

FINOS CELULÓSICOS CATIÔNICOS NO GERENCIAMENTO DA QUÍMICA A ÚMIDO

João Alfredo de Araújo
Indústrias de Papel Simão S/A -
São Paulo - SP - Brasil

John E. Unbehend
State University of New York - SUNY
College of Environmental Science and Forestry
Syracuse - NY - USA

SINOPSE

Uma nova técnica para concentração de finos celulósicos em laboratório foi desenvolvida com sucesso. Para a cationização dos finos celulósicos, foi necessário usar uma solução de 300 g/L de NaOH para a ativação dos mesmos. Os finos foram então cationizados reagindo-os com cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropil trimetilamônio. O grau máximo de substituição encontrado para os finos celulósicos foi de aproximadamente 0,8. Isto representa um DS 10 vezes maior do que o encontrado por pesquisadores anteriores. O principal objetivo deste projeto de pesquisa, foi o de comparar as características de melhoria do amido anfótero comercial e do finos celulósicos cationizados. As características de duas massas (uma contendo caulim a pH 4,5 e a outra contendo carbonato de cálcio precipitado a pH 9,5) foram analisadas. O efeito de ambos materiais catiónicos, foram analisados a partir da água branca quanto ao potencial zeta e a razão da titulação coloidal.

O potencial zeta dos finos celulósicos em pH 9,5 foi de -65 mV antes, e de +48 mV após a cationização. Em todos os casos, a adição de finos celulósicos cationizados ou de amido catiónico, melhoraram a retenção, tendo o último demonstrado ser melhor auxiliar de retenção. Uma correlação entre o potencial zeta e drenagem foi encontrada. Não foi encontrado nenhuma correlação entre a razão da titulação coloidal e do potencial zeta.

ABSTRACT

A new technique was successfully developed to concentrate pulp fines by centrifugation. Activation of pulp fines using 300 g/L NaOH solution was required for the cationization. The pulp fines were cationized by reacting them with 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethylammonium chloride. The maximum degree of substitution (DS) for the pulp fines of 0,8 approximately was achieved. This was over ten times greater than that reached by early researchers.

The main goal of this research project was to compare the retention and drainage enhancement characteristics of commercial amphoteric starch and fines. The retention and drainage characteristics of two different papermaking stocks (one containing clay at pH 4,5, another with CaCO₃ at pH 9,5) were analyzed. In addition, the effect of adding both cationic materials on zeta potential and colloidal titration ratio of white water was analyzed. The zeta potential of the pulp fines was -65 mV at pH 9,5 before, and +48 mV after, cationization. In all cases, the addition of either cationic fines or starch improved retention. Cationic starch was shown to be a better retention aid than cationic fines in either case. A correlation between zeta potential and drainage was found. No correlation was seen between the zeta potential of the fines and the colloidal titration ratio of those fines.

Trabalho apresentado no 25o Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, realizado em São Paulo-SP-Brasil, de 23 a 27 de novembro de 1992.

1 - INTRODUÇÃO

Recentemente a raça humana tem estado mais preocupada com a proteção do meio-ambiente, bem como em manter o planeta terra um lugar mais saudável para viver. A preservação de nossas florestas, atmosfera, e fontes de água são essenciais a nossa sobrevivência. Programas para reduzir a perda de matérias-prima, aumentar a reciclagem e melhoria da qualidade de vida estão na moda.

Os papeleiros nos últimos anos, estão trabalhando com máquinas de papel cada vez mais rápidas, com maior volume de produção e circuitos de água branca multissimo mais fechados. O nível de finos minerais e finos fibrosos tem subido dramaticamente. Para resolver os problemas de andamento de máquina, uma nova geração de materiais, como amido catiônico e anfótero, carbonato de cálcio precipitado (catiônico), e polímeros sintéticos tem sido desenvolvido para melhorar a retenção de finos e da formação da folha.

Os principais objetivos desta pesquisa foram:

- a) Desenvolver uma técnica para cationizar a fração finos fibrosos de celulose de eucalipto branqueado.
- b) Avaliar o grau no qual os finos cationizados melhoram a retenção e drenagem quando comparados com a ação do amido anfótero.

Nesta pesquisa, finos celulósicos de eucalipto branqueado, foram utilizados com um reagente normalmente empregado na cationização do amido: cloreto de 3-cloro-2-hidroxi-propil trimetilamonio. Os finos celulósicos cationizados foram dosados na preparação de massa, em dosagens equivalentes a aquelas usadas para o amido anfótero. O jarro de retenção dinâmica (Britt Jar), e o aparelho Schopper Riegler foram utilizados para medir a retenção e drenagem respectivamente. A carga elétrica (medida como potencial zeta) do sistema, foi determinado usando um aparelho para mobilidade eletroforética. A razão da titulação coloidal também foi determinada.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos últimas 2 décadas, o nível de recirculação da água branca tem aumentado¹. Ao mesmo tempo, os papeleiros vem tentando aumentar o nível de retenção dos finos celulósicos e minerais, durante a fabricação do papel²⁻⁷. Estes caminhos apontam para a necessidade de desenvolver técnicas para o controle da retenção dos finos e métodos para medir a efetividade destas técnicas.

De fato, quando Scott^{8,9} pesquisou junto a 78 empresas, ele encontrou que papeleiros e fornecedores estão atualmente utilizando uma grande variedade de equipamentos e técnicas para medições na química da parte úmida, com vistas ao controle do processo. Entretanto, somente 3; pH, consistência no tanque da máquina e medição do fluxo de aditivos; são medidos rotineiramente on-line. O jarro de retenção dinâmica (Britt Jar)¹⁰, o analisador ótico de fibras/finos por comprimento e o determinador ótico de retenção de primeira passagem on-line da Kajaani^{11,12}, medição do potencial zeta on-line¹³, titulação coloidal¹⁴, e o formador de folhas por pulso turbulento (turbulent pulse sheet former - TPSF)¹⁵, estão entre as novas ferramentas que o papeleiro dispõe para ajudá-lo na melhoria de qualidade e produtividade dos produtos e processos.

Um novo grupo de aditivos químicos de alta tecnologia surgiram neste mesmo período, enfatizando o maior controle do processo e consequentemente a melhoria de qualidade final dos produtos. Amidos catiônicos e anfóteros com quaternários de amônia¹⁶, carbonato de cálcio precipitado¹⁷, caulim seco por nebulização¹⁸, bem como muitas novas gerações de polímeros sintéticos e agentes de colagem, estão sendo utilizados hoje pelos papeleiros.

2.1 - Carga Superficial de Fibras e Finos

A superfície das fibras celulósicas é normalmente aniônica, devido a presença de grupos carboxílicos e grupos hidroxil-fenólicos, o qual ocorrem naturalmente na madeira e introduzidos durante o processo de polpeamento e branqueamento. Alguns destes grupos são inacessíveis, enquanto outros estão presentes distribuídos desuniformemente através da parede celular das fibras^{19, 20}. A carga negativa, que ocorre para ambas fibras e finos, é responsável pela força repulsiva que existe entre as superfícies das fibras e finos. Muitos materiais tem sido adicionados na preparação de massa para neutralizar a natureza aniônica das fibras, entre eles sulfato de alumínio, amido catiônico, e polímeros sintéticos catiônicos. Estes aditivos são atraídos para a superfície aniônica das fibras e dos finos fibrosos, servindo para modificar ou neutralizar a carga elétrica. Esta neutralização diminui ou elimina a tendência das superfícies repelirem-se.

A carga elétrica de várias superfícies pode ser monitorada por técnicas que utilizam a medição do potencial zeta ou da mobilidade eletroforética²¹. Estas técnicas permitem o cálculo da carga em algum plano de turbulência próximo a superfície das fibras ou finos, no entanto não é uma medição direta da carga elétrica da superfície do sólido. Isto está relacionado com a magnitude das forças repulsivas, que existem entre as superfícies das fibras e finos.

A carga superficial pode ser deduzida pelo uso da titulação coloidal^{14, 23-28} pela titulação de sítios aniônicos e catiônicos na superfície da polpa. Este método tem provado ser excelente em acessar as características da carga superficial.

2.2 - Modificação da Carga da Polpa

A carga das fibras e finos podem ser modificadas quimicamente pela modificação da sua superfície. A polpa pode ser oxidada para produzir mais grupos carboxílicos, fazendo uma superfície mais negativa. A parte mais interessante para os papeleiros é a introdução de grupos catiônicos na superfície da polpa. Isto foi verificado por pesquisadores anteriores utilizando-se de fibras^{19, 30-35} e com serragem³⁶⁻⁴³.

O trabalho desenvolvido por pesquisadores na Alemanha utilizando-se de polpa sulfito branqueada de spruce^{30,35,44-46}, sugeriu que a cationização das fibras ajuda a melhorar tanto a retenção quanto a drenagem durante a formação do papel. Para uma cationização bem sucedida, é necessário converter os grupos hidroxilas da celulose em uma forma mais reativa. Kaufer⁴⁶, assumiu que esta forma mais reativa é o celulosato de sódio (figura 1). Quando o agente de cationização é introduzido na suspensão fibrosa com pH elevado (figura 2), o mesmo é transformado para uma forma mais reativa que é o cloreto de 2,3 epoxi propil trimetilamonio. Esta reação ocorre em presença de no mínimo um mol de hidróxido de sódio por mol de reagente.

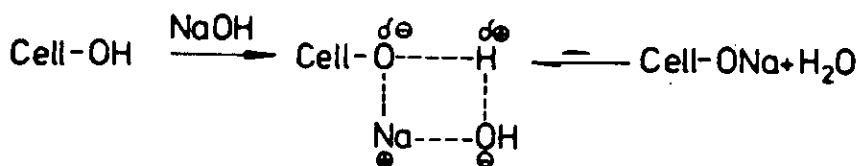


Figura 1: Reação do celulosato de sódio⁴⁶

densa de material. Para promover a penetração em áreas amorfas, a ativação é necessária para quebra das ligações de hidrogênio. O grau de decristalização da celulose e o nível de acesso depende do vigor dos agentes de inchamento e de sua habilidade de penetrar estas regiões da fibra. É esperado que reagentes de baixo peso molecular e lineares, possam produzir derivados com maior grau de substituição.

2.3 - Potencial Zeta

O potencial zeta é a diferença de potencial elétrico entre a carga superficial do colóide e a massa do líquido em suspensão⁴⁹. Dificuldades tem sido encontradas quando o controle da retenção é visto pelo monitoramento e subsequente ajuste do potencial zeta da água branca. Pensamos que isto ocorre porque os finos não retidos na água branca e o seu respectivo potencial zeta não é o mesmo daqueles finos que foram retidos.

A preparação de amostras é crítico para o sucesso desta análise. Diluição e filtração da amostra deve ser evitado porque isto mudará o meio-ambiente da suspensão, e deste modo mudará o potencial zeta. A técnica que tem provado ser mais usual para o isolamento de finos é a de se utilizar o jarro de retenção dinâmica (Britt Jar) com uma tela de 200 mesh, acoplado com a técnica de centrifugação / reconstituição⁴⁹.

Muitos autores⁵⁰⁻⁵² tem sugerido que a melhor retenção de finos é obtida quando o sistema esta próximo ao ponto isoelétrico. Em muitas receitas, a faixa do potencial zeta varia entre -10 e 0 mV. Um potencial zeta positivo pode significar uma sobre-floculação e uma formação pobre e desuniforme do papel. No ponto isoelétrico, os colóides aglomeram-se facilmente e precipitam-se na superfície da fibra⁴⁹.

Desde que os finos celulósicos são muito difíceis de reterem durante a fabricação do papel, foi hipotetizado que mudando-se a sua carga superficial para positiva, isto poderia aumentar a retenção e melhorar a drenagem, bem como circuitos de água branca mais limpos e fechados.

3 - DESENHO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS EMPREGADAS

3.1 - Refino da Polpa

A polpa foi refinada a 4,0% de consistência em refinador KKK, equipado com disco de 30,48 cm, a 3.000 rpm com $997,2 \cdot 10^6$ cc/min (centímetros contatos por minuto), com velocidade periférica de 2871 m/min. O refino foi realizado a pressão atmosférica, com uma faixa de temperatura de 30 +/- 3°C. A polpa usada na avaliação da drenagem e retenção foi passada 3 vezes através do refinador até 35°SR. Esta polpa foi refinada com uma energia específica líquida de 0,44 kwh/kg de polpa. A polpa usada para a produção de finos foi passada 6 vezes pelo refinador até 52°SR, sendo usada uma energia específica líquida de 0,86 kwh/kg de polpa. A caracterização da polpa (celulose de eucalipto branqueado, Aracruz Celulose S/A) é encontrado na, tabela I. A descrição do tratamento de refino é encontrado na tabela II.

Há uma diferença de 5% na quantidade de finos medidos a 200 mesh, quando comparamos os resultados do Britt Jar e do Bauer McNett, esta diferença é devido a metodologia e geometria dos equipamentos. O Britt Jar emprega uma aplicação aleatória de agitação/turbulência tal, que a orientação das partículas individuais são expostas à aberturas (furos redondos) no fracionamento. O equipamento Bauer McNett é configurado tal que o fluxo é direcionado paralelamente a superfície da peneira. Desta forma menos partículas são orientadas para passar pela peneira.

Tabela I: Caracterização da Polpa de Eucalipto branqueada da ARACRUZ Celulose S/A (parcialmente da referência [61]).

Características	Média	Methodology
Alvura, % ISO	91.0	SCAN C-11:75
Volume específico, cm ³ /g	2.00	Permeabilidade Pulmac
Área específica, m ² /g	2.94	Permeabilidade Pulmac
Extrativos (DCM), %	0.18	TAPPI T 204 os-76
Pentosanas, %	16.40	TAPPI T 223 os-78
Pulp Viscosity, dm ³ /g	972.0	Scan C-15:62
Solubilidade em alcali a 20 oC		
10%	9.8	
18%	6.8	
Na+, mg/kg	304.1	Fotometria
Mg++, mg/kg	208.3	Complexometria
Ca++, mg/kg	230.1	Complexometria
Al+++ , mg/kg	25.5	Colorimetria
Si++, mg/kg	56.6	Gravimetria
Consistência da Celulose, %	89.68	TAPPI T 240 om-88
Fração de Finos (Britt Jar), %	10.04	TAPPI T 261 cm-90
Schopper Riegler, °SR	18.0	SCAN C19:65
Comprimento das fibras por classificação, %		
>28 mesh	2.33	
28-48 mesh	62.56	
48-100 mesh	20.45	
100-200 mesh	4.49	
<200 mesh	10.17	TAPPI T 233 cm-82

TABELA II: Caracterização da polpa após o refino.

Passos #	Distância média do disco, mm	oSR	Fração de Finos (Britt Jar) < 200 mesh	Bauer McNett, %		
				48	100	<200
0	-----	18,0	10,05	20,45	4,49	10,17
1	0,15	-----	-----	20,21	4,04	10,51
2	0,15	-----	-----	19,95	3,54	11,40
3(*)	0,15	35,0	17,09	19,80	2,98	16,36
4	0,11	37,5	17,57	19,34	2,61	16,43
5	0,10	44,5	23,71	18,66	2,97	18,87
6(**)	0,09	52,0	25,66	17,34	2,94	20,71

(*) Polpa para retenção e drenagem.

(**) Polpa para separação de finos.

3.2 - Separação e Concentração de Finos

Uma peneira vibratória Sweco com malha de 76 μm foi utilizada para separar finos das fibras da polpa a 52 $^{\circ}\text{SR}$. Os "finos" são definidos como a fração que passa numa peneira de 76 μm (200 mesh). Nesta separação foi utilizada água potável filtrada a 20 \pm 3 C. A consistência média durante a separação foi de 0,05%. A água carregando finos foi bombeada para 3 tanques em série, com um tempo mínimo de retenção de 8 horas em cada tanque. A figura 4 apresenta o fluxograma para geração e concentração dos finos. Os finos foram isolados por sifonamento da água acima da massa sedimentada. Uma centrífuga Fletcher, modelo CY-900, 1400 rpm com uma força centrífuga de 550 * gravidade e uma cesta de 51 cm de diâmetro foi utilizada para concentração dos finos.

Um saco especial, produzido com um tecido de nylon revestido na face externa com filme de polietileno foi desenvolvido, de forma que somente a fração maior do que 0,5 μm fosse retida durante a centrifugação. Esta nova técnica permite que finos diluídos em concentrações menores do que 0,005% sejam concentrados, neste trabalho os finos foram concentrados a uma consistência de 11,1%. Usando esta técnica, cerca de 60 minutos são necessários para concentrar 100 g s.e. de finos. A figura 5, mostra a polpa de eucalipto não refinada, refinada e a fração de finos fibrosos.

