

LUCIANO PANDOCHI

“Estudo do Comportamento Coloidal de Suspensão de Fibra de Celulose, Carbonato de Cálcio, Amido Catiônico: Variação da Força Iônica e do pH.”

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Jafelicci Junior

Araraquara

-. 2009 .-

“Estudo do Comportamento Coloidal de Suspensão de Fibra de Celulose, Carbonato de Cálcio, Amido Catiônico: Variação da Força Iônica e do pH.”

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Jafelicci Junior

Araraquara

-. 2009 .-

*A todos da
minha família,
que direto ou
indiretamente
colaborou para
a realização
deste trabalho.*

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador **Miguel Jafelicci Junior** pelo apoio, orientação, compreensão, paciência e ensinamentos.

Ao Dr. Roberto Bertholdo e a Prof^a Maria Aparecida Zaghete por participarem da banca do exame de qualificação.

Os professores Dr. Jonas Contiero e Rodrigo Fernando Costa Marques por participarem da banca de defesa.

Agradeço à **Secretaria de Estado de Educação do Estado de São Paulo** pela concessão de bolsa pelo Programa Bolsa-Mestrado.

A todos do Departamento de Físico-Química do IQ, em especial aos amigos Francisco, Gisele Giovanna do Couto e Andrea Cristina Gigante, pelo companheirismo e ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

E meus sinceros agradecimentos a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

As fibras de celulose, o amido catiônico, que são polímeros naturais e o carbonato de cálcio um mineral, são utilizados como aditivos na preparação de dispersões para aplicações industriais e desempenham um papel importante quando se trata de estabilidade coloidal da suspensão. A estabilidade coloidal de suspensões de fibra de celulose pura e na presença de amido e carbonato de cálcio precipitado foi investigada através da medida do potencial zeta em função do pH variando-se a força iônica do meio, utilizando a técnica de Atenuação Eletroacústica com o equipamento Acoustosizer IIM da marca Colloidal Dynamics. Tendo como fundamentos a teoria DLVO que trata da estabilidade coloidal em sistemas dispersos, obtiveram-se informações importantes sobre o comportamento deste sistema. Pela avaliação dos resultados de potencial zeta das suspensões de fibra de celulose pode concluir que a adição de carbonato de cálcio precipitado produziu uma inversão de carga da superfície da fibra de celulose, além disso, ao se variar a força iônica do meio a inversão tornou-se ainda mais evidente. Dessa forma pode-se concluir que o carbonato de cálcio produz uma maximização nas forças de natureza repulsiva na fibra de celulose (através de sua dupla camada elétrica) tornando a suspensão mais estável. Resultados semelhantes foram obtidos com adição de amido catiônico à suspensão de fibra de celulose. O amido catiônico (carga superficial positiva) em contato com a superfície da fibra de celulose (carga superficial negativa) altera a carga da fibra para positiva. A avaliação com concentrações a 20, 50 e 100% mostrou que independentemente da concentração o potencial eletrocinético permanece com o mesmo perfil de variação. Ao se misturar à suspensão de fibra de celulose o carbonato de cálcio e amido catiônico concluiu-se que para concentrações acima de 4% de amido catiônico o potencial eletrocinético é positivo em toda faixa de pH o que nos leva a concluir que para se obter uma suspensão mais estável frente a coagulação é necessário a adição de 10% de amido catiônico em relação a massa de fibra de celulose.

Abstract

The fibers of cellulose and the cationic starch, which are natural polymers, and the calcium carbonate mineral are used as additives in the preparation of dispersions for industrial applications. They play an important role when it refers to colloidal suspension stability. The stability of colloidal suspensions of pure cellulose fiber in the presence of starch and precipitated calcium carbonate was investigated through the zeta potential measuring as a function of pH by varying the ionic strength of the medium using the Attenuation Electroacoustic technique in the equipment Acoustosizer IIM from Colloidal Dynamics. Based on the DLVO theory that deals with the colloidal stability of dispersed system, important information of this system behavior was obtained. The evaluation of the results of zeta potential for suspensions of cellulose fiber showed that the addition of precipitated calcium carbonate produces the charge reversal at the cellulose fiber surface. Moreover, this reversal became more evident when the ionic strength of the medium was high. Thus, it can be concluded that the calcium carbonate produces an increase in the repulsive nature strength of cellulose fiber (through its electric double layer), making the suspension more stable. Similar results were obtained with the addition of cationic starch to the cellulose fiber suspension. The cationic starch (positive surface charge) in contact with the cellulose fiber surface (negative surface charge) changes the charge of fiber to positive. The evaluation of concentrations 20, 50 and 100% showed that, regardless the concentration, the electrokinetic potential change profile does not change. By mixing the cellulose fiber suspension with calcium carbonate and cationic starch, it was concluded that the electrokinetic potential is positive for concentrations above 4% of cationic starch in the whole pH range. Thus, it is necessary the addition of 10% of cationic starch related to the cellulose fiber mass to obtain a more stable suspension compared to coagulation.

Lista de Figuras e Tabela

Figura 1: Estrutura da célula de madeira.....	11
Figura 2: Fórmula estereoquímica da celulose.....	13
Figura 2.1: Estrutura de formação da fibra de celulose.....	13
Figura 3: Fórmula da O-acetil-4-O-metilglucuronoxilana da madeira de folhosas.....	14
Figura 4: Fórmula das 4-O-metilglucuronoxilana da madeira de resinosas	15
Figura 5: Moléculas de precursores da lignina.....	17
Figura 6: Modelo da molécula de lignina.....	18
Figura 7: Efeitos do branqueamento sobre as fibras de celulose.....	19
Figura 8: Ilustração dos principais mecanismos que explicam a presença de cargas na superfície de sólidos dispersos em meio aquoso.....	25
Figuras 9: Adsorção preferencial de íons I ⁻ na superfície de cristal de AgI e formando a dupla camada elétrica.....	26
Figuras 10: Modelo de Helmholtz para a dupla camada elétrica.....	27
Figura 11: Modelo de Gouy-Chapman para a dupla camada elétrica.....	28
Figura 12: Variação do potencial elétrico e da carga superficial pelo modelo de Gouy-Chapman.....	29
Figura 13: Modelo de Stern para a dupla camada elétrica.....	30

Figura 14: Curvas de energia de interação em função da distância de aproximação de duas partículas – Teoria DLVO.....	34
Figura 15: Micrografias de fibras de celulose.....	39
Figura 16: Curva de Titulação Coloidais.....	41
Figura 17: Efeito da força iônica (eletrólito simétrico 1:1, NaCl) no potencial zeta de suspensão de celulose 0,5% frente a variação do pH.....	44
Figura 18: Efeito da força iônica (eletrólito assimétrico 1:2, CaCl ₂) no potencial zeta de suspensão de celulose 0,5% frente a variação do pH.....	45
Figura 19: Efeito da força iônica no potencial zeta de suspensão de carbonato de cálcio frente à variação do pH.....	46
Figura 20: Efeito da força iônica (eletrólito simétrico 1:1, NaCl) no potencial zeta de suspensão de celulose 0,5% e carbonato de cálcio precipitado frente a variação do pH.....	48
Figura 21: Efeito da concentração de amido catiônico no potencial zeta em suspensões de fibra de celulose 0,5% frente a variação do pH.....	50
Figura 22: Efeito da adição de carbonato de cálcio precipitado 50% e amido catiônico em suspensão de fibra de celulose no potencial zeta frente à variação do pH.....	52
Tabela 1: Classificação dos colóides de acordo com as fases dispersas e de dispersão.....	22

Sumário

Agradecimentos.....	
Resumo.....	
Lista de Figuras e Tabela.....	
1. Introdução.....	10
1.1. Caracterização Química da Madeira.....	10
1.1.2 Celulose.....	12
1.1.3 Hemicelulose.....	14
1.1.4 Lignina.....	16
1.1.5 Processo de Refino de Fibras de Celulose.....	19
1.1.6 Celulose e Produção de Papel.....	19
1.2. Sistemas Coloidais.....	22
1.2.1 Colóides.....	22
1.2.2 Interfaces Carregadas.....	23
1.2.3 Fenômenos Eletrocinéticos.....	31
1.2.4 Estabilidade Coloidal: Teoria DLVO.....	32
2. Objetivos.....	36
3-Experimental.....	37
3.1 Preparação das Soluções Eletrolíticas.....	37
3.2 Preparação das Suspensões Fibras de Celulose.....	37
3.3 Titulação Coloidal de Fibras de Celulose.....	37
3.4 Medida do Potencial Eletrocinético (Zeta).....	38.
3.5 Métodos Físicos de Caracterização: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	38
4. Resultados e Discussão.....	39

4.1 Micrografias das Fibras de Celulose.....	39
4.2 Titulação Coloidal de Fibras de Celulose.....	41
4.3 Estudo da Estabilidade Coloidal da Fibra de Celulose Variando a Força Iônica do Meio e o Tipo de Eletrólito Utilizado.....	42
5. Conclusões.....	53
6. Trabalhos Futuros.....	54
7.Referências.....	55
8 Referências Consultadas.....	57

Introdução

1.1- Caracterizações químicas da madeira

A madeira é um material constituído principalmente por dois tipos de compostos: os componentes estruturais, que incluem a celulose, as hemiceluloses e a lignina e que são macromoléculas responsáveis pelas propriedades mecânicas da madeira, e os componentes não estruturais, constituídos por substâncias com massa molecular baixa ou média do tipo orgânico (geralmente designados extrativos) ou inorgânico (cinzas).

A composição química da madeira varia entre 40-50% de celulose, 20-30% de hemiceluloses, 20-35% de lignina e 0-10% de extrativos. A composição química da madeira de folhosas e de resinosas é diferente: as folhosas apresentam, em média, maior quantidade de polissacarídeos e extrativos, enquanto que as resinosas possuem teores de lignina mais elevados. [1]

Dentre os componentes estruturais, o principal componente da parede celular de folhosas e resinosas é a celulose, um polímero linear de grau de polimerização elevado, responsável por grande parte das propriedades da madeira. As hemiceluloses são polímeros lineares ramificados com grau de polimerização baixo e que, à semelhança da celulose, funcionam como material estrutural, além de servirem como substância de reserva. O último componente estrutural é a lignina, uma substância amorfa com estrutura tridimensional que é responsável pela rigidez da parede celular e conseqüente resistência mecânica. Os extrativos são moléculas pequenas cuja designação advém de poderem ser retirados da madeira através de solventes. Muitas vezes exercem funções de defesa contra xilófagos, outras são responsáveis pela cor e cheiro das madeiras, mas na maioria das vezes não se conhece sua função específica.

A parede celular da madeira é constituída essencialmente por uma parede primária (P), uma parede secundária dividida em três camadas (S1, S2 e S3) segundo a orientação das microfibrilas da celulose, e uma camada interna denominada de camada verrugosa (W). O espaço entre as fibras ou traqueídos é a lamela média (ML) que, embora inicialmente seja constituída por substâncias pecticas, no final é quase exclusivamente lignina. (Figura 1). Na parede primária predomina a lignina, enquanto a camada S1 da parede secundária a proporção é de cerca de 29% de lignina, 36% de celulose e 36% de hemiceluloses. Nas camadas S2 e S3 predomina a celulose, representando quase 60%. [1]

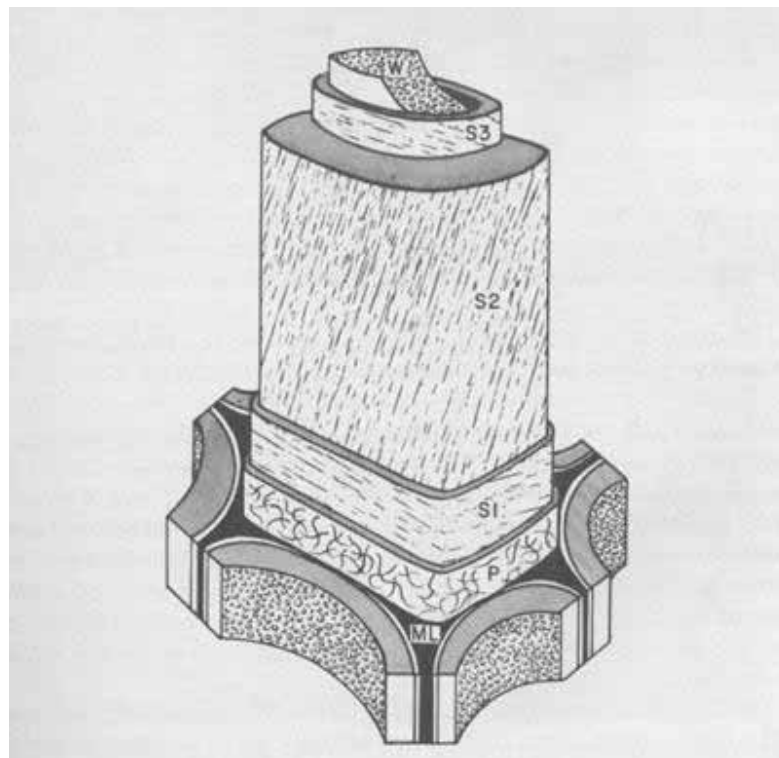


Figura 1: Estrutura da célula de madeira. [2]

1.1.2 - Celulose

A celulose é o composto natural mais abundante na natureza e predomina na madeira de folhosas e resinosas. É um homopolissacarídeo com um grau de polimerização de cerca de 10000, composto unicamente por unidades de β -D-glucopiranosose unidas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$. A unidade estrutural é a celobiose que resulta da união de duas células de β -D-glucopiranosose com libertação de uma molécula de água (Figura 2). A união entre monômeros β e a conformação em cadeira das unidades de β -D-glucopiranosose permite que se formem ligações alinhadas no plano termodinamicamente estável. A proximidade entre as moléculas de celulose e a presença de grupos hidroxílicos (OH) na sua estrutura favorece a formação de ligações de hidrogênio entre as cadeias, que só são possíveis dada a linearidade das moléculas. Estas ligações, juntamente com as forças de van der Waals entre os vários planos, permitem que se forme uma estrutura compacta e ordenada que constitui a estrutura cristalina da celulose. As zonas cristalinas, que alternam com zonas amorfas, correspondem a cerca de dois terços da celulose presente na madeira. Apesar da natureza higroscópica das moléculas individuais de celulose, a absorção de moléculas de água só é possível nas zonas amorfas devido à falta de espaços vazios na estrutura cristalina. Os grupos hidroxílicos são os grupos mais abundantes na molécula de celulose, seguidos pelas ligações acetal que formam o anel das piranoses. A hidrólise e a oxidação são os processos químicos degradativos mais importantes. A hidrólise ataca as ligações éster e acetal o que pode acontecer em meio ácido ou alcalino, sendo a celulose mais susceptível ao ataque ácido. A celulose é bastante sensível à oxidação, onde se converte os grupos hidroxílicos primários principalmente no carbono C6 da celulose em grupos carboxílicos.

