

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

**COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SUPERFÍCIE DA
POLPA KRAFT DE *EUCALYPTUS*:
CARACTERIZAÇÃO E INFLUÊNCIAS NAS PROPRIEDADES
FÍSICAS E FÍSICO-QUÍMICAS DAS FIBRAS**

Pedro Edson Fardim

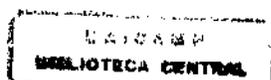
Tese de Doutorado

Nelson Eduardo Durán Caballero

Orientador

**Instituto de Química
Departamento de Físico-química
Laboratório de Química Biológica**

CAMPINAS 1999



1

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

F222c Fardim, Pedro Edson
Composição química da superfície da polpa kraft de
Eucalyptus: caracterização e influências nas propriedades
físicas e físico-químicas das fibras / Pedro Edson
Fardim. -- Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Nelson Eduardo Durán Caballero.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química.

1. Papel. 2. Análise multivariada de Dados. 3. Índice de
rasgo. 4. Lignina. I. Durán Caballero, Nelson Eduardo.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.
III. Título.

UNIDADE	I Q
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	F.222c
V.	Ex
TOMBO BC/	40927
PROC.	278/00
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	\$ 11,00
DATA	13/04/00
N.º CPD	

CM-00142012-5

RESUMO

Título: Composição química da superfície da polpa kraft de *Eucalyptus*: caracterização e influências nas propriedades físicas e físico-químicas das fibras.

Autor: Pedro Edson Fardim.

Orientador: Nelson Eduardo Durán Caballero.

Palavras Chave: Papel, Análise multivariada de dados, Índice de rasgo, Lignina.

A composição química total e a composição química da superfície da polpa kraft de *Eucalyptus grandis* foram investigadas visando avaliar os efeitos destas nas propriedades físicas e físico-químicas das fibras.

Os efeitos das variáveis de polpação kraft na composição química total foram estudados empregando um planejamento fatorial completo e quantificações de carboidratos celulósicos e hemicelulósicos via HPLC-PAD, bem como de lignina e ácidos urônicos via métodos específicos. O álcali ativo sobre a madeira foi identificado como a variável que afeta mais intensamente a composição química total e da superfície da polpa.

As relações entre a composição química total e as propriedades físicas e físico-químicas foram investigadas por métodos de análise de componentes principais (PCA). Foram identificadas relações entre xilana e o índice de rasgo da polpa, bem como entre kappa, alvura e ácidos urônicos.

A composição química da superfície das polpas foi investigada empregando técnicas de espectrometria de fotoelétrons (XPS), de massas de íon secundário (TOF-SIMS), infravermelho (FTIR-ATR) e reflectância difusa no ultravioleta (DRUV). Estimativas de propriedades termodinâmicas foram executadas através de medidas de ângulo de contato aparente. Foram identificadas relações entre a concentração de lignina na superfície e as propriedades físicas e físico-químicas para amostras com e sem refino. O processo de refinação também modifica a composição da superfície.

A composição química total e a composição química da superfície afetam significativamente as propriedades físicas e físico-químicas do material. Informações da composição química da superfície da polpa de *Eucalyptus* podem gerar desenvolvimento de novos processos na indústria de papel e celulose, bem como na criação de novos materiais onde a celulose é um bloco constitutivo.

ABSTRACT

Title: Surface chemical composition of *Eucalyptus* kraft pulp: characterisation and influences on the physical and physical chemistry fibre properties.

Author: Pedro Edson Fardim.

Advisor: Nelson Eduardo Durán Caballero.

Key words: Paper, Multivariate data analysis, Tear index, Lignin.

The total and surface chemical composition for *Eucalyptus* kraft pulp were investigated in order to evaluate their effects on the physical and physical chemistry fibre properties.

The effects of kraft pulping variables on the pulp chemical composition were studied using a complete factorial design, carbohydrates quantification by HPLC-PAD and lignin and uronic acids by specific techniques were studied. The active alkali on wood basis was identified as the variable that significantly affects the total and surface pulp chemical composition.

The relationship between chemical composition, physical and physical chemistry pulp properties were investigated by principal component analysis (PCA). Tear index and xylan content showed good correlation as well as kappa, ISO brightness and uronic acids.

The pulp surface composition was investigated using photoelectron spectroscopy (XPS), secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS), ultraviolet diffuse reflectance (DRUV) and infrared spectroscopy (FTIR-ATR).

Thermodynamic properties were estimated using apparent contact angle determinations. Lignin surface composition affected the physical and physical chemistry pulp properties in the refined and non refined samples. The refining also modifies the kraft pulp surface composition.

Total and surface chemical composition affects the physical and physical chemistry pulp properties.

The knowledge of the *Eucalyptus* kraft pulp surface composition can help the new process development in the pulp and paper industry. New materials that uses cellulose as a building block also can be developed.

CURRICULUM VITAE

Pedro Edson Fardim

- 1966 Nascido em 13 de Setembro em Campinas, SP, Brasil.
- 1984 Técnico em Patologia Clínica pela Escola Tomas Alves, Campinas.
- 1988 Iniciação científica com Prof Dr Paulo R.P. e Silva, DEQ-IF UNICAMP - Projeto História da Ciência - "Os instrumentos científicos na era das grandes navegações" .
- 1989 Assessor contratado para o desenvolvimento e administração de Projetos Culturais da Secretaria de Cultura de Campinas.
- 1990 Professor contratado para aulas de Química e Física para cursos técnicos na Escola Estadual Cyro de Barros Rezende, Valinhos, SP.
- 1991 Professor contratado para aulas de Química, Física e Matemática para cursos técnicos na Escola Estadual Cyro de Barros Rezende, Valinhos, SP.
- 1992 Bacharel em Química pelo IQ-UNICAMP.
- 1992 Contratado como trainee pela Cia Suzano de Papel e Celulose (CSPC).
- 1993 Efetivação direta em cargo de supervisão em tempo recorde na Cia Suzano de Papel e Celulose.
- 1995 Ingresso na pós-graduação do IQ-UNICAMP.
- 1996 Participação ativa na montagem do novo Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da CSPC.
- 1997 Passagem direta para o doutorado pelo IQ-UNICAMP.
- 1999 Doutor em Ciências pelo IQ-UNICAMP.

Atividades Acadêmicas Durante o Programa de Doutorado

I - Apresentações em congressos

Conferência

6th Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and others Wood Components, Guaratinguetá, 1999.

Conferência

32^o Congresso Anual da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, São Paulo, 1999.

II - Publicações

Fardim, P e Durán, N. (1999). Wood and Pulp Carbohydrate Analysis Using HPLC and Electrochemical Detection. *Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignin and other Wood Components, Proceedings*, em impressão.

Fardim, P e Durán, N. (1999). Resistência ao rasgo e composição química da polpa kraft: Um estudo de análise de componentes principais. *32^o Congresso Anual da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, Anais*, 1-5.

Fardim, P e Durán, N. (1998). Tear Strength and Kraft Pulp Chemical Composition: A Principal Component Analysis Study. *5th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Proceedings*, SI, 83-86.

Alderete, J., Fardim, P., Fujiwara, F., Angelo, R. e Durán, N. (1998). A ¹³C-CPMAS and Dipolar Dephasing Study of Lignin in Kraft Pulps and Wood from *Eucalyptus grandis*. *5th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Proceedings*, SI, 93-96.

PREFÁCIO

Este trabalho é um exercício para o entendimento e para aplicação da ciência química envolvida na obtenção e uso da polpa e papel. É um trabalho que foi desenvolvido em cooperação entre o setor privado e a universidade pública e que apresenta um caráter especial não só pelas barreiras e dificuldades vencidas, mas também pelo envolvimento de pessoas com o intuito de contribuir.

O suporte da Cia Suzano de Papel e Celulose foi muito importante para a consolidação do trabalho. O incentivo da Dra Silvia Bugajer e o apoio e a habilidade do Eng. Armando Mesquita em traduzir para a empresa a importância do empreendimento foram fundamentais para sua efetivação e merecem especial agradecimento.

O estilo moderno de orientação do Professor Dr Nelson Durán e sua focalização em resultados foram essenciais para o trabalho, bem como o agradável e acolhedor ambiente do Laboratório de Química Biológica. Agradeço de forma especial a amizade e a confiança do Professor Durán.

O apoio da empresa Rhodia Brasil nas análises de XPS merece agradecimentos especiais principalmente a Maurício Costa no suporte junto ao Laboratório de Aubervilliers na França e ao Dr T. Duffor no tratamento dos espectros.

O apoio da empresa Cytec do Brasil nas análises de TOF-SIMS também merece agradecimentos especiais, principalmente a Jefferson Domingues e ao Dr David Dauplaise, da Cytec Industries de Stamford, EUA.

O empréstimo do acessório de ATR pela Dow do Brasil por intermédio de Maximilian Yoshioka também é agradecido.

O apoio laboratorial dos técnicos Antonio Rodrigues, Lauro Soares, Daniela Angioletti, Luciana Mosconi e Pedro Santos do Centro de Pesquisa da Suzano e Márcia Antonelli e Lúcia Carvalho da UNICAMP também são agradecidos.

As participações da M.Sc. Rauni Seppanen do Instituto de Química da Superfície, Estoícomo, Suécia, e da Dra Raquel Angelo do Laboratório de Química Biológica nas discussões sobre as análises de XPS, bem como do Dr Christer Eckerman da

Universidade de Abo, Finlândia, na caracterização de carboidratos também são agradecidas.

O incentivo e apoio da Professora Dra Márcia Ferreira do IQ-UNICAMP e do Dr Lars Wallbacks da AssiDomän, Pitea, Suécia no campo da análise multivariada de dados foi muito importante para o desenvolvimento do trabalho.

Agradeço o apoio computacional e a amizade de meu irmão Edemir Fardim e de Claudio Aguiar . Agradeço especialmente Maria Alice Bockëlmann pela grande ajuda e amizade de tantos anos.

À minha filha Sofia e minha esposa Mércia agradeço carinhosamente a compreensão do tempo dedicado ao trabalho durante férias, finais de semana e noites desses últimos anos. O apoio e incentivo delas foi primordial para que os resultados fossem atingidos.

À minha mãe Florinda que sempre me estimulou para a ciência e a memória de minha irmã Edna que acreditava que a educação pode mudar o Brasil, meus agradecimentos pela ajuda nos momentos difíceis.

A admiração que tenho por madeiras vem desde a infância. Cresci entre os cheiros e as formas das madeiras brasileiras que meu pai me apresentava como um mestre orgulhoso de sua arte de marcenaria. Ele me ensinou os segredos do entalhe, da restauração de móveis antigos e do tratamento superficial que ressalta a beleza e o encanto desse material. Aprendi com ele o compromisso de buscar o melhor na madeira e de respeitá-la como uma dádiva da terra. Por isso e por todo seu exemplo de luta e honestidade dedico esse trabalho a memória de Pedro Fardim, o "Artista", como gostava de ser chamado.

Pedro Edson Fardim

Dezembro, 1999

ABREVIACOES E ACRONIMOS NA LINGUA ESTRANGEIRA

AA	lcali Ativo (Active Alkali)
AFM	Microscopia de Força Atmica (Atomic Force Microscopy)
ANOVA	Análise de Variância (Analysis of Variance)
ATR	Reflectância Total Atenuada (Attenuated Total Reflectance)
¹³ CNMR	Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C (Nuclear Magnetic Resonance ¹³ C)
CP/MAS	Polarização Cruzada/Rotação de ngulo Mágico (Cross Polarization/Magic Angle Spinning)
CPPA	Associação de Polpa e Papel do Canadá (Canadian Pulp and Paper Association)
CZE	Eletroforese Capilar (Capillary Zone Electrophoresis)
DAT	Medidor de Absorção Dinmica (Dynamic Absorption Tester)
DLVO	Deryagin-Landau-Verwey-Overbeek
DP	Grau de polimerização (Degree of Polymerization)
DRIFT	Infravermelho com Transformada de Fourier e Reflectância Difusa (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform)
DRUV	Reflectância Difusa no Ultravioleta (Diffuse Reflectance Ultraviolet)
DTGS	Sulfato de Triglicina Deuterado (Deuterated Triglycin Sulfate)
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared)
HPLC	Cromatografia Lquida de Alta Eficiência (High Performance Liquid Chromatography)
ICP	Plasma Indutivamente Acoplado (Inductively Coupled Plasma)
ISO	Organizao Internacional de Normalizao (International Organization for Standardization)
MCP	Placa Multi Canal (Multi Chanel Plate)
MCT	Telureto de Mercrio Cádmio (Mercury Cadmium Telluride)
NIRDR	Reflectância Difusa no Infravermelho Prximo (Near Infrared Diffuse Reflectance)

NIPALS	Quadrados Mínimos Parciais Não Linearmente Reiterados (Non-linear Iterative Partial Least Squares)
PAD	Detector de Amperometria Pulsada (Pulsed Amperometry Detection)
PCA	Análise de Componentes Principais (Principal Component Analysis)
PCD	Medidor de Carga de Partícula (Particule Charge Analyzer)
PFI	Instituto de Pesquisa das Indústrias de Papéis da Noruega (Papirindustries Forsknings Institutt)
PLS	Mínimos Quadrados Parciais (Partial Least Squares)
PRESS	Soma dos Quadrados do Resíduos de Previsão (Sum of Squares Prediction Error)
Py-GCMS	Cromatografia Gasosa acoplada a Pirólise e Espectrometria de Massas (Pyrolysis-Gas Chromatography Mass Spectrometry)
RBA	Area Relativamente Ligada (Relative Bounded Area)
RMSE	Raiz Quadrada do Erro Médio (Root Mean Square Error)
SCAN	Comite de Testes - Cartão, Polpa e Papel Escandinavos (Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee)
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura (Scanning Electron Microscopy)
SR	Schopper Riegler
TAPPI	Associação Técnica da Indústria de Polpa e Papel (Technical Association of Pulp and Paper Industry)
TEA	Energia Absorvida de Tração (Tensile Energy Absorption)
TOF-SIMS	Espectrometria de Massas de Íons Secundários Acoplada a Analisador de Tempo de Vôo (Time Of Flight – Secondary Ions Mass Spectrometry)
XPS	Espectrometria de Fotoelétrons de Raio X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD	Difração de Raios-X (X-Ray Diffraction)

CONTEÚDO

Capítulo 1	Interesses e motivação.....	01
1.1	Revisão da literatura.....	05
1.2	Objetivos.....	12
1.2	Visão geral do trabalho.....	13
Capítulo 2	Papel e química de superfície.....	15
2.1	Visão geral da máquina de papel.....	16
2.2	Printabilidade.....	20
2.3	Modelos para a superfície das fibras.....	22
2.4	Química de superfície e a parte úmida da máquina de papel.....	27
2.5	Química de superfície e revestimento.....	34
2.6	Química de superfície e printabilidade.....	40
2.7	Conclusão.....	43
Capítulo 3	Materiais e métodos.....	45
Capítulo 4	Emprego de um planejamento fatorial completo para avaliação dos efeitos das variáveis de polpação kraft na composição química total da polpa.....	57
4.1	Polpação kraft.....	58
4.1.1	Descrição do processo.....	59
4.1.2	Reações dos constituintes da madeira.....	62
4.1.2.1	Reações da lignina.....	62
4.1.2.2	Reações dos carboidratos.....	65

4.2	Caracterização da madeira.....	67
4.2.1	Quantificação de grupos de componentes.....	68
4.2.2	Caracterização dos extrativos sólido-líquido via Soxhlet.....	70
4.2.3	Caracterização dos cavacos.....	71
4.2.3.1	Classificação por tamanho e espessura.....	71
4.3	Caracterização convencional e de composição química total das polpas obtidas nos experimentos.....	72
4.3.1	Caracterização convencional.....	72
4.3.2	Composição química.....	73
4.4	Estimativas dos efeitos para as respostas do planejamento fatorial completo.....	75
4.4.1	Estimativas para o erro experimental para os efeitos das variáveis sobre a composição química total empregando ANOVA.....	76
4.4.2	Estimativas para o erro experimental para os efeitos das variáveis sobre a composição química total empregando método gráfico.....	76
4.5	Interpretação dos resultados.....	79
4.5.1	Composição dos carboidratos.....	79
4.5.1.1	Hemiceluloses.....	80
4.5.1.1.1	Retenção de Xilana.....	80
4.5.1.1.2	Retenção de ácidos urônicos.....	80
4.5.1.2	Celulose.....	80
4.5.1.2.1	Retenção de glucana.....	80