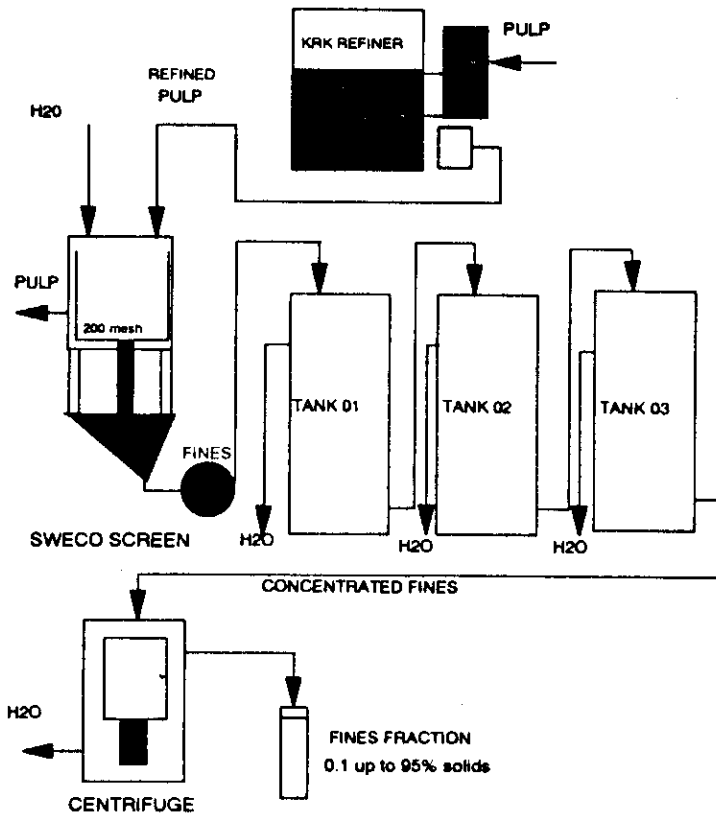


Figura 4: Fluxograma para Geração e Concentração de Finos

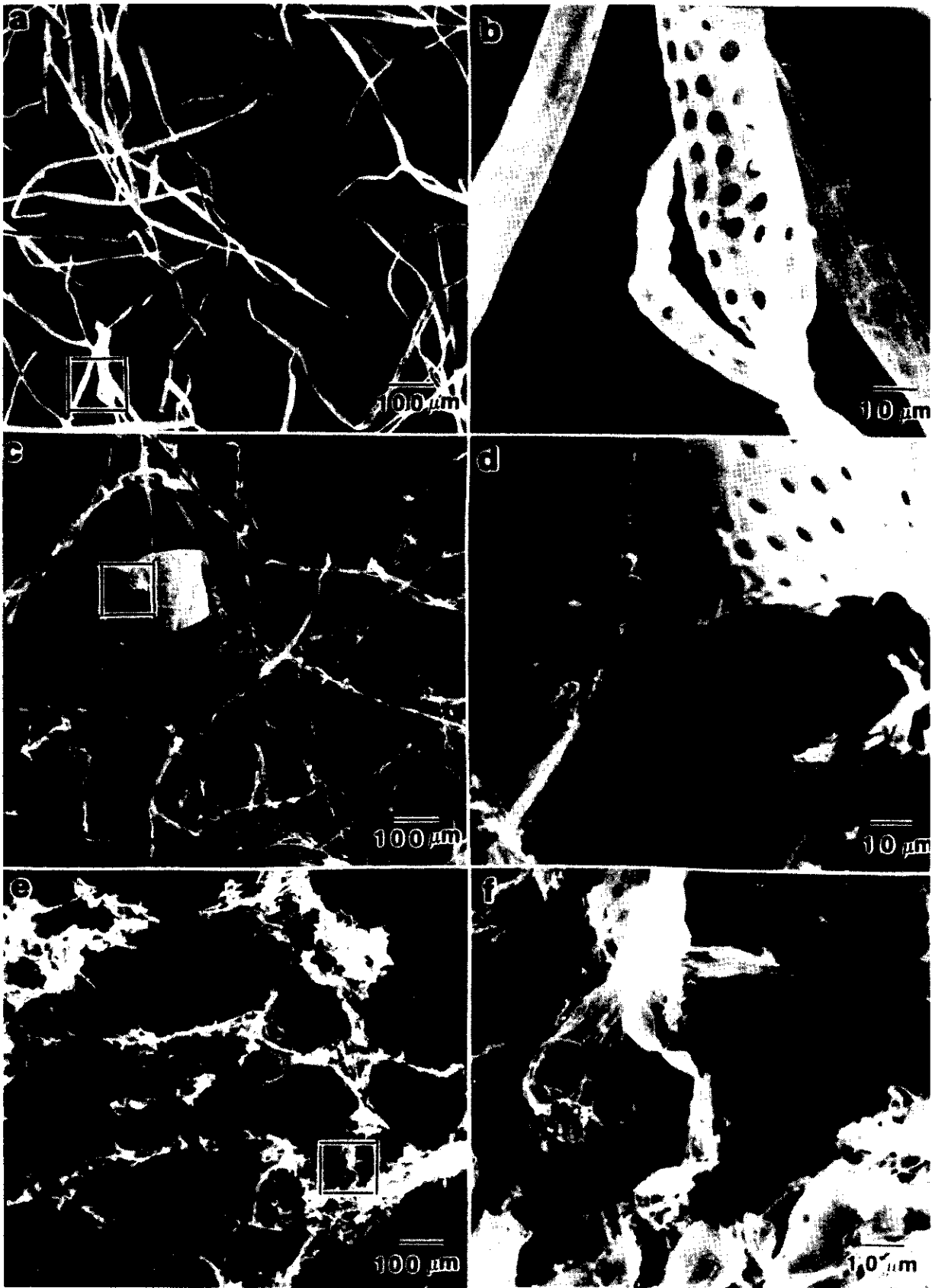


FIGURA 5: Micrografia Eletrônica de Varredura (SEM) de:
 5a & 5b: Celulose de Eucalipto sem Refino (18 °SR), 50X e 500X
 5c & 5d: Celulose de Eucalipto Refinada (35 °SR), 50X e 500X

3.3 - Cationização dos Finos

Um fluxograma para ativação e cationização é mostrado na figura 6, mostrando as seqüências de ativação, cationização e lavagem por centrifugação dos finos celulósicos.

3.3.1 - Ativação dos Finos com NaOH

Uma porção de 15,0g s.e. de finos celulósicos, preparados conforme descritos em 3.2, a 11,1% de consistência foi pesado e transferido para um agitador de alta velocidade sob atmosfera de nitrogênio. Esta consistência foi escolhida por ser mais adequada ao processo de concentração de finos por centrifugação, e para evitar qualquer possível endurecimento dos finos devido a secagem. Quinhentos mL de uma solução de 300 g/L NaOH a 45°C foi adicionada e misturada por aproximadamente 3 min. A mistura foi transferida quantitativamente para um frasco de 3 pescoços equipado com um agitador, sob atmosfera de nitrogênio. O frasco de 3 pescoços foi transferido para um banho-maria, e a suspensão mantida a 40°C sob agitação, durante 60 min. Neste ponto, a suspensão foi centrifugada sob atmosfera de nitrogênio em uma centrífuga Williams Standard contendo um saco especial, produzido com um tecido de nylon revestido na face externa com filme de polietileno, capaz de reter frações maiores do que 0,5 µm. O bolo obtido foi então prensado entre papéis filtro qualitativo, de acordo com a norma TAPPI T-205 om-88, até os sólidos desejados. A solubilidade a alcalis da polpa foi determinado seguindo-se a norma SCAN - C - 2:61, e o peso foi corrigido para a etapa de cationização.

Os finos ativados foram armazenados a 4 ± 1°C, por 24 horas em um saco plástico selado, com atmosfera de nitrogênio, para obter-se uma distribuição uniforme de água e NaOH, antes da cationização.

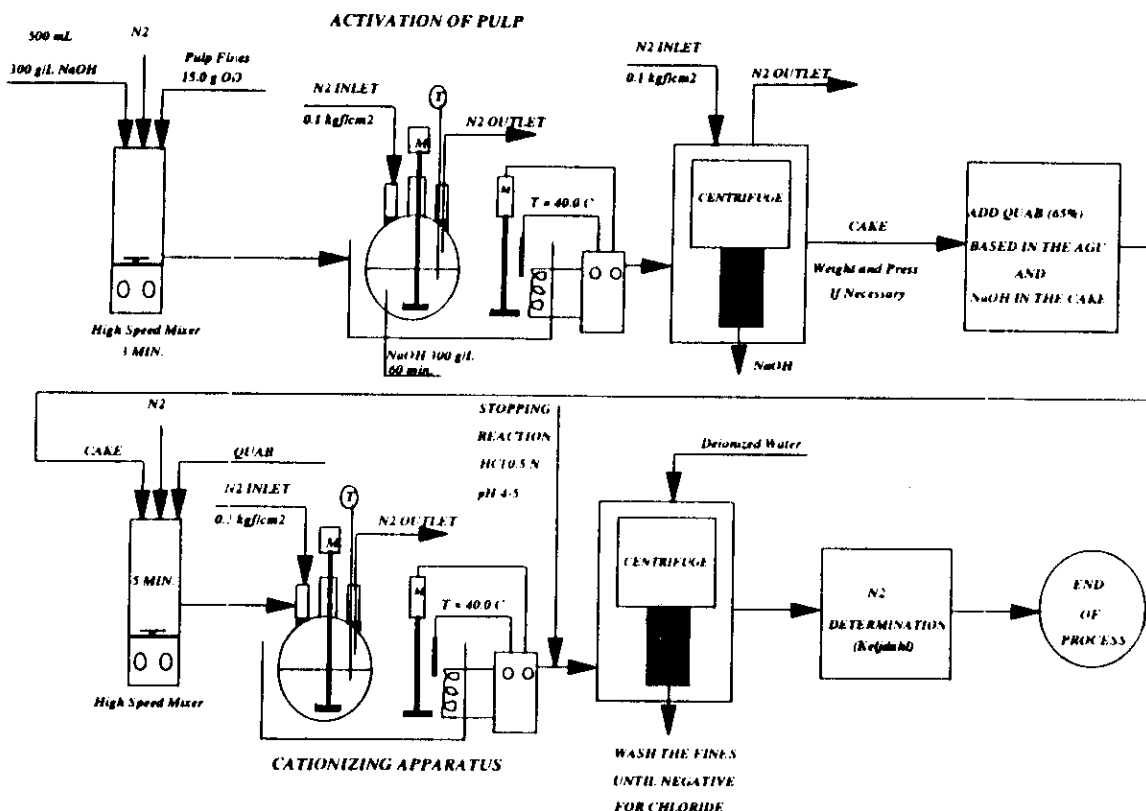


Figura 6: Fluxograma de ativação e Cationização de Finos Celulósicos.

3.3.2 - Cationização dos Finos Celulósicos

Os finos ativados foram aquecidos a $40 \pm 0,1$ °C e transferidos para um agitador de alta velocidade sob atmosfera de nitrogênio. A atmosfera de nitrogênio é necessária para evitar a oxidação com ar atmosférico e diminuir a reatividade dos finos ativados.

Uma quantidade calculada de Quab-188 (cloreto de 3-cloro-2-hidroxiopropil trimetilamonio) foi adicionado, misturado por 5 min e transferido para um frasco de 3 pescoço com agitação e atmosfera de nitrogênio. A temperatura durante a reação foi mantida a $40 \pm 0,1$ °C usando um banho-maria Lauda WB-20R. A reação foi paralizada após o tempo próprio de reação, com solução 0,5 N HCl até pH 4-5. Após a acidificação, os finos centrifugados com a membrana de nylon 0,5 μ m descrita anteriormente, até teste negativo para cloretos (usando-se nitrato de prata).

O máximo número teórico de substituição por unidade de glucose anidra (AGU) é 3. O composto cloreto de 3-cloro-2-hidroxiopropil trimetilamonio reage estequiometricamente com NaOH a razão de 1:1, formando o composto cloreto de 2,3 epoxypropil trimetilamonio. Para estabelecer as bases de reação com o Quab-188, foi assumido que todas as moléculas de celulose eram acessíveis e que todos os finos celulósicos eram 100% unidades de glucose anidra (AGU). Por essa razão foi fixado uma dosagem de 6 moles de NaOH por AGU para todos os experimentos realizados. A tabela 3 mostra as condições de cationização dos finos celulósicos.

Tabela III: Condições para Cationização de Finos Celulósicos

Experimento	N	J	M	O	K	L
Razão NaOH/QUAB**188 (moles/moles/mol AGU)	2:0.75	2:1.00	2:1.25	2:1.75	2:2.00	2:3.00
Proporção NaOH/QUAB**188	1:0.37	1:0.50	1:0.62	1:0.87	1:1.00	1:1.50
Consistencia Durante a reação de Cationização	5.78	5.18	4.85	4.29	4.06	3.33
Moles NaOH/kg de Finos Celulósicos	37	37	37	37	37	37
Moles QUAB**188/ kg de finos celulósicos	13.87	18.50	23.12	32.37	37.00	55.50
Tempo de Reação: De 5 a 1500 min. QUAB**: Expresso como 3-cloro-2-hidroxiopropil trimetilamonio, Peso Molecular = 188.1						

O grau de substituição (DS) foi medido através da análise de nitrogênio (equação 1) por Macro-Kjeldahl (2,0 g) e calculada conforme a equação

EQUAÇÃO 1:

$$\% \text{ Nitrogênio} = \frac{(T - B) * (N) * 1,4}{\text{Pêso da amostra s.e., g}}$$

onde:

T = HCl, volume titulado para a amostra.

B = HCl, volume para prova em branco.

N = Normalidade do Hcl.

O grau de cationização foi determinado pelo grau de substituição (DS), que indica o número de substituintes por unidade de glucose anidra (AGU)^{22, 29}.

EQUAÇÃO 2:

$$DS = \frac{162,15 * W}{100 * M - (W * 151,64)}$$

onde:

162,15 = Pêso molecular de uma unidade de glucose anidra (AGU).

W = % nitrogênio base s. e.

M = Pêso atômico do nitrogênio, 14,0067.

151,64 = Pêso molecular do grupo catiônico substituinte.

O rendimento da reação foi calculado como a razão entre os valores calculados e teóricos ou entre o teórico e o grau de substituição (DS) verdadeiro. Os valores no entanto diferem ligeiramente porque a relação entre o grau de substituição (DS) e o conteúdo do nitrogênio não são lineares²⁹.

3.3.3 - Análise de Retenção e Drenagem

O jarro de drenagem dinâmica (Britt Jar), descrito na norma TAPPI T-261 om-90 (fornecido pela Paper Research Materials, Inc)¹⁰, foi utilizado para avaliar os finos minerais e a retenção de várias massas. Para todos os ensaios foi utilizado a peneira 125 P, com furos redondos de 76 µm, equivalente a 200 mesh, com 14,5% de área aberta. Uma consistência de 0,50% foi usada para todos os testes.

3.3.3.1 - Massa utilizada para avaliação

Vinte gramas s. e. de polpa branqueada de eucalipto, refinada a 35^oSR, foi transferida para um balde de PVC (20 L) e diluída com água deionizada para 0,5% de consistência. O volume de 8,000 mL foi suficiente para 8 determinações de retenção (Britt Jar), 2 análises de drenabilidade Schopper Riegler, e amostras para determinação do potencial zeta e titulação coloidal. A massa foi agitada continuamente em velocidade suficiente para manter a suspensão uniforme. O pH de

suspensão foi ajustado usando soluções 0,1N H₂SO₄ ou 0,1N NaOH. As cargas minerais, caulim a pH = 4,5 ou CaCO₃ a pH = 9,5 foram então adicionados. O conteúdo da carga foi de 20,0% baseado no peso total ou 25,0% base fibra s. e..

Finos catiônicos ou amido anfótero foi então adicionado a massa em 5 níveis: 0,0%, 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0%. Os finos catiônicos foram pré-diluídos com água deionizada para 1,0% de consistência e misturados durante 30 min., antes de ser adicionados a massa. As quantidades de finos catiônicos ou amido anfótero, foram adicionados a massa sem pós correção do pH, e a suspensão foi misturada durante 5 min.. A consistência final da massa foi de 0,50%, sendo a temperatura mantida a 20 +/- 1°C durante o experimento.

3.3.3.2 - Procedimento

As medições de retenção foram realizadas a 4 diferentes velocidades: 500, 750, 1000, 1250 rpm. Um volume de 500 mL de massa foi transferida para o Britt Jar com a velocidade pré-determinada. Após 60 s, foi coletado entre 80,00 e 100,00g de amostra. A água branca, foi então filtrada em papel filtro Whatman #42, pré-secado a 105 +/- 3°C e pesado em triplicata. A retenção foi determinada usando-se a seguinte fórmula.

EQUAÇÃO 3:

$$S = V * C$$

EQUAÇÃO 4:

$$T = \frac{S * F_n}{100}$$

EQUAÇÃO 5:

$$R = \frac{T - (W * (500/U))}{T}$$

onde:

S = Sólidos totais na amostra, g

V = Volume da amostra, ml.

C = Consistência, g/100g

F_n = Fração de finos na amostra, %

R = Retenção de finos, %

U = Pêso úmido do filtrado, g

W = Pêso seco dos finos no filtro, g

3.3.3.3.- Caulim

O conteúdo de caulim na massa foi determinado pela incineração do material sólido retido em papel filtro sem cinzas, a 900 +/- 25°C, de acordo com a norma TAPPI T - 403 om-85.

3.3.3.4 - CaCO₃

O conteúdo de CaCO₃ das amostras foi determinado com a modificação da norma TAPPI T - 206 om-88. A porção de sólidos secos da amostra, foi incinerada a 900 +- 25°C. As cinzas foram tratadas com uma solução 6.0N HCl para dissolver os íons Ca. A suspensão foi evaporada até a secura. As cinzas tratadas foram lavadas e filtradas em um papel filtro Whatman #42, para remover qualquer silicato insolúvel. O filtrado foi transferido para um frasco volumétrico e o volume completado com água deionizada até 100 mL.

A concentração dos íons cálcio foi medida com um espectógrafo de plasma de argônio (ICP-Inductively coupled argon plasma spectroscopy), usando o equipamento Spectro FMA-03⁶⁰.