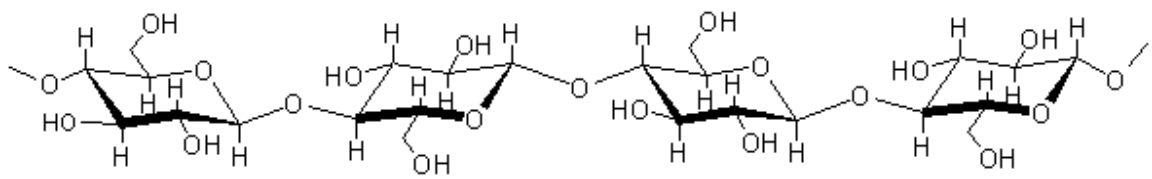
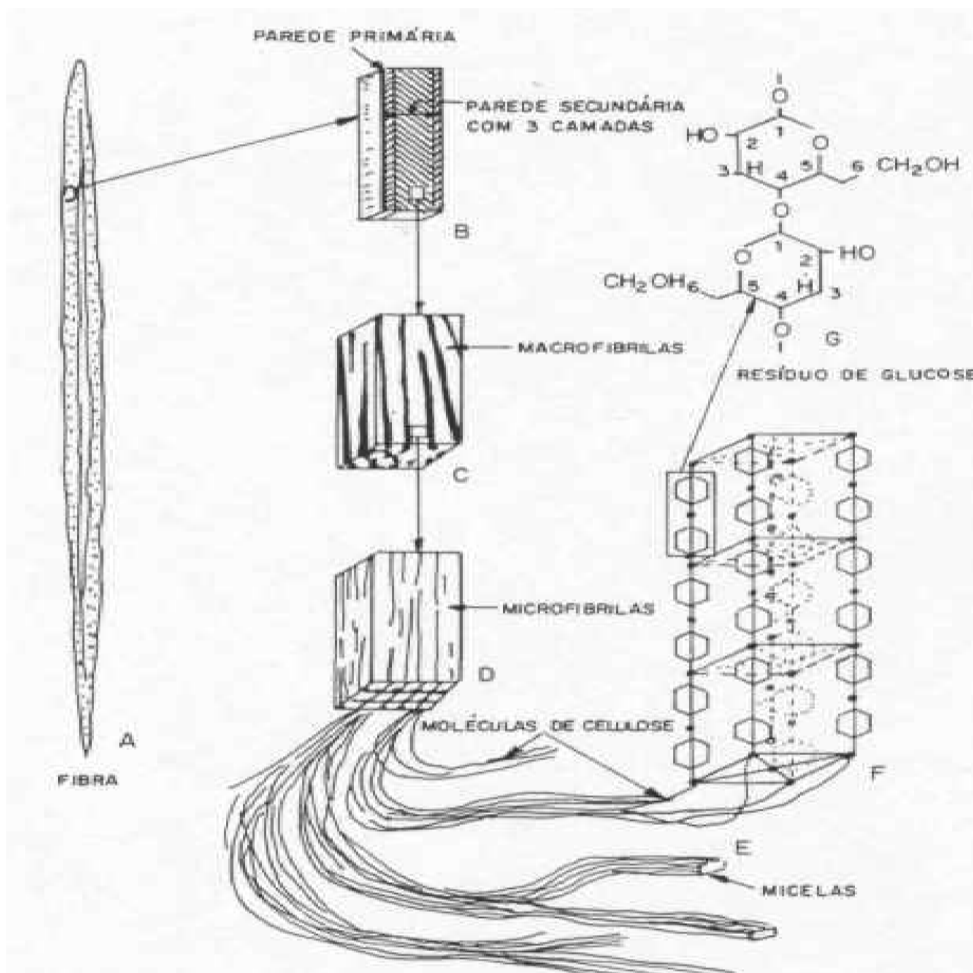


Figura 2: Fórmula estereoquímica da celulose. [2]

A aglomeração dessas cadeias poliméricas levam a formação da fibra de celulose, como esquematizado na figura 2.1.



Fonte: www.enq.ufrgs.br/cursos/grad/Celulose/Apostila%20de%20celulose.doc

Figura 2.1 Estrutura de formação de uma fibra de celulose a partir da polimerização da glicose.

1.1.3- Hemicelulose

As hemiceluloses são heteropolímeros polissacarídeos com cadeias menores do que as da celulose e com uma estrutura linear ramificada. Os constituintes monoméricos das hemiceluloses são sobretudo pentoses e hexoses, mas também contêm ácidos hexurônicos e desoxihexoses. As hemiceluloses de folhosas e resinosas diferem não só em percentagem, mas também em composição química.

As xilanas são a família de hemiceluloses mais importante na madeira de folhosas, onde representam entre 15-30%, e são constituídas por uma cadeia principal de unidades de β -D-xilopirranose unidas por ligações β -(1 \rightarrow 4), com ramificações de ácido 4-O-metilglucurónico unidos à cadeia principal por ligações α -(1 \rightarrow 2). Alguns grupos OH dos carbonos C2 e C3 são substituídos por grupos O-acetil (Figura 3). Além destes açúcares, estas hemiceluloses apresentam pequenas quantidades de rarnose e ácido galacturónico. O grau de polimerização médio das hemiceluloses varia entre 100-200.

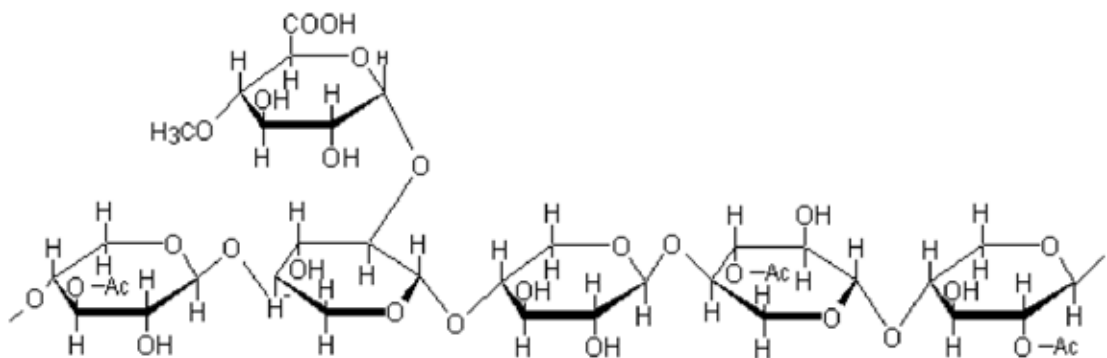


Figura 3: Fórmula das O-acetil-4-O-metilglucuronoxilanas da madeira de folhosas. [2]

As xilanas das resinosas (arabino-4-O-metilglucuronoxilanas) correspondem a 10-15% da madeira e não são acetiladas. Além das ramificações de ácido glucurónico possuem ainda unidades de α -L-arabinofuranose ligadas à cadeia principal por ligações glicosídicas α -(1 \rightarrow 3) (Figura 4).

As resinosas contêm 20-25% de mananas que têm uma cadeia principal de β -D-manopiranosose e β -D-glucopiranosose na proporção de 3:1, à qual estão ligadas unidades de α -D-galactopiranosose por ligações glicosídicas α -(1 \rightarrow 6) e grupos acetilo. Estes se encontram normalmente nos carbonos C2 e C3 das unidades de manose, mas também podem ser encontrados nas unidades de glicose. Na madeira de folhosas, onde representam cerca de 3-5%, as mananas possuem uma cadeia principal não ramificada, com unidades de β -D-manopiranosose e β -D-glucopiranosose unidas por ligações β -(1 \rightarrow 4), pelo que são chamadas de glucomananas. Em média existem 1,5-2 unidades de β -D-manopiranosose por cada unidade de β -D-glucopiranosose.

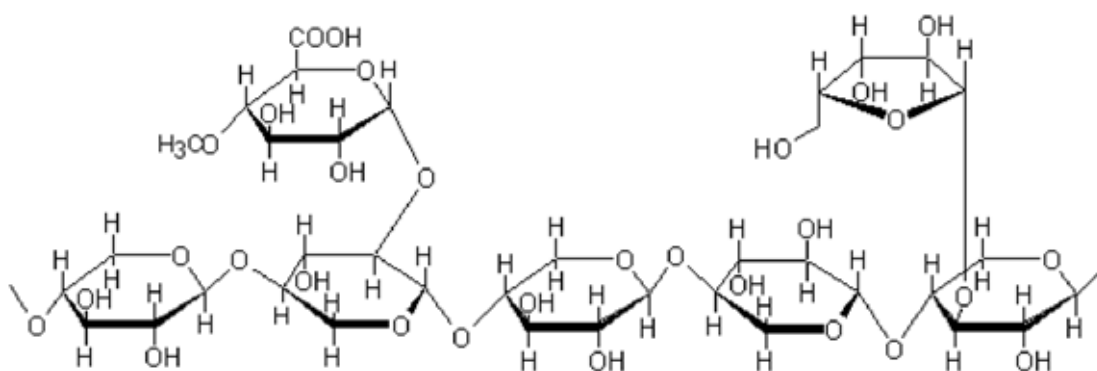


Figura 4: Fórmula das 4-O-metilglucuronoxilanas da madeira de resinosas. [2]

As galactanas são hemiceluloses minoritárias, que correspondem a 0,5-3% da madeira, Normalmente as galactanas apresentam muitas ramificações. No larício, as arabinogalactanas apresentam ramificações de glucose, galactose e arabinose com várias combinações. Nas folhosas, as galactanas (ramnoarabinogalactanas) são menos ramificadas e contêm unidades de ramnose. Além das xilanas, mananas e galactanas existem em algumas folhosas e resinosas pequenas quantidades de galacturanas (cerca de 1%) e arabinanas.

As hemiceluloses não são cristalinas pelo que as ligações químicas e os grupos funcionais estão mais acessíveis ao ataque químico. Os grupos hidroxílicos são os mais abundantes, seguidos das ligações acetal nos anéis dos açúcares e das ligações éster aos grupos acetil. À semelhança da celulose, os principais processos degradativos são a hidrólise em meio ácido e a oxidação. A hidrólise ataca as ligações acetal e éster, o que em meio ácido leva à formação de ácido acético, aumentando a acidez do meio e conduzindo ao ataque de novos grupos. Oxidantes como cloro, bromo ou iodo convertem os grupos aldeído em ácidos aldónicos. As hemiceluloses são solúveis em bases e algumas, tais como as glucomanas com alto teor em galactose, são solúveis em água. As hemiceluloses são mais susceptíveis à biodegradação que a celulose, pois são mais facilmente atacadas pelas enzimas dos fungos, sendo atacadas por fungos da podridão branca, castanha e branda.

1.1.4 - Lignina

A lignina é um polímero fenólico polidisperso, composto por unidades de fenilpropano substituídas por grupos hidroxila e metoxila, formando uma rede tridimensional. A construção da molécula de lignina envolve sistemas biológicos, bioquímicos e químicos complicados, mas numerosos estudos confirmaram que os precursores da lignina são o álcool p-cumarílico, coniferílico e sinapílico (Figura 5)

Nas resinosas o principal precursor é o álcool coniferílico que forma a lignina guaiacífica (lignina G) e nas folhosas é o álcool coniferílico e o álcool sinapílico que formam a lignina guaiacífica-siringífica (lignina G-S).

Álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico,

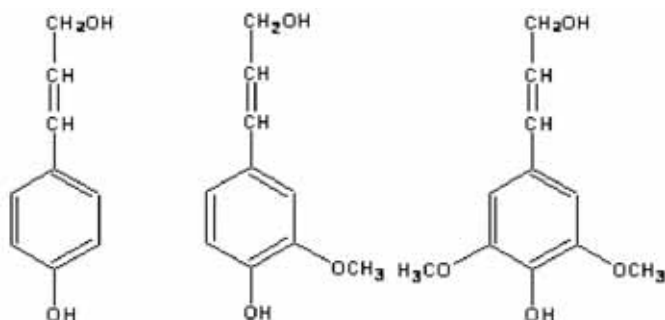


Figura 5: Moléculas precursoras da lignina. [3]

A polimerização dos precursores inicia-se com a formação de um radical fenólico estabilizado por ressonância devido a ação enzimática, seguida da formação de dímeros que reagem formando moléculas com três, quatro, cinco ou mais unidades de fenil-propano. A formação das macromoléculas de lignina não resulta de um processo regular, definido geneticamente, mas por ligações ao acaso dos oligômeros, dando origem a um polímero não linear. Apesar de as ligações serem ao acaso, para cada espécie, a percentagem de cada tipo de ligação é relativamente constante. A ligação que predomina é a ligação β -O-4, representando cerca de 50% das ligações na lignina de resinosas e 60% na das folhosas. Além desta ligação formam-se também outras ligações éter α -O-4 e 4-O-5 e várias ligações C-C, β -5, β - β , 5-5, e β -1, dando origem a uma rede tridimensional complexa como mostrado na Figura 6.

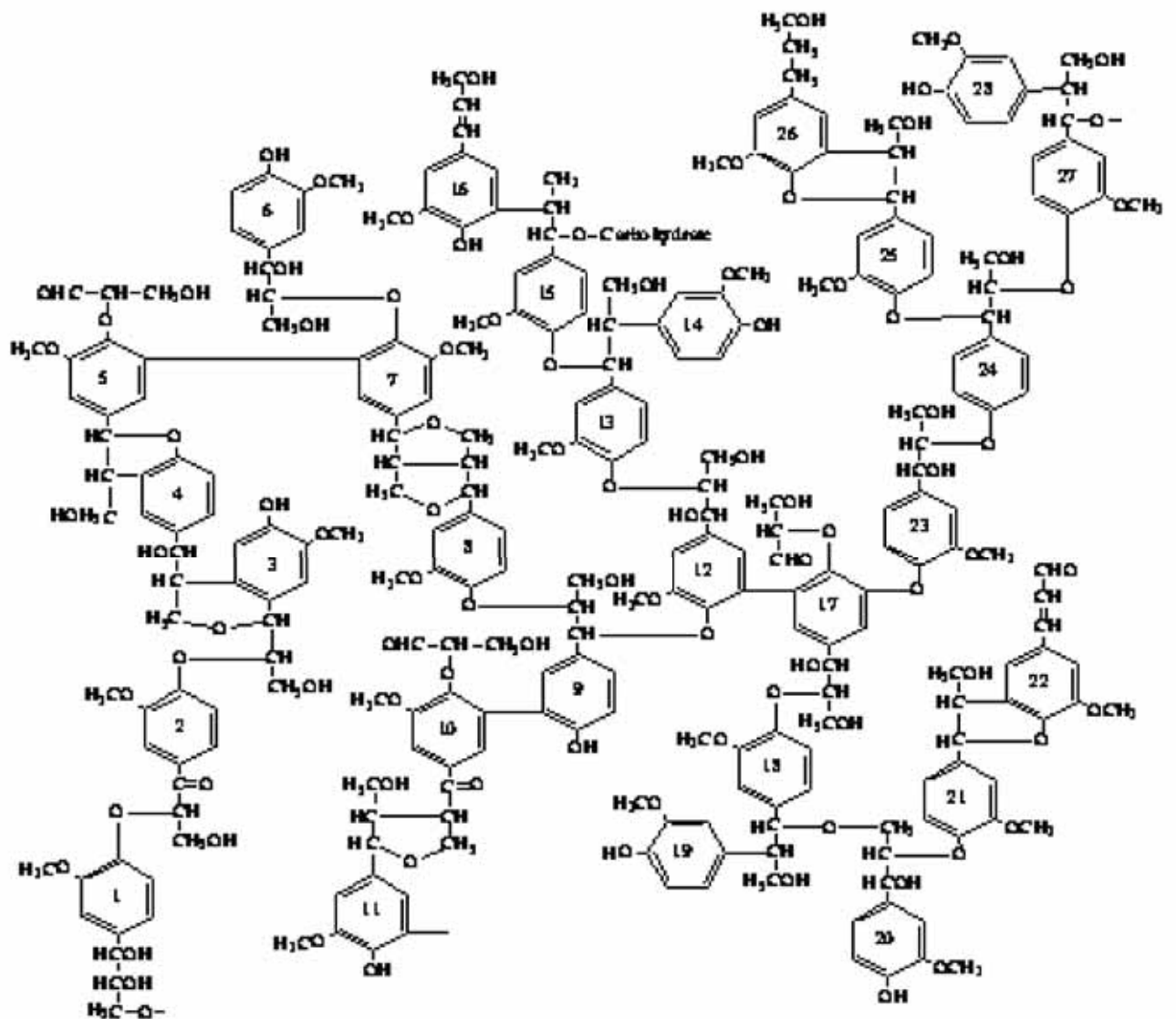


Figura 6: Modelo da molécula de lignina de uma resinosa, proposto por Sakakibara (1980). [3]

A lignina é uma substância amorfa sem estrutura supramolecular organizada. Ao microscópio a lignina tem uma aparência mais ao menos esférica com partículas entre 10-100 nm. Apresenta peso molecular médio de 20.000 para resinosas e um pouco menor para folhosas (cerca de 100 monômeros) e pouco absorve pouca umidade.

