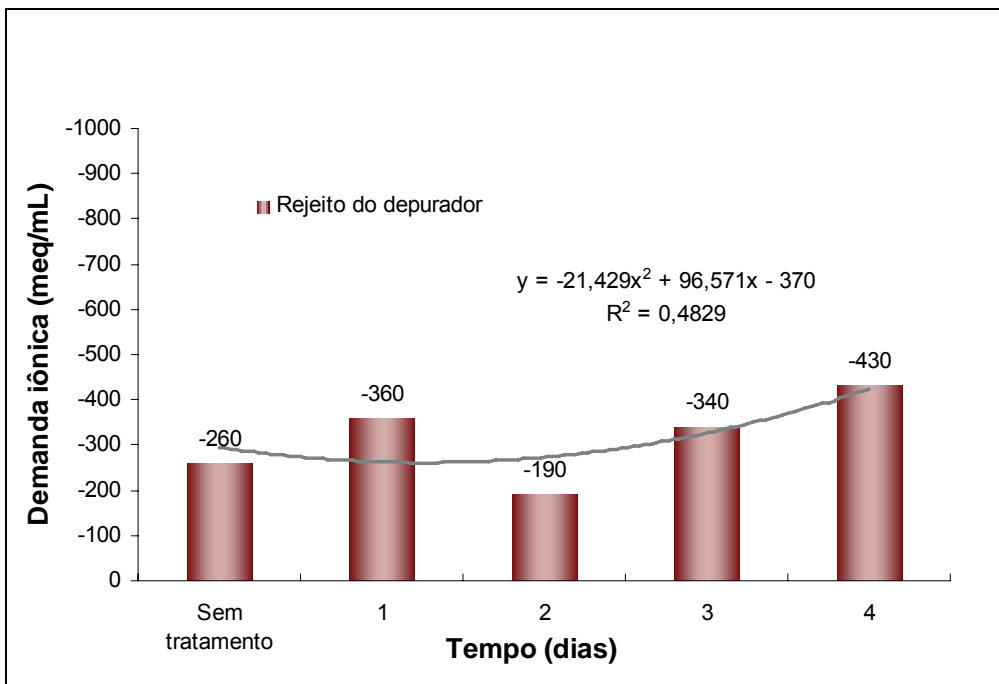


Figura 30 - Demanda iônica referente ao rejeito do depurador, em função do tempo (dias).

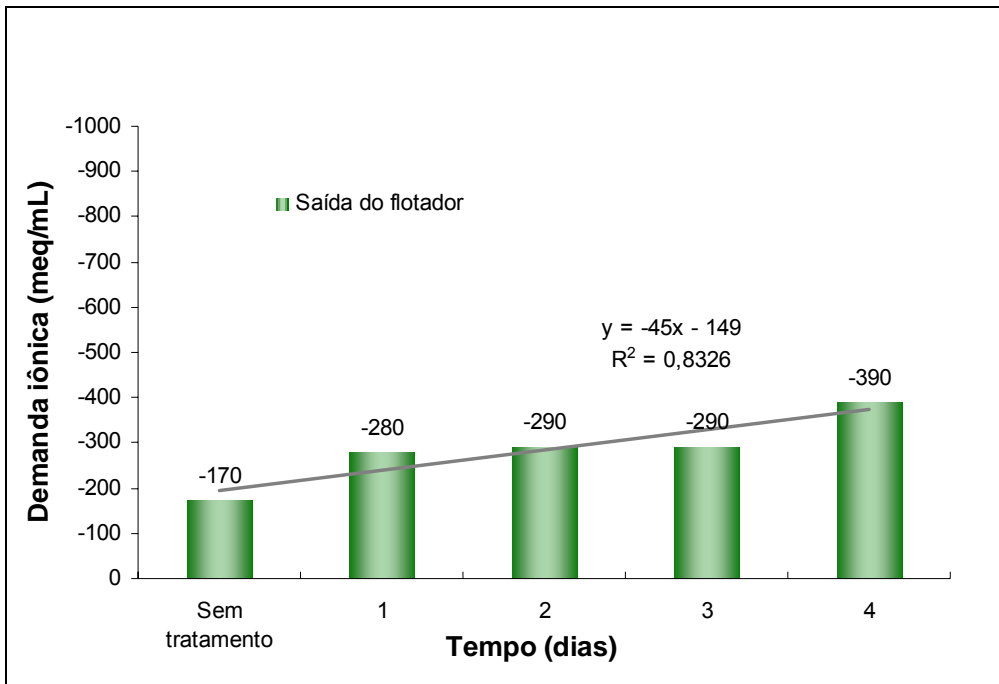


Figura 31 - Demanda iônica referente à saída do flotador, em função do tempo (dias).