3.3.3.5 - Drenabilidade

O equipamento de teste de drenabilidade Schopper Riegler, conforme a norma SCAN C-19:65, nos fornece uma indicação da drenabilidade da suspensão fibrosa. Todas as medições foram realizadas em duplicata e em conjunto com os testes de retenção, potencial zeta e titulação coloidal,

3.4 - Potencial Zeta e Titulação Coloidal

3.4.1 - Potencial Zeta

O potencial zeta foi medido com o aparelho micro electrophoretic mobility meter Mark II, fabricado por Rank Brothers²¹. Foram utilizados uma célula chata retangular e eletrodos de platina. A temperatura durante as medições foi mantida a 25 +- 0,2°C . Foram medidos a velocidade de 10 partículas (5 para cada direção), trocando-se a polaridade dos eletrodos. O tempo em segundos foi convertido para potencial zeta conforme equação 6 . Min-U-Sil, sílica natural flotada a ar, com diâmetro médio de 1,1 µm , foi diluída em água destilada a 100 mg/L com 100 mg/L de NaCl e usada antes de 12 horas da preparação. O potencial zeta médio desta solução foi de -49,9 mV, concordando com o reportado na literatura⁴⁹, que é entre -50 e -42 mV, com desvio padrão de 4-6 mV.

EQUAÇÃO 6:

$$\text{Potencial Zeta } (\xi), \text{ mV} = 148,35/\text{tempo (s)}$$

onde:

148,35 = Constante encontrada em função das condições pré-estabelecidas no aparelho⁶⁰.

3.4.2 - Titulação Coloidal

Titulação coloidal foi realizada conforme a metodologia desenvolvida por Halabisky²²⁻²⁴ e Onabe²⁵⁻²⁷, modificada de acordo com técnicas desenvolvidas por Stanley²⁸. A mudança de absorbância da solução em teste, foi medida com um colorímetro com prova Brinkman PC 800 (cabo ótico) no comprimento de onda de 620 nm.

O padrão de titulação foi o DDPM (1,5-Dimethyl-1,5-diazaundecamethylene polymethabromide) ou Polybrene, fornecido por Aldrich Chemical Co, USA. O padrão de titulação aniônico foi o PVSAK [poly (vinyl sulfuric acid) potassium salt], fornecido por Eastman Kodak, USA. O indicador de carga iônica foi o TBO (orto toluidina azul), preparado a uma solução de

0,50%, com água deionizada. Ambos polímeros, DDPM e PVSAK, foram preparados em uma solução estoque de 0,01N, seguido de diluição diária para 0,001N (solução de trabalho).

Aliquotas entre 80 e 100 g de amostra de água branca, foram coletados do filtrado da análise de retenção no Britt Jar, anteriormente detalhado. A amostra pesada foi transferida para um balão volumétrico de 500 mL e o volume completado com água destilada deionizada. As amostras foram coletadas e tituladas em duplicata para demanda aniônica e catiônica.

3.4.2.1 - Demanda Catiônica (DC)

Uma solução padrão de 0,5 mL de TBO a 0,05% e 100 mL de água destilada deionizada, foram feitos diariamente. Esta solução nos forneceu um padrão de calibração a 30,0% de transmitância. O colorímetro com prova Brinkman PC 800, foi equipado com um filtro de 620 nm. O ponto final da titulação foi encontrado a 60% de transmitância.

3.4.2.1.1 - Amostras

Foi utilizado aliquotas de 100 mL (do balão volumétrico de 500 mL), sendo esta transferida para um béquer de 250 mL. Dez mL de solução 0,001N de DDPM, foi adicionado e agitado por 1 min. A solução foi filtrada através de um filtro Millipore, com uma membrana de 1,2 µm; 0,5 ml de solução 0,05% de TBO foi adicionado, tornando a solução azul. A prova do colorímetro foi colocada na solução após a transmissão ter sido ajustada para 30,0% contra o padrão.

3.4.2.1.2 - Prova em Branco

Outra amostra de 100 mL foi transferida do balão volumétrico de 500 mL e filtrado através de um filtro Millipore, com uma membrana de 1,2 µm. Dez mL de solução 0,001N de DDPM foi adicionada e misturada por 1 min., então 0,5 mL de solução 0,05% de TBO foi acrescentada tornando a solução azul. A prova do colorímetro foi colocada na solução após a transmissão ter sido ajustada para 30,0% contra o padrão. A solução 0,001N de PVSAK foi adicionada a razão de 2 gotas por segundo, até atingir 60,0% de transmitância. Neste ponto a solução se tornou roxo. O volume de PVSAK gasto foi anotado.

EQUAÇÃO 7:

$\text{Demanda catiônica (mL ou Meq's)} = \text{Prova em branco} - \text{amostra.}$

3.4.2.1.3 - Demanda Aniônica (DA)

A demanda aniônica foi determinada usando técnica equivalente à aquela usada para demanda catiônica, exceto que:

- O titulante catiônico (DDPM) foi trocado pelo aniônico (PVSAK).
- Uma solução padrão de 100 mL de água destilada deionizada, 0,5 mL de solução 0,05% de TBO, e 10 mL de solução 0,001N de PVSAK foram preparados diariamente. Esta diluição nos forneceu um padrão de calibração a 100% de transmitância (Rosa). O colorímetro com Prova Brinkman PC 800, foi equipado com um filtro de 620 nm. O ponto final da titulação foi encontrado a 70% de transmitância.

EQUAÇÃO 8:

$\text{Demanda aniônica (mL ou Meq's)} = \text{Prova em branco} - \text{amostra}$

3.4.2.1.4 - Razão da Titulação Coloidal (RTC)

EQUAÇÃO 9:

$$RTC = DA / DC$$

3.4.2.1.5 - Polímero Adsorvido

EQUAÇÃO 10:

$$\text{Meqs de Polímero Adsorvido por grama de fibra.} = (\text{Demanda (mL)} * 10) / \text{consistência (\%)}$$

4 - Resultados e Discussões

4.1 - Introdução

Foi estudado efetivamente os finos catiônicos como aditivo da preparação de massa. O grau de efetividade foi medido contra um amido anfótero com um grau de substituição (DS) equivalente. As características de retenção e drenagem de 2 massas, caulim a pH = 4,5 e CaCO₃ a pH = 9,5, foram tratados com finos catiônicos ou com amido anfótero. Também foi analisado o efeito de se adicionar estes materiais através do potencial zeta e da titulação coloidal.

Contrários aos casos de cationização reportados na literatura para suspensões de fibras^{29, 30, 46, 53}, a cationização da fração de finos celulósicos provou ser mais difícil. Uma nova técnica foi requerida para o isolamento e concentração dos finos, bem como a modificação química com NaOH, para permitir a reação do monômero catiônico.

4.2 - Concentração dos Finos

Tentativas para concentrar os finos por filtração provaram ser morosas e de baixo rendimento. Foi desenvolvida uma técnica por centrifugação, usando um saco especial, produzido com um tecido de nylon revestido na face externa, com filme de polietileno. Trinta e quatro diferentes tecidos foram testados, até o acima referido. As condições de centrifugação produziram 550 * a força de gravidade em um cesto de 51 cm de diâmetro. Foi usada uma carga de 6,0 kg de finos em suspensão para cada passe. Os finos foram desaguados até 10 a 12% de sólidos com esta técnica, no entanto a mesma permite ir até 95% de sólidos.

No entanto, concentrar finos além do ponto de saturação de água (medido como valor de retenção de água - WRV)^{54, 58}, poderia resultar em secura e endurecimento permanente dos finos. Os finos a 11,1% apresentam-se como uma massa plástica moldável, e de fácil diluição com a água.

4.3 - Cationização dos Finos

Tentativas para cationizar a fração de finos celulósicos usando o procedimento descrito previamente na literatura^{35, 44}, nos levou a um sucesso limitado. Após optarmos pela ativação da superfície dos finos com NaOH, alcançamos o maior par de substituição (DS) quando usamos 0,75 mol de Quab(3-cloro-2-hidroxi-propil trimetilamonio) com 2 mols de NaOH por mol de unidade de glucose anidra (AGU). Com estas condições alcançamos o grau de substituição de 0,78 após oito

horas de reação a 40,0 °C. O gráfico de grau de substituição como função do tempo de reação é mostrado na figura 7. O valor de 2 moles de NaOH por unidade de glucose anidra (AGU), foi escolhido em função da estequiometria. A dosagem total de NaOH foi a soma da utilizada para produzir celulosato de sódio, mais aquela usada para ativar o Quab (3-cloro-2-hidroxiopropil trimetilamonio) produzindo o epoxi.

Grandes quantidades de Quab (3-cloro-2-hidroxiopropil trimetilamonio) renderam uma menor grau de substituições nos finos celulósicos. Abaixo da proporção de 2:1, ocorreu uma forte redução do grau de substituição. Isto provavelmente ocorreu em função da reação do Quab (3-cloro-2-hidroxiopropil trimetilamonio) com o NaOH do celulosato de sódio para formar o epoxi.

Para mostrar o efeito do grau de substituição nos finos celulósicos cationizados, o potencial zeta foi medido usando o aparelho para micro eletroforesis (figura 8).

4.4 - Potencial Zeta

4.4.1 - Potencial Zeta Individual

Como esperado, os finos celulósicos não tratados possuem uma carga negativa maior a pH= 9,5 do que a pH= 4,5 (figura 9). A pH= 9,5 a carga é completamente desenvolvida. A um menor pH, os grupos carboxílicos (a principal fonte de carga aniônica na polpa), não são completamente dissociados.

O caulim e o carbonato de cálcio precipitado (PCC) tem as cargas elétricas esperadas em função de suas estruturas. O caulim que foi utilizado neste estudo foi fornecido pela ECC (English China Clay) com o nome comercial de Alphafil 90. No pH= 4,5, o potencial zeta foi de -28,8 mV. O carbonato de cálcio precipitado (PCC), foi fornecido pela Pfizer com o nome comercial de Albacar HO, sem nenhum dispersante aniônico. Foi encontrado um potencial zeta de +26,4 mV no pH= 9,5.

Quando os finos celulósicos, que são fortemente negativos em sua condição natural, foram reagidos com o monômero catiônico, o mesmo se tornou fortemente positivo. É também interessante observar que não houve mudança na carga na faixa de pH analisada. Isto era esperado porque o agente cationizante foi um sal quartenário de amônio, no qual a carga não é afetada na faixa de pH entre 4,5 e 9,5.

Observamos que os finos que aparentemente obtiveram o maior grau de substituição (DS= 0,198 para os finos catiônicos 3), obtiveram um potencial zeta menor do que para os finos catiônicos 2 (DS= 0,024). Uma possível explicação para isto foi dada previamente por Kaufer⁴⁶. "O excesso de reação pode levar a cationização nas camadas mais profundas da fibra, o qual faria muito pouco pela carga superficial, porque o campo de força de uma carga elétrica decresce de acordo com a lei de Coulomb pelo quadrado da distância". Esta reação nas camadas mais profundas, pode ter sido causada pelo inchamento da estrutura fibrosa durante certos períodos da reação.

4.4.2 - Potencial Zeta da Água Branca

Os finos que passaram pela tela de 76 µm do Britt Jar, são equivalentes aos finos encontrados nos sistemas de água branca das máquinas de papel. A mudança no potencial zeta, com o aumento da dosagem dos aditivos catiônicos (baseado no peso seco) para o caulim e o carbonato de cálcio, são mostrados nas figuras 10a e 10b.

Em todos os casos, aumentando-se a dosagem de amido anfótero ou finos catiônicos, resultaram em uma diminuição do potencial zeta (menos negativo), portanto mais próximo do ponto isoelétrico.

Na massa com caulim, observamos que a eficácia entre os finos catiônicos e o amido anfótero foi pequena. Isto sugere que os finos da água branca estavam acompanhados de amido ou finos catiônicos quando passaram a tela do Britt Jar. Entretanto, não medimos a quantidade de ambos no sistema. É seguro assumir de que eles se interagiram com a superfície dos finos, reduzindo o nível de carga negativa nas suas superfícies.

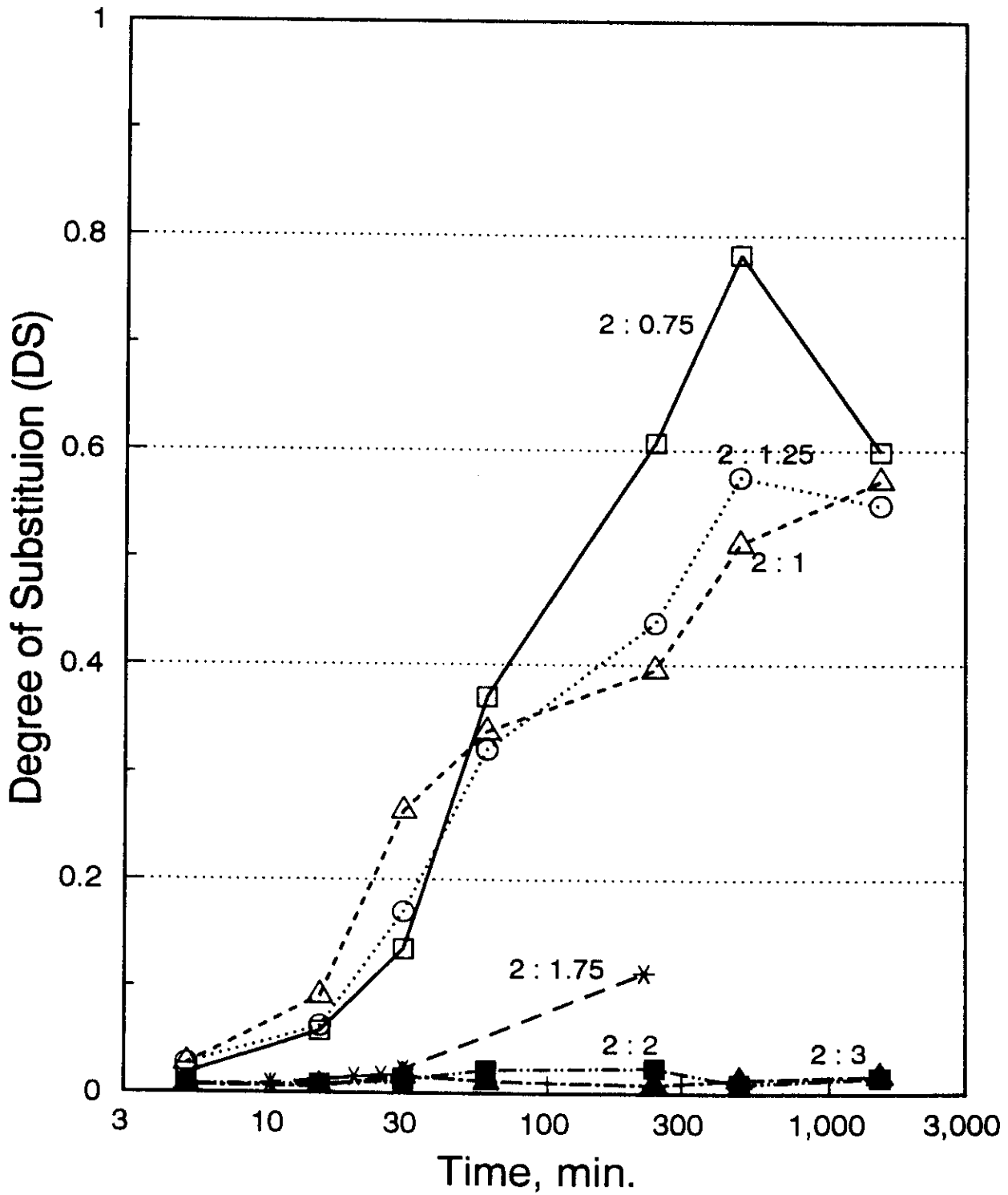


FIGURA 7: Finos Celulósicos Cationizados a Diferentes Níveis de Dosagem de Compostos Quaternários de Amônio a 40°C.