1.1.5 Processo de refino das fibras de celulose

As fibrilas que constituem as células (fibras) são compostas de cristalitos de celulose, e quando as fibras são imersas em água no processo de refino das fibras de celulose, uma quantidade de água é absorvida por todas as superfícies cristalinas expostas, provocando o seu inchamento e diminuição da atração entre as fibrilas. A ação mecânica de cisalhamento das fibras através de equipamentos denominados de refinadores acelera este inchamento, deixando expostas as superfícies anteriormente situadas no interior das fibras, ocasionando desta forma um aumento da superfície externa. O aumento da superfície exposta promove um maior número de contatos e ligações entre as fibras, resultando com isso um papel mais resistente. Com isso, a operação de refino das fibras de celulose, que é um processo bastante complexo, é de fundamental importância na fabricação de papel. A Figura 7 mostra alguns efeitos ocasionados sobre as fibras na operação de refino.

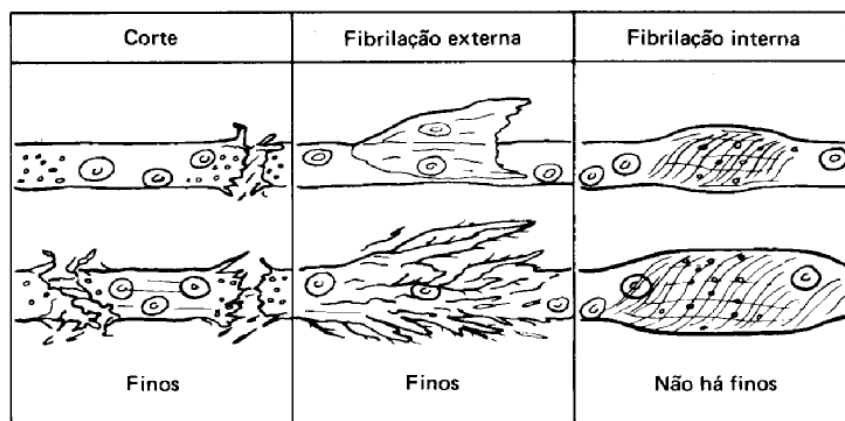


Figura 7 – Efeitos do branqueamento sobre as fibras. [4]

1.1.6 Celulose e Produção de Papel

Do ponto de vista químico, as fibras de celulose são formadas pelas interações entre as moléculas de celulose, proporcionadas pelas ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila dos

monômeros de glicose. São essas mesmas ligações de hidrogênio que permitem a formação de folhas de papel: além dos agentes colantes adicionados à mistura, as fortes interações entre as fibras são proporcionadas pelas ligações de hidrogênio, garantindo a resistência aos papéis destinados a tão variados fins.

A obtenção da celulose que será usada na fabricação do papel começa com o corte das árvores nas áreas de reflorestamento. Após a remoção dos galhos, as toras de madeira são cortadas em tamanhos apropriados e transportadas para a fábrica. Lá, a madeira é descascada e as cascas removidas são utilizadas para geração de energia, por meio de sua queima. As toras descascadas são lavadas e picadas em cavacos com dimensões específicas, a fim de facilitar a difusão dos reagentes químicos que serão utilizados. Na forma de cavacos, a madeira está pronta para ir para a polpação.

O processo de polpação tem como objetivo facilitar a separação das fibras e melhorar suas propriedades para a fabricação do papel. A polpação pode ser realizada por meio de um processo químico, no qual é retirada da madeira a maior parte da lignina, além de outros constituintes menos abundantes. Com a utilização desse processo químico, somente 40% a 50% da massa total inicial da madeira é aproveitada. Outros processos, nos quais a madeira é desfibrada mecanicamente com mínima remoção de seus constituintes, também podem ser utilizados. Esses processos levam a um aproveitamento quase total da madeira e, por isso, são chamados de polpações de alto rendimento.

O processo químico de polpação mais utilizado no Brasil é o processo *kraft*. Na polpação *kraft*, os cavacos de madeira são submetidos à reação com uma solução contendo hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S): o “licor branco”. Isso ocorre dentro de um equipamento chamado de digestor, mantido a altas pressões e temperaturas. Os produtos químicos utilizados reagem com a lignina, fragmentando-a em substâncias de baixa massa molar que se solubilizam na solução alcalina e que podem ser removidas das fibras por inúmeras etapas de lavagem. A polpa ou pasta celulósica resultante da polpação (polpa marrom) ainda não é adequada para a produção de determinados tipos

de papel, exatamente pela sua coloração escura. Essa coloração é devida, principalmente, a pequenas quantidades de lignina que não foram removidas das fibras, chamada agora de lignina residual. Com o objetivo de obter polpas totalmente brancas, é necessário remover essa lignina, através de um processo químico de branqueamento. Esse procedimento é muito difícil, já que a lignina residual encontra-se fortemente ligada às fibras. Por isso, o branqueamento deve ser realizado em diversas etapas, garantindo a obtenção de polpas de alvuras elevadas, com mínima degradação da celulose. Nos vários estágios do processo de branqueamento da celulose, podem ser utilizados reagentes químicos como cloro (Cl_2), dióxido de cloro (ClO_2), hipoclorito de sódio (NaClO), oxigênio (O_2) e ozônio (O_3), dentre outros. Entre um estágio de branqueamento e outro, a polpa (suspensão rica em celulose) é lavada com grande quantidade de água, para que as substâncias responsáveis pela coloração possam ser removidas. Quando a polpa celulósica atinge um nível de brancura adequado, passa-se à etapa de formação da folha, que é o produto final das fábricas de celulose. Isto é feito em uma máquina especial, na qual a polpa é continuamente depositada sobre uma tela. Então, a água é removida pela parte de baixo da tela, por vácuo, e em seguida a celulose é seca e enrolada em grandes bobinas. Nem sempre as indústrias que produzem a celulose fabricam também o papel. Assim, para ser enviada às fábricas de papel, a folha de celulose contínua é geralmente cortada em folhas individuais e, então, enfardada. [5]

O conjunto de etapas da conversão de madeira (celulose) em papel envolve muitas interações químicas de superfície. Interações entre fibras e partículas coloidais, polímeros e corantes são fundamentais para a produção do papel. O entendimento dessas interações de superfície pode ser muito útil para o desenvolvimento de produtos e melhoria na resolução de problemas operacionais.

1.2- Sistemas Coloidais

1.2.1 - Colóides

Colóides são misturas heterogêneas de pelo menos duas fases distintas, com a matéria de uma das fases na forma finamente dividida (sólido, líquida ou gasosa), denominada fase dispersa, misturada com a fase contínua (sólido, líquida ou gasosa), denominada meio de dispersão. A Tabela 1 apresenta como se podem classificar os diferentes tipos de suspensões coloidais levando-se em consideração o estado físico da fase dispersa e do meio de dispersão. [6]

Tabela 1: Classificação dos colóides, de acordo com as fases dispersas e de dispersão. [6]

Colóide	Fase Dispersa	Fase de Dispersão	Exemplo
Aerossol líquido	<i>Líquido</i>	<i>Gás</i>	Neblina, desodorante
Aerossol sólido	<i>Sólido</i>	<i>Gás</i>	Fumaça
Espuma	<i>Gás</i>	<i>Líquido</i>	Espuma de sabão
Espuma sólida	<i>Gás</i>	<i>Sólido</i>	Isopor
Emulsão	<i>Líquido</i>	<i>Líquido</i>	Leite, maionese
Emulsão sólida	<i>Líquido</i>	<i>Sólido</i>	Margarina, pérola
Sol	<i>Sólido</i>	<i>Líquido</i>	Tinta
Sol sólido	<i>Sólido</i>	<i>Sólido</i>	Vidro

A ciência dos colóides está relacionada com o estudo dos sistemas nos quais pelo menos um dos componentes da mistura apresenta uma dimensão no intervalo de 1 a 1000 nanômetros e também soluções de macromoléculas são consideradas colóides porque a dimensão das macromoléculas não está no intervalo de tamanho coloidal e apresentam as propriedades características dos colóides. [6]

1.2.2 Interfaces Carregadas

As diferentes interações entre a fase dispersa (partículas) e a de dispersão (contínua) constituem um dos pontos críticos no estudo do comportamento e da estabilidade dos colóides. As propriedades físicas e químicas de ambas as fases controlam essas interações, como as de superfície que incluem as forças coulombianas de repulsão eletrostática, as de atração de van der Waal, as de repulsão estérica e as de solvatação. Forças hidrodinâmicas (difusão) também atuam no sistema de multipartículas dispersas simultaneamente as interações de superfície. Portanto, esses sistemas de partículas coloidais precisam de um modelo sistematizado para explicar a influencia das interações na estabilidade cinética e termodinâmica dos sistemas coloidais. [6]

Este modelo de sistema coloidal pressupõe muitos equilíbrios químicos nas fases, ocorrendo dependentes do tempo e que resultam na agregação de partículas de uma dispersão sólido - líquido. Essas unidades cinéticas (partículas/gotas) podem permanecer estáveis e constantes com o tempo devido à afinidade entre a superfície da partícula e o solvente. Esse tipo de interação é classificado como colóide liofílico (do grego *luen* = solvente + *philein* = gostar de). No entanto, se as unidades cinéticas não permanecerem estáveis com o tempo devido às interações entre elas e vierem a agregar-se, formarão unidades maiores que se sedimentam sob a ação do campo gravitacional, separando assim a fase dispersa da contínua. Esse sistema é conhecido como colóide liofóbico (repulsão ao solvente – *phobos* = repelir). [6]

As dispersões coloidais aquosas são também sensíveis à presença de eletrólitos e de polieletrólitos (polímeros carregados de alta massa molecular). As partículas coloidais podem agregar-se irreversivelmente na presença de eletrólitos e resultar em agregados grandes e compactos (coágulos) por um processo chamado coagulação, enquanto na presença de polieletrólitos pode haver

a formação de agregados menos densos (flóculos), os quais podem ser facilmente rompidos e redispersos por agitação mecânica.

A adição de eletrólitos ou polieletrólitos, além do fato de a maioria das substâncias quando suspensas em um meio polar (por exemplo, aquoso) adquirem carga elétrica superficial por diversos mecanismos, como ilustrado na figura 8, a existência dessas cargas elétricas superficiais é responsável por várias propriedades dos materiais e dá origem a importantes fenômenos relacionados à presença de um campo elétrico. De particular interesse entre os chamados fenômenos eletrocinéticos está a eletrosmose, o potencial de escoamento e o potencial de sedimentação, além de fenômenos estudados mais recentemente como o eletroacústico, para a avaliação do potencial eletrocinético, que será discutido posteriormente. [7]

Como uma superfície carregada dá origem a um campo elétrico e este atrai os íons nas proximidades, para este conjunto formulou-se o conceito da chamada “Dupla Camada Elétrica”.

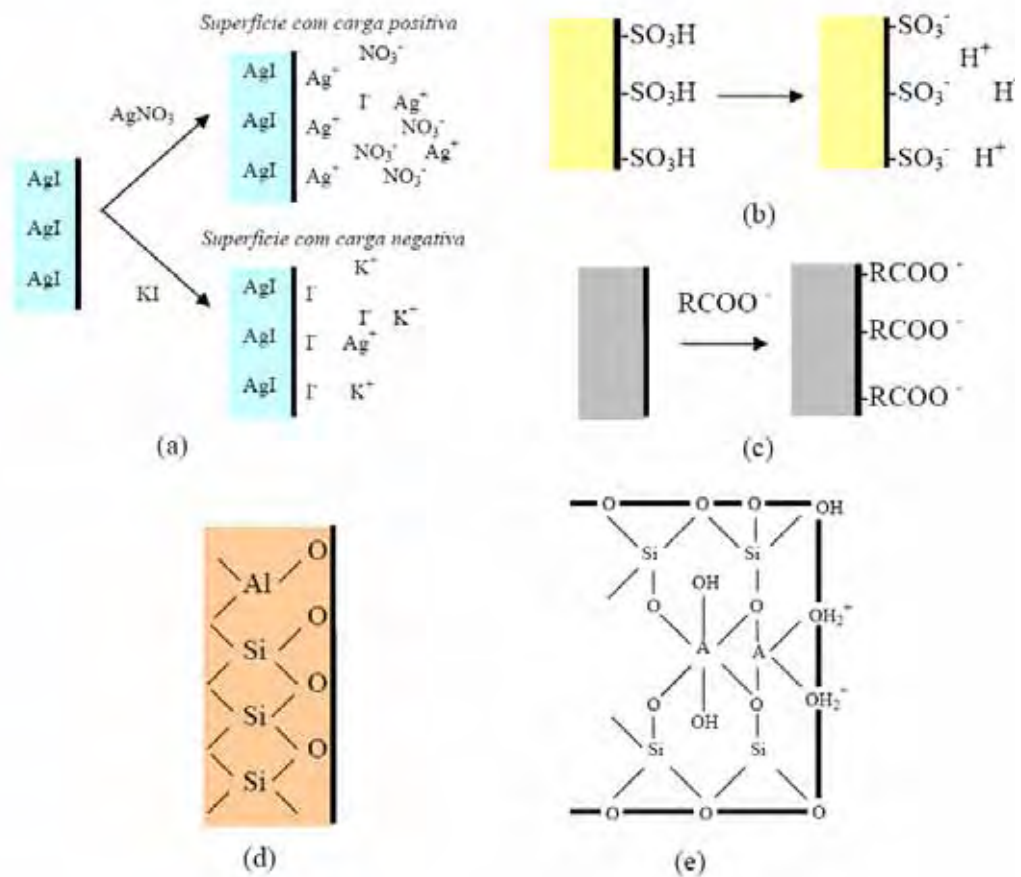


Figura 8: Ilustração dos principais mecanismos que explicam a presença de cargas na superfície de sólidos dispersos em meio aquoso (a) solubilização diferencial, (b) ionização de grupos superficiais, (c) adsorção de íons da solução, (d) substituição de íons na estrutura cristalina, (e) Clivagem de estruturas cristalinas anisotrópicas. [8]

Uma superfície carregada irá atrair íons de carga oposta, ou contra-íons. A esse conjunto dá-se o nome de dupla camada elétrica. Como o princípio da neutralidade elétrica deve ser mantido, a carga líquida de um lado da interface deve ser balanceada pela carga do outro lado da interface, como mostra a figura 9.