4.5.2	Lignina total.....	81
4.6	Conclusão.....	81
Capítulo 5	Estudo das relações entre a composição química total e as propriedades físicas e físico-químicas das polpas obtidas empregando análise de componentes principais.....	83
5.1	Propriedades físico-químicas.....	84
5.1.1	Alvura ISO.....	85
5.1.2	Kappa.....	87
5.1.3	Viscosidade intrínseca.....	88
5.2	Propriedades físico-mecânicas.....	89
5.2.1	Propriedades de resistência a tração.....	90
5.2.2	Propriedades de resistência ao rasgo.....	91
5.2.3	Propriedades de resistência ao estouro.....	92
5.2.4	Propriedades de resistência a flexão.....	93
5.3	Modelos para as propriedades físico-mecânicas.....	93
5.4	Estudo das relações entre a composição química total e as propriedades físico-químicas.....	95
5.4.1	Concentração de xilana, kappa e alvura ISO.....	96
5.4.2	Concentração de ácido urônico, kappa e alvura ISO.....	97
5.4.3	Concentração de lignina total , kappa e alvura ISO.....	98
5.4.4	Concentração de glucana, kappa e alvura ISO.....	99

5.4.5	Concentração de glucana e viscosidade intrínseca.....	100
5.5	Estudo das relações entre a composição química total e as propriedades físico-mecânicas e morfológicas.....	101
5.5.1	Concentração de xilana e índice de rasgo.....	105
5.5.2	Concentração de lignina e índice de rasgo.....	105
5.5.3	Comprimento médio ponderado, densidade linear e índice de rasgo.....	107
5.5.4	Concentração de glucana, índice de estouro e energia absorvida no estouro.....	109
5.5.5	Viscosidade e índice de rasgo.....	110
5.6	Conclusão.....	111
Capítulo 6	Caracterização da superfície de polpas não branqueadas de <i>Eucalyptus grandis</i>.....	113
6.1	Características das polpas empregadas para caracterização de superfície.....	115
6.1.1	Estudo dos efeitos do álcali ativo na composição química total da polpa empregando CP/MAS ¹³ C NMR.....	119
6.1.2	Estudo dos efeitos do álcali ativo na composição química total da polpa empregando NIRDR e análise de componentes principais.....	121
6.1.3	Estudo dos efeitos do álcali ativo na composição química total da polpa empregando DRIFT, micro-FTIR e análise de componentes principais.....	125

6.2	Caracterização de superfície das polpas de <i>Eucalyptus</i>	132
6.2.1	Morfologia superficial.....	132
6.2.2	Densidade superficial específica de carga.....	134
6.2.3	Propriedades termodinâmicas de superfície.....	135
6.2.4	Caráter ácido-base.....	136
6.2.5	Composição química da superfície.....	137
6.2.5.1	Espectrometria de fotoelétrons de raio X.....	138
6.2.5.2	Espectrometria de massas de íon secundário acoplado a analisador de tempo de voo.....	141
6.2.5.3	Espectrometria FTIR-ATR, DRUV e análise de componentes principais.....	145
6.3	Conclusão.....	152
Capítulo 7	Investigação dos efeitos do refino na composição química da superfície da polpa.....	155
7.1	Refinação PFI.....	157
7.2	Efeitos da refinação em características gerais das polpas.....	158
7.2.1	Emprego de espectrometria NIRDR e análise de componentes principais para investigação dos efeitos do refino na composição química total.....	159
7.3	Efeitos do refino nas características de superfície das polpas.....	162
7.3.1	Investigação da morfologia e microestrutura superficial empregando SEM.....	162

7.3.2	Investigação das propriedades termodinâmicas superficiais.....	166
7.3.3	Investigação do caráter ácido-base.....	168
7.3.4	Composição química da superfície.....	170
7.3.4.1	Espectrometria de fotoelétrons de raio X.....	170
7.3.4.2	Espectrometria de massas de íon secundário acoplada a analisador de tempo de voo.....	173
7.3.4.3	Espectrometria FTIR-ATR e análise de componentes principais.....	177
7.3.4.4	Espectrometria DRUV e análise de componentes principais.....	181
7.6	Conclusão.....	184
Capítulo 8	Estudo das relações entre a composição química da superfície e as propriedades físicas e físico-químicas das polpa.....	187
8.1	Composição química da superfície e composição química total.....	189
8.2	Composição química da superfície, propriedades termodinâmicas de superfície e propriedades físico-químicas.....	191
8.2.1	Composição química da superfície e componente ácido-base do trabalho de adesão.....	196
8.3	Composição química da superfície e propriedades físico-mecânicas.....	198

8.3.1	Composição química da superfície e propriedades físico-mecânicas para amostras sem refino.....	199
8.3.2	Composição química da superfície e propriedades físico-mecânicas para amostras refinadas.....	202
8.4	Conclusão.....	207
Capítulo 9	Construção de modelos de calibração para previsão da composição química da polpa empregando espectrometria e método dos mínimos quadrados parciais.....	209
9.1	Pré-processamento dos espectros de NIRDR.....	212
9.2	Modelos para a previsão de parâmetros de composição química e de desempenho de polpação.....	212
9.3	Conclusão.....	215
Capítulo 10	Conclusões.....	217
Capítulo 11	Perspectivas e considerações finais.....	221
	Referências.....	223
	Apêndices.....	241
	Anexos.....	269

CAPÍTULO 1
MOTIVAÇÃO E INTERESSES

Capítulo 1

INTERESSES E MOTIVAÇÃO

Por que fazer um trabalho de pesquisa com a superfície de polpa de *Eucalyptus*? A resposta para essa questão é surpreendentemente simples, este assunto está começando a ser estudado e será muito útil para o desenvolvimento de produtos e processos. Outra resposta pode ser que a competência nesse assunto vai levar a uma economia monetária significativa, considerando que a produção mundial anual de papel e cartão já supera 300 milhões de toneladas (James *et al*, 1999).

Fazer papel é criar uma superfície. Revestimento, impressão, escrita e outros usos do papel envolvem fenômenos e interações de superfície. A produção de polpa e papel são processos multifases onde ao menos duas fases estão envolvidas, sendo a fibra a fase sólida em meios líquido e gasoso. Nesta condição fenômenos superficiais como adesão, umedecimento e energia livre crítica têm relevante consideração. Propriedades físicas também estão relacionadas com a superfície uma vez que contatos superficiais e ligações entre as fibras estão presentes no arranjo da folha. A Figura 1.1 mostra uma imagem de região de fratura em determinação de rasgo de uma amostra de polpa refinada obtida em SEM, onde pode-se observar que as fibras não foram quebradas mas sim extraídas do arranjo fibroso da folha com ruptura da ligações entre as fibras.

As propriedades mecânicas são usualmente relacionadas com parâmetros morfológicos das fibras, como por exemplo comprimento médio e espessura de parede, porém a relação com a composição química total e a composição química da superfície da polpa ainda são objetos de recente investigação. Neste contexto houve a necessidade de desenvolvimento de métodos de quantificação total dos carboidratos e de métodos para caracterização de superfícies. Outra necessidade foi a definição da extensão da superfície a ser caracterizada que é dependente da técnica empregada e das interações e efeitos que serão investigados.

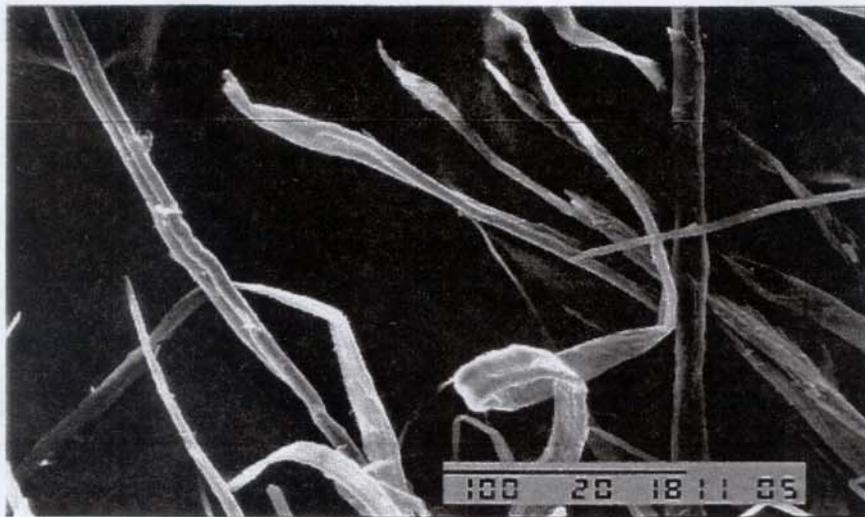


Figura 1.1 - Imagem obtida em SEM para região de fratura em determinação de rasgo em uma amostra de polpa kraft experimental de *Eucalyptus* (Fardim e Durán, 1998, não publicado)

A fibra celulósica tem uma forma tubular com duas superfícies, uma interna e outra externa. A superfície interna está em contato com o lúmen, enquanto que a superfície externa está em contato com a lamela média, sendo que a espessura da parede é da ordem de 3 a 15 μm , dependendo da espécie de madeira. A Figura 1.2 ilustra um corte transversal de um fibra celulósica, onde lúmen, a parede celular e a lamela média podem ser observados.

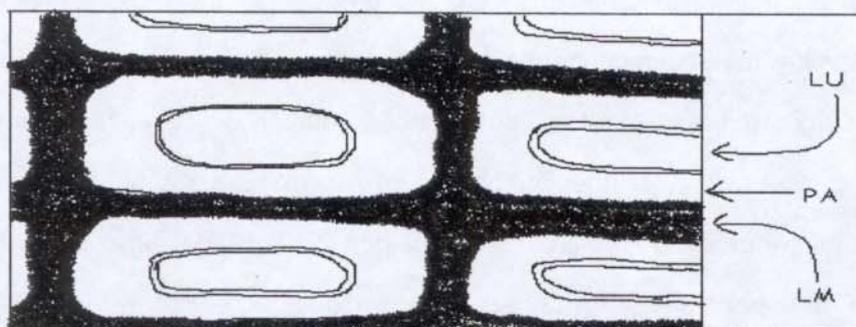


Figura 1.2 - Corte transversal de uma fibra celulósica ilustrando o lúmen (LU), a lamela média (LM) e a parede da fibra (PA) (Rydholm, 1965).

O trabalho desenvolvido neste estudo está focalizado na superfície externa, uma vez que esta é exposta à ligação entre fibras e outras interações superficiais que são importantes para o uso e a produção do papel. A profundidade de superfície investigada variou de acordo com a técnica analítica empregada, entre a escala de monocamada até 1 μm . Polpa é um biomaterial complexo e não é viável a análise de superfície em fibras individuais, por isso o trabalho foi conduzido em folhas de laboratório onde a área investigada continha alguns milhões de fibras e incluía células de parênquima, elementos de vaso e traqueídeos também. A Figura 1.3 ilustra as diferentes formas de células para madeiras duras e madeiras moles.



Figura 1.3 - Formas das células que compõem madeiras duras e madeiras moles. (a) Traqueídeo de Spruce (mole), aumento de 55x; (b) Traqueídeo de Pinus (mole), aumento de 55x; (c) Fibra libriforme de Bétula (dura), aumento de 55x; (d) Elemento de vaso de Bétula, aumento de 55x; (e) Célula de parênquima de raio de Spruce, aumento de 242x; (f) Traqueídeo de raio de Spruce, aumento de 242x (Rydholm,1965).

O processo de polpação afeta a composição química da polpa e há o interesse em investigar como esta última está relacionada com as propriedades físicas e físico-químicas. Para obter essa informação foi necessário investigar como o processo de polpação afeta a composição química total da polpa.

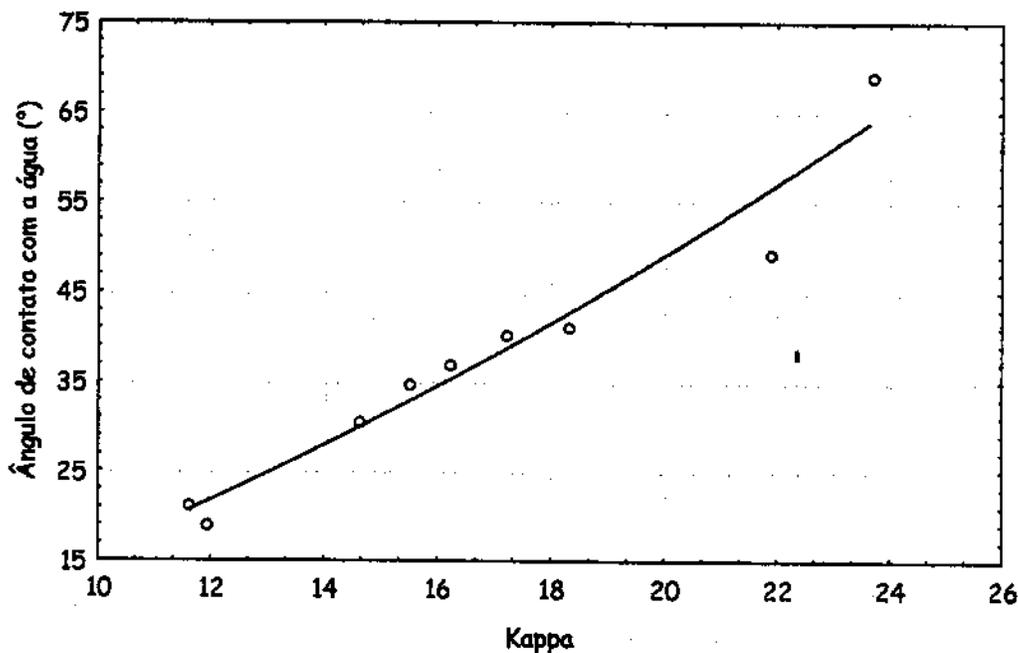


Figura 1.4 - *Variação do ângulo de contato aparente com água em função do kappa para polpas kraft experimentais de Eucalyptus (Fardim e Durán, 1999, dados não publicados).*

Observações experimentais de ângulo de contato entre água e superfícies de polpas com diferentes Kappa e conseqüentemente com diferentes teores de lignina, mostram que eles estão diretamente relacionados, conforme ilustrado na Figura 1.4. Esta observação gerou um interesse em relação a como processo de polpação kraft afeta as características de superfície da polpa. O mesmo interesse foi despertado para o processo de refino, uma vez que menores ângulos de contato com a água são observados à medida que os níveis de refinação aumentam, conforme ilustração na Figura 1.5.

Os interesses e motivos levantados poderiam gerar uma grande proporção de dados, incluindo espectros, cromatogramas, parâmetros físicos, morfológicos e outros resultados que estariam sujeitos a tomar caminhos duvidosos de interpretação. Para ajudar na complexidade do trabalho empregou-se técnicas estatísticas de análise

multivariada de dados que se mostraram poderosas ferramentas para eliminação da subjetividade das interpretações.

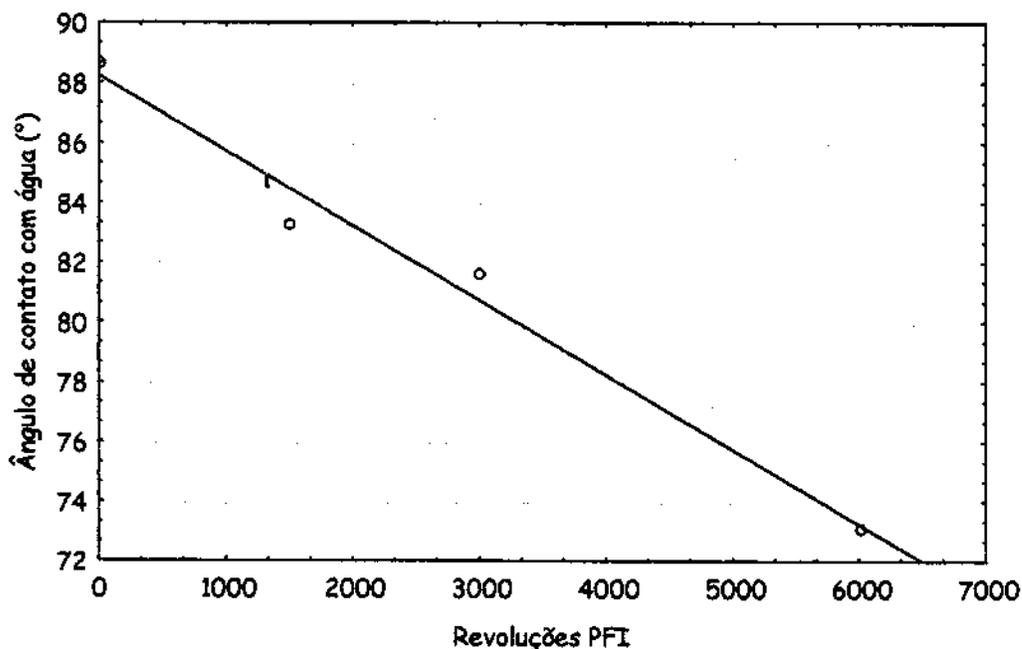


Figura 1.5 - *Variação do ângulo de contato aparente com a água em função do nível de refino PFI para polpas experimentais de Eucalyptus (Fardim e Durán, 1999, dados não publicados).*

1.1 - Revisão da literatura

Papel é um material que é produzido empregando dois grupos de constituintes, sendo eles os constituintes fibrosos que formam a parte majoritária da composição e os constituintes não fibrosos. A madeira é a fonte de constituintes fibrosos mais empregada no mundo para a fabricação de papel, porém fibras de vegetais não lenhosos, línter de algodão, fibras secundárias obtidas por reciclagem, fibras sintéticas e minerais também são utilizadas (Scott e Abbott, 1995).