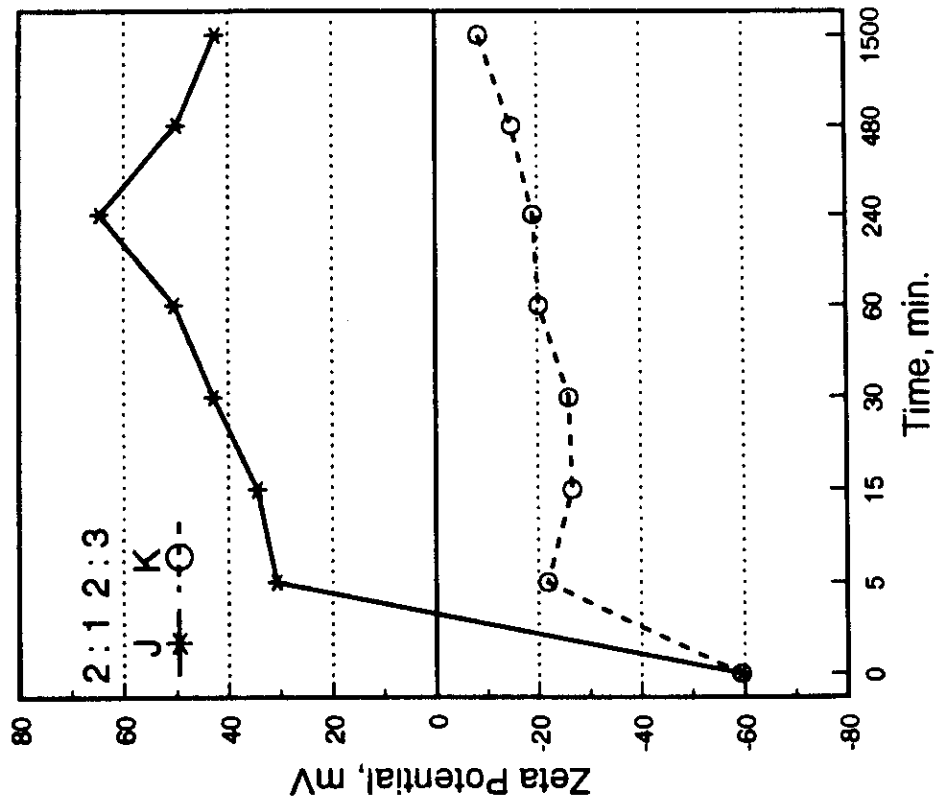
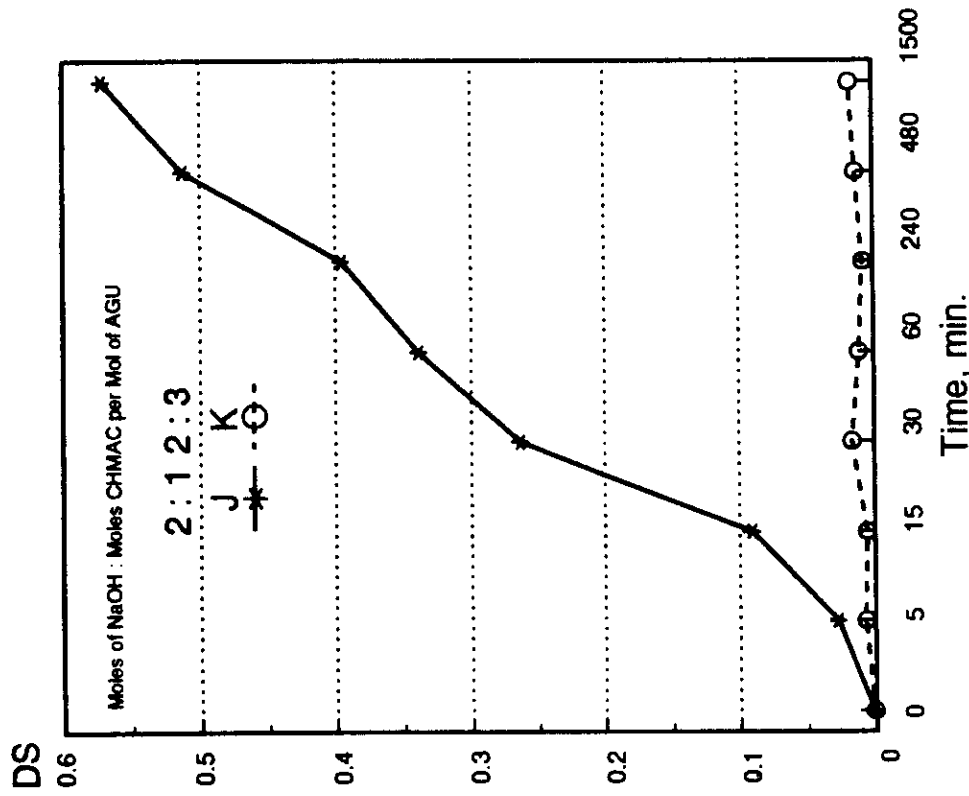


FIGURA 8: Finos Celulósicos Catiônicos. Análise do Grau de Substituição (DS) e do Potencial Zeta em Função do Tempo de Reação.

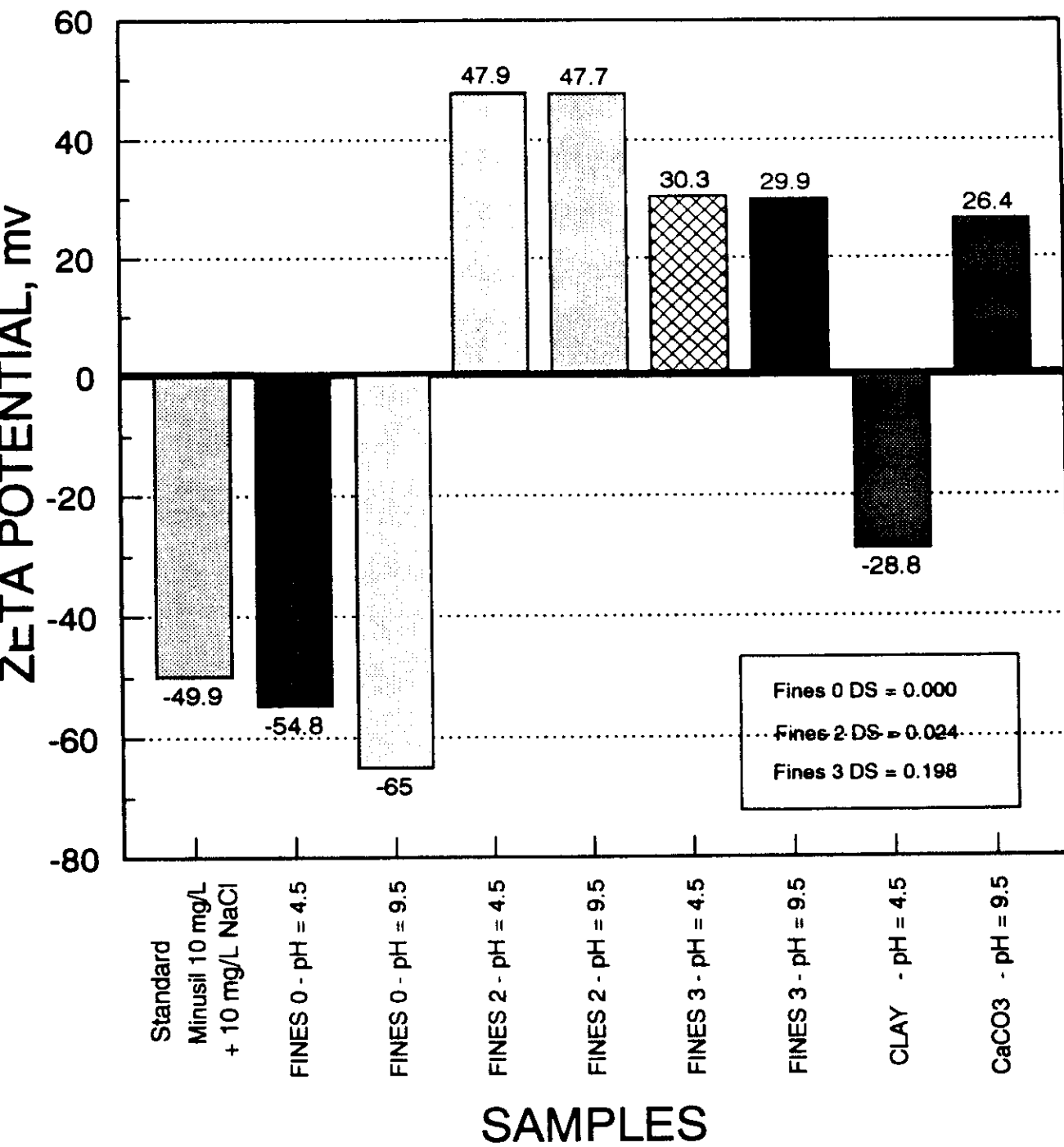


FIGURA 9: Potencial Zeta de Finos Celulósicos e Cargas em Solução Aquosa Usando o Equipamento de Medição Micro-eletrorético.

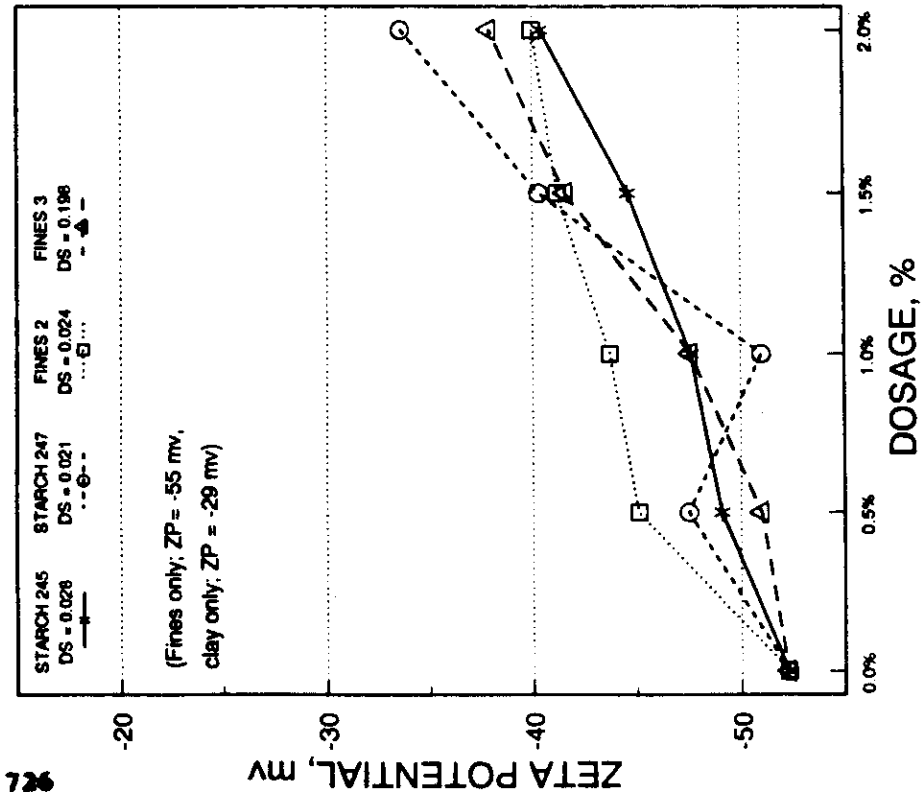


FIGURA 10-a: Potencia Zeta da Fração de Finos do Britl Jar (<200 mesh)
Série de Receitas de Caulim. Filtrado coletado a 1.000 rpm
pH = 4.5 a 25.0 °C.

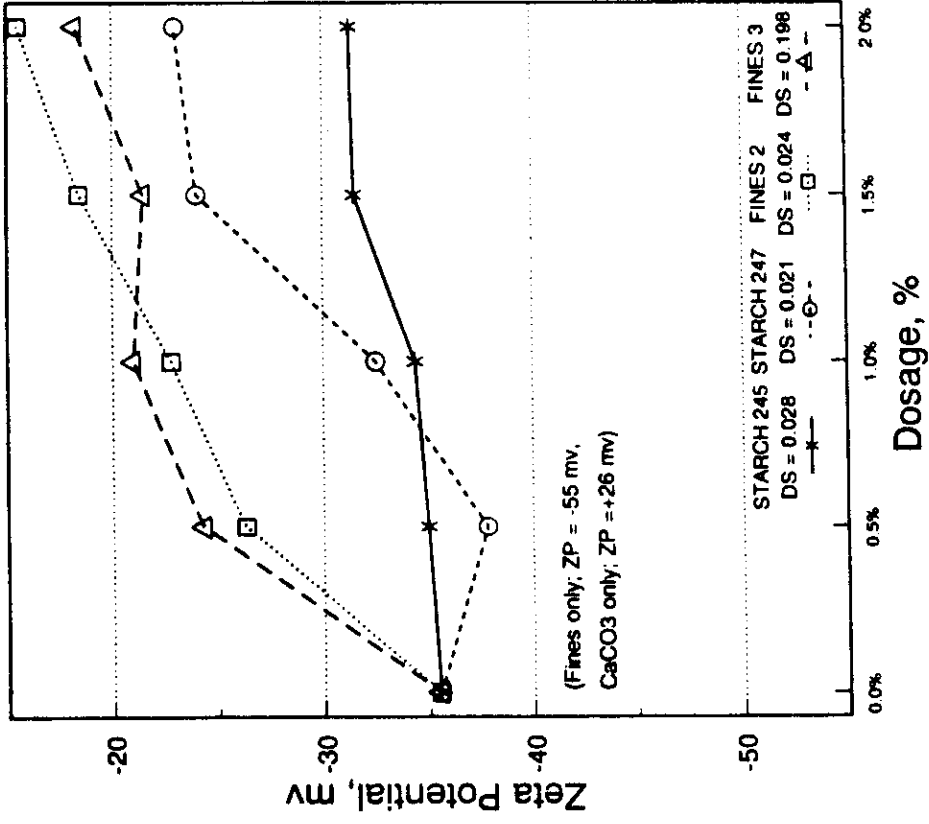


FIGURA 10-b: Potencia Zeta da Fração de Finos do Britl Jar (<200 mesh)
Série de Receitas de Carbonato de Cálcio. Filtrado coletado a 1.000 rpm
pH = 9.5 a 25.0 °C.

FIGURA 10: Potencial Zeta dos Finos Celulósicos.

No entanto, na massa com carbonato de cálcio precipitado, ocorreu uma grande diferença no potencial zeta medido. A combinação dos finos catiônicos com o carbonato de cálcio catiônico, resultou numa composição que ao passar pela tela do Britt Jar, estava menos carregada negativamente. A composição, no entanto, continuou com uma carga total negativa, devido ao forte efeito negativo dos finos fibrosos virgens (-65 mV a pH= 9,5).

Para o amido anfótero encontramos 2 explicações:

- a) Pequena contribuição para a composição do potencial zeta, ou
- b) O amido se ligou fortemente as fibras, e ficou retido na manta fibrosa acima da tela.

A última, é uma explicação mais razoável, na qual a retenção de finos é muito maior nas amostras tratadas com amido do que com finos catiônicos.

4.5 - Drenagem

O grau Schopper Riegler da polpa refinada foi de 35 °SR. Quando 20,0% de caulim (base peso total) foi adicionado com o pH ajustado para 4,5, o valor final foi de 68°SR. Usando a mesma quantidade de carbonato de cálcio precipitado a pH= 9,5, o valor foi de 57°SR. Desde que a quantidade de carga foi a mesma para ambos os sistemas, a diferença na drenabilidade provavelmente pode ser atribuída a 2 fatores principais:

O tamanho e geometria das partículas (figura 11) e sua carga superficial e sua carga elétrica superficial (potencial zeta).

De fato o potencial zeta médio para o caulim foi de -29 mV, enquanto que o carbonato de cálcio precipitado teve +26mV. Os finos celulósicos não tratados, tiveram um potencial zeta de -55 mV a pH= 4,5 e -65 mV a pH= 9,5 (figura 9).

Examinando os resultados da drenabilidade com caulim, encontramos que os finos 3 obtiveram a melhor performance. No entanto os mesmos finos 3 tem uma carga superficial menor do que os finos 2. Nas dosagens menores, ambos os finos catiônicos, aparentam serem mais efetivos na melhoria da drenagem, se comparados com os amidos anfóteros.

Em altas dosagens, o amido anfótero, com maior grau de substituição foi melhor do que os finos 2, mas inferior aos finos 3. Isto sugere que os finos catiônicos tem a habilidade sob baixas condições de turbulência, como no teste Schopper Riegler, de flocular fibras e finos, obtendo-se uma drenagem mais fácil. Em altas dosagens, o amido com alto grau de substituição, permite um desenvolvimento de uma estrutura similar durante a drenagem.

Como será visto na parte de retenção, estes finos no entanto não são fortes floculantes quando impomos um alto nível de turbulência.

Na massa contendo carbonato de cálcio, a melhor drenagem foi obtida com o uso de amido anfótero com DS = 0,028 (figura 12-b). Os finos catiônicos com maior DS, obtiveram uma drenabilidade similar ao amido com DS = 0,020. Os finos catiônicos com menor DS não foram muito eficazes, mas melhoraram a drenabilidade em 9,0%.

Os finos não retidos, que passam através da tela, contém pouco amido catiônico ou CaCO₃, e no entanto continuam fortemente negativos. Este argumento tem sido frequentemente levantado, quando o potencial zeta total do sistema é baseado na medição arbitrária da fração de finos. Os finos que passam pela tela não são retidos por alguma razão, e pode ser devido aos mesmos não possuírem as mesmas características ou carga superficial dos finos retidos pelas fibras.

4.6 - Retenção

Os gráficos da figura 13 a-d mostram o efeito dos amidos anfóteros e dos finos catiônicos na retenção de caulim a pH = 4,5. É óbvio que o amido produz um floco mais forte. Como era esperado, o amido com maior DS é mais efetivo do que com menor DS. Aumentando-se a quantidade de amido no sistema, a retenção aumenta em todos os níveis de turbulência. O padrão das curvas de retenção obtidos são similares aos vistos em trabalhos anteriores, e é consistente com o tipo "mancha" e floco mácio. O amido com maior DS tem um floco muito resistente a turbulência, obtendo-se níveis de retenção similares a aqueles vistos com polímeros pontes⁵⁹.