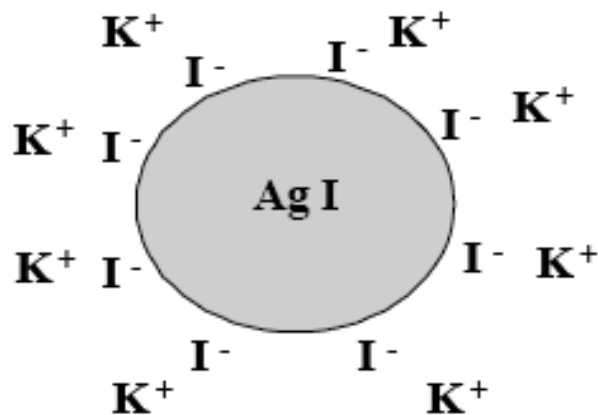


Figura 9: Adsorção preferencial de íons I na superfície de um cristal de AgI, formando a dupla camada elétrica. [8]

Uma grande dificuldade tem sido justamente determinar a espessura dessa camada, ou seja, a distribuição de cargas na solução adjacente à interface. A primeira teoria desenvolvida nesse sentido foi proposta por Helmholtz. Segundo ele, os contra-íons ligam-se diretamente à superfície carregada, neutralizando-a e formando uma estrutura similar a um capacitor elétrico plano, como ilustrado na figura 10. De acordo com esse modelo, a dupla camada elétrica apresentava espessura molecular e o potencial elétrico, dado pela equação 1.1, cairia bruscamente a zero, o que não era compatível com os resultados experimentais observados. [8]

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{4\pi\delta} \psi_0 \quad (1.1)$$

Onde ε é a constante dielétrica do meio, ψ_0 é a diferença de potencial sólido-líquido e δ é a distância da superfície.

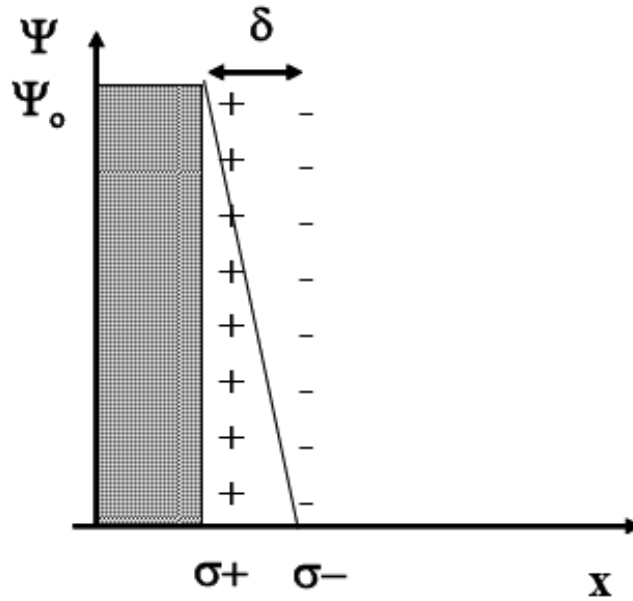


Figura 10: Modelo de Helmholtz para a dupla camada elétrica, incluindo a distribuição de contra-íons nas proximidades da superfície carregada.

Alguns anos depois, Gouy e Chapman propuseram outra teoria, levando em conta que a agitação térmica provoca uma difusão dos contra-íons na solução, afastando-se da superfície. Por este modelo de Dupla Camada Elétrica, ilustrado na figura 11, na região mais próxima à interface, onde a concentração de contra-íons é maior (dominam as forças atrativas), o potencial elétrico cai mais rapidamente. Por outro lado, nas regiões mais afastadas da interface, onde dominam as forças repulsivas devidas ao movimento térmico e a concentração de contra-íons diminui, a intensidade do campo elétrico cai mais gradativamente.

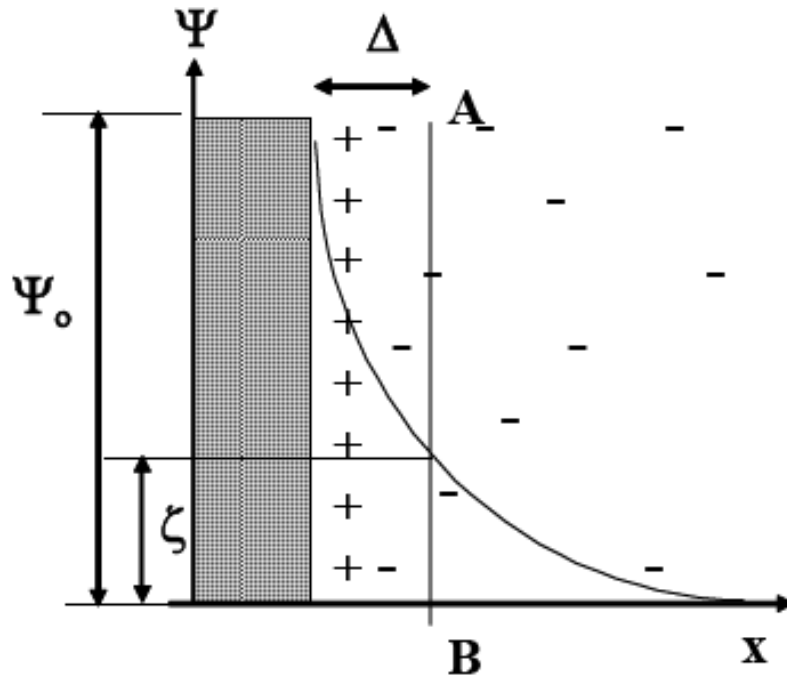


Figura 11: Modelo de Gouy-Chapman para a dupla camada elétrica, mostrando também a distribuição de contra-íons e o comportamento do potencial elétrico segundo este modelo.

A figura 12 mostra que, quanto maior a concentração de eletrólito no meio, mais brusca é a queda no potencial com a distância (Figura 12b). Além disso, observa-se que, para uma mesma concentração, a espessura da dupla camada diminui com o aumento da valência. (figura 12c). Na figura 12 (b) vê-se que, para um mesmo potencial na superfície, quanto maior a concentração do eletrólito, maior a carga superficial. [9]

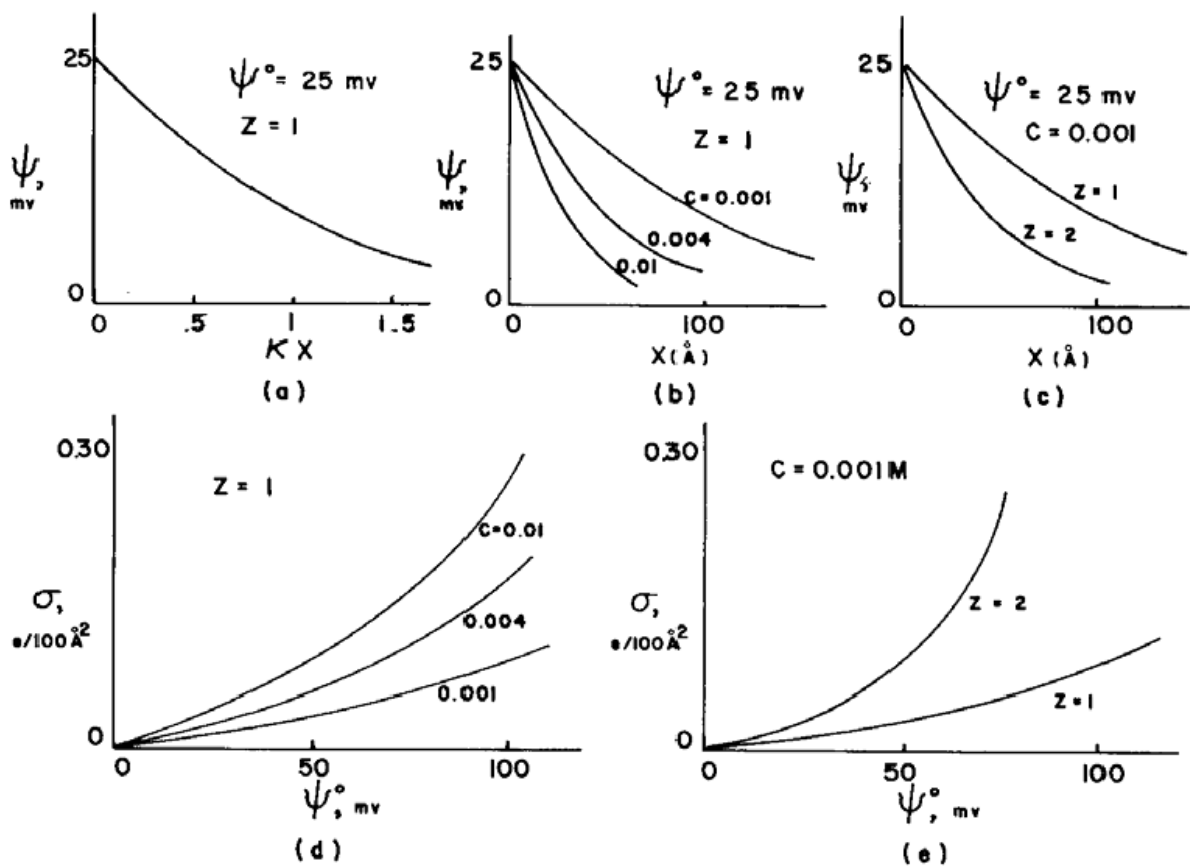


Figura 12: Variação do potencial elétrico e da carga superficial pelo modelo de Gouy-Chapman. [8]

Embora útil esse modelo é inadequado para superfícies com elevadas densidades de carga, uma vez que ele negligencia a dimensão dos íons e ignora sua natureza discreta, ou seja, a carga tem uma distribuição contínua. Além disso, não explica como pode ocorrer uma inversão no sinal do potencial zeta.[8]

Posteriormente, para contornar essa limitação, Stern propôs um modelo semi-empírico levando em conta as observações experimentais não explicadas satisfatoriamente pelo modelo de Gouy-Chapman. Para isto, assumiu que os íons têm dimensão finita e que ocorrem interações específicas dos íons com a superfície. Stern dividiu a região da solução em duas partes: uma camada de contra-íons fortemente ligados a superfície (como no modelo de Helmholtz), adsorvidos em sítios

fixos, na qual o potencial elétrico cai abruptamente, e outra camada difusa (como no modelo de Gouy-Chapman), na qual o potencial cai gradativamente, conforme mostrado na figura 13.

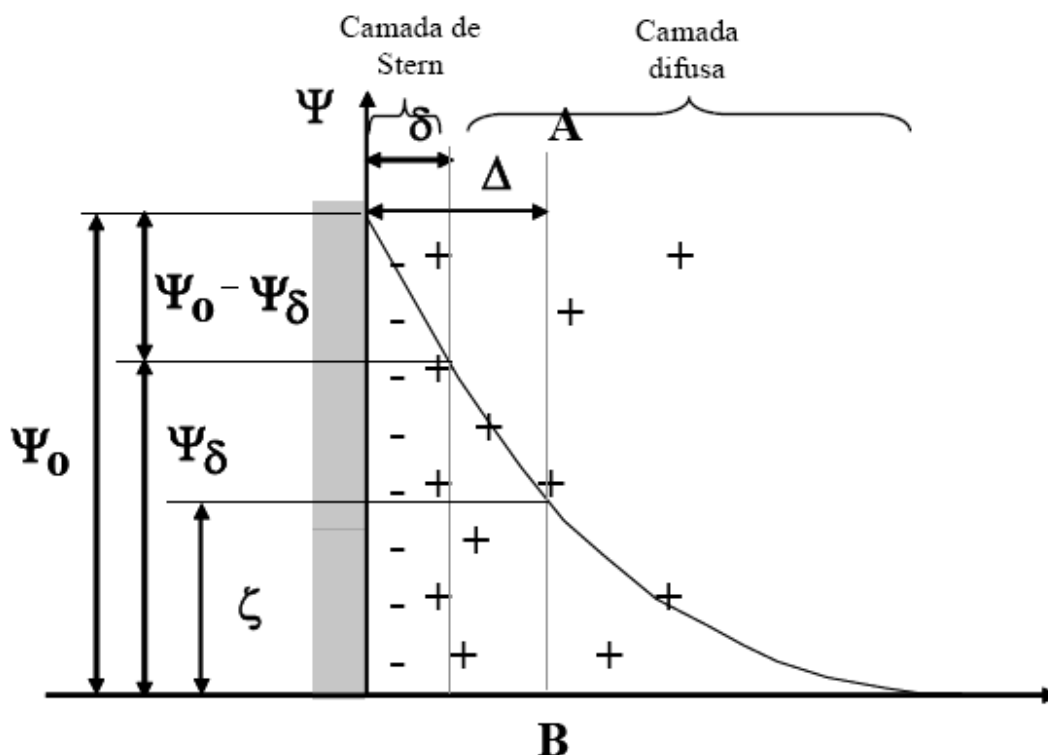


Figura 13: Modelo de Stern (Stern-Gouy-Chapman) para a dupla camada elétrica. [8]

Com esses ajustes, o modelo de Stern explica satisfatoriamente porque contra-íons com mesma valência produzem efeitos diferentes sobre a dupla camada elétrica, já que sua interação será função da polaridade, do raio de hidratação, além do diâmetro real.

Em consequência da existência da Dupla Camada Elétrica, quando uma partícula se movimenta em um meio líquido, leva, junto com si, uma camada contendo os contra-íons mais fortemente ligados a ela. Os demais íons permanecem imóveis, com a fase “*bulk*”. O potencial elétrico nesta camada é denominado potencial zeta (ζ) ou potencial eletrocinético.

Deve-se ter em mente que o potencial zeta refere-se ao plano onde ocorre o movimento da partícula em relação ao meio, e é diferente do potencial na camada de Stern (ψ_0), que compreende os íons fortemente ligados à superfície.