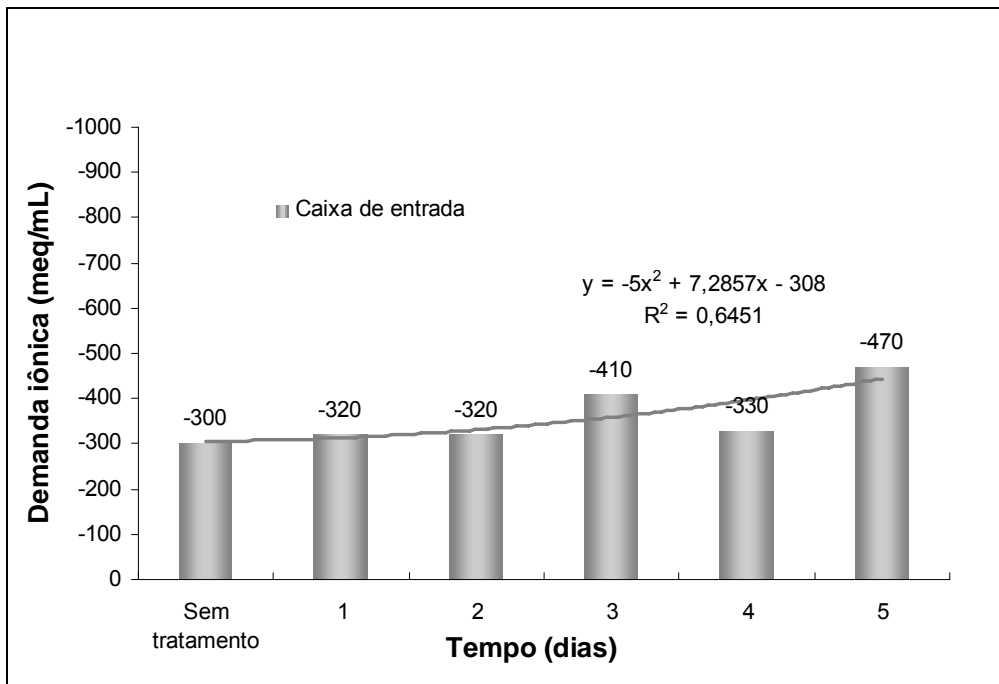


Figura 32 - Demanda iônica referente à caixa de entrada, em função do tempo (dias).

11. CONCLUSÕES

A partir do estudo referenciado neste capítulo, conclui-se que:

- A contagem das partículas coloidais através da câmara de Neubauer é bastante eficaz, uma vez que pela análise no Galai foi observada que a maioria das partículas na solução aquosa encontrava-se na faixa de diâmetro visualizada na câmara de Neubauer.
- A ação dos surfactantes, estudados em escala laboratorial, ocorreu através da estabilização das partículas coloidais presentes no sistema.
- Os surfactantes desenvolvidos à base de óleo de Neem tiveram desempenho semelhante aos dos surfactantes comerciais, em relação à concentração de partículas coloidais presentes na fase líquida. O surfactante aniônico à base de óleo de Neem apresentou melhor resultado, em comparação com o surfactante catiônico à base de óleo de Neem.
- Embora não apresentando diferenças estatísticas, os surfactantes à base de óleo de Neem tenderam à maior variação nos valores de condutividade, carga iônica e turbidez.
- Através do monitoramento industrial, observou-se uma diminuição no número de partículas coloidais potenciais para formação de depósitos.

12. BIBLIOGRAFIA

AHLGREN, J. **Pigment Coating and Surface Sizing of Paper**. Finlândia: Fapet Oy, 2000.

AKZO CHEMIE BRASIL. **Derivados nitrogenados**. [19--]. Apostila, [199-?].

ALLEN, L. H. Pitch control in paper mills. In: BLACK, E. L. ALLEN, L. H. **Pitch control, wood resin and deresination**. USA: Tappi Press, p. 307-327, 2000.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AWWA - AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION e WEF - WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20. ed. Washington: APHA, 1998.

FALBE, J. **Surfactants in Consumer Products**, 1986.

JAFELICCI JUNIOR, M.; VARANDA, L. C. O mundo dos colóides. **Química Nova na Escola**, n. 9, p. 9-13, maio 1999.

JORDÃO, M. C. S. **“Pitch” na indústria de celulose e papel**. São Paulo: IPT, 1991.

MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**, vol. 24, n. 1, p. 87-93, 2001.

PHILLIPS, B. M.; LACE, R. B.; LAMBIE, A. J. **Process for the manufacture of imidazolines**. C 07 D 233/10. GB n. EP0002943. 11 jul. 1979. Disponível em <<http://v3.espacenet.com/textdoc?DB=EPODOC&IDX=EP0002943&F=0>>. Acesso em: 17 fev. 2005.

QMCWEB. Apresenta informações sobre micelas e surfactantes. Disponível em <<http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/micela/index.html>>. Acesso em: 02 out. 2005.

SCHMITT, T. M. **Analysis of surfactants**. 2. ed. Michigan: Marcel Dekker Inc., 2001.

VERANI, C. N.; GONÇALVES, D. R.; NASCIMENTO, M. G. Sabões e detergentes como tema organizador de aprendizagens no ensino médio. **Química Nova na Escola**, n. 12, p. 15-19, nov. 2000.

WANG, F.; HUBBE, M. A. Charge properties of fibres in the paper mill environment. Part I: effect of electrical conductivity. **Journal of Pulp and Paper Science**, vol. 28, n. 10, p. 347 – 353, outubro 2002.