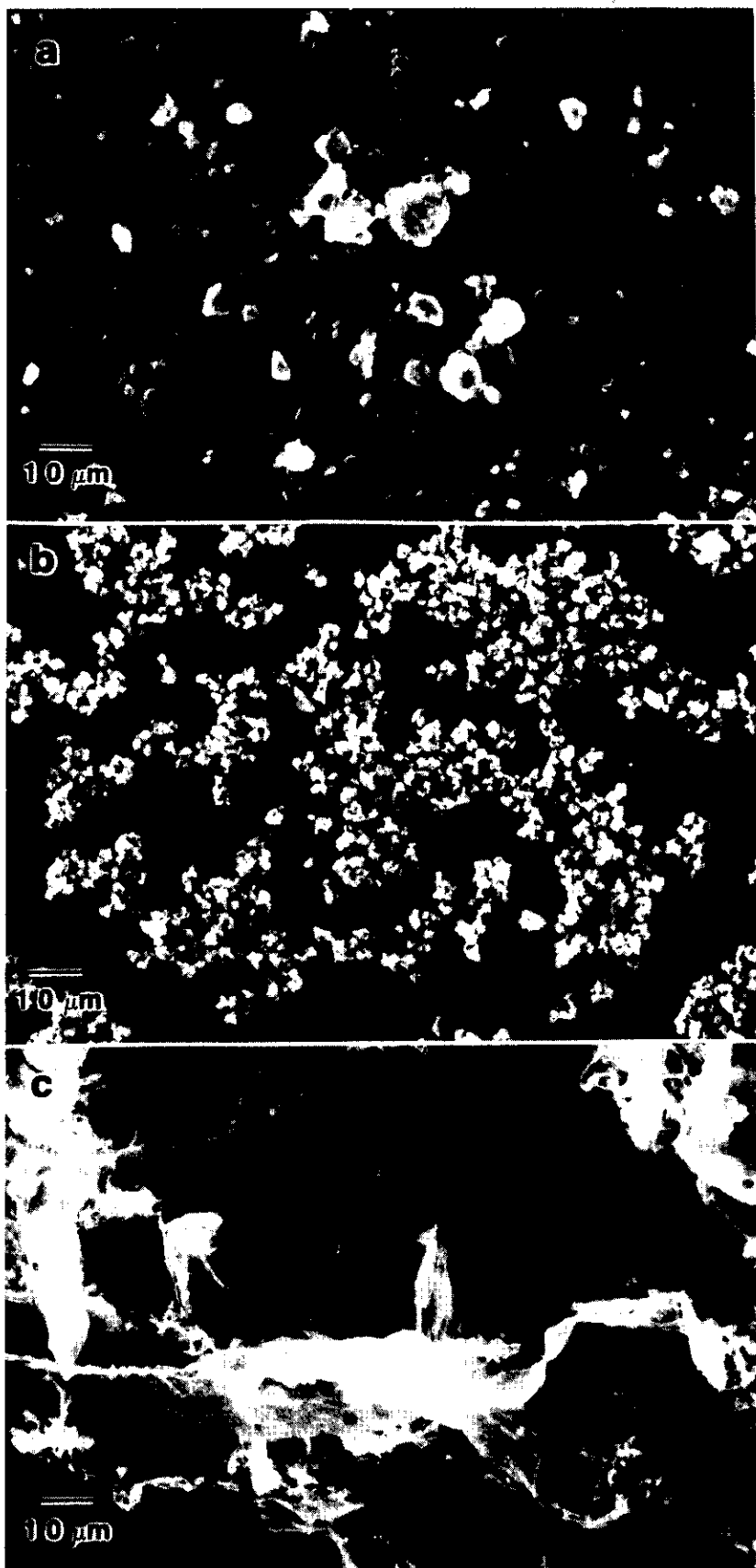


FIGURA 11: Micrografia Eletrônica de Varredura (SEM) de:

a) Caulim Alphafil 90 - ECC - 500X

b) CaCO_3 Albacar HO - Pfizer - 500X

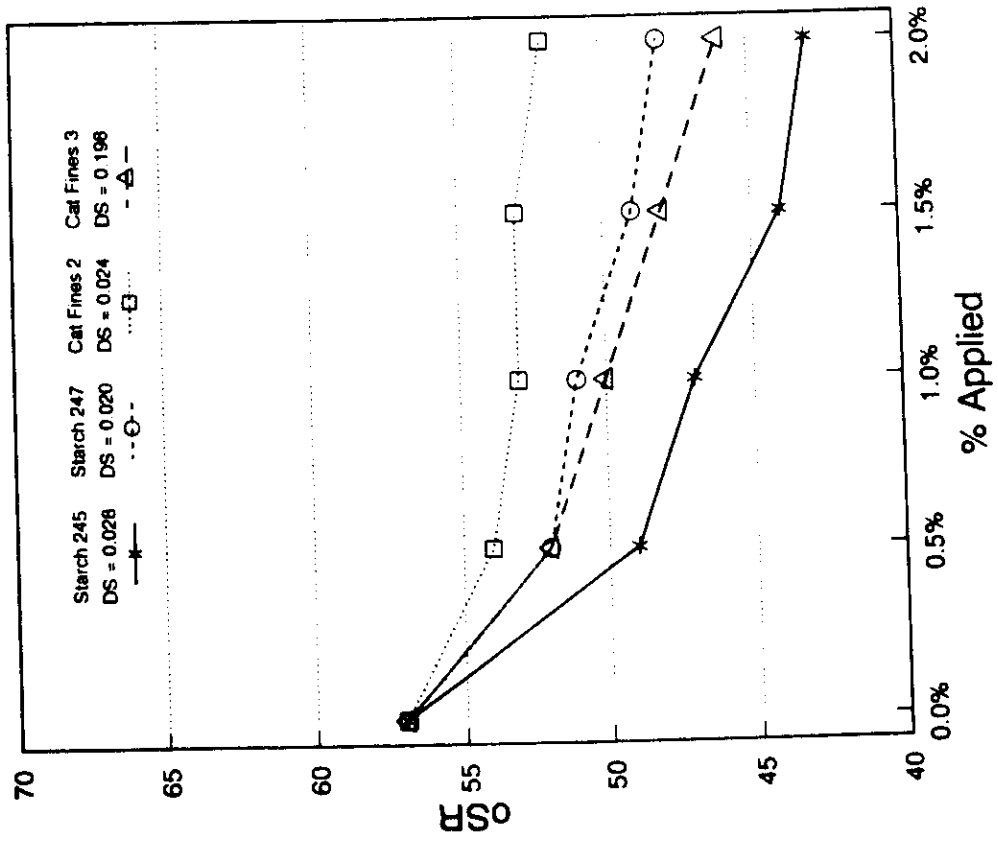


FIGURA 12-b: Teste de Drenabilidade Schopper Riegler
Carbonato de Cálcio Precipitado · pH = 9.5.

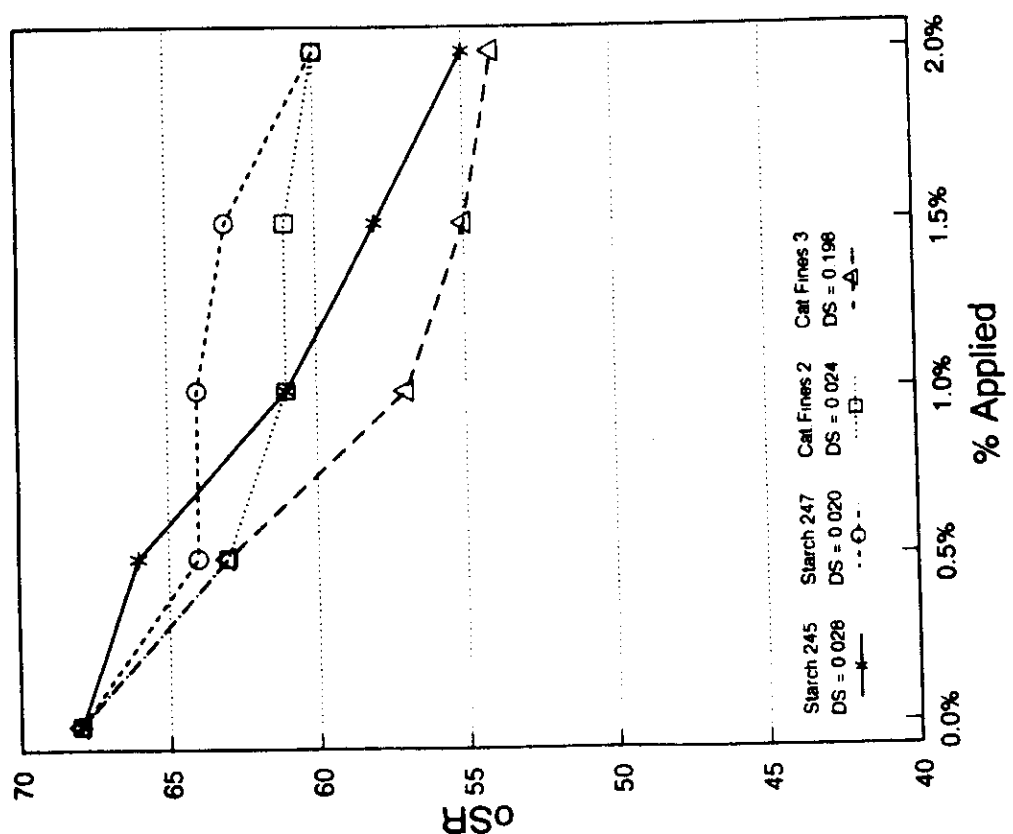


FIGURA 12-a: Teste de Drenabilidade Schopper Riegler
Caullim · pH = 4.5.

FIGURA 12: Teste de Drenabilidade Schopper Riegler.

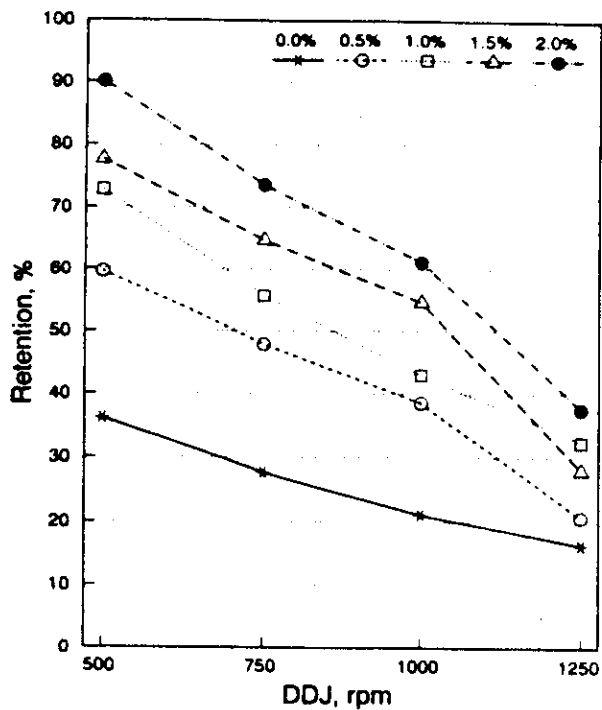


FIGURE CLAY: Filler Retention with starch 245
DS = 0.028 - pH = 4.5

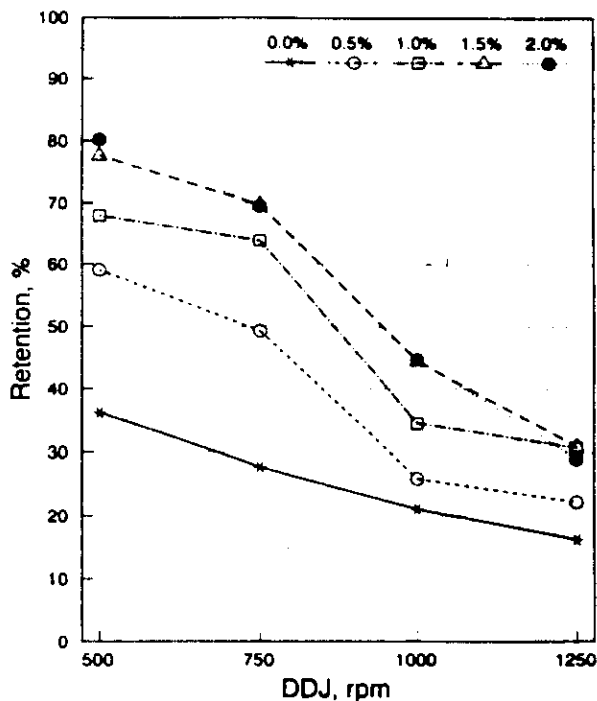


FIGURE CLAY: Filler Retention with starch 247
DS = 0.021 - pH = 4.5

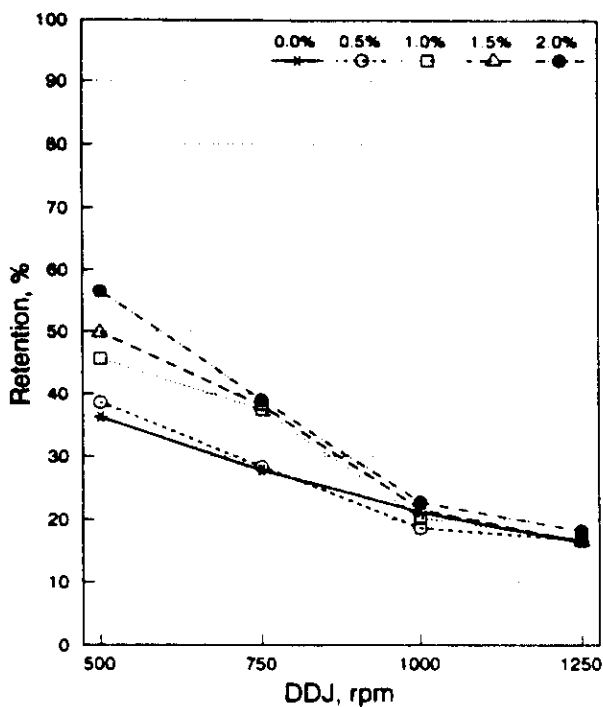


FIGURE CLAY: Filler Retention with Cationic Fines 2
DS = 0.024 - pH = 4.5

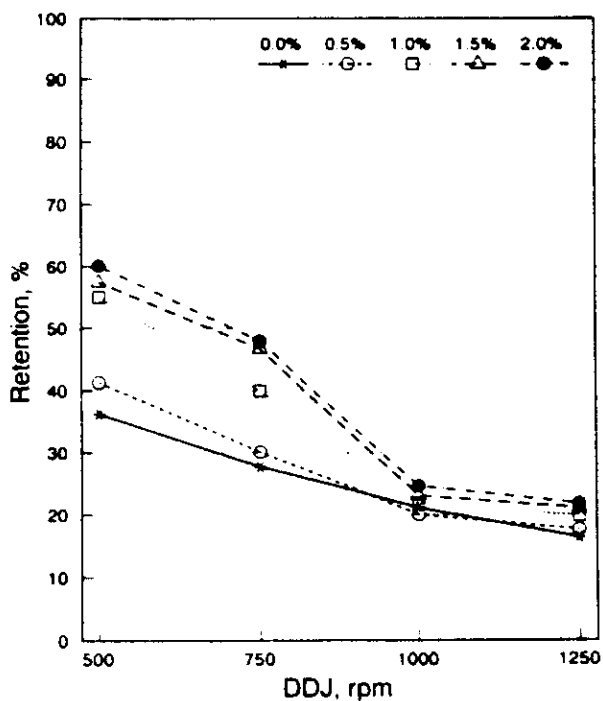


FIGURE CLAY: Filler Retention with Cationic Fines 3
DS = 0.198 - pH = 4.5

4.7.1 - Comparação com Potencial Zeta e Retenção

As figuras 19 e 20 mostram os delineamentos gráficos dos dados de RTC (razão da titulação coloidal) verso potencial zeta dos finos da "água branca". É óbvio que não há correlação entre estas duas medições de carga. Entretanto estes dois testes medem diferentes características da superfície dos sólidos, que é grupos tituláveis versus a carga elétrica próxima da superfície. Mesmo quando os dados da RTC são maiores do que 1 (indicação de sistema catiônico) são eliminados, não há uma relação clara entre os dois testes. Esta mesma falta de correlação é vista entre o RTC e a retenção de cargas mostrada na figura 21.

Esta correlação pobre entre RTC e potencial zeta ou retenção, pode ser resultado da amostra de finos de "água branca", não ser representativa da carga total do sistema. Isto sugeriria que para os aditivos amido anfótero, finos catiônicos e a massa analisada neste trabalho, que o teste de RTC não proporciona informações úteis para o controle de carga superficial ou retenção.

5 - CONCLUSÕES

5.1 - Cationização de Finos Celulósicos

5.1.1 - É possível obter uma reação entre finos celulósicos de polpa química branqueada e um monômero catiônico, se os finos celulósicos forem quimicamente modificados para promover a reação entre a celulose e o monômero. Neste caso a formação de celulosato de sódio foi encontrado como um caminho para se obter a reação com o monômero catiônico.

5.1.2 - Usando a técnica experimental deste trabalho, é possível de se obter um grau de substituição (DS) de 0,78. Isto foi uma grande melhoria se comparado com o DS produzido por pesquisadores anteriores. É muito possível que este processo possa ser otimizado e que maiores DS possam ser alcançados com as técnicas descritas por pesquisadores anteriores¹⁵, sendo que os mesmos alcançaram um grau de substituição máximo de apenas 0,02 usando fibras branqueadas.

5.2 - Análise das cargas

5.2.1 - Potencial Zeta

5.2.1.1 - Finos Celulósicos

A introdução do monômero catiônico reverteu com sucesso a carga dos finos celulósicos de fortemente negativos (-65mV) para fortemente positivo (+48mV). A mudança do pH da suspensão não afetou a carga dos finos cationizados (pH = 4,5 a 9,5), porque a carga do quaternário de amônio estava plenamente desenvolvida.