1.2.3 Fenômenos Eletrocinéticos

A determinação do potencial zeta deve-se da separação de cargas existentes numa interface partícula-líquido dando origem a uma variedade de fenômenos dinâmicos associados aos sistemas coloidais, conhecidos como *efeitos eletrocinéticos*. Classicamente, existem cerca de quatro efeitos distintos, os quais dependem da maneira pela qual o movimento das partículas é induzido: *eletroforese*, *eletroosmose*, *potencial de escoamento* e *potencial de sedimentação*. O potencial termodinâmico para os fenômenos eletrocinéticos não é a carga superficial em si, mas a carga líquida na interface entre o líquido que está hidrodinamicamente ligado à superfície da partícula e o volume do fluido solvente. [8]

Além dos quatro fenômenos eletrocinéticos clássicos, existem outros efeitos em sistemas dispersos chamados *eletroacústicos*, o qual se utilizará nesse trabalho. Essa técnica se baseia nos seguintes fenômenos: quando um campo elétrico alternado é aplicado a uma suspensão coloidal, as partículas irão se mover em função da polaridade do campo e da carga elétrica efetiva associada à superfície do material. Como há uma diferença de densidade entre as partículas e o líquido, este movimento oscilatório das partículas resulta no desenvolvimento de ondas acústicas propagando-se no líquido. Este efeito foi denominado Amplitude Sônica Eletrocinética ou ESA (Electrokinetic Sonic Amplitude) e, podendo ser medido, oferece informações indiretas do valor das cargas superficiais [10].

A ESA é a amplitude de pressão gerada por um colóide por unidade de intensidade de campo elétrico e possui unidades SI de Pascal por Volt por metro. A ESA é proporcional à mobilidade

eletroforética, que é representada em termos de velocidade normalizada pela intensidade do campo elétrico aplicado, sendo dada pela equação (1):

$$ESA = \mu D \varphi c \Delta \rho (E) \quad (1)$$

onde μD é a mobilidade eletroforética das partículas, φ é a fração volumétrica, c é a velocidade do som no solvente em questão e $\Delta \rho$ é a diferença de densidade entre a partícula e o solvente. O sistema de medidas eletrocinéticas utilizado neste trabalho foi o Colloidal Dynamics AcoustoSizer II, composto por uma unidade de geração de RF (radiofrequência), uma célula de medição (que contém as sondas eletroacústica, de pH, de condutividade e de temperatura) com uma jaqueta acrílica externa para o controle de temperatura através de circulação de água, uma bureta digital (para realizar titulações potenciométricas) e uma unidade de interface para computador tipo IBM-PC.

1.2.4 Estabilidade Coloidal: teoria DLVO (Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek)

O potencial eletrocinético ou zeta é dessa forma um importante parâmetro para se avaliar a estabilidade de um sistema coloidal. Se o potencial zeta de uma suspensão for elevado (superior a +30mV ou inferior a -30mV), as partículas tenderão a se repelir uma das outras, e o sistema será estável. Por outro lado, se o potencial zeta for baixo ou nulo, haverá tendência à aproximação das partículas, e a suspensão pode flocular mais facilmente.

Essa estabilidade está relacionada principalmente a forças elétricas. Da física sabemos que partículas carregadas com o mesmo sinal elétrico se repelem e de sinais contrários se atraem, essas interações de atração e repulsão geram, portanto num sistema forças atrativas e repulsivas. A teoria DLVO considera essas energias de interação que normalmente são consideradas influentes na agregação e dispersão em sistemas coloidais como as:

- Forças de van der Waals, e
- Forças entre as duplas camadas elétricas das partículas.

As forças de van der Waals para duas partículas de mesma natureza, em água ou outro solvente, são sempre atrativas. Elas dependem da natureza da partícula e do solvente e da distância entre as partículas, do valor do pH do meio nem significativamente da concentração de eletrólito da solução.[11]

O efeito resultante da interação entre as duplas camadas elétricas de partículas com cargas superficiais idênticas é a repulsão, e esta depende da distancia entre as partículas, da magnitude da carga ou potencial de superfície e, em muitos casos, do valor do pH do solvente. As interações elétricas são também sensíveis à natureza e à concentração do eletrólito, mas, a uma dada carga superficial, independem da natureza da partícula [11]

As interações entre as forças de van der Waals e as elétricas são virtualmente aditivas. Quando se admite que apenas essas duas forças determinam o grau de estabilidade dos colóides, tem-se a conhecida teoria DLVO - em referencia a Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek, duplas de cientistas russos e holandeses, respectivamente, que nos anos 40 desenvolveram independentemente essa teoria. O procedimento comum consiste em calcular a energia livre total de interação (V_T) em função da distancia de separação (H) entre as partículas (convencionalmente, atração é considerada negativa e repulsão positiva).

A Figura 14 mostra um exemplo típico de energia de interação quando duas partículas se aproximam de acordo com a teoria DLVO, expressa pela Eq. (2), onde V_T designa a energia total de interação, V_W a energia devida às forças de van der Waals e V_E a energia devido às forças elétricas de repulsão.

$$V_T = V_W + V_E \quad (2)$$

As expressões para V_W e V_E , tanto para partículas idênticas como para partículas de natureza diferentes, são bem estabelecidas na literatura, e não serão apresentadas neste trabalho. Informamos apenas que a primeira depende de um parâmetro característicos de todo material, a constante de Hamaker, e da geometria do sistema. A constante de Hamaker possui unidade de energia, entre 10^{-20} e 10^{-19} J. No vácuo, essa constante é normalmente designada por A_{11} e, quanto maior seu valor, maior será a atração entre os dois corpos de mesma natureza por forças de London-van der Waals. O segundo termo da Eq. (2) depende do potencial zeta (ζ) e da espessura da parte difusa da dupla camada elétrica (κ^{-1}) das partículas.

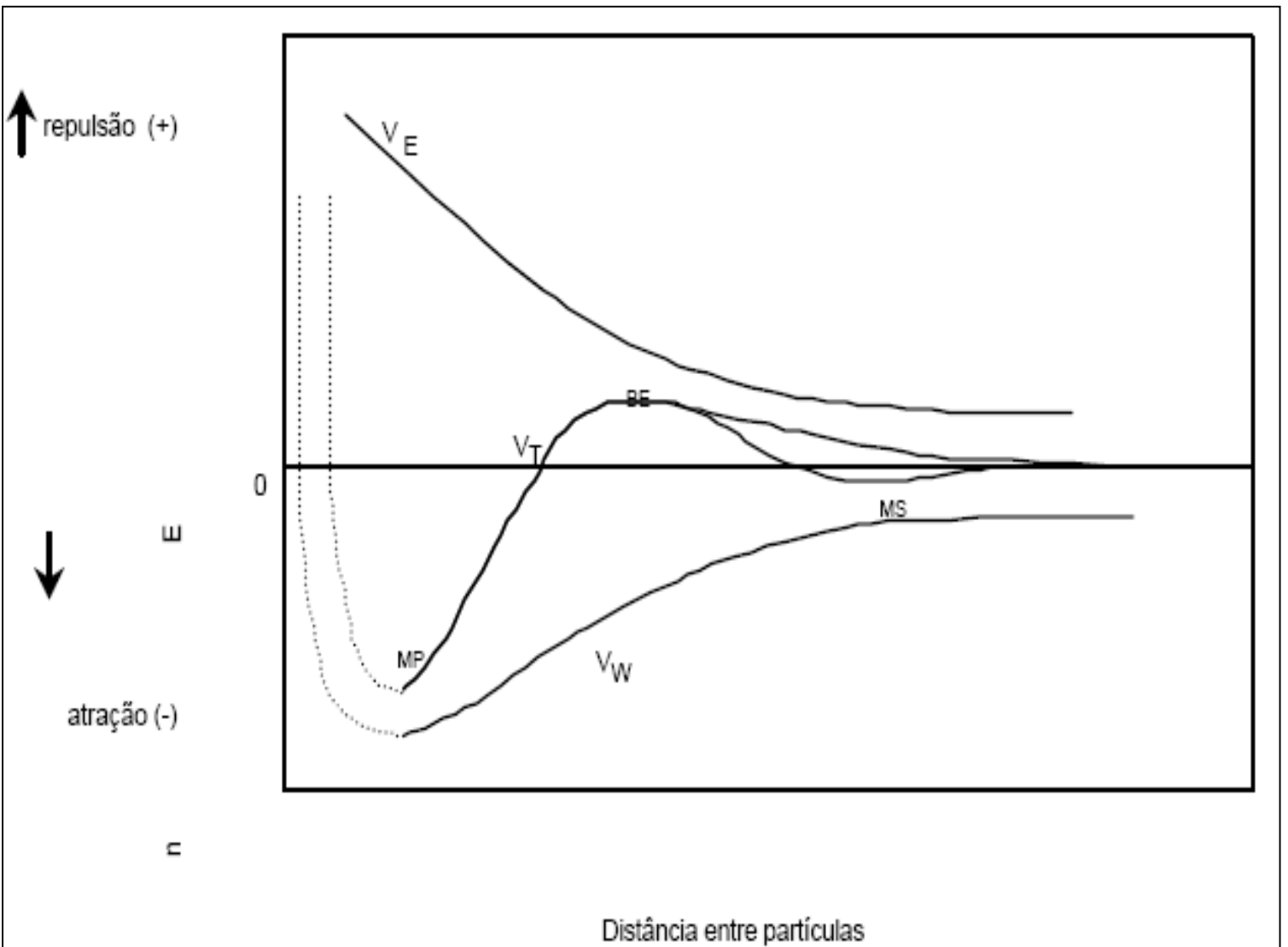


Figura 14: Curvas de energia de interação em função da distância de aproximação de duas partículas. Teoria DLVO – (MP = mínimo primário, BE = barreira de energia, MS = mínimo secundário). [11]

O mínimo apresentado pela curva V_T da Figura 14, a uma distancia muito pequena é dito instável, é denominado de mínimo primário. O sistema é dito instável: assim que as partículas se aproximam suficientemente elas se agregam. Normalmente, a agregação é irreversível. A profundidade do mínimo primário é determinada pela intensidade e alcance da repulsão de Born (ou “*hard core repulsion*”) que as partículas experimentam quando suas nuvens eletrônicas virtualmente se tocam. Na prática, essa distancia é difícil de ser definida, sendo comum negligenciar essa repulsão nos cálculos da energia de interação entre partículas. [5]. Na figura 14, a repulsão de Born está representada por linha tracejada. Pode também ocorrer o mínimo secundário, previsto pela teoria DLVO, onde há uma agregação (atração) mais fraca, facilmente desfeita por agitação moderada, causando uma nos dispersão do sistema. O mínimo secundário ocorre geralmente em soluções eletrolíticas concentradas e/ou com partículas relativamente maiores. [11]

Objetivos

Os objetivos deste trabalho estão centrados no estudo da estabilidade de suspensões de fibras de celulose frente a coagulação com:

- ✓ a variação da força iônica do meio, por intermédio da adição de eletrólito simétrico, NaCl (1:1) e assimétrico CaCl₂ (1:2);
- ✓ da adição de carbonato de cálcio precipitado e
- ✓ da adição de amido catiônico,

utilizando como parâmetro avaliativo o potencial eletrocinético da superfície da fibra de celulose em meio aquoso.

Experimental

3.1- Preparação das soluções eletrolíticas

Com a finalidade de se ajustar a força iônica do meio, foram preparadas duas soluções eletrolíticas de cloreto de sódio e cloreto de cálcio na concentração de 1 mol.L^{-1} que serviram como solução estoque. Essas soluções foram diluídas para a obtenção de suspensões de fibra de celulose com força iônica 10^{-1} ; 10^{-2} e 10^{-3} .

3.2 Preparações das fibras e das suspensões

As folhas de fibras de celulose foram previamente desagregadas em porções menores para que se pudesse facilitar a suspensão em água através de agitação magnética. Para a preparação das suspensões de fibra de celulose, foram pesadas as fibras de celulose previamente picadas. Na mesma balança, seqüencialmente, pesou-se a água (obtido por osmose reversa) para obter-se uma suspensão de 0,5% (m/m). Em seguida essa solução foi agitada vigorosamente por 60 minutos a fim de homogeneizar o sistema.

3.3 Titulação Coloidal

Com a suspensão de fibra de celulose disposta em um béquer de 250 mL acoplado a um condutivímetro e a um pHmetro, foi feito o ajuste do pH da suspensão para 10. Em seguida, sob agitação magnética constante iniciou-se a titulação, utilizando ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ padronizado. Foi adicionado alíquotas de ácido clorídrico a suspensão, fazendo-se a leitura da condutividade e da variação do pH. Os dados foram transferidos para uma planilha e geraram-se as curvas utilizando o software Origin 7.5.

3.4 Medida do potencial eletrocinético ou zeta

Com a obtenção de uma suspensão homogênea, a suspensão foi transferida para a célula de amostra do equipamento Colloidal Dynamics para se proceder a medida do potencial zeta da suspensão.

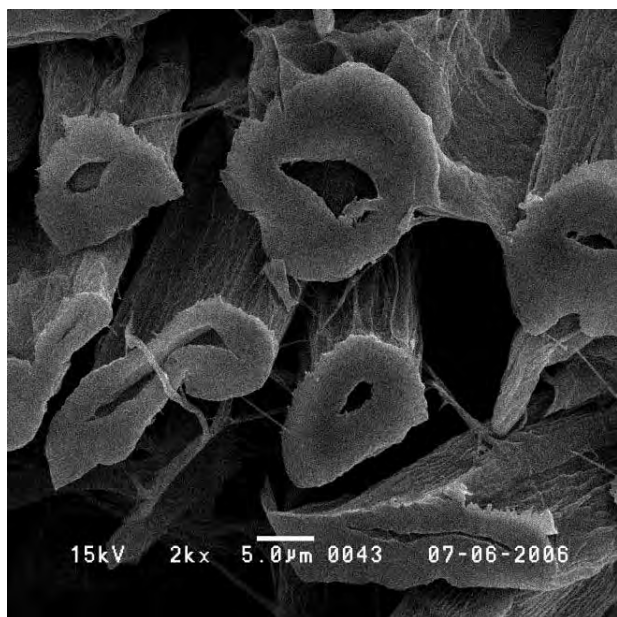
A titulação da suspensão procedeu-se da faixa básica para a acida, iniciando-se pelo pH=10 e adicionando ácido clorídrico a concentração de 0,25 mol.L⁻¹. O equipamento gera automaticamente uma planilha com os dados medidos (pH, potencial zeta, temperatura) juntamente com uma curva pH x potencial zeta.

3.5 Métodos Físicos de Caracterização: Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

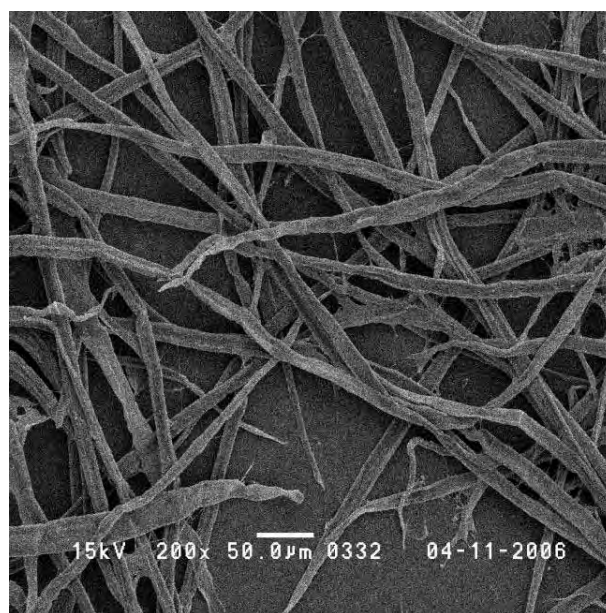
As imagens das fibras de celulose foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura SM 300 TOPCOM.