As madeiras empregadas como matéria-prima fibrosa para a produção de papéis são classificadas em dois grupos, o grupo das coníferas ou madeiras moles e o grupo das

folhosas ou madeiras duras. Ambos grupos apresentam celulose, lignina, hemicelulose e extrativos em sua composição química, no entanto existem diferenças estruturais características de cada grupo. Além das diferenças químicas existem diferenças morfológicas associadas ao tipo de células, comprimento médio das fibras, espessura de parede, diâmetros do lúmen e da fibra. As principais diferenças de composição química e morfológicas são apresentadas na Tabela 1.1.

TABELA 1.1 - Diferenças químicas e morfológicas entre madeiras moles e duras (Rydholm, 1965; Browing, 1967; Hon e Shiraishi, 1991; Clark, 1978; Swanson, 1980)

Características morfológicas	Madeira Mole	Madeira Dura
Grupo Botânico	gimnosperma	angiosperma
Comprimento médio (μm)	3,1	1,0
largura média da fibra (μm)	50 (madeira de primavera) 30 (madeira de verão)	20
Espessura de parede (μm)	3,5 (madeira de primavera) 18,0 (madeira de verão)	4,5
Fibras por grama ($\times 10^6$)	2,5	14
Tipos de células:		
- Traqueídeos	alta proporção	média proporção
- Libriformes	alta proporção	alta proporção
- Parênquima	baixa proporção	alta proporção
- Vasos	ausente	presente
- Dutas resinosas	alta proporção nas células de parênquima	baixa proporção
Características Químicas		
Extrativos	2-5 %	3-7%
Celulose	40-44%	43-47%
Lignina	25-31%	20-28%
Grupos funcionais:		
- metoxila	média proporção	alta proporção
- hidroxifenila	média proporção	média proporção
- álcool benzílico	média proporção	baixa proporção
- éter benzílico	baixa proporção	baixa proporção
- carbonila	média proporção	baixa proporção
- dupla alifática	baixa proporção	baixa proporção
- siringila	ausente	média proporção
- guaiacila	alta proporção	média proporção
Estruturas de fenilpropanos:		
- β -aril éter	alta proporção	alta proporção
- fenilcumarana	média proporção	baixa proporção
- pinoresinol	baixa proporção	baixa proporção
- bifenila	média proporção	baixa proporção
Hemiceluloses	25-29 %	20-35 %
<i>Galactoglucomanana</i>	alta proporção	baixa proporção
<i>Arabinoglucuronoxilana</i>	alta proporção	baixa proporção
<i>Arabinogalactana</i>	baixa proporção	baixa proporção
<i>Glucuraxilana</i>	baixa proporção	alta proporção
<i>Glucomanana</i>	baixa proporção	baixa proporção

A extração da polpa da madeira pode ser feita empregando processos mecânicos, termomecânicos, quimiotermodomecânicos e químicos. Os processos químicos, dentre eles o processo kraft, são os mais empregados no mundo devido a sua larga aplicabilidade para diferentes madeiras, alta resistência das polpas obtidas e possibilidade de emprego de sistemas de recuperação de compostos químicos .

O processo de polpação kraft emprega um licor de polpação que contém NaOH e Na₂S em sua composição e durante a extração da polpa ocorre a degradação de lignina e de carboidratos. Cerca de 95 % da lignina original da madeira é removida na etapa de polpação, a fração remanescente é removida em etapas sucessivas de branqueamento de acordo com o fim que o material é destinado (Clayton *et al*, 1989).

A polpa não branqueada de *Eucalyptus*, obtida em processo kraft de polpação é formada predominantemente por uma mistura de carboidratos e uma pequena fração, cerca de 3%, de fragmentos de polímero de lignina. A mistura de carboidratos é composta por celulose e hemiceluloses, sendo a primeira o componente majoritário. As hemiceluloses também são uma mistura de carboidratos e seus componentes estão sujeitos à solubilização por hidrólise alcalina durante o cozimento, diminuindo o teor de carboidratos da polpa resultante (Hartler, 1997). As hemiceluloses são heteropolissacarídeos amorfos que apresentam pelo menos dois tipos de carboidratos como monômeros da cadeia polimérica e se apresentam associadas a celulose e a lignina na parede celular de vegetais variando de forma qualitativa e quantitativa de acordo com a espécie e dentre os indivíduos de uma mesma espécie (Hon e Shiraishi, 1991). A reatividade destes compostos no processo de polpação faz com que sua retenção na polpa seja o diferencial de composição química do material, uma vez que lignina é extensivamente degradada e a celulose ligeiramente atacada. Os efeitos do processo de polpação na retenção de hemiceluloses e a relação destas com as propriedades mecânicas da polpa tem sido objeto de investigação há muito tempo, porém métodos de identificação e quantificação dos carboidratos só foram aplicados recentemente. Estudos realizados empregando madeiras de coníferas indicam que é

possível promover a retenção de hemiceluloses durante o processo de polpação se parâmetros como espessura dos cavacos e álcali ativo forem empregados em determinados níveis (Genco *et al*, 1990). Os efeitos das hemiceluloses nas propriedades físicas também já foram estudadas (MacIntosh, 1963; Spiegelberg, 1966) indicando que propriedades como módulo de elasticidade, tensão de ruptura e comprimento de auto-ruptura são favorecidos com maiores concentrações de carboidratos retidos, porém a relação desses efeitos com um componente específico ainda não foi estabelecida. Além dos efeitos nas propriedades físicas, nos últimos anos, publicações têm evidenciado que os ácidos urônicos, grupos radicais da xilana, são convertidos a grupos hexenurônicos de caráter cromóforo, conferindo coloração à polpa, afetando resultados de kappa e a branqueabilidade em estágios alcalinos (Buchert *et al*, 1995; Gellerstedt, 1996; Gellerstedt e Li, 1998a).

Estudos envolvendo a caracterização de hemiceluloses no *Eucalyptus* brasileiro ficaram estagnados na década de 80 quando a variação dos constituintes da madeira de *Eucalyptus* foi investigada mostrando resultados de maior rendimento com o mesmo teor de lignina remanescente para polpações realizadas em temperatura máxima de 165 °C com maior velocidade de aquecimento em relação aquelas realizadas à 170 °C (Bugajer, 1983). Os efeitos das hemiceluloses nas propriedades físico-mecânicas e ópticas da polpa também foram investigados (Milanez *et al*, 1982) empregando o teor de extrativos em NaOH 5% como aproximação para a concentração de hemiceluloses. Os resultados obtidos indicaram que o aumento da concentração de extrativos em NaOH 5% está relacionada com a diminuição do tempo de refino e melhora significativa nas propriedades físico-mecânicas da polpa.

Nenhuma das investigações citadas para o *Eucalyptus* brasileiro apresenta um aprofundamento em relação ao principal componente causador dos efeitos e as condições que influenciem sua retenção. Trabalhos recentes têm demonstrado a relação entre a concentração de xilana e o índice de rasgo para polpas de *Eucalyptus*

grandis (Fardim e Duran, 1998) e os efeitos de processo de polpação kraft contínuo na retenção de hemiceluloses (Gomide e Almeida, 1999).

A concentração e os tipos de hemiceluloses também afetam a composição química da superfície das fibras (Dahlman *et al*, 1999). A concentração de lignina na superfície da fibra é muito maior do que as análises de lignina insolúvel em ácido indicam (Laine 1996; Westermarck, 1999).

As atividades de investigação de superfícies de materiais ligno-celulósicos têm tido crescente aumento nos últimos anos (www.stfi.se, 1999 e www.wark.csiro.au, 1999), principalmente em países escandinavos e na Austrália, onde o desenvolvimento e a aplicação de técnicas de análise de superfície têm crescido sensivelmente.

A investigação da composição química da superfície de polpas envolve um elevado grau de complexidade, devido principalmente à natureza deste material. Além das diferenças químicas e morfológicas é preciso considerar a localização dos componentes nas fibras, uma vez que a caracterização de superfície é intrinsecamente uma atividade "in situ", envolvendo diferentes interfaces, com especial destaque para técnicas envolvendo alto vácuo como por exemplo XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) e TOF-SIMS (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy).

A caracterização da composição da superfície de coníferas como o *Pinus spp* e folhosas como a *Bétula spp* tem sido frequentemente obtida empregando XPS e apresenta o mesmo grupo de componentes do interior da polpa, ou seja lignina, carboidratos e extrativos. A técnica de XPS não possibilita a informação da estrutura da lignina ou extrativos, bem como a diferenciação entre celulose e hemicelulose na superfície, no entanto permite a quantificação dos componentes através da obtenção de relações O/C via espectros de baixa resolução em polpas com e sem extração com solventes orgânicos (Carlsson, 1996). A análise do pico de C1s do espectro de alta resolução permite a obtenção de informações do ambiente em que os átomos de carbono estão inseridos ou seja a quais átomos ele está ligado (Woodruff e Delchar, 1994).

A variação do ângulo de detecção na técnica de XPS para valores menores que 90° permite a obtenção de informação espectral na ordem de 5 a 7 nm de profundidade para materiais celulósicos (Ozaki e Sawatari, 1997) correspondendo à uma camada na direção "z" de aproximadamente 10 macromoléculas de celulose (Sugiyama *et al*, 1990).

A técnica de TOF-SIMS é altamente sensível para caracterização de superfícies permitindo a detecção de analitos a extensões de monocamada ou seja em profundidades menores que 1 nm (Ozaki e Sawatari, 1997). O princípio da medida é baseado na caracterização do espectro de massa de íons secundários positivos e negativos ejetados da superfície a ser analisada por choques de íons de gás nobre, geralmente argônio, oxigênio ou íons metálicos (Ga⁺ ou Cs⁺) que apresentam energia na faixa de 1-30 keV (Perry e Samorjai, 1994). A análise do espectro de massa obtido permite a caracterização estrutural da superfície. Caracterização de superfície por TOF-SIMS de amostras de polpa submetidas à processo de colagem interna com resina saponificada em escala de laboratório indicou que a modificação superficial pela inserção de grupos hidrofóbicos acontece em escala inferior à 5 nm, mostrando que alterações significativas da energia livre superficial acontecem em escala nanométrica (Ozaki e Sawatari, 1997).

Além das sofisticadas e caras técnicas de XPS e TOF-SIMS é possível caracterizar superfície de polpas e madeira empregando a técnica de ângulo de contato que apresenta alta sensibilidade à superfície e permite estimar parâmetros termodinâmicos a uma profundidade menor que 1 nm (Shen *et al*, 1998). Técnicas de infravermelho também estão sendo aprimoradas porém mesmo em condições adequadas de reflexão total atenuada ainda é restrita à uma penetração média de 1,0 µm (Pihlajamaki, 1998).

Os dados obtidos em XPS e publicados indicam que a concentração de lignina em polpas não branqueadas de *Pinus spp* e *Bétula spp* está entre 10 e 30 % (Laine e Stenius, 1996, Buchert *et al*, 1996 e Westermark, 1999), enquanto que a concentração

de extrativos depende do processo de polpação. Tanto lignina quanto extrativos depositam na superfície das fibras no estágio final da polpação (Strom *et al*, 1994). Carbohidratos como a xilana também precipitam sobre a superfície, porém segundo estudos envolvendo hidrólises enzimáticas, a precipitação ocorre posteriormente à precipitação da lignina residual (Buchert *et al*/1996). O processo de refino também pode alterar a concentração de lignina e extrativos na superfície das polpas (Laine e Stenius, 1996). Embora investigações das relações entre a composição química da superfície e estes processos já tenham sido estabelecidas, estudos envolvendo propriedades físicas e físico-químicas ainda são insipientes e constituem um dos objetivos deste trabalho.

1.2 - Objetivos

Investigar os efeitos das variáveis de polpação kraft na composição química da polpa de *Eucalyptus* e avaliar as relações entre a composição química e as propriedades físicas e físico-químicas da polpa.

Caracterizar a composição química da superfície da polpa não branqueada de *Eucalyptus* em diferentes graus de deslignificação.

Investigar os efeitos do refino na composição química da superfície da polpa e avaliar as relações entre a composição química da superfície e as propriedades físicas e físico-químicas.

1.3 - Visão geral do trabalho

O trabalho foi organizado em capítulos visando adequar cada enfoque da investigação a um determinado tema, porém uma visão compartimentada do assunto foi evitada. Na prática ou melhor no dia a dia das atividades de pesquisa e fabricação de celulose e papel existe uma tendência de separação entre compartimentos relacionados a madeira, produção de celulose, produção de papel, meio ambiente e ao uso do produto final, no entanto as atividades são fortemente interligadas e interdependentes. Essa tendência é marcante tanto na indústria quanto na universidade e não é uma característica observada somente no Brasil.

A aplicação de conceitos de composição química total e de superfície pode ser um elo de ligação entre esses compartimentos e permitir que o desenvolvimento e o desempenho de produtos e processos sejam orientados com base nesses conceitos. Foi baseada nessa visão agregadora que os capítulos foram estruturados, como por exemplo o capítulo 2 que descreve a importância da química de superfície nos processos de fabricação e revestimento do papel e o capítulo 4 onde relações entre as variáveis de obtenção da polpa e a composição química foram estabelecidas. O capítulo 5 apresenta os modelos vigentes para as propriedades físico-mecânicas e a investigação das relações entre estas e a composição química que também foi relacionada às propriedades físico-químicas usualmente medidas para descrever o desempenho de processos. Efeitos dos processos de polpação e refino na composição química da superfície foram investigadas nos capítulos 6 e 7 usando combinações de técnicas espectroscópicas e análise multivariada para auxiliar no tratamento das complexas informações obtidas das amostras. O capítulo 8 é dedicado a investigação das relações entre a composição química da superfície e as propriedades físicas e físico-químicas e contém informações promissoras tanto para a fabricação de celulose e papel, quanto para a produção de compósitos. O capítulo 9 não está inserido no contexto de investigação da superfície ou da composição química das amostras. Este

capítulo aproveita dados obtidos nos demais para a construção de modelos de calibração visando a otimização de recursos de laboratório utilizados em análise química, ou seja apresenta um enfoque exclusivamente analítico. Os capítulos finais contemplam conclusões gerais e perspectivas para futuras investigações onde o potencial do *Eucalyptus* como recurso para a obtenção de materiais lignocelulósicos merece especial atenção.

CAPÍTULO 2
PAPEL E QUÍMICA DE SUPERFÍCIE

Capítulo 2

PAPEL E QUÍMICA DE SUPERFÍCIE

O conjunto de etapas empregadas na produção de papéis envolve um grande número de interações superficiais. Tais interações estão presentes desde etapas de refinação e preparação de massa até etapas finais de revestimento, bem como no uso do produto, principalmente em processos de conversão e impressão. O presente capítulo tem o intuito de fornecer uma visão geral destas etapas com ênfase para o tratamento físico-químico das interações e fenômenos envolvidos.

2.1 - Visão Geral da Máquina de Papel

A invenção do papel é atribuída a um membro da corte imperial chinesa chamado Ts'ai Lun em 105 a.c. Desta época até 1798, ano em que a máquina de papel foi inventada, todo papel produzido no mundo foi feito manualmente. A máquina de papel foi inventada por um francês chamado Nicholas Louis Robert e aprimorada na Inglaterra por Bryan Donkin e John Gamble. O trabalho destes homens foi financiado pelos irmãos Fourdrinier, por isso a máquina foi batizada como máquina de papel Fourdrinier. O conjunto de componentes que forma a máquina de papel consiste em caixa de entrada, seção de formação de folha, seção de prensagem, seção de secagem, seção de tratamento superficial (opcional) e seção de enrolamento. O conjunto formado pela caixa de entrada e as seções de formação de folha e de prensagem é chamado de parte úmida da máquina, uma vez que grande quantidade de água é envolvida nestas etapas. O conjunto formado pela seções de secagem e enrolamento é chamado de parte seca da máquina. Outros tipos de máquinas de papel foram criados posteriormente seguindo arranjos similares à Fourdrinier com exceção para a seção de formação de folhas que pode apresentar diferentes formas e estruturas. A Figura 2.1 mostra uma seção de formação típica de uma máquina Fourdrinier.