5.2.1.2 - Finos na Água Branca

Os finos compostos do teste de retenção da massa com caulim foram mais negativos do que com CaCO_3 . Isto foi devido a natureza catiônica do CaCO_3 , que na massa ajudou a balancear a carga negativa dos finos celulósicos virgens, trazendo o potencial zeta mais próximo do ponto

CTR

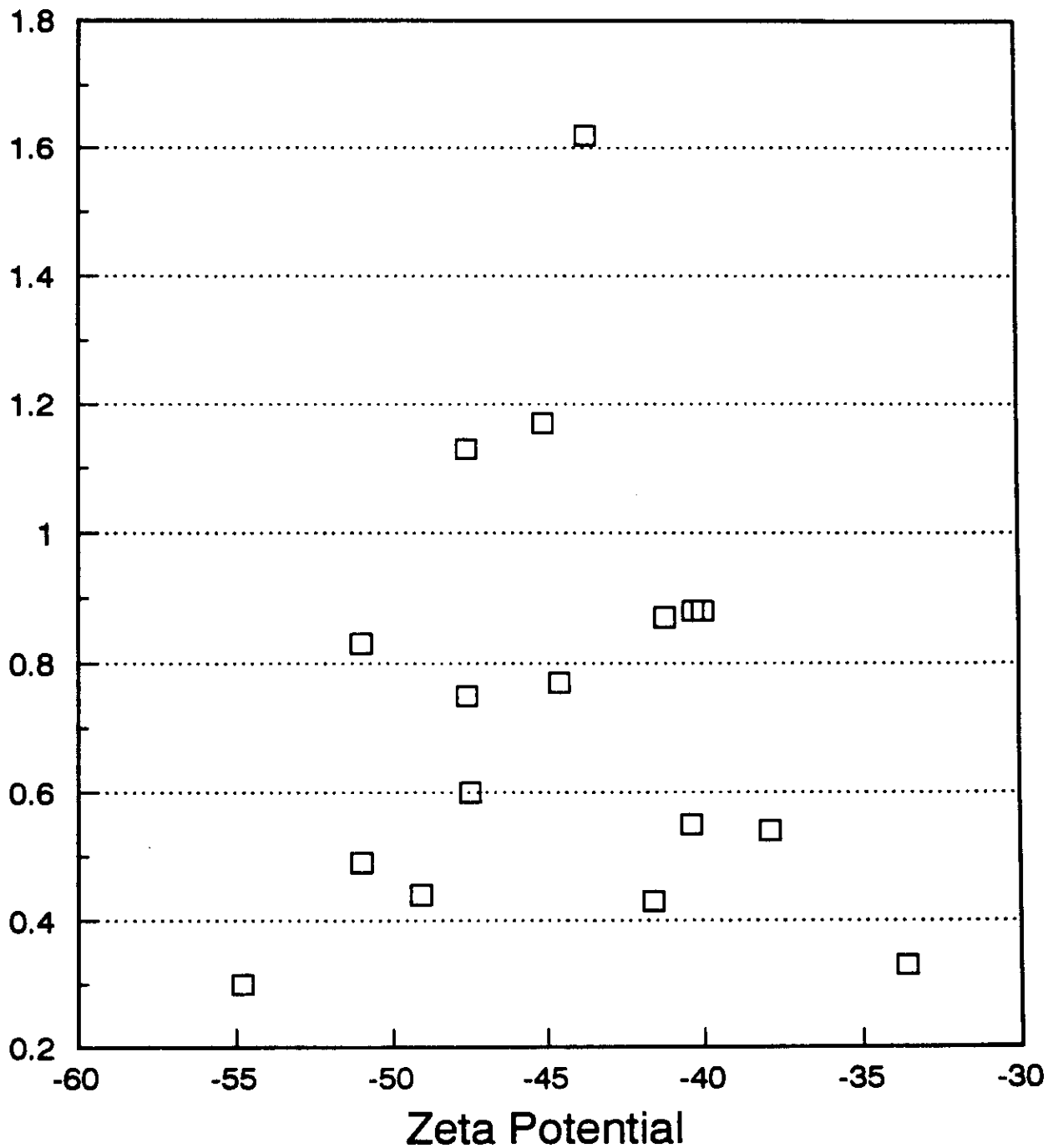


FIGURA 19: Dispersão de Dados. Razão da Titulação coloidal (RTC) com Potencial Zeta. Caulim a pH = 4.5

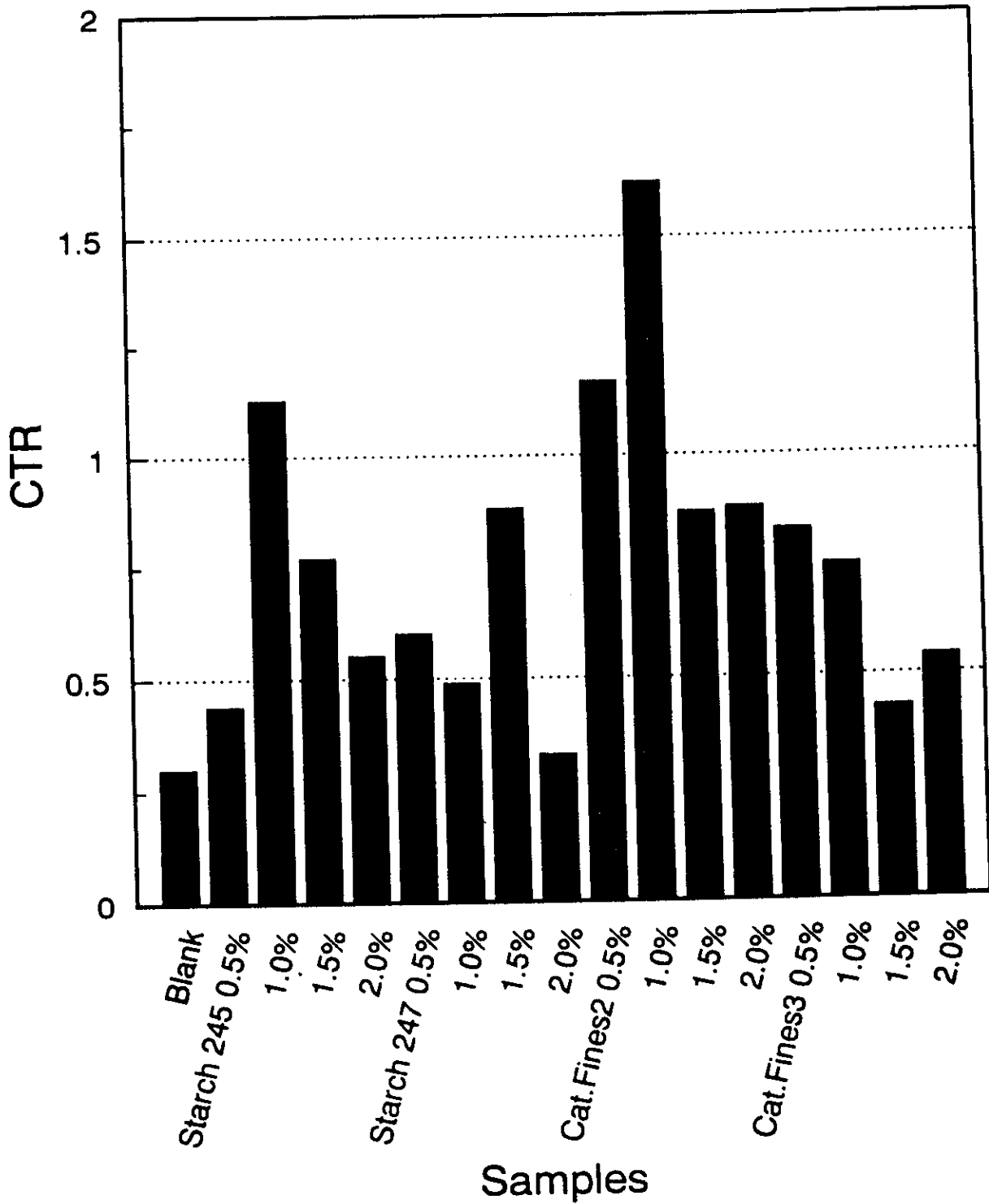


FIGURA 17: Razão da Titulação Coloidal. Caulim a pH = 4.5
Filtrado Coletado em Britt Jar a 1.000 rpm com tela de 76 µm.

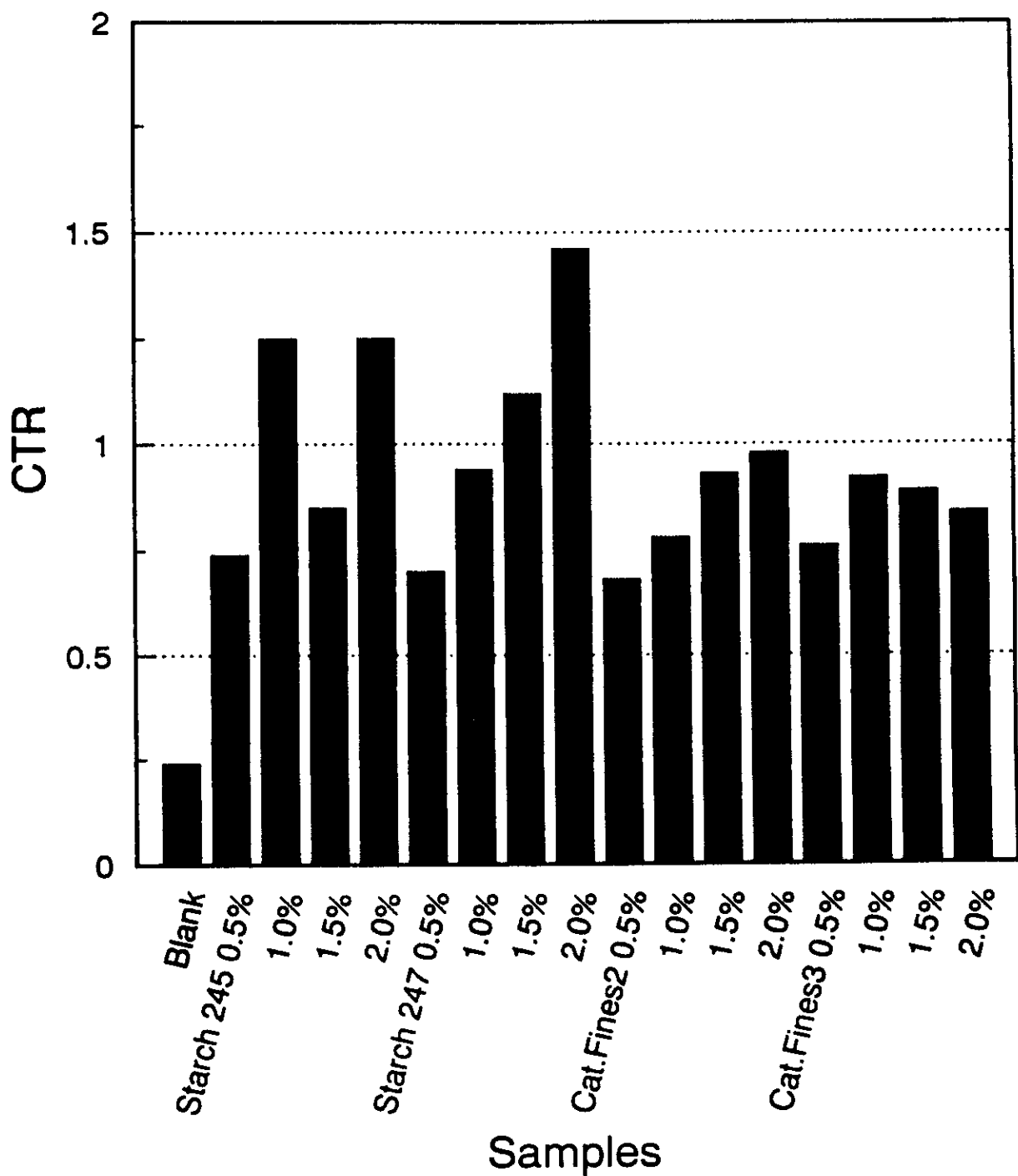


FIGURA 18: Razão da Titulação Coloidal com CaCO₃ a pH = 9.5
 Filtrado Coletado em Brit J ar a 1.000 rpm com tela de 76 μm.

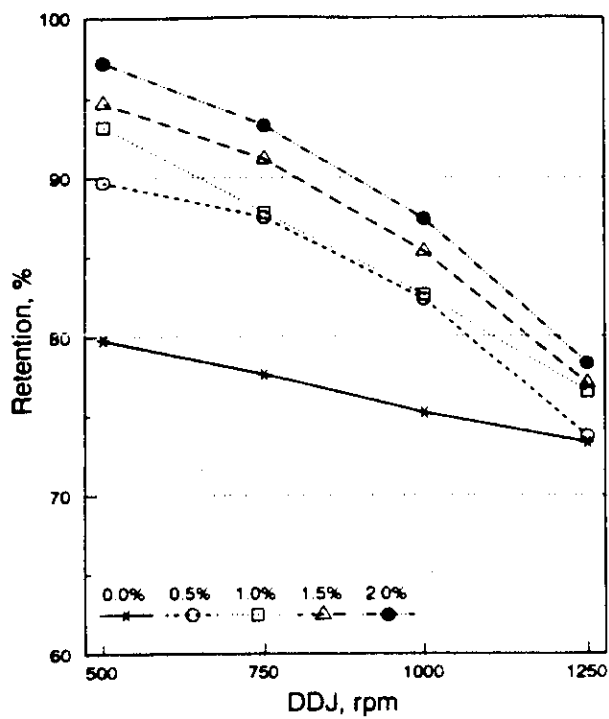


Figure CLAY: Overall Retention with Starch 245
DS = 0.028 - pH = 4.5

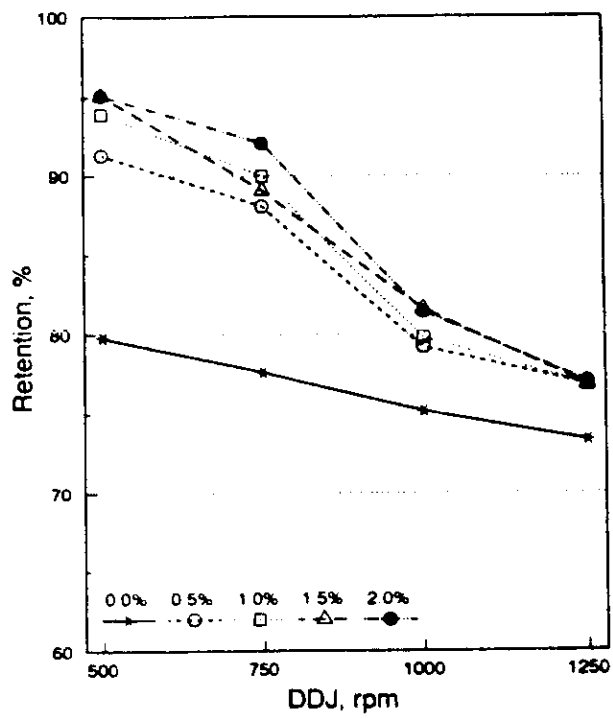


FIGURE CLAY: Overall Retention with Starch 247
DS = 0.021 - pH = 4.5

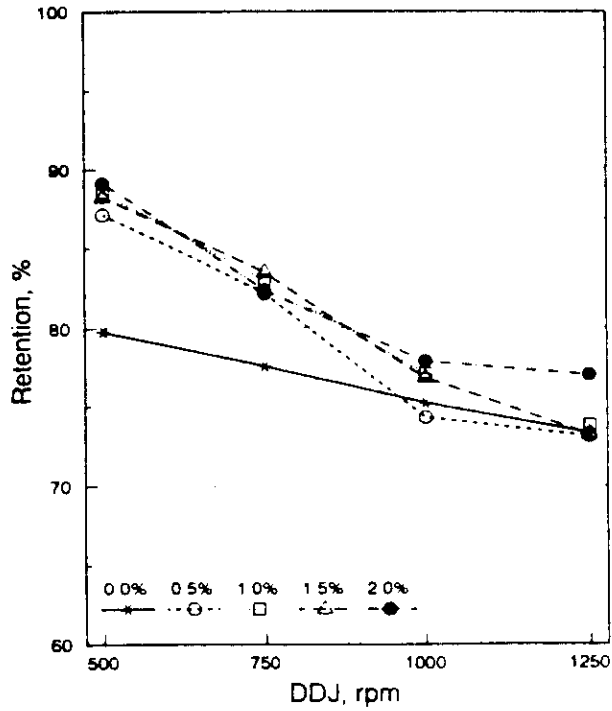


FIGURE CLAY: Overall Retention with Cationic Fines 2
DS = 0.024 - pH = 4.5

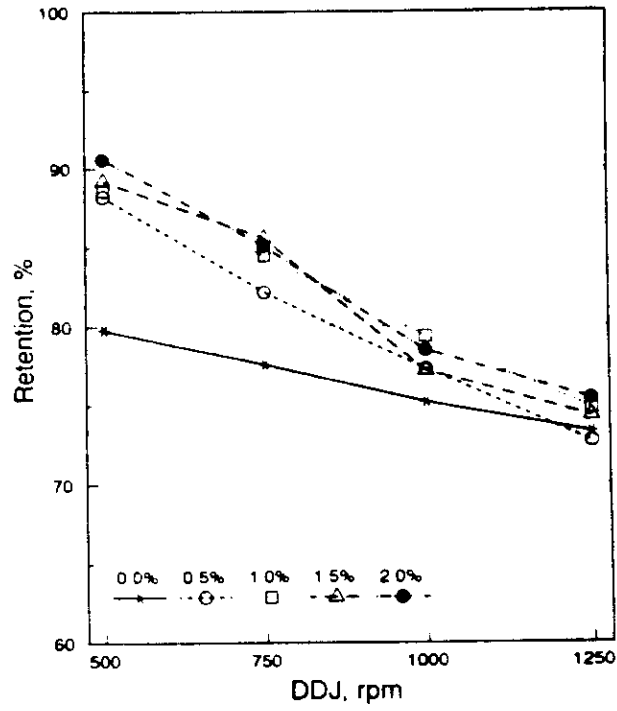


FIGURE CLAY: Overall Retention with Cationic Fines 3
DS = 0.198 - pH = 4.5

FIGURA 15: Retenção Total com Caulim a pH = 4.5.