Resultados e Discussão

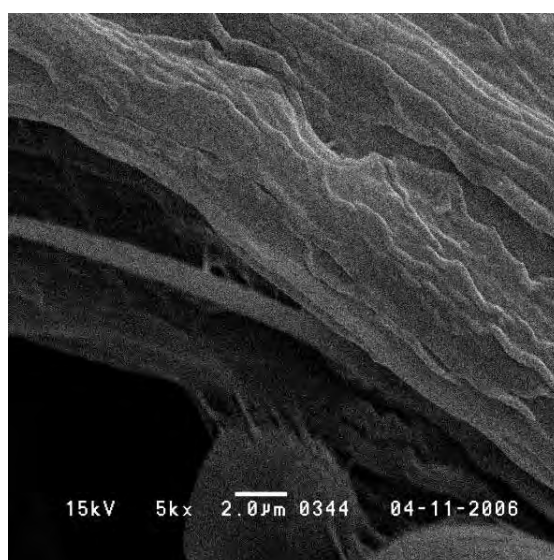
4.1- Micrografias das fibras de celulose



(a)



(b)



(c)

Figura 15: Micrografias de fibras de Celulose

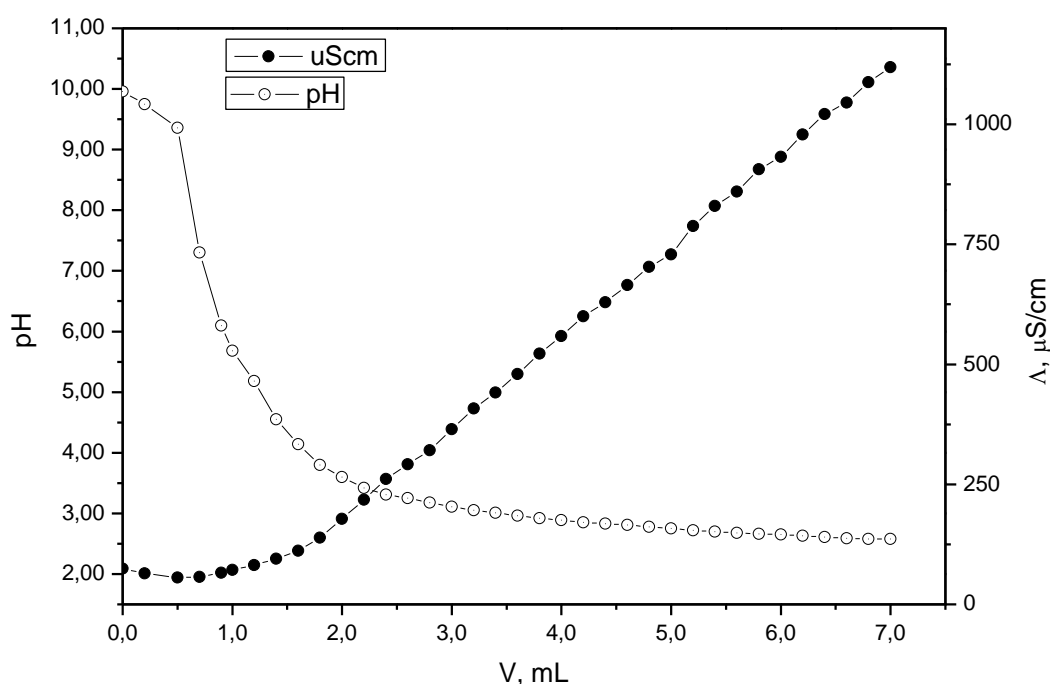
As amostras de fibras de celulose mostradas nas figuras 15(b) e 15(c) foram dispersas em água e a suspensão obtida foi depositada sobre uma lamina de mica colada ao suporte de amostras e posteriormente metalizada com uma fina camada de ouro. A amostra vista na seção transversal da figura 15(a) foi preparada da mesma forma que a anterior, porém antes da metalização com ouro as fibras de celulose foram seccionadas em corte perpendicular utilizando um bisturi e em seguida metalizadas.

A geometria, o tamanho e a densidade superficial de carga elétrica de partículas em geral são propriedades que interferem nos processos de coagulação, floculação. No caso de fibras de celulose, tais propriedades não são bem definidas devido à variedade no tamanho e forma das fibras. A figura 15 ilustra as micrografias eletrônicas de varredura das fibras de celulose e pode ser observada, com detalhes, a estrutura das fibras de celulose, sendo essa fibrosa, rugosa e alongada com diâmetros maiores que 20 μm . Percebe-se que a fibra da celulose apresenta uma superfície externa e também uma superfície interna (lúmen). Esta estrutura característica da fibra de celulose pode interferir nas medidas de potencial eletrocinético, já que os modelos de dupla camada consideram partículas esféricas e com carga superficial distribuída uniformemente.

Após a caracterização física da celulose foram feitos estudos do comportamento eletrocinético para se atribuir estabilidade das suspensões de fibras de celulose, através da titulação coloidal e os resultados estão mostrados a seguir.

4.2- Titulação Coloidal das fibras de celulose.

Uma maneira muito simples de estudar a superfície das fibras de celulose é fazer uma titulação coloidal, na qual se pode, a partir de dados de condutividade, propor algumas características das fibras de celulose. Na Figura 16 está mostrado o gráfico obtido a partir da titulação coloidal da fibra de celulose, sendo essa titulação feita da faixa básica (pH igual a 10) para a faixa ácida.



(a)

Figura 16: Titulação de suspensão de fibra de celulose (Volume X condutividade).

A titulação da suspensão de fibra de celulose demonstrou que a adição de ácido afeta a superfície da fibra. A adição sucessiva de ácido de pH 10 até 3 produz uma diminuição praticamente

linear da condutividade elétrica do meio. A adição de ácido clorídrico a partir do pH 3 a condutividade do meio tem pouca variação, permanecendo praticamente constante.

Podemos dizer a partir dessa análise que, a adição inicial de ácido foi utilizado para a neutralização da base presente no meio (cerca de 1 mL, pH~7), fato que a condutividade elétrica do meio permaneceu praticamente inalterado. Após esta neutralização da base adicionada, percebe-se ainda uma pequena resistência para o aumento da condutividade elétrica da suspensão, isto porque, a superfície da fibra de celulose começa a interagir com os íons H^+ , adsorvendo-o através de sua dupla camada elétrica. Esta interação acontece de forma mais expressiva do pH 6 a 4, onde a partir desse ponto observamos um aumento expressivo na condutividade do meio. Ou seja, a partir do pH 4 todo íon H^+ adicionado a suspensão não interage mais com a superfície da fibra e começa a transportar carga, aumento a condutividade elétrica do meio.

A estabilidade das fibras também foi avaliada através de medidas de potencial zeta, utilizando o princípio eletroacústico, para a fibra de celulose, variando a força iônica do meio e o tipo de eletrólito utilizado, os resultados serão mostrados a seguir.

4.3 - Estudos da estabilidade Coloidal da fibra de celulose variando a força iônica do meio e o tipo de eletrólito utilizado

Para o estudo da estabilidade de suspensões de fibras foram realizados ensaios variando a força iônica do meio. Os gráficos de potencial zeta em função de pH estão presentes nas figuras 17.

O ajuste da força iônica do meio reflete diretamente na condutividade da suspensão a medida em que se realiza a titulação. Ao adicionarmos íons H^+ no meio a condutividade tende a aumentar, no entanto quando colocamos um eletrólito numa concentração alta essa adição hidrogeniônica não afeta tanto a condutividade do meio, além de eliminar o efeito da condutância superficial. Assim,

podemos avaliar o potencial zeta frente a uma variação muito baixa da condutividade. Analisando o gráfico da figura 17 percebe-se que independente da força iônica do meio o potencial zeta (em toda faixa de pH) é negativo. Sabe-se que fibras de celulose quando dispersas em água apresentam pH em torno de 6, o que indica o caráter ácido da superfície, portanto tendência a adsorver preferencialmente grupo OH^- . Dessa forma que as dispersões aquosas de fibras de celulose são influenciadas em sua estabilidade coloidal pela presença de uma dupla camada elétrica sob sua superfície, resultado de dissociações de diferentes grupos funcionais, como carboxílicos. [12]

Percebe-se também que com o aumento da força iônica ocorre um aumento (em módulo) no valor do potencial zeta, ou seja, a suspensão de celulose se torna mais estável. Isso pode ser explicado pois com o aumento da carga na solução ocorre uma compactação na parte difusa da dupla camada elétrica (dce) provocando maior queda do potencial no plano de cisalhamento e quanto maior o valor da força iônica do meio, maior a compactação da dce, portanto maior o valor do potencial zeta (em módulo). [7]

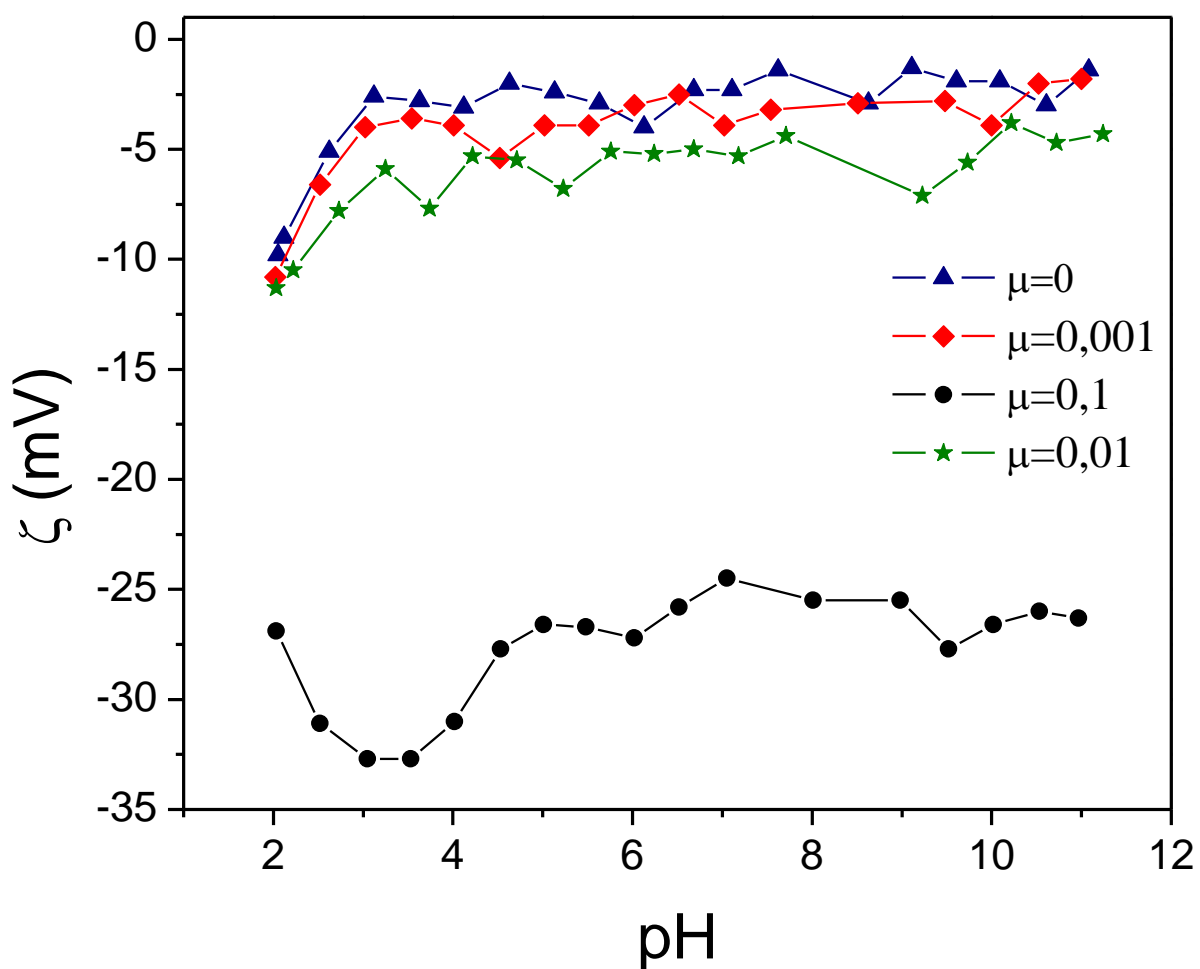


Figura 17: Efeito da força iônica (ajustada com eletrólito simétrico, NaCl) sobre o potencial zeta em suspensão de fibra de celulose.

Para efeito de entender o efeito da carga do cátion na dispersão foram realizados ensaios utilizando eletrólito assimétrico e os gráficos estão presentes na figura 18.

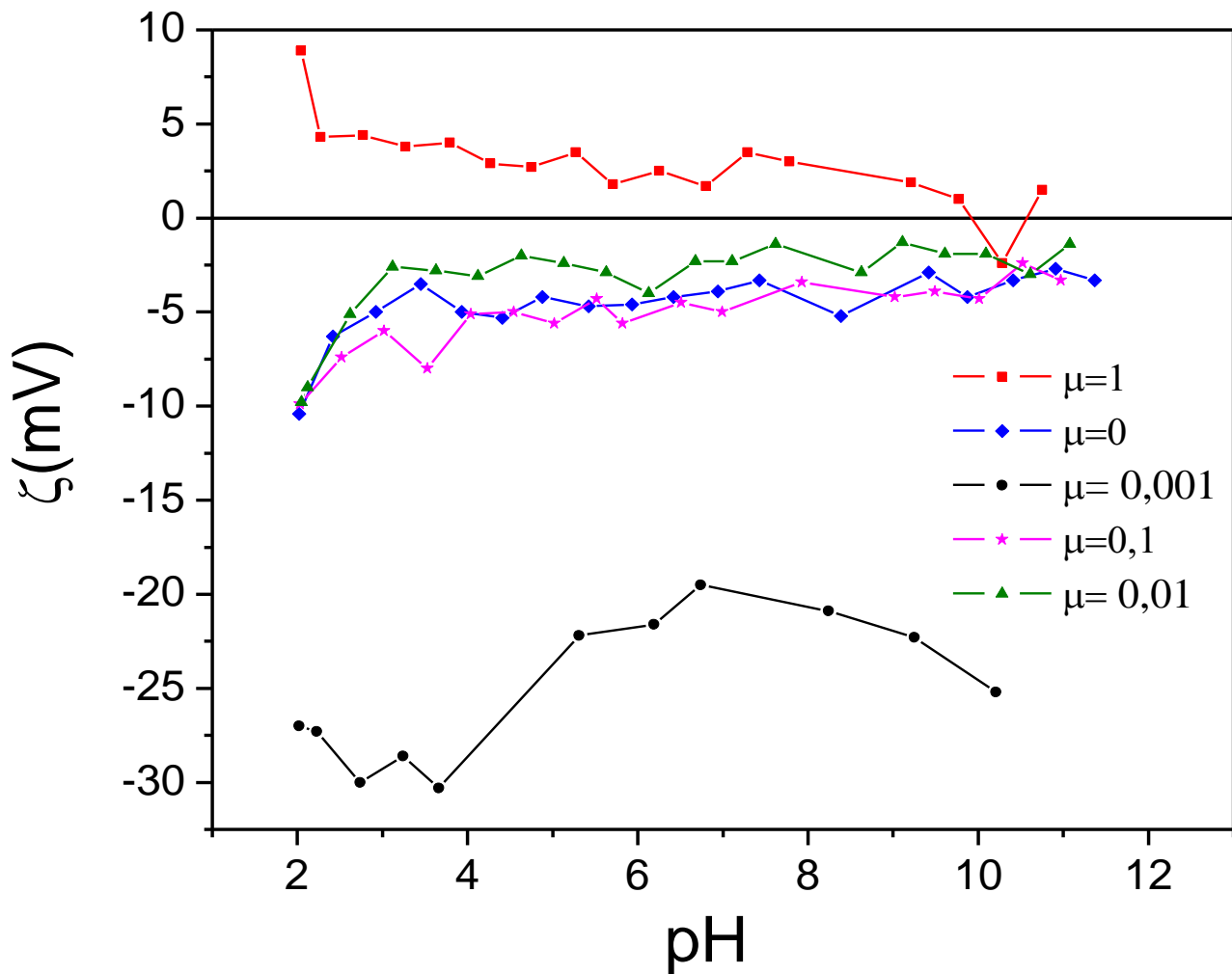


Figura 18: Efeito da força iônica (ajustada com eletrólito assimétrico, CaCl_2) sobre o potencial zeta em suspensão de fibra de celulose.