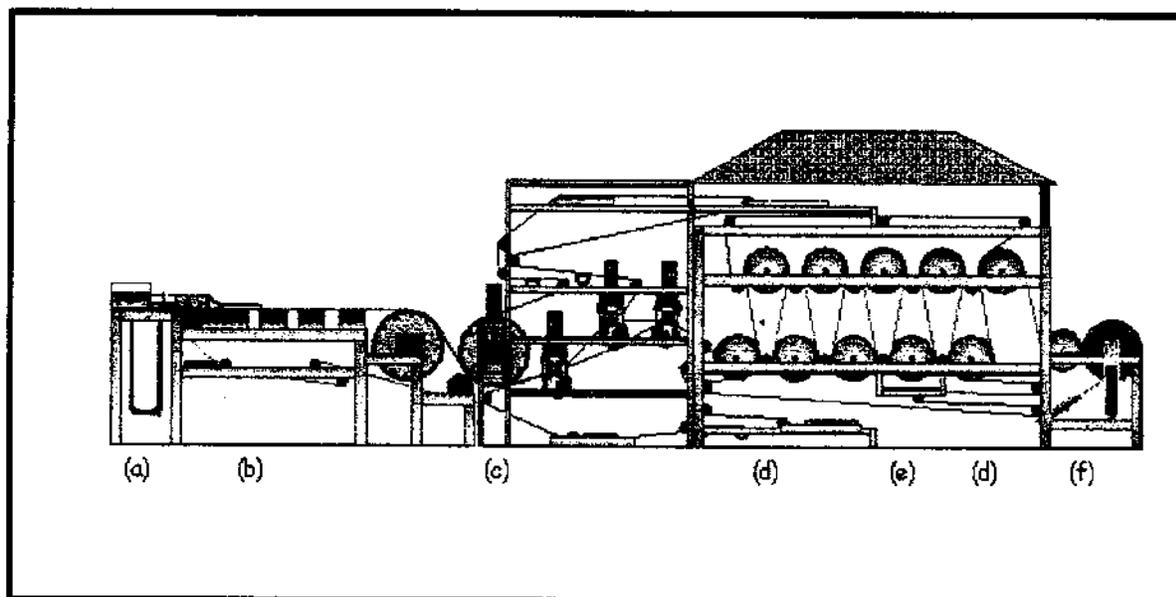


Figura 2.1 - Desenho esquemático de uma máquina de papel Fourdrinier. (a) Caixa de entrada; (b) Mesa de formação de folha; (c) Cilindros de prensagem; (d) Cilindros secadores; (e) Tratamento superficial; (f) Bobina de enrolamento (www.abo.fi/fak/ktf/pap, 1999).

Máquinas de papel podem ter diferentes tamanhos e larguras, desde pilotos laboratoriais até unidades de alta produção industrial. A velocidade destas máquinas pode variar de alguns m/min até milhares de m/min.

O fluxo da produção do papel geralmente consiste inicialmente no refino da polpa celulósica e a posterior adição de componentes não fibrosos como por exemplo cargas minerais, agentes de colagem interna, agentes de retenção, branqueadores ópticos e outros, seguida pela diluição com água e a alimentação da massa na caixa de entrada. O fluxo segue da caixa de entrada para seção de formação de folha e posteriormente para as seções de prensagem, secagem e enrolamento.

A seção de tratamento superficial pode estar disponível em linha no arranjo da máquina ou fora de linha em área destinada exclusivamente para esta etapa. Os principais tipos de tratamentos superficiais são os seguintes: calandragem em máquina, super calandragem, colagem superficial e revestimento.

O processo de calandragem em máquina consiste na passagem do papel seco por uma área de fricção entre dois rolos de aço sob pressão. O processo provoca plastificação e compressão do papel aumentando a maciez e é afetado por parâmetros relacionados ao teor de umidade, pressão aplicada e número de rolos que a folha passa.

O processo de supercalandragem é empregado frequentemente fora da máquina para papéis que já foram submetidos à processo de revestimento e consiste na passagem do papel por dois rolos sob alta pressão. O processo é similar ao de calandragem mas emprega dois tipos de rolos, um rolo de aço e um rolo de um material mais macio como por exemplo borracha. O objetivo é provocar um polimento superficial que aumenta significativamente o brilho da folha.

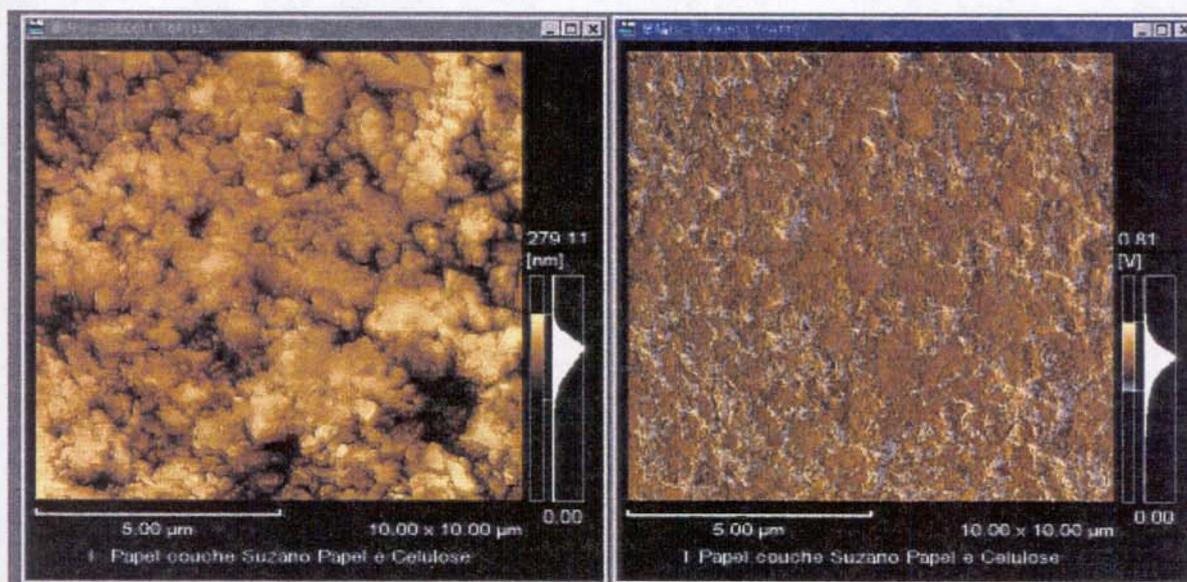


Figura 2.2 - Imagem em AFM de superfície de papel revestido. Imagem topográfica no lado esquerdo e imagem de fase no lado direito (Fardim, 1999, não publicado). O processo de calandragem provoca um achatamento superficial que aumenta a reflexão direcional da luz incidida contribuindo para um maior brilho do papel.

A Figura 2.2 mostra uma imagem obtida em microscopia de força atômica (AFM) de uma superfície de papel revestido e submetido a calandragem onde observa-se um

achatamento dos platôs da superfície na imagem topográfica. Tal achatamento reduz o espalhamento difuso da luz e aumenta a reflexão direcional aumentando o brilho.

Os processos de colagem superficial e de revestimento envolvem aplicação de componentes químicos na superfície do papel enquanto que os processos de calandragem são apenas tratamentos físicos. O processo de colagem superficial consiste geralmente na aplicação de uma camada de componente que pode ser amido, álcool polivinílico, alginato de sódio, carboximetilcelulose, gelatinas ou cola. A colagem superficial aumenta a ligação entre as fibras pelo preenchimento de poros e espaços vazios conferindo maior resistência mecânica superficial e aumentando a resistência à penetração de água. Compostos poliméricos podem ser empregados conjuntamente com os agentes de colagem. Tais compostos apresentam grupos químicos iniciadores que são ativados pelo aquecimento durante a aplicação da colagem e que atuam na formação de um filme polimérico superficial, como por exemplo filmes de poli-estireno. Branqueadores ópticos também são empregados visando aumentar a alvura e a brancura de papéis brancos.

O processo de revestimento consiste na aplicação de uma camada de tinta preparada com pigmentos, adesivos e aditivos. Esta camada tem a função de eliminar a falta de uniformidade na distribuição da tinta de impressão que é ocasionada pela rugosidade superficial e por sítios susceptíveis à capilaridade presentes em regiões intra e inter fibrilares. Os componentes do revestimento formam uma mistura complexa onde o pigmento tem proporção majoritária e cada aditivo possui uma função particular e seu emprego, bem como sua concentração dependem dos efeitos e finalidades desejadas para o produto final. A formulação do revestimento também está diretamente relacionada com o tipo e características do aplicador disponível. As forças mecânicas que o fluido do revestimento é submetido durante a aplicação são determinantes para a formulação e para o resultado a ser obtido. A Tabela 2.1 apresenta os componentes típicos de uma formulação de revestimento bem como sua respectiva função.

TABELA 2.1 - Componentes típicos da formulação de revestimentos para papéis de impressão e embalagens (Scott e Abbott, 1995).

Componentes	Exemplos	Função
Pigmentos	Caulim Carbonato de cálcio Dióxido de titânio Pigmentos plásticos	Sustentar uma estrutura de fina porosidade e formar uma superfície que espalha a luz.
Adesivos	Solúveis em água (colas, amidos, gomas, caseína, proteína de soja e outros) Emulsões de polímeros (látex, acetato de polivinila, acrilatos)	Ligar as partículas de pigmento entre si e o revestimento no papel. Reforçar a folha base e preencher os poros entre os pigmentos.
Aditivos para repelência a água	Polímeros uréia formaldeído	Tornar o revestimento menos sensível a água.
Plastificantes	Estearatos Emulsões de parafinas	Aumentar a flexibilidade do filme de revestimento
Espessantes	Polímeros naturais Derivados de celulose	Controlar propriedades reológicas, viscosidade do revestimento e parâmetros de retenção de água.
Dispersantes	Polifosfatos Lignosulfonatos Silicatos	Otimizar a dispersão do pigmento
Preservantes	Beta- naftol formaldeído	Prevenir deterioração de cor entre diferentes aplicações.
Antiespumantes	Álcoois de longa cadeia linear	Controlar problemas de espuma e eliminar bolhas de ar
Corantes	Corantes diretos Corantes ácidos Pigmentos coloridos	Emprego em formulações de revestimentos coloridos

2.2 - Printabilidade

Printabilidade é um parâmetro relacionado com o nível de qualidade do papel quando ele é impresso e se refere a capacidade da folha em "aceitar" as partículas sólidas da tinta de uma maneira uniforme, sem a formação de filmes de espessura irregular que provocam manchas e com boa reprodução de imagens que contenham pequenas variações na tonalidade. Os pontos impressos devem ser claros e definidos sem espalhamento significativo e com ausência de migração de camadas de tinta em

processos de impressão multicolorida. A avaliação de printabilidade é feita com testes específicos que envolvem desde a simulação das condições de impressão até análises de imagens que visam quantificar manchamento, ganho de ponto, meio tom, interface cor a cor, densidade óptica, espalhamento de cor, área impressa e outros parâmetros.

TABELA 2.2 - Principais processos de impressão empregados em papel (Scott e Abott, 1995)

Processo de impressão	Princípio	Exemplos
Litografia	Tintas de impressão base óleo não se misturam com água na superfície de um cilindro metálico que foi fotosensibilizado de forma que as regiões hidrofóbicas definam a área de impressão e regiões hidrofílicas áreas não impressas. A tinta é transferida do cilindro metálico para um cilindro de borracha e deste para a superfície do papel.	Livros, cartazes, revistas
Rotogravura	Células cavadas na superfície do rolo de impressão são preenchidas em um banho de tinta e o excesso é retirado por lâmina delgada. O conteúdo das células é transferido para a superfície do papel através de contato sob pressão.	Embalagens de papel cartão
Flexografia	A tinta de impressão é transferida para uma chapa de impressão de borracha ou polímero macio em forma de relevo. O contato do relevo com a superfície do papel transfere a tinta que pode ser fluida ou líquida.	Caixas de papelão e mais recentemente jornais e suplementos.
Tipografia	A tinta de impressão é transferida para uma chapa de impressão de metal em forma de relevo. O contato do relevo com a superfície do papel transfere a tinta que deve ser pastosa.	Cartões de visita
Eletrostático	A imagem é formada em um cilindro que tem um semicondutor na superfície através de reflexão (fotocópia) ou feixe de laser controlado por computador (laser) e preenchida com um pó eletrostático que tem pigmento e polímeros adesivos em sua composição. O pó é transferido para a superfície do papel por força eletrostática e em seguida aquecido à temperaturas que promovem a fusão e adesão das partículas de toner.	Fotocópias e impressão laser
Jato de tinta	A tinta de impressão é transferida em forma de jato para a superfície do papel a partir de um cartucho que desliza em leve contato sobre a área de impressão conforme controle fornecido por um programa de computador.	Impressão doméstica
Digital	Processo similar aos processos eletrostático e litográfico porém empregando diferentes combinações de cores de tinta em etapas subsequentes para a formação da imagem completa em um cilindro eletrostático e a posterior transferência para um cilindro de borracha e deste para a superfície do papel.	Embalagens, revistas e catálogos.

A qualidade da impressão depende de características do papel, da composição da tinta gráfica e do processo de impressão empregado. Os processos de impressão usualmente mais empregados são apresentados na Tabela 2.2.

A tinta gráfica é composta basicamente por pigmentos coloridos e o veículo e ambos são específicos para o processo de impressão a ser empregado. Por exemplo, veículos a serem empregados em rotogravura devem apresentar grande capacidade de penetração na estrutura do papel enquanto que veículos a serem empregados em litografia requerem não formação de emulsões com a água.

2.3 - Modelos para a superfície das fibras

Existem vários modelos para superfície externa das fibras celulósicas. Pelton (1993) fez uma interessante revisão na literatura onde classificou os modelos em qualitativos e quantitativos. Os modelos qualitativos são baseados na observação direta e não consideram deduções matemáticas ou tratamentos físicos que fundamentam os modelos quantitativos.

A Figura 2.3 mostra a estruturação da parede celular da fibra celulósica onde pode-se observar a parede primária, as camadas S1, S2, S3 que constituem a parede secundária, a lamela média e o lúmen da fibra. A superfície externa é aquela formada pela parede primária da fibra que na madeira fica em contato com a lamela média. Cada parede é formada por um conjunto de microfibrilas e estas são estruturadas por um conjunto de microfibrilas. As microfibrilas são formadas pelas macromoléculas de celulose que se dispõem em regiões amorfas e cristalinas. As monocamadas de macromoléculas de celulose apresentam espessura de 0,6 nm (Sugiyama *et al*, 1990). Segundo modelos qualitativos a superfície da fibra é rugosa em dimensões nanométricas. Dados recentes de AFM (Lorenzoni, 1998) indicam que além de rugosa a superfície de polpas não branqueadas apresenta lignina distribuída de forma esparsa, com regiões de fibrilas recobertas e fibrilas expostas. A rugosidade superficial em

escala nanométrica pode ser a causa da baixa adesão entre partículas coloidais e a superfície das fibras.

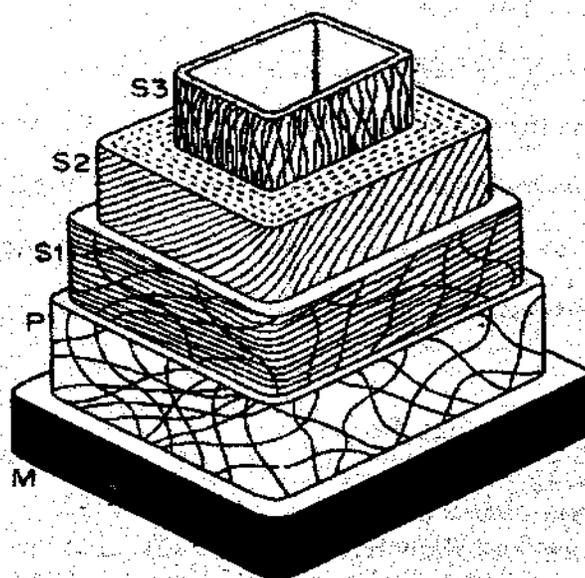


Figura 2.3 - Estruturação da fibra de madeira. Lamela média (M), parede primária (P), lamela de transição (S1), camada principal da parede secundária (S2), parede terciária ou lamela terciária da parede secundária (S3) (Rydholm,1965).