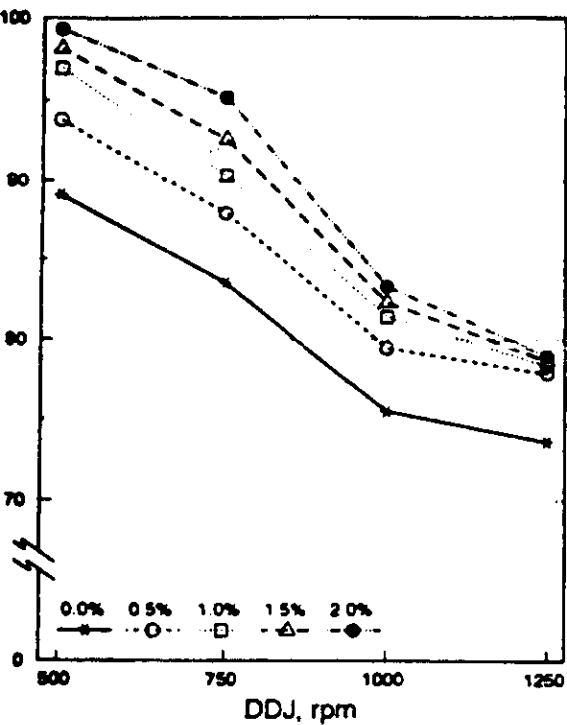


FIGURE CaCO₃ Overall Retention with Starch 245
DS = 0.028 · pH = 9.5

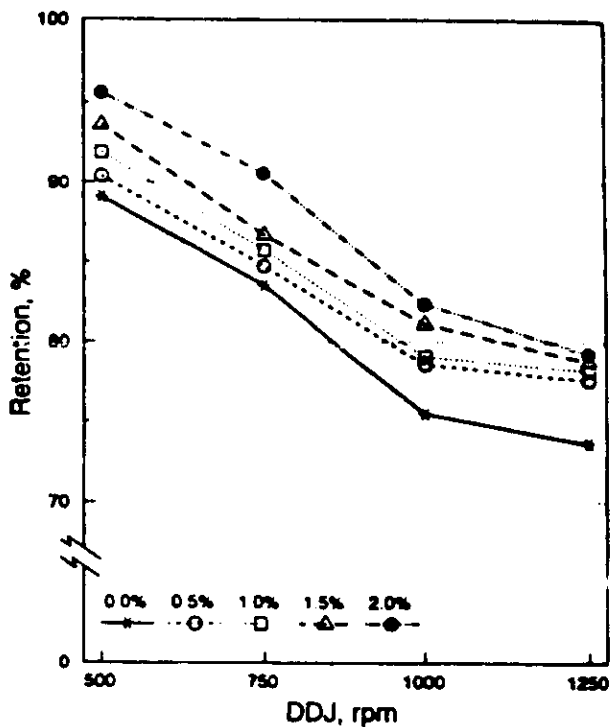


FIGURE CaCO₃ Overall Retention with Starch 247
DS = 0.021 · pH = 9.5

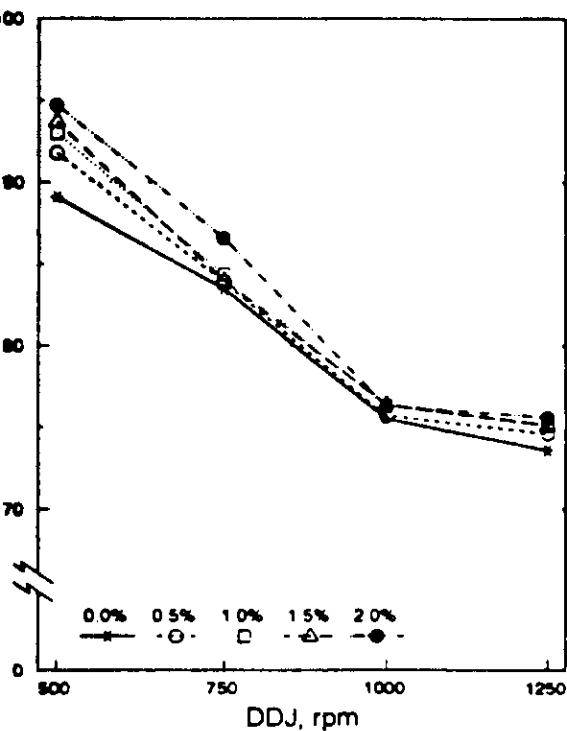


FIGURE CaCO₃ Overall Retention with Cationic Fines 2
DS = 0.024 · pH = 9.5

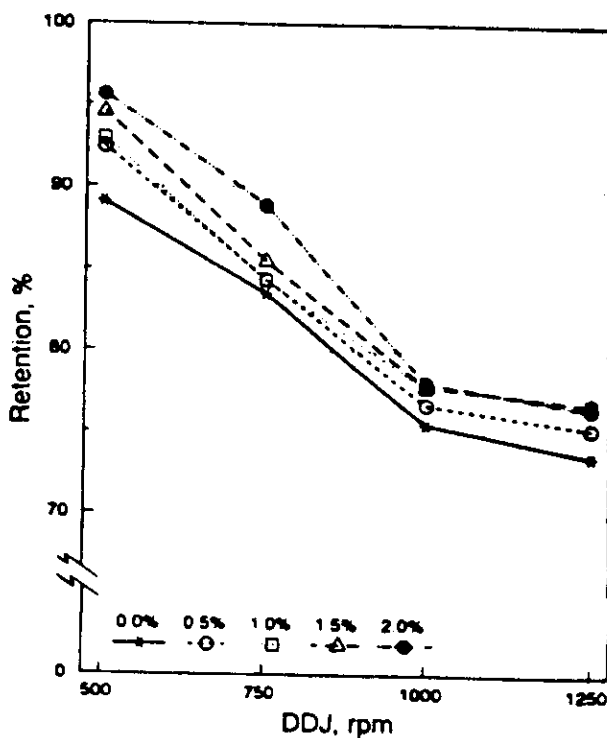


FIGURE CaCO₃ Overall Retention with Cationic Fines 3
DS = 0.198 · pH = 9.5

FIGURA 16: Retenção Total com CaCO₃ a pH = 9.5.

Os finos catiônicos aumentam a retenção de carga a baixos níveis de turbulência, no entanto aumentando-se a mesma, a resistência dos flocos com cargas é reduzida até o ponto da prova em branco.

Os finos são muito grandes para atuarem como formadores de "manchas" ou agentes pontes. Eles podem no entanto atuarem como coletores de finos aniônicos e partículas de caulim. Deste modo pode produzir flocos que formam uma super estrutura. Devido ao tamanho dos finos catiônicos serem da mesma ordem de magnitude das cargas, há um número limitado de possíveis ligações entre os finos catiônicos e a carga aniônica ou os finos celulósicos virgens (aqueles que são produzidos durante o refino). Isto significa que a super estrutura resultante não possuirá uma grande quantidade de força ou resistência a turbulência. Quando exposto a turbulência, o floco se quebrará e a retenção cairá rapidamente. Isto é consistente com os resultados do teste de retenção usando finos catiônicos.

Este modelo também é consistente com os testes Schopper Riegler descritos previamente. O floco que se forma com os finos catiônicos são fortes o suficiente para manter a super estrutura quando expostos ao fluxo e a turbulência do aparelho Schopper Riegler. Se as condições de turbulência neste aparelho fossem da mesma ordem de magnitude da encontrada em máquinas de papel, seria improvável que este aumento de drenagem acontecesse.

Com amido catiônico, devido ao seu tamanho, formará "pontes" que são fortes o suficiente para resistir a turbulência da máquina de papel. De fato, esta é a razão do porque amidos podem ser usados com auxiliares de drenagem em máquinas de papel comerciais.

As curvas de retenção da massa preparada com carbonato de cálcio precipitado são mostrados nas figuras 14 a-d. A curva de controle para CaCO_3 é substancialmente maior do que aquela para massa preparada com caulim. Isto é devido ao fato do CaCO_3 possuir carga catiônica. O mesmo irá co-flocular com os finos fibrosos virgens, que são aniônicos. Esta carga é por si um auxiliar de retenção dela própria e também dos finos fibrosos. O amido com maior DS mostrou grande resistência a turbulência. Os finos catiônicos adicionaram muito pouco para a resistência total dos flocos.

A retenção total do caulim e do CaCO_3 seguiram padrões, que podem ser vistos nas respectivas curvas de retenção. Estes gráficos estão plotados nas figuras 15 e 16.

4.7 - Razão da Titulação Coloidal (RTC)

O uso da razão da titulação coloidal (medida como o balanço entre as cargas aniônicas e catiônicas tituláveis em um sistema) tem sido sugerido por alguns pesquisadores como um meio de se obter informações sobre a carga total de uma massa. Esta informação poderia ser usada para ajudar a prever a retenção e outros parâmetros no gerenciamento da preparação de massa. A razão da titulação coloidal da "água branca", medida durante os testes de retenção, foi checada para uma possível correlação entre retenção e potencial zeta.

Os dados da RTC para os finos que passaram pela tela durante os testes de retenção são mostrados nas figuras 17 e 18. Conforme as medições do potencial zeta, a maioria das amostras mostrou um RTC menor do que 1, o que indica ser um sistema aniônico. Há exceções questionáveis em ambos sistemas, caulim e CaCO_3 . Isto associado com a informação de que não há uma clara tendência de redução da natureza aniônica com o aumento da dosagem de ambos, amido anfótero ou finos catiônicos, sugere que estas medições não são verdadeiramente representativas do balanço total de carga do sistema.

Uma explicação possível, como anteriormente proposto, seria de que os finos da água branca poderiam não representar a carga total do sistema. A maioria dos sólidos analisados na amostra são finos que não foram retidos pelo sistema. Os finos e fibras retidos na tela durante o teste de retenção, podem ser mais representativos no balanço de cargas e possuir um RTC mais alinhado com o esperado quando aditivos catiônicos são introduzidos no sistema.

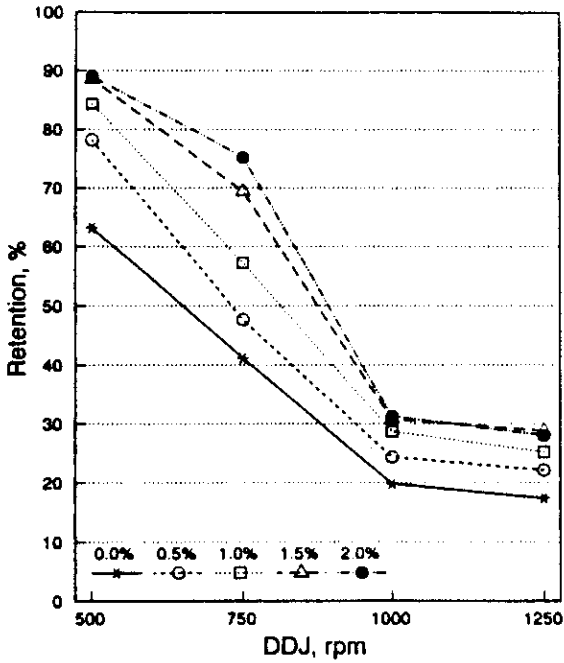


FIGURE CA Filter Retention with Starch 245
DS = 0.028 · pH = 9.5

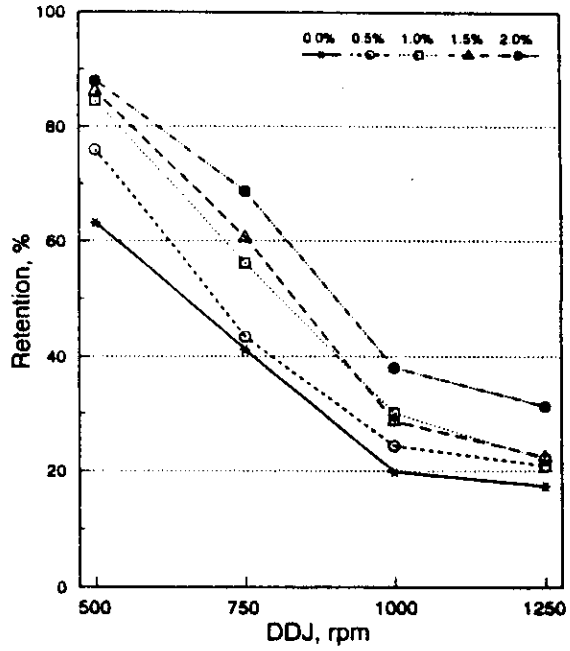


FIGURE CA Filter Retention with Starch 247
DS = 0.021 · pH = 9.5

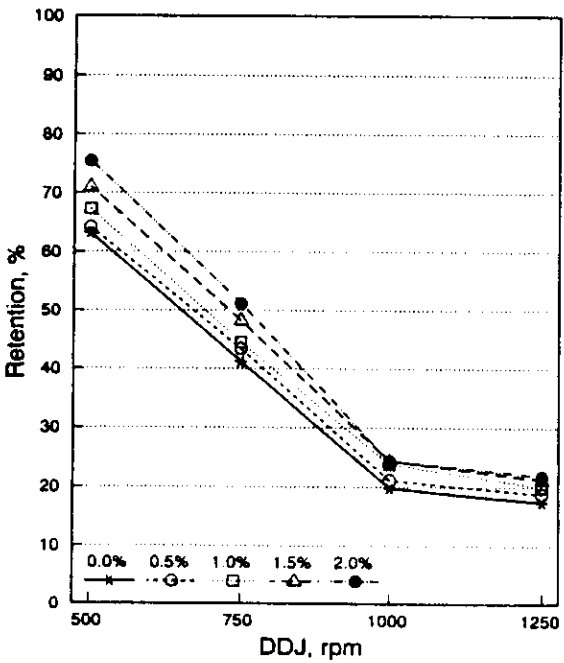


FIGURE CA Filter Retention with Cationic Fines 2
DS = 0.024 · pH = 9.5

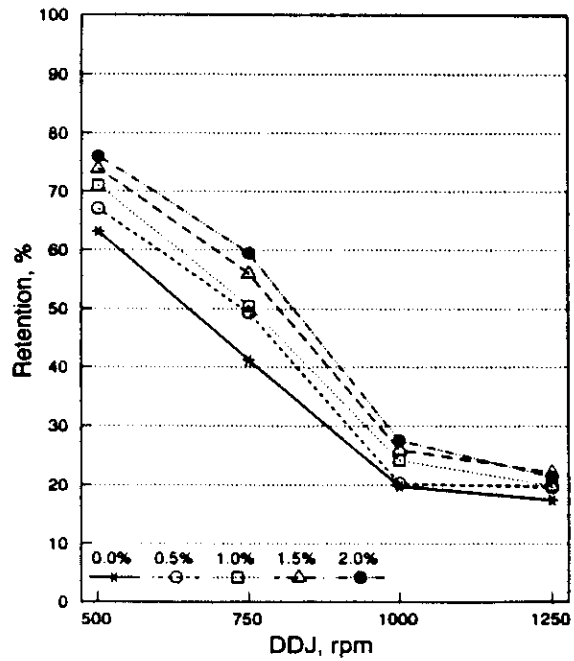


FIGURE CA Filter Retention with Cationic Fines 3
DS = 0.198 · pH = 9.5

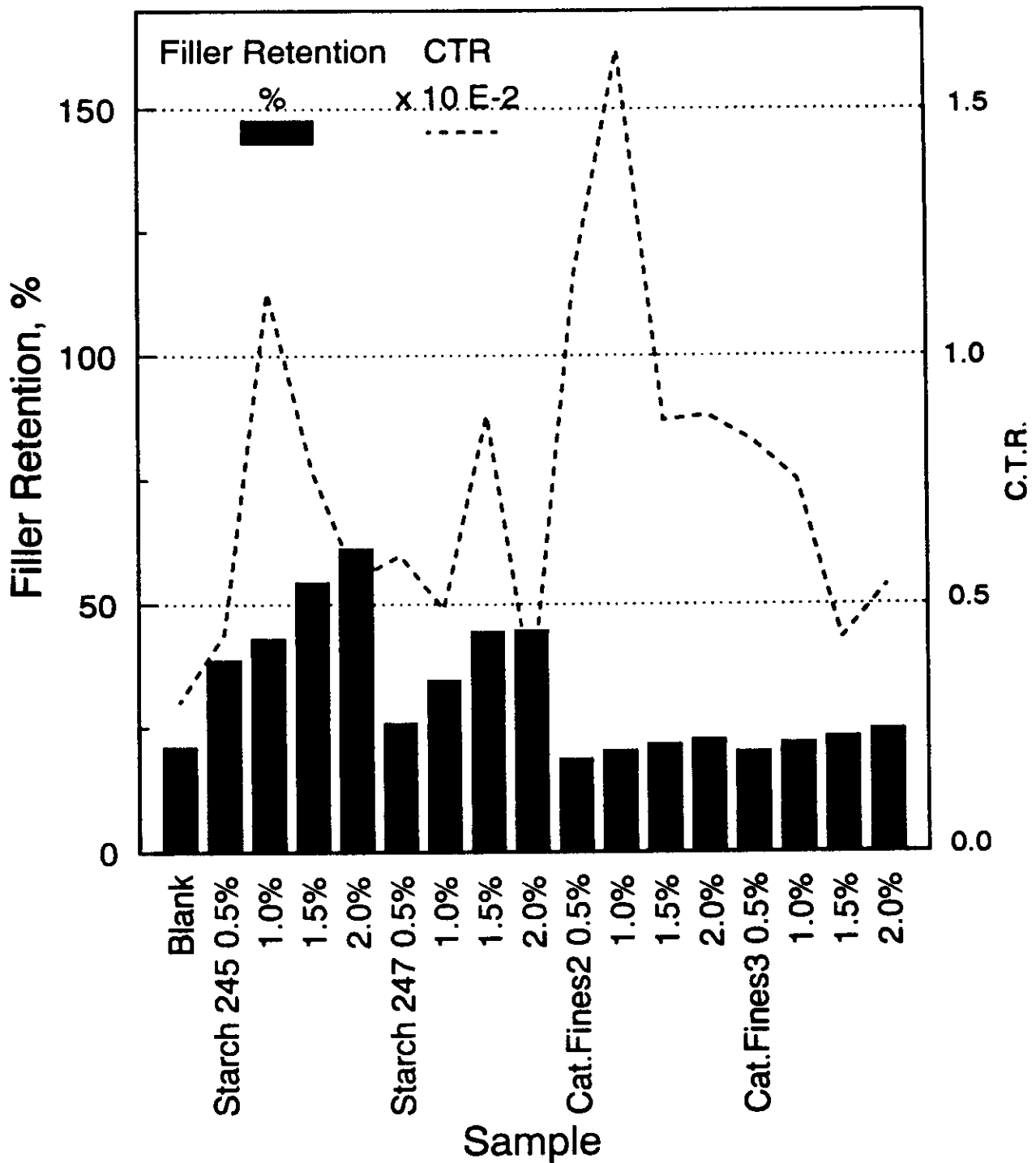


FIGURA 20: Comparação da Razão da Titulação Coloidal com a Retenção de Carga. Caulim a pH = 4.5.