A figura 18 reúne as titulações das suspensões de fibra de celulose utilizando ajuste de força iônica com o eletrólito cloreto de cálcio (eletrólito assimétrico). A análise da figura mostra que a adição de eletrólito assimétrico à suspensão provocou um sensível aumento no potencial eletrocinético da fibra de celulose. Os perfis das curvas observadas são bem próximas uma da outra.

Dessa forma podemos atribuir a esse resultado que neste caso a escolha de eletrólito simétrico e assimétrico na estabilização da condutividade elétrica do meio, não afeta tanto a composição da dupla camada elétrica da superfície.

Pode-se notar que ao se utilizar força iônica igual a 1 o sinal do potencial zeta tornou-se positivo. Com isso concluímos que: com a alta concentração de eletrólito a superfície da fibra ficou carregada positivamente. Essa inversão do sinal da carga da superfície se deve aos eletrólitos que quando acidionados foram adsorvidos pela superfície.

Carbonato de Cálcio Precipitado (PCC) com variação da força iônica

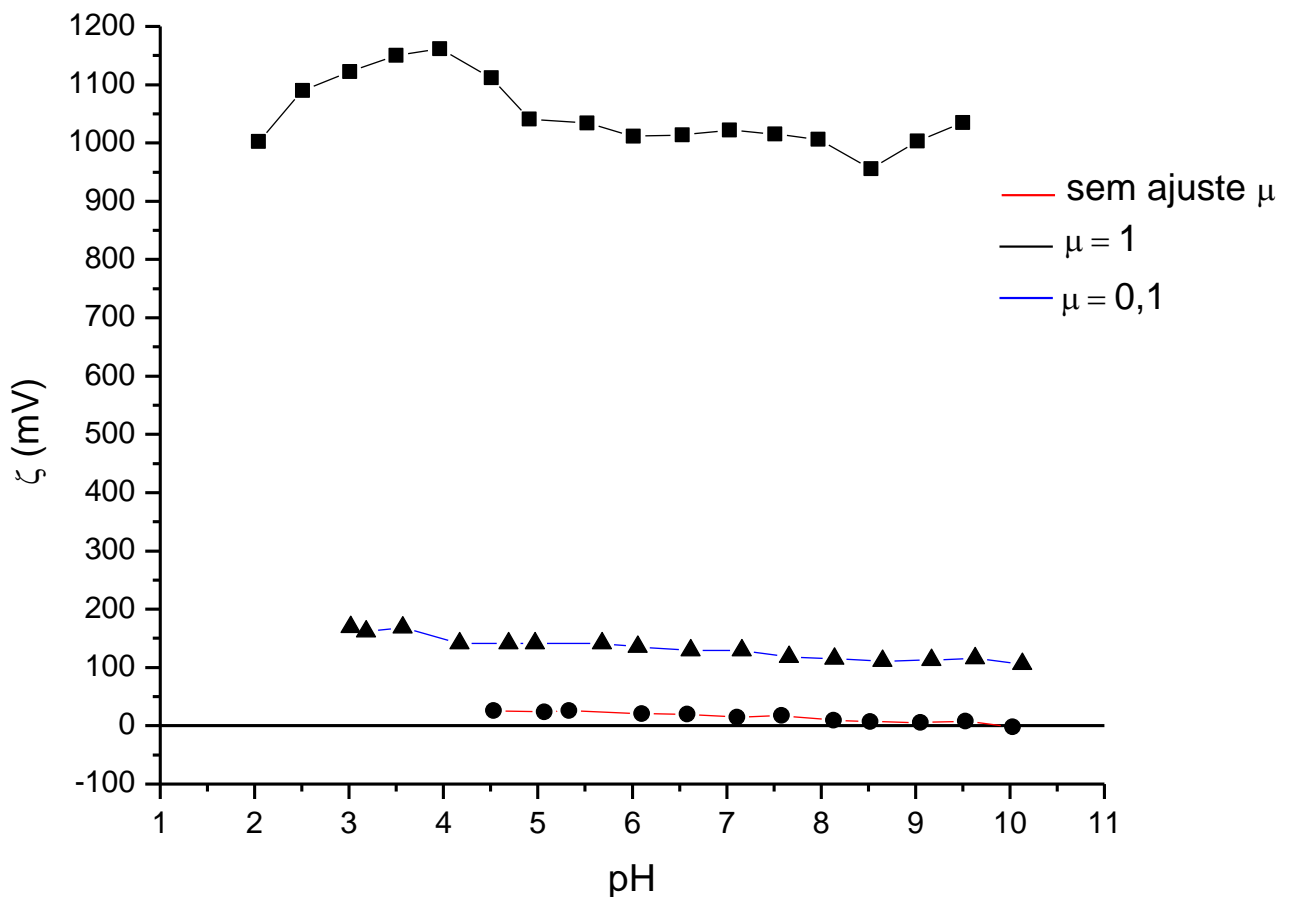
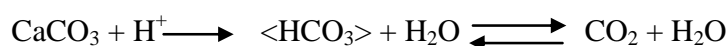


Figura 19: Efeito da força iônica sobre o potencial zeta nas suspensões de PCC em função da variação do pH.

O que se percebe é que a medida que se aumenta força iônica do meio há um significativo aumento do potencial zeta. Este fato pode ser explicado em termos da composição da dupla camada elétrica. Na suspensão sem ajuste de força iônica a dupla camada se encontra menos compacta devido a baixa concentração de íons na suspensão. Com a adição de eletrólitos à suspensão, a dupla camada elétrica sofre uma compressão e um aumento em seu potencial elétrico. O aumento do potencial zeta gera uma maior repulsão entre as partículas suspensas, dessa forma podemos atribuir a suspensões com elevado potencial zeta uma maior estabilidade.

A partir de pH inferior a 3 a adição de ácido não altera o potencial zeta. Podemos atribuir esse fenômeno ao carbonato de cálcio que funciona como um tamponante do meio, através do equilíbrio:

[13]



Como visto, para a fabricação de papel necessita-se de uma mistura de vários componentes, dentre eles o PCC, a seguir serão mostrados os resultados de estabilidade coloidal para a suspensão de celulose contendo PCC.

Adição de PCC e ajuste de força iônica na suspensão de fibra de celulose

A figura 20 mostra a variação do potencial zeta em função do pH da suspensão de fibra de celulose (0,5%) com carbonato de cálcio precipitado (PCC) variando-se a força iônica do meio utilizando como eletrólito de suporte o cloreto de sódio (eletrólito simétrico 1:1).

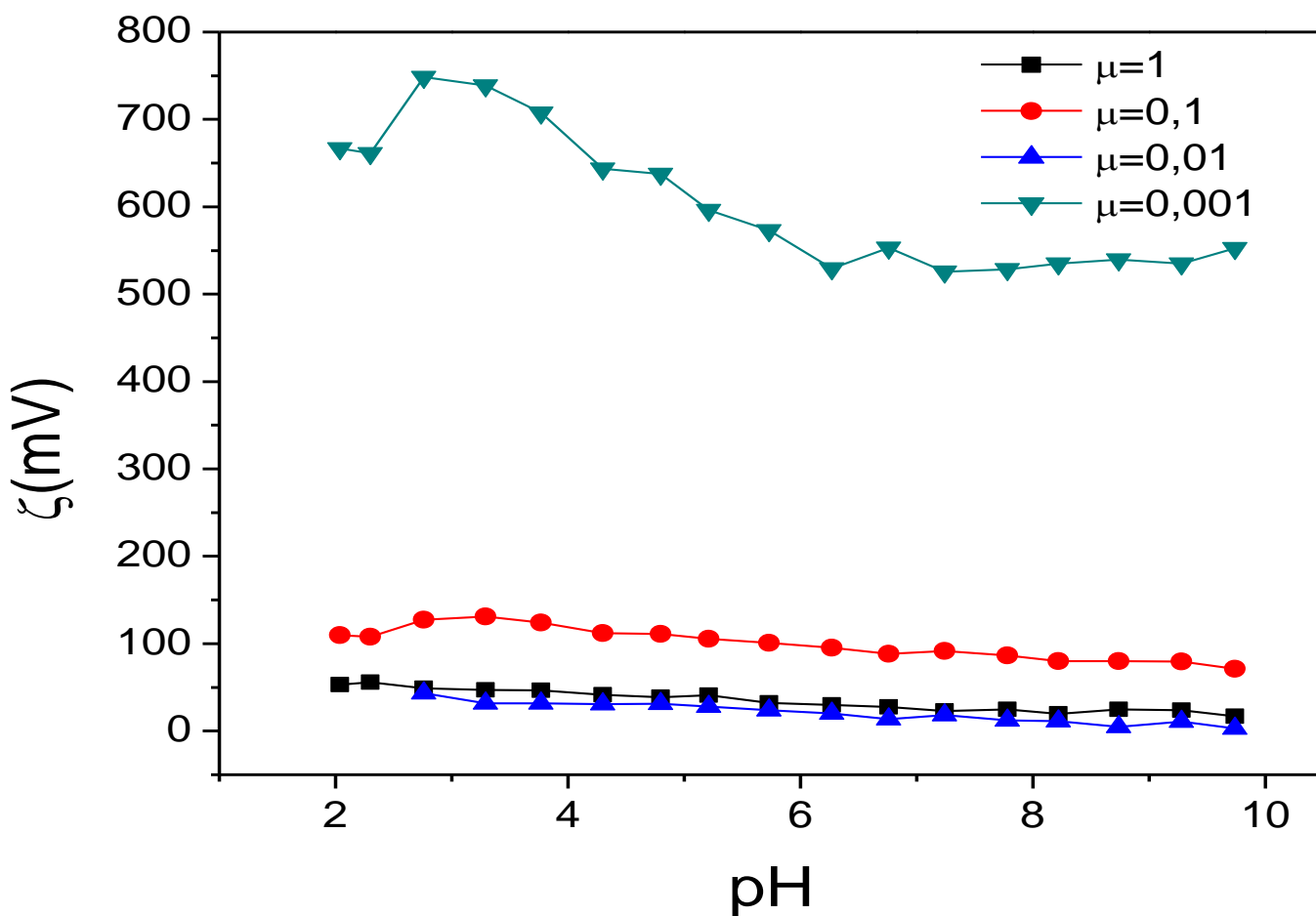


Figura 20: Efeito da força iônica (ajustada com eletrólito simétrico, NaCl) sobre o potencial zeta em suspensão de fibra de celulose e carbonato de cálcio.

Para todos os ajustes de força iônica, as suspensões apresentam potencial zeta positivo, que indica que o PCC alterou a carga superficial da fibra de celulose (originalmente negativa devido a dissociação dos grupos carboxila) e que a medida em que se aumentou a quantidade de eletrólito no meio houve uma diminuição do potencial zeta.

Essa alteração pode ser interpretada pelo fato que com o aumento da concentração de íons no meio, ocorre uma compressão da parte difusa da dupla camada elétrica que acarreta a uma queda de potencial no plano de cisalhamento e também a adsorção de ânions (carbonato) pela superfície

da fibra que faz com que o plano de cisalhamento se localize a uma distância relativamente maior que o plano de Stern, e fará com que o potencial zeta seja consideravelmente menor. [1]

Outro componente que é usado na fabricação de papel, e por essa razão, também foi estudado neste trabalho é o amido catiónico (AC). A seguir serão apresentados os resultados de estabilidade de dispersões de celulose contendo amido.

Celulose e amido catiónico

Os polímeros empregados como auxiliares de floculação na produção de papel são freqüentemente chamados de agente de retenção de água. O amido catiónico empregado na produção da massa de papel também contribui para a retenção, além de proporcionar maior resistência à seco. A retenção também é influenciada pelo entrelaçamento mecânico dos flocos na tela formadora do papel. Os polímeros empregados com agentes de retenção de água aumentam as forças de atração coloidal e induzem à floculação através de mecanismos distintos, baseados em diferentes efeitos. Podemos citar: floculação por efeito de ponte, floculação por efeito de depleção e floculação por efeito de ponte reforçados com microelétrico.