Os modelos quantitativos assumem que a superfície da fibra é plana e eletricamente carregada, enquanto que o modelo de Pelton (1993) procura combinar parâmetros de modelos quantitativos e qualitativos, bem como propõe uma camada superficial de polímero que é solúvel em água de forma similar ao proposto por Clark (1978).

A teoria DLVO (Deryagin-Landau-Verwey-Overbeek) que fundamenta o modelo quantitativo se baseia nas estimativas das energia de atração de London-van der Waals e energia de repulsão originária da sobreposição das duplas camadas elétricas das partículas em função da distância interpartículas. As equações 2.1 e 2.3 apresentam as expressões para energia de repulsão (V_r) e atração de van der Waals (V_a) para um sistema de duas partículas esféricas idênticas (Shaw, 1975).

$$V_r = \exp[-\kappa H] B \kappa^2 T a \gamma^2 / z^2 \quad [2.1]$$

Na equação 2.1, H é a distância mais curta entre as esferas de raio a, B é uma constante de valor $4,36 \times 10^{20} \text{ A}^{-2} \text{ s}^{-2}$, z é a carga do íon oposto e γ é dado pela equação 2.2, onde $ze\psi$ é a energia potencial elétrica da dupla camada, κ é a constante de Boltzmann e T é temperatura.

$$\gamma = \exp[ze\psi/2\kappa T] - 1 / \exp[ze\psi/2\kappa T] + 1 \quad [2.2]$$

Na equação 2.3, A é a constante de Hamaker, H é a menor distância entre as esferas e a o raio das esferas. O valor de H para que esta expressão seja válida deve ser muito menor que o raio das esferas.

$$V_a = -Aa/12H \quad [2.3]$$

A Figura 2.4 mostra a curva de energia potencial obtida pela soma do potencial atrativo de van der Waals (V_a) e o potencial repulsivo eletrostático (V_r). A curva mostra que distâncias pequenas e grandes entre partículas favorecem a atração e em distâncias intermediárias a repulsão é favorecida. A concentração de eletrólitos do meio afeta o ponto máximo da curva de forma que concentrações mais altas diminuem o potencial máximo, favorecendo a deposição devido à adesão entre as partículas. Tal deposição ocorrerá se as superfícies apresentarem cargas eletricamente opostas e poderá apresentar caráter reversível, caso a deposição ocorra em distâncias situadas no ponto mínimo secundário da curva ou caráter irreversível, caso a deposição ocorra na região do ponto mínimo primário.

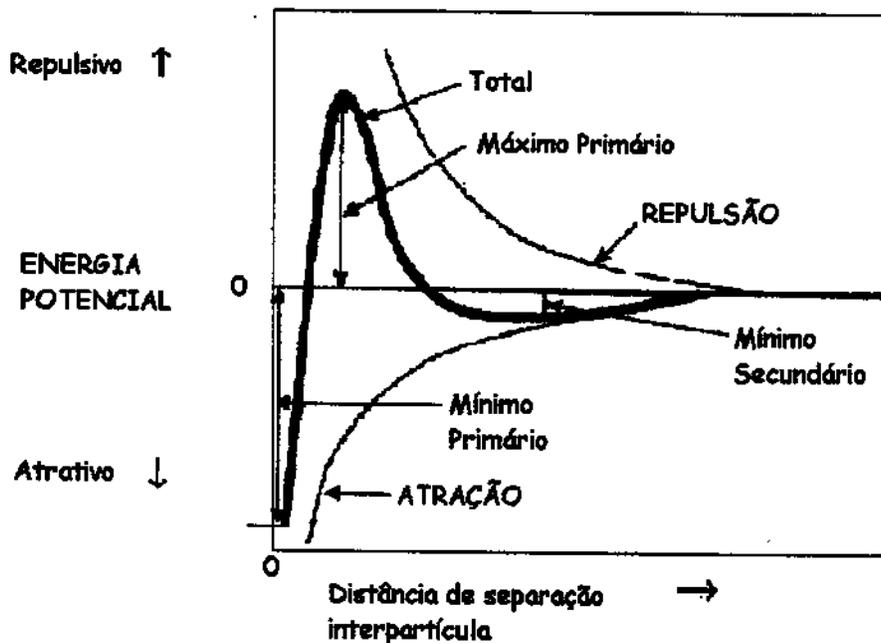


Figura 2.4 - Curva de energia potencial total, de atração de London-van der Waals e de repulsão eletrostática ilustrando a teoria DLVO (Pelton, 1993).

A retenção de partículas coloidais por fibras celulósicas visando a formação de um floco agregado é a base para obtenção da folha na produção de papel. De acordo com a teoria DLVO a fibra celulósica deveria apresentar uma alta capacidade de adesão com partículas coloidais, ou seja, altos valores de retenção de partículas seriam observados experimentalmente em testes de Jarro de Britt para o sistema fibras-partículas. Os baixos valores publicados de potencial Zeta, definido como o potencial elétrico relativo entre as regiões limite da camada de Stern e a camada difusa (Figura 2.6), para fibras de polpa kraft (Midmore e Herrington, 1984) e situados na faixa de -1,6 a -14 mV reforçam a previsão de alta retenção da teoria DLVO. No entanto, dados experimentais de retenção de partículas de TiO_2 em um sistema com fibras celulósicas indicaram valores ao redor de 10%, mesmo com a adição de eletrólitos. Este nível é considerado muito baixo e indica que a teoria DLVO não está adequada às características da superfície das fibras.

O modelo misto de Pelton considera que a superfície externa da fibra é recoberta com um polímero de camada hidratada que inibe a deposição de partículas sobre a superfície da fibra por fenômeno de estabilização coloidal estérica. Tal fenômeno requer que o polímero de recobrimento seja solúvel no meio de dispersão, no caso água. Para que ocorra adesão significativa entre duas superfícies as camadas de polímeros hidratadas devem ser comprimidas, o que não é termodinamicamente favorável. O polímero de recobrimento pode apresentar cargas elétricas contribuindo para a solubilidade em água e gerando interações eletrostáticas que causam estabilização coloidal eletro estérica. Além dos efeitos estéricos, o efeito da rugosidade superficial também contribui para a baixa adesão entre a superfície da fibra e as partículas devido a estruturação irregular e a disponibilidade de planos de contato. Uma ilustração do modelo de Pelton pode ser observada na Figura 2.5.

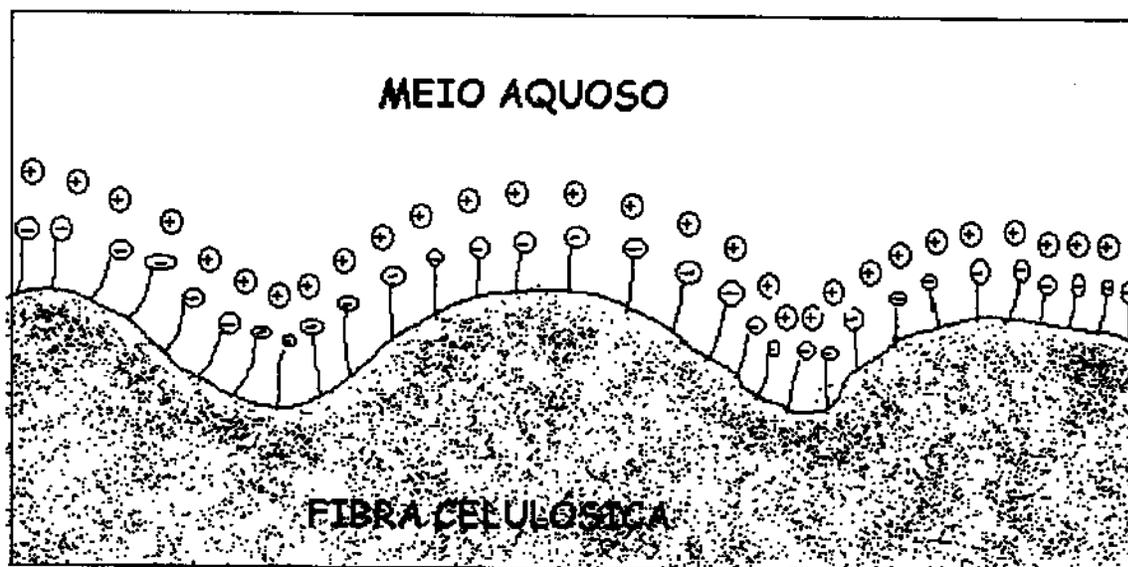


Figura 2.5 - Ilustração do modelo de Pelton (1993). A fibra apresenta um recobrimento de polímero na superfície que apresenta cargas e contribui para a hidratação, porém causa efeitos estéricos que promovem baixa adesão com partículas coloidais.

A consideração do modelo ilustrado na Figura 2.5 de que um único polímero recobre a superfície da fibra também requer um aprimoramento. Os dados recentemente apresentados por AFM (Okamoto e Meshitsuka, 1999), pirólise de GC-MS e hidrólise enzimática com CZE (Sjoberg et al, 1999) bem como de XPS (Westermarck, 1999) indicam que a superfície apresenta diferentes componentes com variados graus de hidrofiliabilidade e grupos suscetíveis à formação de carga. Tais componentes podem ser fragmentos de lignina, celulose e hemiceluloses provenientes da superfície atacada pelo processo de polpação ou depositados na fase final do processo.

Outro parâmetro a ser considerado é a mobilidade superficial. Embora este parâmetro seja maior em líquidos do que em sólidos, pode apresentar relevância quando interações específicas a nível de camadas superficiais de alguns nanômetros estão envolvidas, como no caso da fibra celulósica.

Tais informações indicam que a superfície da fibra apresenta uma complexidade muito maior que os modelos qualitativo, quantitativo e misto consideraram até agora.

2.4 - Química de superfície e a parte úmida da máquina de papel

As etapas de alimentação da caixa de entrada, caixa de entrada, formação de folhas e prensagem formam a chamada parte úmida da máquina de papel. A etapa de prensagem tem a finalidade de remoção do excesso de água na folha formada através de pressão por contato físico e os fenômenos de superfície envolvidos estão praticamente limitados à ação de forças de tensão superficial durante a secagem do papel.

A obtenção de flocos macroscópicos formados por partículas coloidais, carga mineral e fibras celulósicas e que apresentem resistência à turbulência da caixa de entrada e as forças de cisalhamento da tela de formação de folhas é o principal objetivo da parte úmida e envolve fenômenos superficiais que estão diretamente relacionados com as características desejadas para o papel.

Floculação é um processo de agregação de partículas que mantém a individualidade dos componentes e pode ser reversível ou irreversível. A floculação reversível acontece na região do ponto mínimo secundário da curva de potencial da teoria DLVO (Figura 2.4) enquanto que a floculação irreversível acontece na região do ponto mínimo primário da curva de potencial. A floculação irreversível também é chamada de coagulação por alguns autores. A floculação irreversível é um processo espontâneo se acompanhado pela diminuição da energia livre total do sistema.

Considerando um sistema de partículas coloidais à uma separação infinita e a uma separação H é possível formular uma equação geral para a diferença de energia livre total (ΔG) da seguinte forma:

$$\Delta G = \Delta G^{\text{atr}}(\text{van der Waals}) + \Delta G^{\text{rep}}(\text{curta distância}) + \Delta G^{\text{rep}}(\text{eletrostático}) + \Delta G^{\text{rep}}(\text{estérico}) + \Delta G(\text{outros efeitos}) \quad [2.4]$$

Todos os parâmetros da Equação 2.4 estão envolvidos na floculação, porém no caso da floculação irreversível o parâmetro de forças atrativas de van der Waals tem caráter predominante.

Quando uma partícula se aproxima de um floco já formado por várias partículas agregadas ocorre uma diminuição do movimento translacional do sistema agregado e o número de graus de liberdade do sistema também diminui, implicando na redução da entropia ΔS_{ag} e conseqüentemente num aumento da energia livre, conforme a Equação 2.5.

$$\Delta G_{ag} = -T[\Delta S_{ag}] \quad [2.5]$$

Em muitos exemplos de floculação irreversível rápida, assume-se que o processo de interação é dominado pela energia livre e a contribuição da entropia do sistema é praticamente desprezada enquanto que na floculação reversível a influência da

entropia é significativa (Everett, 1989). A barreira de energia até o ponto mínimo primário da curva da teoria DLVO é ultrapassado na floculação irreversível resultando num processo espontâneo. Tal efeito pode ser obtido pela adição de eletrólitos ao meio que provocam a compressão da dupla camada elétrica de Stern-Gouy e diminuem as forças de repulsão entre as partículas. O potencial repulsivo também pode ser reduzido pela adição de polímeros ou polieletrólitos que apresentam cargas elétricas dispostas em sua estrutura de diferente sinal da carga superficial das fibras e partículas finas (Figura 2.6).

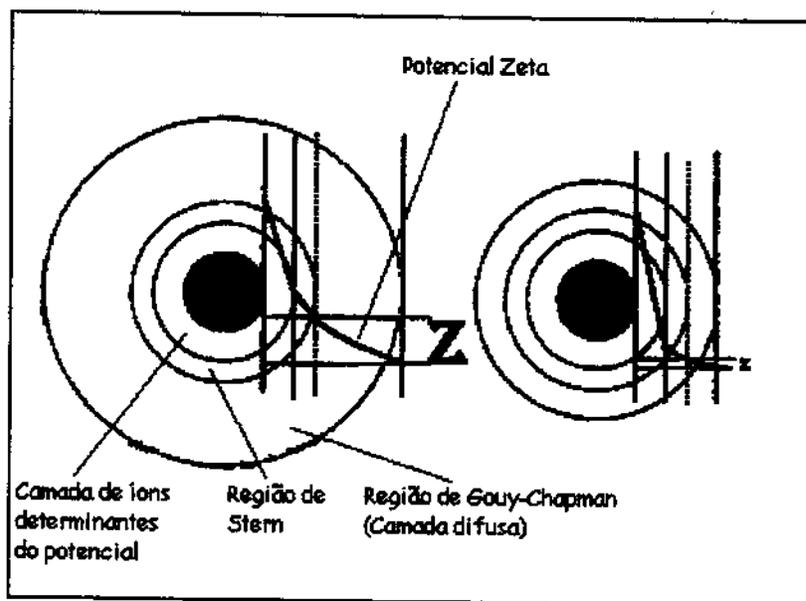


Figura 2.6 - Representação esquemática da compressão da dupla camada elétrica. O potencial Zeta (Z) é reduzido pela adição eletrólito ao meio (Mutek, 1995).

Os polímeros empregados como auxiliares de floculação na produção de papel são frequentemente chamados de agentes de retenção. Drenagem e retenção são importantes parâmetros de processo produtivo pois não basta que seja formado um floco resistente é preciso que o floco possibilite a extração de água de sua estrutura.

A retenção também é influenciada pelo entrelaçamento mecânico dos flocos na tela formadora.

Os mecanismos de floculação empregando polímeros são floculação por efeito de ponte, floculação por efeito de malha, floculação por efeito de depleção e floculação por efeitos de ponte reforçados com micropartículas.

Polímeros de alta massa molar são empregados em mecanismos de floculação por ponte. Neste tipo de mecanismo as extremidades e pontos intermediários a longa distância na cadeia polimérica são adsorvidas por diferentes partículas formando um agregado de partículas fixadas pela estrutura polimérica, conforme representado na Figura 2.7. Altas concentrações de polímero dificultam a formação de pontes entre as partículas devido a cobertura da superfície destas. A concentração ótima a ser empregada é aquela que corresponde a cobertura da metade da superfície da partícula (Lindstrom,1989).

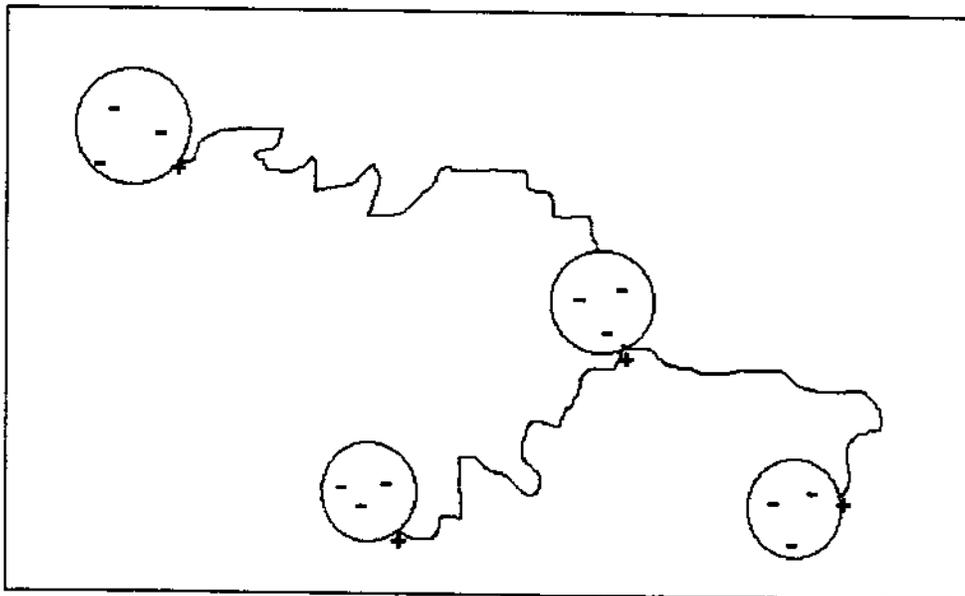


Figura 2.7 - Mecanismo de floculação pelo efeito de ponte. Diferentes pontos da cadeia polimérica interligam as partículas para a formação de um aglomerado (Swanson, 1980).