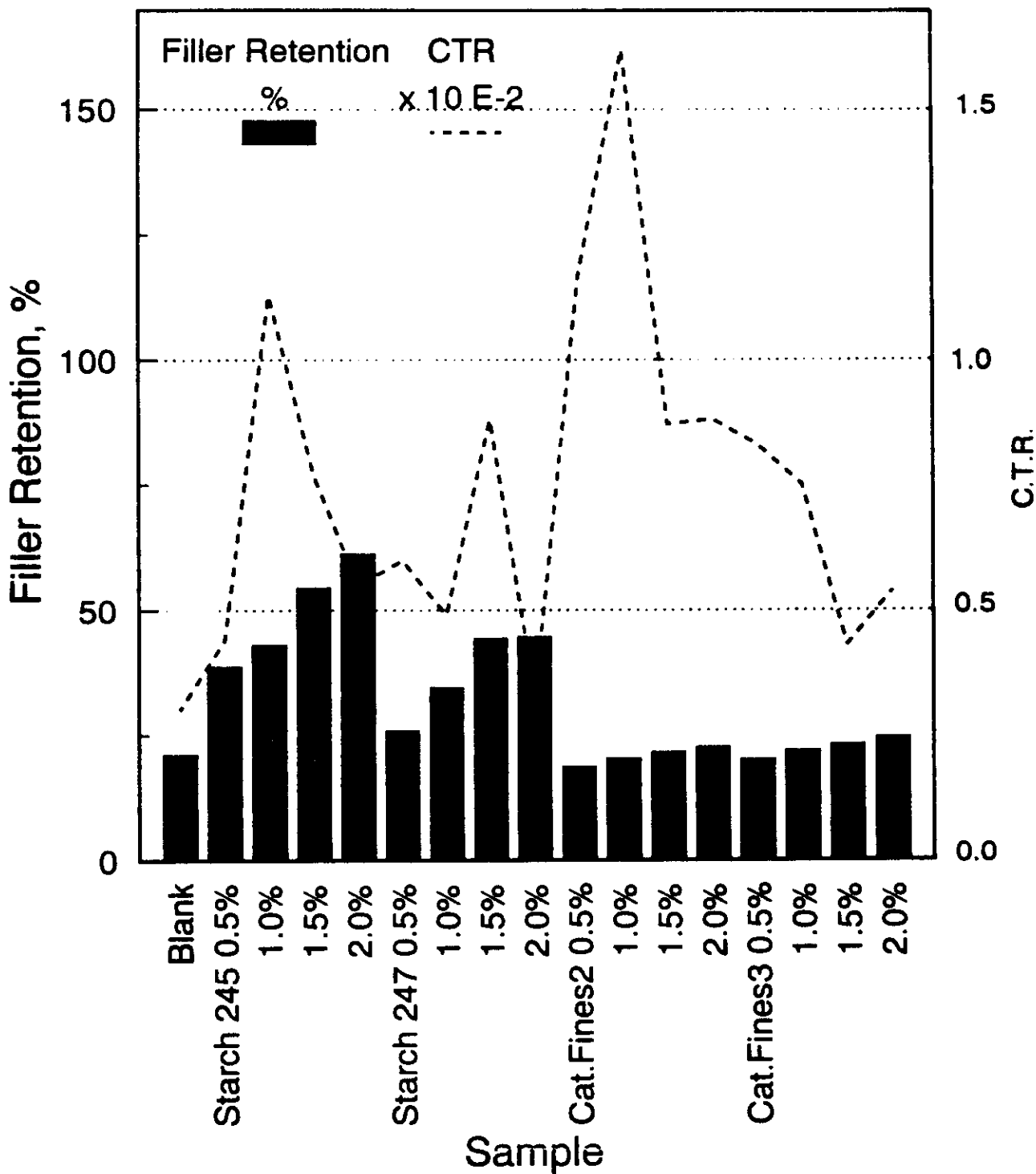


FIGURA 21: Comparação Entre a Razão da Titulação Coloidal com a Retenção de Carga. Caulim a pH = 4.5.

isoeletrico. Em todos os casos, a adiçao de finos cationicos ou amido anfotero não foram suficientes para neutralizar ou reverter a carga em ambos os sistemas, caulim e CaCO_3 .

5.2.2 - Titulação Coloidal

5.2.2.1 - Não foi encontrado correlação entre o potencial zeta e a razão da titulação coloidal (RTC).

5.2.2.2 - O RTC dos finos da "água branca" não foi consistente com o esperado, quando do aumento da dosagem de amido anfotero ou finos cationicos. Isto poderia sugerir que os finos da "água branca" não são representativos da massa fibrosa. Isto sugere que o uso da medição de carga dos finos da água branca para controlar o gerenciamento da química da parte úmida pode ser suspeito.

5.3 - Efeito do Desempenho das Receitas

5.3.1 - Retenção

5.3.1.1 - O amido cationico com DS 0,021 e 0,028 demonstraram serem melhores auxiliares de retenção do que os finos cationicos com DS 0,024 e o 0,198 respectivamente. Isto é provavelmente devido a habilidade do amido anfotero possuir uma área superficial muito grande, agindo como um melhor agente ponte/floculação.

5.3.2 - Drenagem

5.3.2.1 - θ SR

5.3.2.1.1 - Foi encontrado uma correlação entre potencial zeta e drenagem. Aumentando-se a dosagem de ambos, amido anfotero ou finos cationicos, significa maior drenagem (potencial zeta menos negativo) para ambos, caulim e carbonato de cálcio.

BIBLIOGRAFIA

- [01] Springer, A.M. "Considerations in Process Water Reuse in Non-integrated Paper Manufacturing," *Paperi Ja Puu* 11: 705-716 (1978).
- [02] Kibblewhite, R.P. "Interrelations Between Pulp Refining Treatments, Fibre and Fines Quality, and Pulp Freeness." *Paper Och Trä* 8: 519-526 (1975)
- [03] Htum, M. and Ruvo, A. "The Implication of the Fines Fraction for the Properties of Bleached Kraft Sheet." *Svensk Papperstidning* 16: 507-510 (1978).
- [04] Bambacht, J.P., Unbehend, J.E., and O'brian, H.P. "Characterization of Primary and Secondary Pulp Fines." (chapter IX)
In *Research Report No 70 - ESPRI-SUNY-CESF, Syracuse, NY:167 - 182 (1979).*
- [05] Bambacht, J.P. and Unbehend, J.E. "Physical and Chemical Analysis of Classified Pulp Fines." (report 72) chapter VIII. In *Research No 72 - ESPRI-SUNY-CESF, Syracuse, NY:111 118 (1980).*
- [06] Bambacht, J.P., Hsu, T.H. and Unbehend, J.E. "Analysis of Fines Fraction and Their Influence on Sheet Properties." In *Research Report No 74 -ESPRI-SUNY-CESF, Syracuse, NY:195 - 213 (1981).*
- [07] Britt, K.W. "The Fines Fraction of Paper Stock" In *Retention of Fine Solids During Paper Manufacture " Tappi Press: 89-97 (1975).*
- [08] Scott, W.E. "A Review of Wet-end Chemistry Process Control Instrumentation." *Tappi* 67(11): 72-76 (1984).
- [09] Scott, W.E. "Fines Management and Control in Wet-end Chemistry." *Tappi* 69(11): 30-34 (1986).
- [10] Paper Research Materials (PRM), Dynamic Drainage Jar (DDJ) Product Literature - Syracuse-NY.
- [11] Bichard, W. and Scudamore, P. "An Evaluation of the Comparative Performace of the Kajaani FS-100 and FS-200 Fiber Lenght Analyzers. *Tappi* 71(12): 149-155 (1988).
- [12] Kajaani RM-200, Product Literature - USA.
- [13] Unbehend, J.E. "Introduction to Wet-end Chemistry." In *Home Study Library, vol. 14, Tappi Press (1987).*
- [14] Halabisk, D.D. "Surface Charge Measurement of the Headbox Furnish by Titration." In *Tappi Short Course on Drainage and Retention. Tappi Press oct 11-13 (1976).*
- [15] Paper Research Materials (PRM), Turbulent Pulse Sheet Former (TPSF) Product Literature Syracuse-NY.
- [16] National Starch - Cationic and Amphoteric Starches - Product Literature - USA.
- [17] Pfizer - Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Product Literature - USA.

- [18] English China Clay (ECC) - Clay Product Literature - USA.
- [19] U.S. Patent #4,624,743 Gess, J.M. 'Cationic Cellulose and Method for its Preparation.' (1986).
- [20] Sjostron, E. "The Origin of Charge on Cellulosic Fibers." *Nordic Pulp and Paper Research Journal* # 2: 90-93 (1989).
- [21] Rank Brothers, Micro-electrophoresis Apparatus Mark II Operating Manual. Product Literature - England.
- [22] Dow Chemical - QUAT 188 Product Literature - USA.
- [23] Halabisky, D.D. "Cationic and Anionic Titration." National Starch and Chemical Corporation, Method of Analysis. (September 1987).
- [24] Halabisky, D.D. "Wet-end Control for the Effective Use of Cationic Starch. *Tappi* 60(12) : 125-127 (1977).
- [25] Onabe, F. "Studies of Interfacial Phenomena Using the Colloid Titration Method I." *Mokuzai Gakkaishi* 28(7): 437-444 (1982).
- [26] Onabe, F. "Studies of Interfacial Phenomena Using the Colloid Titration Method II." *Mokuzai Gakkaishi* 28(7): 445-451 (1982).
- [27] Onabe, F. "Studies of Interfacial Phenomena Using the Colloid Titration Method III." *Mokuzai Gakkaishi* 29(12): 900-908 (1983).
- [28] A.E. Staley Manufacturing Company. Experimental Procedure for Turbidimetric Colloid Titration.
- [29] Degussa - QUAB 151 [2,3-Epoxypropyl trimethylammonium chloride (GMAC)] and 188 [3-Chloro-2-Hydroxypropyl trimethylammonium Chloride (CHMAC)].
- [30] Kaufer, M., Krause, Th., and Schempp, W. "Production of Cationic Pulps - The Influence of Different Variables on the Degree of Substitution and on Yield." *Das Papier* 34: 575-579 (1980) [Alemão].
- [31] U.S. Patent 4,032,293 Perrier et All. "Preparation of Stable Strong Base Cellulosic Anion Exchanger with Red-ox Potentials." June 28, 1977.
- [32] Antal, M., Cyr, N., and Micko, M.M. "Isolation of Substituted Hemicellulose from Aspen." *Agr. Forestry Bull.* 8, # 1: 55-57 (1985).
- [33] U.S. Patent 3,472,840 Stone, F.W., Charleston, S., and Rutherford, J.M. "Quaternary Nitrogen Containing Cellulose Ethers." (1969).
- [34] U.S. Patent 3,694,392 Lewis, S.N., Grove, W., Merrit, R.F., Washington, F., and Emmons, W.D. "Method of Producing Paper and Paper Obtained." (1972).
- [35] Käufer, M. "Kationisierung Von Zellstoffasern - Untersuchungen Zur Kinetic Der Reaktion Und Zur Praktischen Anwendung." Doctoral Dissertation Thesis. Darmstadt (1982).

- [36] Antal, M., Ebringerova, A., and Simkovic, I. "New Aspects in Cationization of Lignocellulose Materials. I - Preparation of Lignocellulose Materials Containing Quaternary Ammonium Groups." *J. Applied Polymer Science* 29: 637-642 (1984).
- [37] Antal, M., Ebringerova, A., and Simkovic, I. "New Aspects in Cationization of Lignocellulose Materials. II - Distribution of Functional Groups in Lignin, Hemicellulose, and Cellulose Components." *J. Applied Polymer Science* 29: 643-650 (1984)
- [38] Antal, M., Ebringerova, A., and Simkovic, I. "New Aspects in Cationization of Lignocellulose Materials. III - Influence of Delignification on Reactivity and Extractability of FMAHP-Hemicellulose." *J. Applied Polymer Science* 31: 303-308 (1986).
- [39] Antal, M., Ebringerova, A., and Simkovic, I. "New Aspects in Cationization of Lignocellulose Materials. IV - Modification of Aspen Wood Meal with Quaternary Ammonium Groups." *J. Applied Polymer Science* 31: 621-625 (1986).
- [40] Antal, M., Ebringerova, A., and Simkovic, I. "New Aspects in Cationization of Lignocellulose Materials. V - Modification of Rotten Aspen Wood Meal with Quaternary Ammonium Groups." *J. Applied Polymer Science* 33: 1955-1961 (1987).
- [41] Antal, M., Ebringerova, A., and Simkovic, I. "New Aspects in Cationization of Lignocellulose Materials. VI - Modification of Steam-Exploded Aspen Wood Chips with Quaternary Ammonium Groups." *J. Applied Polymer Science* 34: 1779-1783 (1987)
- [42] Antal, M., Mlynar, J., and Simkovic, I. "New Aspects in Cationization of Lignocellulose Materials. VII - Modification of Spruce Wood Meal with Quaternary Ammonium Groups." *J. Applied Polymer Science* 33: 2651-2656 (1987)
- [43] Antal, M., Alföldi, J., and Simkovic, I. "New Aspects in Cationization of Lignocellulose Materials. VIII - Modification of Immited Spruce Wood with Quaternary Ammonium Groups." *J. Applied Polymer Science* 34: 2063-2068 (1987)
- [44] Schempp, W., Kaufer, M., and Krause, Th. "The Cationization of Pulp - Reactions and Kinetics." In *International Dissolving and Specialty Pulps*. Tappi Press: 171-175 (1983)
- [45] Kaufer, M., and Krause, Th. "The Influencing of Chemical Pulp Quality by Cationic Modification - Part 01: Side Effects." *Das Papier* 37(5): 181-185 (1983) (Alemão).
- [46] Kaufer, M. "Kinetic Aspects of a Cationizing Reaction on Pulp." *Das Papier* 35(12): 555-562 (1981) [Alemão].
- [47] Pasteka, M. "Preparation of Quaternary Ammonium Cellulose in Solution." *Acta Polymerica* 37(11-12): 674-678 (1986)
- [48] Pasteka, M. "Reactive Accessibility of Cellulose at the Heterogeneous Conditions." *Cellulose Chemistry and Technology* 18: 267-274 (1984)
- [49] Zeta Meter Inc. "Product Literature and Operation Manual for Zeta-Meter 3.0+ Electrophoretic Mobility Apparatus." NY, USA (1989)
- [50] Penniman, J.G. "Maximizing Retention/Drainage in Pulp Slurries." *Paper Trade Journal* March, 1 (1978).

- [51] Penniman, J.G. "Controlling Electrokinetics Payoff." **Paper Trade Journal**. January, 1 (1978).
- [52] Brover, P.H. "The Interrelation Between Zeta-Potential and Cationic or Anionic Demand to Achieve Highest Retention." In **1990 Papermakers Conference. Tappi Proceedings: 19-30 (1990)**.
- [53] Kaufer, M., Krause, Th., and Shempp, W. "Cationic Pulp for the Paper Production - Laboratory Investigations on Production - Application and Effect." **Das Papier 35 (10A): v33- v38 (1981) [alemão]**.
- [54] Penniman, J.G. "Water Retention Value (WRV) - An Old Parameter Takes on New Significance." **Paper Trade Journal:44-45 May, 30 (1981)**.
- [55] Scallan, A.M. and Carles, J.E. "The Correlation of the Water Retention Value with the Fibre Saturation Point." **Svensk Papperstidning Arg. 75 (17): 699-703 (1972)**.
- [56] Stone, J.E. and Scallan, A.M. "The Effect of Component Removal Upon the Porous Structure of the Cell Wall of Wood. Part II - Swelling in Water and the Fiber Saturation. " **Tappi 50(10): 495-501 (1967)**.
- [57] Stone, J.E. and Scallan, A.M. "The Effect of Component Removal Upon the Porous Structure of the Cell Wall of Wood. Part III. A Comparison Between the Sulfito and Kraft Processes." **Pulp and Paper Magazine of Canada. June, 21 (1968)**.
- [58] Lindstrom, T. "The Concept and Measurement of Fiber Swelling, In **Paper Structure and Properties**. Bristow, J.A. and Kolseth, P. editors. Marcel Dekker Inc - NY: 75-97 (1989).
- [59] Umbehend, J.E. "Mechanisms of Soft and Hard Flocculation in Dynamic Retention Measurement". **Tappi 59(10): 74 (1976)**
- [60] Araújo, J.A. "Master Thesis - Cationic Pulp and Wet End Chemistry Management" **SUNY-CESF-PSE - Syracuse - NY (1991)**
- [61] Manfredi, V. "Personal Communication - Aracruz Celulose S/A" **Barra do Riacho - ES - Brazil- (1991)**