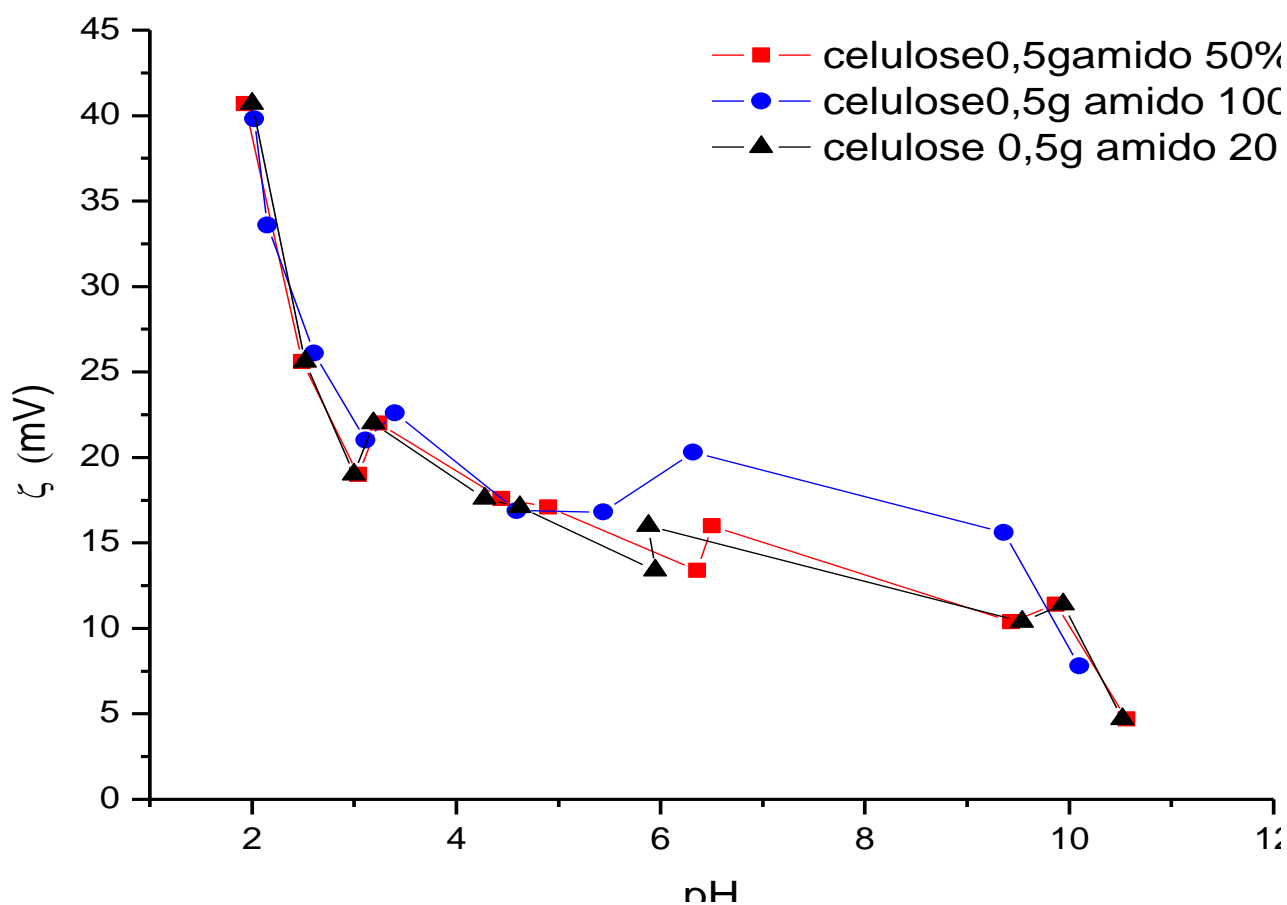


Figura 21: Efeito da concentração de amido catiônico sobre o potencial zeta em suspensões de fibra de celulose a 0,5% frente a variação do pH.

Polímeros de alta massa molecular são empregados em mecanismos de floculação por ponte. Nesse tipo de mecanismos as extremidades e pontos intermediários á longa distância na cadeia polimérica são adsorvidos por diferentes elétrico, formando um agregado de particulas fixas pela estrutura polimérica.

Dessa maneira o que observamos através da figura 21 é que a variação na concentração do amido catiônico muda sensivelmente os valores do potencial zeta em função do pH. Altas concentrações de polimero dificultam a formação de pontes entre as particulas, devido á cobertura da

superfície destas, o que pode ser avaliado com o alto valor do potencial zeta que garante maior repulsão entre as fibras de celulose e dessa forma maior estabilidade para o sistema.

Segundo Lindström, a concentração ótima a ser empregada é aquela que corresponde a cobertura da metade da superfície da partícula. [14]

Para simular uma dispersão coloidal mais próxima da real usada na fabricação de papel, foram feitos estudos da estabilidade de uma suspensão de celulose contendo PCC e amido catiônico, o resultado será mostrado a seguir.

Celulose, PCC e amido catiônico

A *figura 22* mostra a variação do potencial zeta frente a variação do pH mediante a adição de amido catiônico nas concentrações em relação a fibra de celulose de 4, 10 e 20%.

Como exposto no item anterior, existe uma quantidade ótima de adição do amido catiônico. A adição de 4% de amido não altera o sinal da carga na superfície da fibra. A variação do pH para o lado ácido provoca um aumento no módulo do potencial zeta, provocando uma maior estabilidade do sistema devido a repulsão entre as duplas camadas elétricas na fibra de celulose.

Por outro lado a adição de amido catiônico a 10 e 20% altera o sinal da carga superficial na fibra de celulose de modo equivalente. Essas quantidades produzem um efeito positivo na estabilização do sistema, pois também provocam um aumento no potencial zeta.

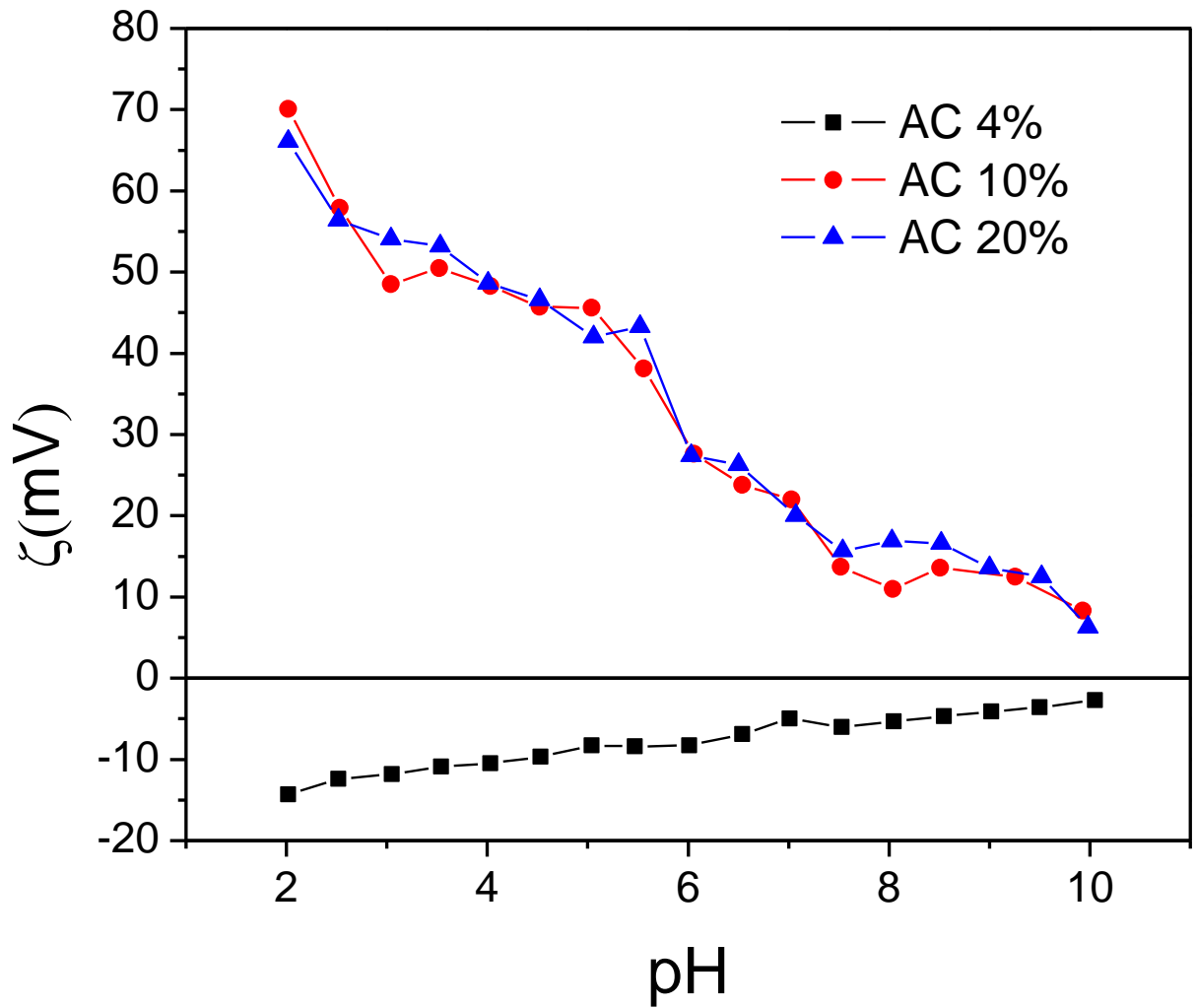


Figura 22: Efeito da adição de amido catiônico (AC) nas dispersões de fibras de celulose e PCC, (a) 4% em massa de AC; (b) 10% em massa de AC; (c) 20% em massa de AC e (d) todos juntos para efeito de comparação.

Conclusões

O método para se medir o potencial eletrocinético (zeta) utilizado neste trabalho permitiu avaliar com coerência os efeitos da carga elétrica dissociada e adsorvida pela superfície das fibras de celulose em meio aquoso. Dessa forma foi possível tirar as seguintes conclusões:

A fibra de celulose pura em suspensão tem alta tendência de agregar-se e formar coágulos pela ação da gravidade. Pelo estudo realizado com a variação da força iônica do meio, a partir da adição de cloreto de sódio (eletrólito simétrico, 1:1) e de cloreto de cálcio (eletrólito assimétrico, 1:2), carbonato de cálcio precipitado e amido catiônico medindo o potencial eletrocinético destas suspensões concluiu-se que a tendência de coagulação da suspensão de fibra de celulose pode ser maximizada ou minimizada.

A adição de eletrólito (simétrico e assimétrico) no meio provocou um aumento gradativo no potencial zeta à medida que se aumentou a concentração de eletrólito. Este aumento foi mais expressivo quando se utilizou o cloreto de cálcio (eletrólito assimétrico), como relata a teoria de Gouy-Chapman sobre a dupla camada elétrica.

O carbonato de cálcio ao ser misturado com a suspensão de fibra de celulose interage fortemente com a dupla camada elétrica formada junto a superfície da fibra alterando sua carga de negativa para positiva. A variação da força iônica dessa mistura provocou um aumento bastante expressivo no potencial eletrocinético, o que de acordo com a teoria DLVO garante a essa suspensão maior estabilidade frente a coagulação.

A adição de amido catiônico à suspensão de fibra de celulose assim como a adição de carbonato de cálcio provoca uma mudança no sinal da carga da superfície da fibra. Esse efeito de recobrimento, como discutido anteriormente, produz a suspensão vários fenômenos de interação fibra-fibra que garante maior estabilidade do que quando a fibra de celulose pura.

A mistura dos três componentes a suspensão de fibra de celulose produziu um aumento significativo no potencial eletrocinético, de modo que a quantidade de amido adicionado a suspensão foi mais significativa quando se ultrapassou os 10% em massa em relação a quantidade de fibra da suspensão.

Trabalhos Futuros

A técnica de determinação de potencial zeta por eletroacústico é nova no meio científico e se mostrou bastante versátil em análises de suspensões com substâncias acima do intervalo coloidal, como as fibras de celulose. Dessa forma sugere-se trabalhos que explorem a técnica com suspensões dentro do intervalo coloidal e também superiores, assim como com concentrações acima dos 10% (m/m).

Referências

- 1 TEXTOS DE TRABALHO. **Caracterização química da madeira**. Disponível em: <<http://www.estv.ipv.pt/PaginasPessoais/bruno/Tec%20inf.htm>>. Acesso em: 24 jul. 2009.
- 2 ROBERTS, J. C. **The chemistry of paper**. Cambridge: Royal. Society Chemistry. 1996.
- 3 SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. 2nd ed. New York: Academic Press, 1993.
- 4 TÓPICOS especiais em tecnologia orgânica: celulose & papel. Disponível em: <www.enq.ufrgs.br/cursos/grad/Celulose/Apostila%20de%20celulose.doc>. Acesso em: 28 ago. 2008.
- 5 SANTOS, C. P. et al. Papel: como se fabrica? **Química Nova na Escola**, n. 14, p. 3-7, 2001.
- 6 JAFELICCI JUNIOR, M.; VARANDA, L. C. O mundo dos colóides. **Química Nova na Escola**, n. 9, p. 9-13, 1999.
- 7 SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. São Paulo: Edgard Blücher, 1975.
- 8 FERRAZ, H. C. et al. **Fenômenos interfaciais**. Rio de Janeiro: Ed. UFRJ, 2005. Disponível em <http://www.peq.coppe.ufrj.br/Area_academica/coq733/aula_6.pdf>. Acesso em: 25 jul. 2009.
- 9 ADAMSON, A. W. **Physical chemistry of surfaces**. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 1990.
- 10 COLLOIDAL DYNAMICS. An introduction to eletroacoustics. In: _____. **Acoustosizer II s/m flow-through system: operators's guide**. Warwick: Colloidal, 2005. CD-ROM. Version 3.2.
- 11 MOUDGIL, B.; SCHEINER, J. (Ed.). Flocculation and dewatering. In: LYKLEMA, J. **The colloidal background of flocculation and dewatering**. New York: Engineering. Foundation. 1989.

12 TANAKA, H. Paper. In: OSHIMA, H.; FURUSAWA, K. (Ed.) **Electrical phenomena at interfaces**: fundamentals, measurements, and applications. 2th ed. New York: Marcel Dekker, 1998. Cap 19. (Surfactant Science, 76).

13 SIFFERT, B.; FIMBEL, P. Surface charge of calcium carbonate in water and its interaction with cellulose fibers. In: SCHUERCH, C. (Ed.). **Cellulose and wood**: chemistry and technology. New York: John Wiley, 1989. p. 1567-1583.

14 FARDIM, P. **Papel e química de superfície**: parte I – A superfície da fibra e a química da parte úmida. Disponível em:
<[http://www.twiki.ufba.br/twiki/pub/ICI010/WebHome/PAPEL_SUPERFICIE_Fardim1_Port_\(1\).pdf](http://www.twiki.ufba.br/twiki/pub/ICI010/WebHome/PAPEL_SUPERFICIE_Fardim1_Port_(1).pdf)> Acesso em: 10 mar. 2009.

Referências Consultadas

BELLMANN, C. et al. Eletrokinetics properties of natural fibres. **Colloids and Surfaces A**, v. 267, p. 19-23, 2003.

DALAS, E. et al. Calcium carbonate deposition on cellulose. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 224, p. 56-62, 2000.

DURO, R. et al. The adsorption of cellulose ether in aqueous suspensions of pyrantel pamoate effects on zeta potential and stability, **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 45, p. 181-188, 1998.

HALAB-KEMIRA, L.; RICHARD, A. Adsorption of CaCO_3 particles on cationic cellulose graft copolymers. **Journal of Colloid and interface science**, v. 179, p. 296-275, 1996.

KITOAKA, T.; TANAKA, H. Fiber charge characteristics of pulp suspension containing aluminum sulfate. **Journal Wood Science**, v. 48, p. 38-45, 2002.

KUMAR RAMESH, A.; TILI, M. D. Electrokinetics studies of modified cellulosic fibres. **Colloids and Surface A**, v. 301, p. 462-468, 2007.

SJÖSTRÖM, L.; ÅKESSON, T. The stability of charge colloids attractive double layer forces due to asymmetric charge distribution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 181, p. 645-653, 1996.

STANA-KLEINSCHKEK, K, et al. Electrokinetic properties of processed cellulose fibers. **Colloids and Surfaces A**, v. 140, p. 127-138, 1998.

VILLAFUERTE ROBLES, L. Compactibility of agglomerated mixtures of calcium carbonate and microcrystalline cellulose. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 258, p. 153-163, 2003.

WANS, F.; HUBBLE, M. A. Charge properties of fibers in the paper mill environment. **Journal Pulp Paper Science**, v. 28, n. 10, p. 347-353, 2002.

ZHUKOV, A. N. et al. Conductivity and electrokinetic potential of microcrystalline cellulose particles in aqueous HCl and NaOH solutions. **Colloid Journal**, v. 63, n. 3, p. 310-313, 2003.