O mecanismo de floculação pelo efeito de malha pode ocorrer quando um polímero é usado em concentrações muito baixas e é adsorvido na superfície de algumas partículas transformando-as em pequenos dipolos elétricos com extremidades de cargas opostas. Nesta condição as partículas são orientadas para que ocorra uma atração eletrostática mútua, conforme apresentado na Figura 2.8.

O mecanismo de floculação pelo efeito de depleção ocorre quando um polímero não adsorvido ou fracamente adsorvido é adicionado e em seguida duas partículas se aproximam. O polímero é excluído de uma região interpartícula de volume V , área A e distância H causando uma adsorção negativa pela Equação 2.6, onde c é a concentração do polímero. A medida que a distância H entre as partículas diminui a adsorção negativa aumenta resultando numa força atrativa (Everett, 1989), conforme ilustrado na Figura 2.9.

$$\Gamma = -cV$$

[2.6]

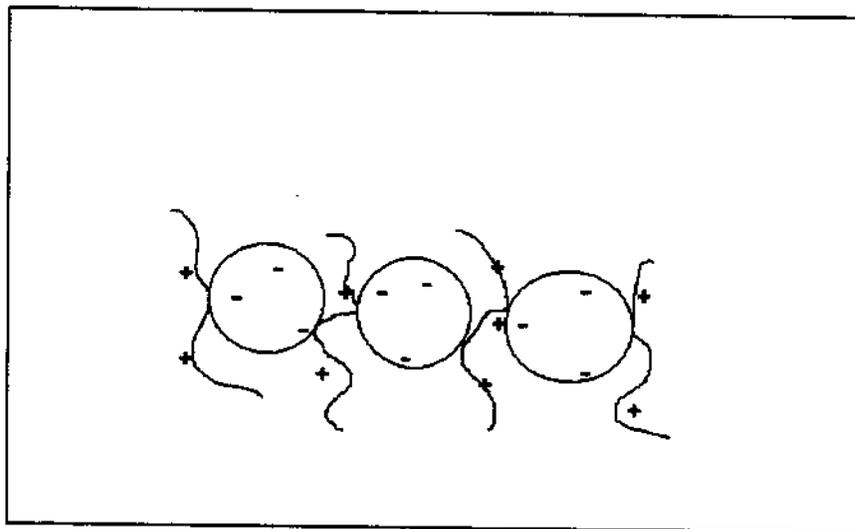


Figura 2.8 - Mecanismo de floculação pelo efeito de malha. Polímeros empregados em pequena quantidade são adsorvidos na superfície das partículas e formam dipolos elétricos que apresentam atração entre si (Swanson, 1980).

Sistemas microparticulados empregando sílica ou bentonita e polímeros de alta massa molar são empregados em sistemas onde mecanismos de flocação por efeito de ponte reforçados por micropartículas são envolvidos. O mecanismo por efeito de ponte é similar ao descrito anteriormente porém após a flocação com polímero o sistema altamente floculado é submetido a cisalhamento físico onde os flocos são quebrados gerando microflocos. Neste ponto um sistema microparticulado é empregado e o macroflocos é restaurado porém apresentando maior resistência a turbulência e a aplicação de cisalhamento que o macroflocos formado somente por polímero. As micropartículas interagem via mecanismo de carga elétrica com os segmentos do polímero ligados a partícula causando reflocação pela formação de pontes entre as cadeias poliméricas ligadas nas diferentes partículas (Swerin *et al*, 1995).

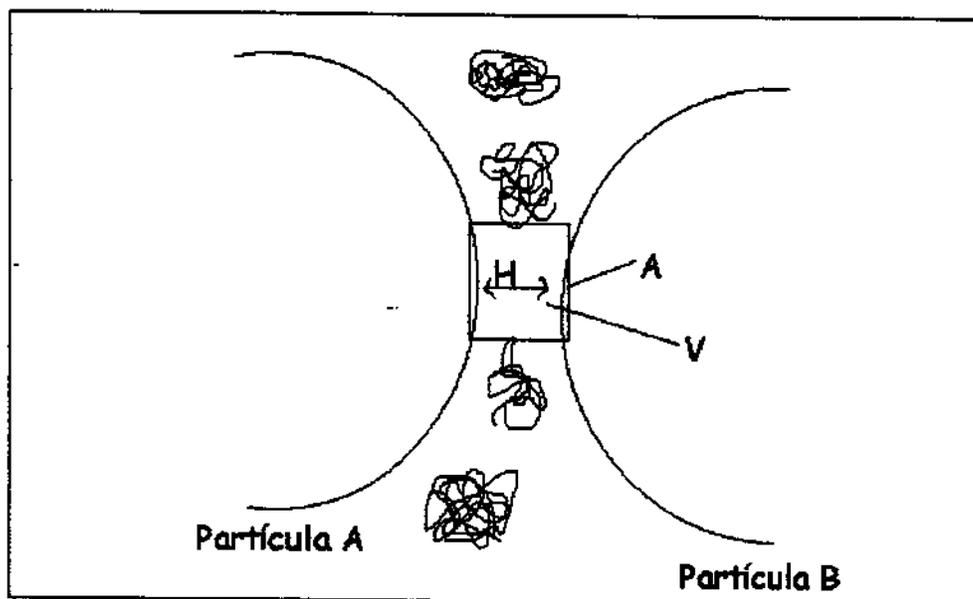


Figura 2.9 - Mecanismo de flocação pelo efeito de depleção. Um polímero não adsorvido ou fracamente adsorvido é excluído de uma região interpartícula e a medida que a distância entre as partículas diminui há uma interação atrativa entre elas (Everett, 1989).

A investigação da dinâmica da floculação em escala experimental de laboratório é tradicionalmente executada empregando técnicas de turbidimétricas e de Jarro de Drenagem Dinâmica, também conhecido como Jarro de Britt, porém técnicas mais sofisticadas como Microscopia de Tunelamento por Laser estão sendo aplicadas recentemente, permitindo a obtenção de informações como tamanho e resistência do floco a forças de cisalhamento (Gerli e Clémencion, 1999).

O fenômeno de floculação não é o único que envolve propriedades superficiais na parte úmida da máquina de papel. Ainda na etapa de alimentação da caixa de entrada ocorre a adição de componentes que visam a modificação da energia livre superficial crítica da fibra. Tais componentes são compostos hidrófobos que apresentam grupos terminais que podem interagir com a superfície da fibra via atrações por carga ou por reações químicas específicas que produzem ésteres de celulose. O processo é chamado de colagem interna e tem o objetivo de tornar o papel resistente à penetração de água ou outro líquido de interesse. O processo de colagem interna é classificado de acordo com o pH do meio de reação como processo de colagem ácida, colagem neutra e colagem alcalina. A Tabela 2.3 apresenta um resumo dos componentes empregados em cada processo.

TABELA 2.3 - Processos de colagem interna em meios ácido, neutro e alcalino (Roberts, 1992).

Tipo de colagem	Faixa de pH	Compostos Empregados	Derivados de Celulose Formados
Colagem ácida	3,5 -5,5	Derivados do ácido abiético e sulfato de alumínio ou policloreto de alumínio	Abietato de alumínio sobre a superfície da fibra em interação com sítio de carga negativa .
Colagem neutra e alcalina	7-11,0	Dímero de alquil ceteno	Éster de celulose
	5,5-10,0	Anidrido succínico alquênil	Éster de celulose

As reações envolvidas nos processos de colagem tem caráter de modificação não somente da energia livre superficial crítica da fibra mas também de sua composição

química superficial. A homogeneidade da distribuição dos derivados formados depende da disponibilidade de grupos reativos superficiais, bem como a ausência de efeitos restritivos de interferentes químicos e parâmetros morfológicos como por exemplo rugosidade. Dentre os interferentes químicos especial destaque deve ser dado à presença de ácidos dicarboxílicos em processos onde anidrido de alquênil ceteno é empregado. Ácidos dicarboxílicos podem ser formados na hidrólise do anidrido de alquênil ceteno em água. A hidrólise de dímeros de alquil ceteno em meio aquoso a altas temperaturas levando à formação de cetonas também é um fator que interfere na distribuição dos componentes na superfície (Roberts, 1992).

Além da modificação da energia livre superficial crítica das fibras no processo de colagem interna, existem compostos que podem ser empregados para modificar as interações fibra-fibra e aumentar as resistências a seco e a úmido. Tais compostos modificam a superfície da fibra, inserindo grupos que impedem a formação de pontes de hidrogênio entre fibras e as moléculas de água, assim o número de ligações interfibrilares aumenta tornando o arranjo fibroso mais resistente tanto em meio aquoso, quanto após a secagem da folha.

Os compostos mais frequentemente empregados para esse fim são as poliacrilamidas aniônicas e catiônicas, poliaminas e poliamidas. Iminas, uréia formaldeído e melamina formaldeído também são empregados especificamente para resistência a úmido (Proverb, 1999).

2.5 - Química de superfície e revestimento

O revestimento empregado na superfície do papel é um material composto por uma mistura complexa de componentes que formam um sistema de partículas coloidais. As partículas desse sistema devem estar na forma dispersa e fenômenos de formação de microflocos são evitados para viabilizar o processo de aplicação do produto.

O sistema de partículas do revestimento está sujeito a fenômenos de interação partícula-partícula e partícula-solvente, sendo que tais fenômenos podem ser desde forças de atração de van der Waals, repulsões eletrostáticas até emaranhamento mecânico. Tradicionalmente os revestimentos são estudados por técnicas de reologia. Reologia é a ciência das deformações e fluxos de matéria e permite investigar o desempenho da formulação do revestimento durante sua aplicação, bem como seus efeitos no produto final.

Revestimentos são fluidos não Newtonianos ou seja a viscosidade destes fluidos varia com a taxa de cisalhamento a que ele é submetido. Os componentes do revestimento são partículas não simétricas que apresentam tamanho, forma e coesividade como fatores que afetam a força necessária para movimentá-las em um fluxo. Essas partículas não simétricas são partículas coloidais e materiais suspensos como por exemplo caulim, fibras e cristais. Os fluidos não Newtonianos são classificados em tipos de acordo com seu comportamento em resposta a variação da velocidade de cisalhamento aplicada. Os principais tipos de fluidos são descritos na Tabela 2.4 e ilustrados na Figura 2.10.

TABELA 2.4 - Tipos mais comuns de fluidos não Newtonianos (Schramm, 1994).

Tipo de fluido	Descrição do comportamento	Exemplos
Pseudoplástico	A viscosidade diminui com o aumento da velocidade de cisalhamento.	Tintas, emulsões e dispersões.
Dilatante	A viscosidade aumenta com o aumento da velocidade de cisalhamento.	Sólidos defloculados, amido em água, misturas caulim/água e areia/água.
Plástico	O fluido se comporta como um sólido em condições estáticas e numa certa quantidade de força aplicada um fluxo é induzido. Esse fluxo induzido pode ser Newtoniano, plástico, pseudoplástico ou dilatante.	Catchup de tomate
Tixotrópico	A viscosidade diminui em função do tempo em uma velocidade de cisalhamento constante.	Graxas, tintas de impressão e revestimentos para papel.
Reopéctico	A viscosidade aumenta em função do tempo em uma velocidade de cisalhamento constante.	Raramente encontrados

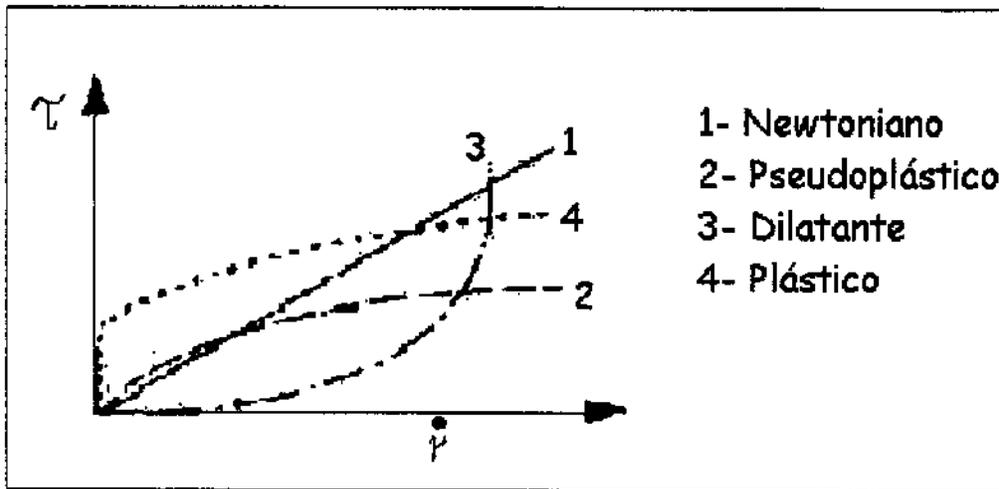


Figura 2.10 - Ilustração do comportamento da tensão de cisalhamento (τ) de diferentes tipos de fluidos não Newtonianos em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) (Schramm, 1994).

O revestimento do papel é um tipo de fluido tixotrópico pois o comportamento desejado da tinta é que ela escorra somente no momento e instantes após a aplicação na superfície em condições de alta velocidade de cisalhamento. Um curva mostrando o comportamento de histerese de uma tinta empregada para revestimento em papel é apresentada na Figura 2.11. A estrutura floculada do material é destruída em função do tempo durante o cisalhamento de forma que a viscosidade é menor do que a observada previamente durante a subida de velocidade. Os flocos voltam a se ligar após a destruição e o tempo para que a estrutura total se restabeleça afeta o retorno da viscosidade a valores prévios. Se o restabelecimento das ligações entre o flocos é rápida a viscosidade mantém o patamar constante e se as ligações são restauradas lentamente a viscosidade apresenta patamar inferior. O restabelecimento das ligações depende da interface entre a fase dispersa e a fase líquida, além da forma da partículas que compõem a fase dispersa.

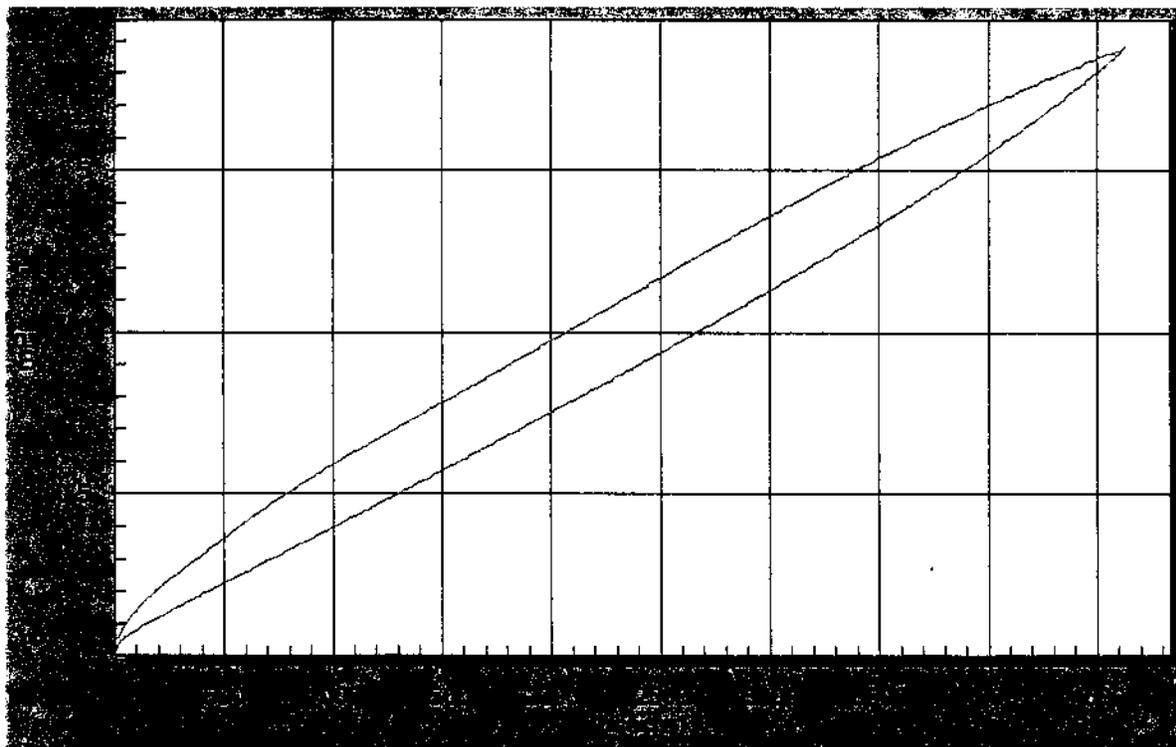


Figura 2.11 - *Comportamento de histerese tixotrópica em uma tinta de revestimento observada em curva de tensão de cisalhamento em mPa versus taxa de cisalhamento em s^{-1} (Fardim, 1998, não publicado).*

De acordo com a curva de energia potencial da teoria DLVO, a barreira de energia livre não pode ser ultrapassada para que o sistema mantenha-se na forma dispersa, porém uma fraca flocculação, que mantém a dispersão, ocorre na região do mínimo secundário. O floco formado é sujeito ao rompimento devido a ação de forças de cisalhamento, alterando a estrutura do material e afetando a viscosidade. Movimento Browniano das partículas também podem gerar colisões que provoquem a passagem pela barreira de energia livre e cause a flocculação irreversível do material. Nesta condição ocorre a produção de um fluido não homogêneo, causando mudanças nas características reológicas e redução da viscosidade.

Além dos aspectos de superfície relacionados com as interações entre partículas, flocculação e reologia é importante ressaltar características de adesão e coesão entre

as partículas de cargas minerais que formam a estrutura base do revestimento. Conforme apresentado na Tabela 2.1 a formulação do revestimento emprega adesivos em sua composição. A função dos adesivos é promover a ligação entre as partículas de pigmento e entre estas e a superfície do papel. Látex a base de estireno-butadieno é frequentemente usado como adesivo em revestimento no Brasil. Estes produtos apresentam-se em partículas esféricas com diâmetro em escala nanométrica e diferentes composições do núcleo da esfera. As composições podem ser de copolímero de estireno-butadieno, copolímero de estireno-acrilato de butila, copolímero de estireno-butadieno em ligações cruzadas e outras. A proporção dos componentes no copolímero é geralmente 70 % de estireno e 30 % de butadieno ou acrilato de butila. A composição química da superfície das esferas também é diferenciada pela adsorção de ácido acrílico ou de um surfactante aniônico que são empregados como estabilizadores da dispersão em água. A Figura 2.12 mostra esferas de látex recobertas com ácido acrílico e com surfactante aniônico (Joanicot *et al*, 1993).

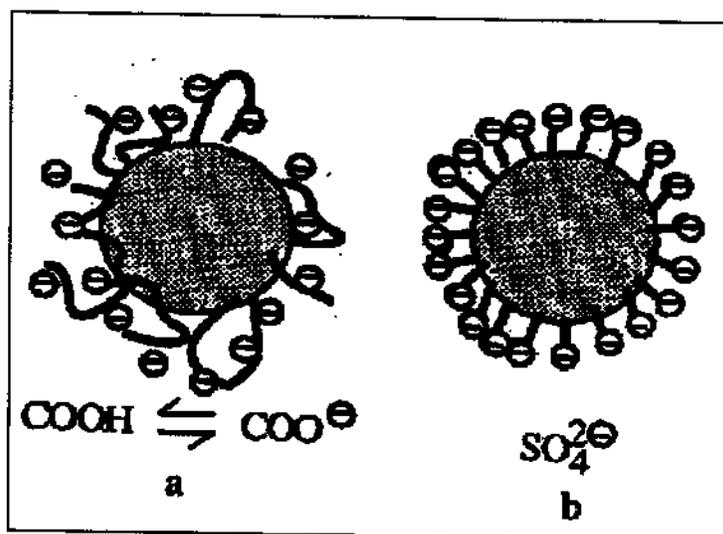


Figura 2.12 - Esferas de látex recobertas com ácido acrílico (a) e com surfactante aniônico(b).

Em temperatura ambiente o látex apresenta-se como um material amorfo e viscoelástico com uma temperatura de transição vítrea (T_g) entre 5 e 40 °C, dependendo dos polímeros componentes. Durante a secagem do revestimento o látex se funde formando um filme que agrega as partículas de pigmento na superfície, formando o revestimento do papel.

A adesão entre as partículas do látex e pigmentos inorgânicos é influenciado pela temperatura de secagem do revestimento, pela temperatura de transição vítrea do látex e por propriedades superficiais das partículas de látex e pigmento. Estudos empregando AFM e medidas de adesão superficial (Granier *et al*, 1994) indicaram que partículas de látex apresentam maiores trabalhos de adesão com carbonato de cálcio do que com partículas de mica e placas de silicato.

Látex apresentam superfícies ácidas e carbonato de cálcio superfície básica, tal condição favorece a adesão entre essas partículas. Sílica apresenta uma superfície ácida por isso a adesão observada é inferior à com carbonato de cálcio. No caso da mica, que é um alumino-silicato similar ao caulim, existem diferenças entre as faces do cristal e a lateral deste. As faces tem caráter mais ácido que a lateral e no conjunto os dados de ponto isoelétrico da superfície da mica apresenta um valor de 6,0 contra 2,0 do silicato e 9,6 do carbonato de cálcio.

Em condições de secagem onde a temperatura é superior a T_g do látex ocorre um recobrimento da partícula de pigmento por um filme de látex. A interação entre o filme e a partícula depende dos grupos superficiais do pigmento e da quantidade de ácido presente na superfície da microesfera de látex. Uma pobre adesão é observada em condições de secagem com temperatura inferior a T_g , ocasionando um recobrimento parcial da superfície do pigmento que é governada pela mobilidade da cadeia polimérica (Granier *et al*, 1994).

2.6 - Química de superfície e printabilidade

A interação entre as tintas de impressão e o papel envolve um grande número de fenômenos de superfície. Os parâmetros de printabilidade são afetados pela estruturação física da superfície da folha, como por exemplo rugosidade e propriedades físico-químicas de superfície, como por exemplo adesão e energia livre superficial. Outros parâmetros não superficiais como gramatura, espessura, opacidade, alvura, brilho, formação e resistências físico-mecânicas também afetam a printabilidade.

A tinta de impressão é composta por polímeros, pigmentos coloridos e veículos que podem ser água, óleo e solventes orgânicos. O processo de impressão por litografia emprega tintas que contêm óleo como veículo, enquanto que o processo de impressão por flexografia pode empregar água e óleo. O processo de rotogravura emprega solventes orgânicos de baixo ponto de ebulição e os processos de fotocópia e digital não empregam veículos líquidos. O processo de impressão por jato de tinta emprega uma mistura de água e etanol como veículo.

A interação da tinta com o papel pode ser dividida em três etapas, conforme ilustrado na Figura 2.13. Na etapa inicial (1) um filme fresco de tinta é colocado na superfície da folha, na etapa intermediária os pigmentos são aglomerados por um filme parcialmente seco e na etapa final ocorre a consolidação de um filme seco com pigmentos aglomerados.

O mecanismo de secagem de tintas de impressão pode ser resumido em três fenômenos principais. Absorção de tinta é fenômeno que ocorre quando o veículo penetra a estrutura do papel (A) e evaporação é o fenômeno que ocorre quando o veículo evapora para a atmosfera, com ou sem aquecimento (C). Reações de oxidação e polimerização são fenômenos onde o oxigênio do ar, um catalisador, luz ultravioleta ou um feixe de elétrons promovem a cura de um polímero que agrega os pigmentos (B). No

processo de secagem os três fenômenos podem ocorrer com predominância de um deles, no entanto o aumento da velocidade de impressão tem requerido que tintas onde o fenômeno de cura polimérica praticamente predomine uma vez que a absorção é lenta e a evaporação de solventes gera problemas ambientais com a descarga de vapores na atmosfera (Scott e Abott, 1995).

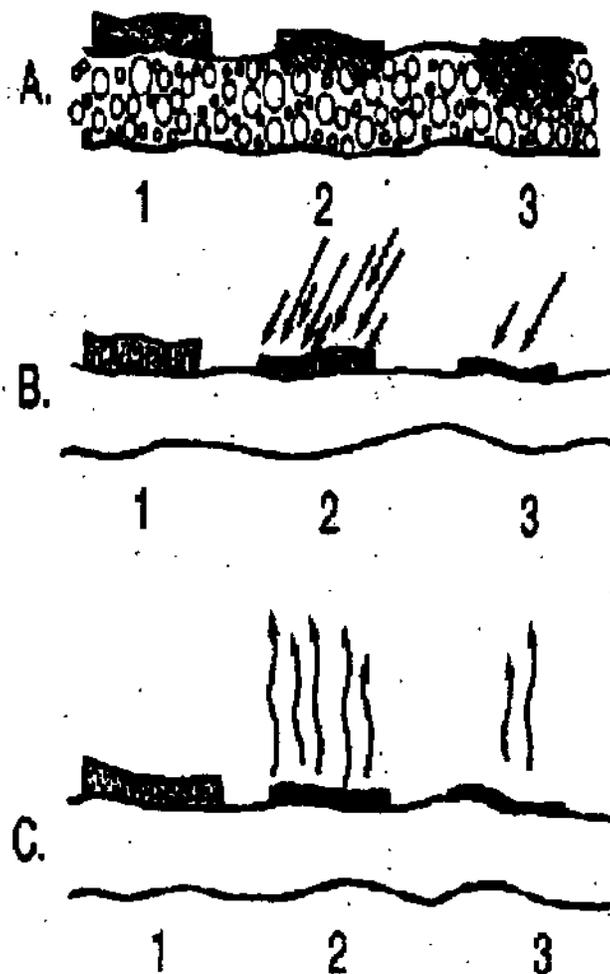


Figura 2.13 - *Etapas de secagem da tinta de impressão na superfície do papel (Scott e Abott, 1995), onde A ilustra a penetração do veículo no papel, B ilustra a cura dos polímeros que agregam os pigmentos por reações de oxidação e C a evaporação do veículo.*

A presença e a composição do revestimento do papel também está relacionado com o fenômeno de secagem da tinta. O adesivo empregado no revestimento do papel pode diminuir a penetração de veículo aquoso caso seu caráter hidrofóbico ou sua concentração na formulação sejam aumentados. A estrutura porosa do revestimento também afeta a penetração.

No processo de impressão, uma parte da tinta deve ser imobilizada na superfície pela rugosidade do papel e em papéis revestidos a rugosidade é limitada, portanto os fenômenos de secagem de tinta tem importante atuação. A velocidade de penetração dh/dt do veículo em um poro cilíndrico de raio R é sugerida pela equação de Lucas-Washburn:

$$dh/dt = R\gamma\cos\theta/4\eta h \quad [2.7]$$

Onde h é a profundidade de penetração, t é o tempo, γ é a tensão superficial do líquido, θ é o ângulo de contato entre o líquido e a parede do poro e η é a viscosidade do fluido (Aspler, 1993). O termo $(\gamma\cos\theta)/\eta$ apresenta boa correlação com a qualidade impressão a jato de tinta com tinta base água.

A penetração de água em papéis não revestidos depende se o produto foi submetido a um processo de colagem ou não. A Absorção interfibras ocorre inicialmente e é seguida pela absorção pela parede da fibra quando o papel é não colado e a absorção intrafibra é seguida pela absorção interfibra quando o papel é colado. A penetração de tinta de impressão ocorre numa mistura homogênea entre pigmento e veículo, porém quando o veículo é base óleo e contém um polímero dissolvido esse permanece na superfície da folha (Aspler, 1993).

A Adesão entre os componentes da tinta de impressão e a superfície do papel depende do trabalho de adesão que reflete a soma das forças de dispersão e as forças referentes ao dipolo permanente entre as moléculas na interface entre as fases. A

expressão atualmente usada para descrever o trabalho de adesão considera interações ácido-base e formação de pontes de hidrogênio num componente W^{AB} e interações de caráter físico relacionadas à forças de dispersão num componente W^{LW} .

$$W_a = W^{AB} + W^{LW} \quad [2.8]$$

A componente W^{LW} é chamada componente de Lifshitz-van der Waals e W_a é chamado trabalho termodinâmico de adesão. Tais componentes podem ser estimados empregando-se valores de tensão superficial e medidas de ângulo de contato, com algumas aproximações (Berg, 1993) para líquidos puros, no entanto para sistemas de multicomponentes como a tinta de impressão a estimativa apresenta grande complexidade.

As interações entre a tinta de impressão e a superfície do papel ainda são pouco investigadas. Investigações referentes a adesão entre o aglomerado de pigmentos e a superfície ainda estão sendo estudadas (Wickman, 1998) empregando conceitos fundamentados de química de superfície. O desenvolvimento de produtos e de propriedades de qualidade de impressão ainda é em muitos casos conduzida em procedimentos de tentativa e erro, baseados frequentemente em métodos subjetivos.

2.7 - Conclusão

Os conceitos de química de superfície estão envolvidos praticamente em todas etapas de fabricação e uso do papel. Durante a etapa úmida da máquina de papel há a predominância de interações superficiais visando a formação de flocos que possuam uma resistência bem definida às forças hidrodinâmicas e de cisalhamento presentes no processo. Modelos teóricos como o DLVO podem ser empregados para explicar observações experimentais quando sistemas de retenção e drenagem são utilizados.

A produção e aplicação de revestimentos também apresenta importantes interações de superfície tanto na aplicação do revestimento, devido ao seu comportamento reológico, que também pode ser explicado pela curva de energia potencial da teoria DLVO, quanto em suas características finais, através das propriedades de adesão entre partículas minerais e adesivos. A printabilidade do papel também pode ser investigada e melhorada com o emprego de conceitos de química da superfície, porém muitos trabalhos ainda estão baseados em métodos subjetivos de avaliação.

A superfície da fibra celulósica apresenta características experimentais que contrariam algumas definições da teoria DLVO, principalmente quanto a planaridade regular proposta e a alta capacidade de floculação prevista pelos dados publicados de potencial Zeta. No entanto a determinação de potencial Zeta de suspensões de fibras apresentam dificuldades experimentais que podem induzir a erros de interpretação.

Dados recentes de AFM, XPS (ESCA), py-GCMS, CZE e TOF-SIMS indicam que a superfície da fibra pode conter camadas de polímeros parcialmente solúveis e não somente uma camada de um único polímero como é proposto por alguns autores. Tais camadas podem inclusive apresentar diferentes graus de hidrofobicidade, bem como disponibilidade de grupos sujeitos a ionização e formação de sítios de carga.

CAPÍTULO 3
MATERIAIS E MÉTODOS

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Madeira

Três árvores de clones de *Eucalyptus grandis*, com idade de 8,5 anos foram abatidas no campo e cortadas em toras de 2,40 m de comprimento e em seguida armazenadas por 60 dias próximo ao local de corte. No final do período de armazenamento, uma tora foi escolhida aleatoriamente para determinação de densidade e as demais foram picadas em picador industrial gerando cavacos que foram homogeneizados por quarteamento e retirada uma amostra de 400 kg divididas em 20 sacos duplos de polietileno contendo aproximadamente 20 kg de madeira cada um.

Determinação de densidade

A tora selecionada foi cortada em discos de 25 mm de espessura de uma seção livre de nós e lesões, partindo do centro até 300 mm das extremidades e a densidade foi determinada de acordo com o método TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) T 258 om-94.

Cavacos

Os cavacos da amostra obtida após picagem foram submetidos a classificação por espessura e comprimento em classificador de laboratório empregando plataformas de furos e barras sobrepostas de forma que as frações de espessura e comprimento fossem quantificadas. As frações selecionadas para as polpações foram de 2 a 5 mm para espessura e de 16 a 45 mm para comprimento. As frações excedentes foram descartadas.

Determinação do peso específico aparente

O peso específico aparente para os cavacos classificados foi obtido empregando-se o método TAPPI T 21 wd-82.

Pó da madeira

Para caracterização química, 2,0 kg de cavacos obtidos de uma mistura homogeneizada de 20,0 kg procedente dos 20 sacos de polietileno de cavacos selecionados por classificação foram moídos em moinho Wiley de laboratório empregando peneira seletora de 40 mesh.

Madeira livre de extrativos

Madeira livre de extrativos foi obtida a partir do pó de madeira empregando uma mistura de etanol/toluol e extrator tipo Soxhlet de acordo com a linha guia do método TAPPI T 264 om-88. A madeira livre de extrativos foi empregada nas seguintes determinações:

Lignina insolúvel em ácido (Klason)

Lignina insolúvel em ácido foi obtida empregando ácido sulfúrico 72% de acordo com método de Effland (1977).

Lignina solúvel em ácido

Lignina solúvel em ácido foi obtida empregando o método TAPPI T 259 um-75.

Composição de carboidratos

Madeira livre de extrativos e amostras de polpas foram submetidas a hidrólise ácida de acordo com o método TAPPI T 249 cm-85. As concentrações de D-glicose, D-xilose, D-manose, L-arabinose, D-galactose e L-rhamnose foram determinadas via HPLC, de acordo com Fardim e Durán (1999).

Ácidos urônicos

A concentração de anidridos urônicos foi determinada de acordo com Scott (1979).

Polpação kraft

As polpas foram obtidas em autoclave rotativa laboratorial de 20 litros, com aquecimento por resistência elétrica de 6000 W, controles de temperatura e pressão digitais e ajustes de velocidade de aquecimento.

Os licores branco e preto empregados na polpação foram coletados em sistema de recuperação industrial e corrigidos em laboratório para as condições experimentais necessárias. Foi coletado um volume suficiente para a realização de todos os experimentos.

Determinação da concentração de álcali ativo nos licores branco e preto

As concentrações de álcali ativo nos licores branco e preto foram obtidas de acordo com o método SCAN (Scandinavian Pulp, Paper and Board - Testing Committee) N 2-88.

Determinação da sulfidez

A sulfidez dos licores empregados na polpação foi determinada de acordo com o método SCAN N 3-63.

Massa de cavacos

A massa de cavacos secos empregada em cada experimento foi 1000,00 g.

Relação licor x madeira

A relação licor x madeira empregada em cada experimento foi 4:1.

Ajuste de álcali total e sulfidez sobre a madeira seca

Após a determinação das concentrações dos licores foi feita uma combinação de volumes de modo que fossem atingidas a relação licor x madeira e os níveis de sulfidez e de álcali ativo.

Condições experimentais das polpações do planejamento fatorial

As condições de polpação foram definidas a partir de um planejamento fatorial completo composto por quatro fatores e dois níveis conforme descrição na Tabela 3.1.

O fator H empregado nos experimentos foi fixado em 400 ± 20 .

TABELA 3.1 - Fatores e níveis empregados nos experimentos

Fatores	Nível (-)	Nível (+)	Identificação
Temperatura (°C)	160 ± 2	170 ± 2	T
Velocidade de aquecimento (°C/min)	1,9 ± 0,1	3,8 ± 0,1	V
Sulfidez (% NaOH)	23,3 ± 0,1	31,1 ± 0,1	S
Álcali Ativo (%NaOH)	15,5 ± 0,1	23,3 ± 0,1	A

A ordem de realização dos experimentos foi fixada através de sorteio e identificada com a sigla H seguida da sequência de execução. O número de experimentos realizado foi de 16. A matriz de planejamento e a ordem de realização dos experimentos é apresentado na Tabela 3.2.

TABELA 3.2 - Matriz de planejamento e ordem de realização dos experimentos.

Experimento	T	V	S	A	Ordem de realização
1	-	-	-	-	H 07
2	+	-	-	-	H 13
3	-	+	-	-	H 12
4	+	+	-	-	H 15
5	-	-	+	-	H 04
6	+	-	+	-	H 08
7	-	+	+	-	H 09
8	+	+	+	-	H 03
9	-	-	-	+	H 06
10	+	-	-	+	H 14
11	-	+	-	+	H 16
12	+	+	-	+	H 11
13	-	-	+	+	H 01
14	+	-	+	+	H 05
15	-	+	+	+	H 10
16	+	+	+	+	H 02

As respostas para os experimentos foram as seguintes:

- 1) Concentração de glucana
- 2) Concentração de xilana
- 3) Concentração de lignina insolúvel em ácido
- 4) Concentração de lignina solúvel em ácido
- 5) Concentração de lignina total

6) Concentração de anidrido urônico

Condições experimentais das polpações para caracterização de superfície

As polpas obtidas para a fase de caracterização de superfície foram obtidas com fator H de 400 ± 20 , sulfidez de $(27,2 \pm 0,1) \%$ como NaOH, temperatura de $(165 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e velocidade de aquecimento de $(2,8 \pm 0,1) ^\circ\text{C}/\text{minuto}$. O álcali ativo foi variado de acordo com a Tabela 3.3 e as polpas obtidas receberam identificação como amostras da série HF.

TABELA 3.3 - Condições das polpações para caracterização de superfícies

Experimento	Álcali Ativo (% NaOH)
HF12	$15,55 \pm 0,1$
HF14	$18,14 \pm 0,1$
HF15	$19,44 \pm 0,1$
HF16	$20,73 \pm 0,1$
HF17	$22,03 \pm 0,1$
HF18	$23,33 \pm 0,1$
HF20	$25,92 \pm 0,1$
HF22	$28,51 \pm 0,1$
HF24	$31,10 \pm 0,1$

Caracterização convencional das polpas

Rendimento total

Rendimento total foi obtido a partir da massa seca de madeira empregada na polpação e da massa seca de polpa resultante após a lavagem exaustiva com água.

Rendimento depurado

Rendimento depurado foi obtido a partir de massa seca de madeira empregada na polpação e da massa seca de polpa resultante após lavagem com água e passagem em depurador vibratório laboratorial Valley, com peneira de aço inox e ranhuras de 0,08 polegadas.

Kappa

A determinação de Kappa nas polpas resultantes foi executada de acordo com o método TAPPI T 236 cm-85.

Viscosidade

A determinação de viscosidade foi efetuada de acordo com o método TAPPI T 230 om-94.

Viscosidade intrínseca

A determinação de viscosidade intrínseca foi realizada de acordo com o método SCAN C 15-16: 62 empregando viscosímetros capilares automatizados Viscomat. Os valores obtidos foram empregados para estimativa do grau médio de polimerização através da relação de Immergut, Schurz e Mark (1953).

Alvura ISO

Determinação de alvura ISO (International Organization for Standardization) foram realizadas empregando método ISO 3688 e espectrofotômetro Datacolor 3300.

Propriedades físicas

As polpas obtidas nas amostras da série HF foram refinadas em moinho PFI (Papirindustriens Forsknings Institut) à 1500,3000,4500 e 6000 revoluções (método ISO 5264/2) e respectivas folhas manuais foram formadas em formador Rapid Kothen Regmed (ISO 5269/2). Folhas de amostras não refinadas obtidas nas séries H e HF também foram formadas pelo mesmo procedimento. As amostras foram caracterizadas de acordo com os seguintes parâmetros: *Grau de Refino (ISO 5267/1), Energia Consumida no Refino (ISO 5264/2), Gramatura (ISO 5270), Espessura (ISO 5270), Volume Específico (TAPPI T220 sp-96), Resistência ao ar Gurley (ISO 3687/5), Índice de Tração (ISO 5270), Alongamento (ISO 1924/2), Índice de Rigidez (ISO 1924/2), Trabalho à ruptura (ISO 1924/2), Comprimento de Autoruptura (ISO 1924/2) Índice de Estouro (ISO 5270), Energia Absorvida no Estouro (ISO 2758), Índice de Rasgo (ISO 5270), Índice de Flexão (ISO 2493), Ligação Scott (TAPPI um 403), Opacidade (ISO 2471), Coeficiente de Espalhamento de Luz (TAPPI T 220 om-88).*

Propriedades morfológicas das polpas

Distribuições de tamanho de parede, tamanho de lúmen, comprimento e estimativa de coarseness foram obtidas em equipamento Kajaani Fiberlab empregando método TAPPI T234 cm-84.

Microestrutura superficial

Investigação da microestrutura superficial em materiais da etapa de caracterização de superfície foi executada em amostras submetidas à recobrimento com ouro em metalizador Baltec MED 020 com emprego de base rotativa e 150 segundos de tempo de exposição. As imagens da superfície foram obtidas em microscópio eletrônico Jeol JSM T- 300 no modo de elétrons secundários e energia do feixe de 20kV.

Espectrometria

Ressonância magnética nuclear de Carbono 13 - CP/MAS ¹³C NMR

Espectros de ressonância magnética nuclear de Carbono 13 e CP/MAS (Cross Polarisation Magic Angle Spinning) foram obtidos usando um espectrômetro Bruker AC 300/P operando a 75,47 MHz. O número de varreduras foi entre 1000 e 3000, largura espectral de 350 ppm e adamantano ($\delta=38,3$ ppm) foi usado como referência externa. Os parâmetros instrumentais foram: 1,2 milisegundos de tempo de contato, 3,0 segundos de retardamento de pulso e 4000 Hz de velocidade de giro, usando rotores de óxido de zircônio.

Reflectância difusa no infravermelho - DRIFT

Espectros de reflectância difusa no infravermelho foram obtidos empregando espectrômetro Nicolet FTIR 520 equipado com acessório Jasco DR 81, geometria $d/0^\circ$, resolução de 4 cm^{-1} , detector de DTGS (Deuterated Triglycine Sulfate), varredura de 256, temperatura de 23°C e linha de base obtida em KBr.

Reflectância total atenuada no infravermelho - FTIR-ATR

Espectros em reflectância total atenuada (ATR) no infravermelho foram obtidos em espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 1000 equipado com acessório ATR

SpectraTech HATR, cristal de ZnSe, ângulo de incidência de 45°, resolução de 4 cm⁻¹, detector de DTGS, varredura de 256, temperatura de 23°C.

Microscopia no infravermelho - Micro-FTIR

Espectros em microscopia no infravermelho foram obtidos empregando microscópio série i, detector MCT (Mercury Cadmium Teluride) acoplado a espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 1000, resolução de 8 cm⁻¹, varredura de 256, temperatura 23° C.

Reflectância difusa no ultravioleta e infravermelho próximo - DRUV e DRNIR

Espectros de reflectância difusa no infravermelho próximo (900-2300 nm) e no ultravioleta (200-400 nm) foram obtidos em espectrômetro Perkin Elmer Lambda 19 equipado com esfera de integração de 60 mm, revestida de BaSO₄. A velocidade de varredura foi de 60 nm por segundo para região do ultravioleta e 120 nm por segundo para a região no infravermelho próximo.

Difração de raios-X - XRD

Espectros de difração de raios X foram obtidos em espectrômetro Zeiss URD 6 operando com fonte de Cu (1,54060 angstroms), voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, ângulo de incidência de 0,1°, passo de 0,02°, fenda de 1°, tempo de medida de 0,60 segundos por passo. Cálculos de cristalinidade foram efetuados de acordo com Bugajer et al (1979)

Espectroscopia de fotoelétrons de raio X - XPS

Espectros em espectrometria de fotoelétrons de raio X foram obtidos em espectrômetro Perkin Elmer PHI 5500, fonte de Al mono de 7 mm, potência de 200 W, canhão de elétrons "flood", ângulo de incidência de 64° e área amostrada de 1 mm². Cálculos das concentrações de lignina e extrativos na superfície foram realizados de acordo com Laine e Stenius (1996).

Espectrometria de Massas de Íons Secundários acoplada a Analisador de Tempo de Voo (TOF - SIMS)

Espectros de Massas de Íons Secundários foram obtidos em modos de íons positivos e negativos em espectrômetro Charles Evans & Associates, Tipo TFS TOF-SIMS. A excitação da superfície foi executada em uma área de $230 \mu\text{m} \times 230 \mu\text{m}$, tempo de aquisição de espectro de 3,0 minutos empregando uma fonte de ^{69}Ga a 25 kV, corrente de feixe de 1,5 nA e pulsos de 138 ps.

Propriedades superficiais em suspensão aquosa

Densidade de carga superficial

Medidas de densidade superficial de carga foram realizadas por titulação com polímero catiônico cloreto de poli dialil dimetil amônio 0,001mol/L em equipamento Mutek PCD 02.

Propriedades termodinâmicas de superfície

Energia livre superficial crítica

Energia livre superficial crítica foi estimada através da medida do ângulo de contato aparente em equipamento Fibro DAT 1000 tempo zero empregando líquidos diiodometano ($50,8 \text{ mJ/m}^2$), α bromo naftaleno ($44,5 \text{ mJ/m}^2$) e benzaldeído ($38,3 \text{ mJ/m}^2$) de acordo com o relatado por Berg e Jacob (1993 a).

Trabalho de adesão

Trabalho de adesão e seus componentes ácido-base e Lifshitz-van der Waals foram estimados empregando medidas de ângulo de contato aparente em equipamento Fibro DAT 1000 com água e di-iodometano de acordo com tratamento relatado por Berg (1993).

Titulação de ângulo de contato

Titulação de ângulo de contato foi realizada com a estimativa do componente ácido-base do trabalho de adesão empregando soluções aquosas com diferentes valores de pH ajustados com NaOH e HNO₃ concentrado e medidas de ângulo de contato em

equipamento Fibro DAT 1000. A água empregada foi bi-destilada em destilador de quartzo e tratada para a remoção de gases dissolvidos por emprego de ultrassom sob vácuo. O NaOH empregado foi um reagente livre de carbonato fornecido pela Fisher. Os cálculos foram obtidos de acordo com Berg e Jacob (1993 b).

Análise de dados

O tratamento de dados do planejamento fatorial completo foi executado no programa Statistica 3.0. A análise de componentes principais e os modelos de mínimos quadrados parciais foram executadas em programa Matlab 4.0. Tratamentos estatísticos também foram executados em programa Origin 4.1.

CAPÍTULO 4

**EMPREGO DE UM PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO
PARA AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS DE
POLPAÇÃO KRAFT NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA TOTAL DA
POLPA.**

Capítulo 4

EMPREGO DE UM PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO PARA AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS DE POLPAÇÃO KRAFT NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA TOTAL DA POLPA.

O emprego de métodos de análise multivariada de dados como por exemplo o planejamento fatorial completo na polpação kraft de *Eucalyptus* já foi relatado por alguns autores (Gomide e Colodette, 1983) para estabelecimento de modelos onde as variáveis de polpação são empregadas para estimativa de propriedades físicas e físico-químicas da polpa. As propriedades físico-químicas têm sido frequentemente caracterizadas com o emprego de métodos convencionais que quantificam grupos de componentes sem a identificação dos compostos envolvidos, como por exemplo kappa e viscosidade. O recente desenvolvimento de métodos instrumentais tem possibilitado a caracterização da composição química total da polpa. Neste capítulo os efeitos das variáveis de polpação kraft na retenção dos constituintes individuais da polpa é investigado com o emprego de planejamento fatorial completo. Os resultados são apresentados e discutidos após uma introdução sobre o processo de polpação kraft e as respectivas reações dos constituintes da madeira.

4.1 - Polpação Kraft

O emprego de álcali na preparação de polpas tem sido relatado desde o ano 750 d.c , quando os árabes aprenderam sobre a fabricação de papel com prisioneiros chineses em Samarkand empregando fibras de não madeira. O emprego de álcali na polpação de madeira é atribuído a Burges e Watt que patentearam o processo soda no ano de 1851. O processo de polpação kraft, também chamado de processo sulfato foi patenteado na Alemanha em 1884 por C.F. Dahl que introduziu compostos de enxofre no licor alcalino. O emprego de sulfeto de sódio aumentou a velocidade do ciclo de polpação e melhorou

a qualidade da polpa obtida em relação ao processo soda. O termo kraft vem dos idiomas sueco e do alemão e significa "resistência". Este termo tem sido usado desde de 1885 quando um erro operacional de interrupção de ciclo de polpação antes do tempo em uma fábrica situada em Jonkoping, Suécia possibilitou a obtenção de um papel com resistência físico-mecânica nunca observada na época. Isso aconteceu por que o gerente da fábrica orientou que o material obtido não fosse descartado e sim refinado para obtenção de um papel de baixa qualidade (Clayton *et al*, 1989).

O processo kraft e suas variações são os processos atualmente mais utilizados no mundo devido à resistência físico-mecânica da polpa produzida, rapidez, simplicidade comparado com outros processos e insensibilidade a variações das condições e espécies da madeira. Apresenta algumas desvantagens, como por exemplo alto custo de implantação de fábricas, problemas de odor e de descarte de licores de branqueamento e necessidade de emprego de recuperação química. Algumas desvantagens tem sido contornadas com a implantação de tecnologias de branqueamento empregando oxigênio e compostos não clorados, bem como o uso de aditivos que permitam a redução da sulfidez.

O processo kraft pode ser empregado para madeiras moles e madeiras duras, porém o processo deve considerar condições adequadas para cada tipo de madeira.

4.1.1 - Descrição do processo

Madeira e um licor de polpação composto basicamente por NaOH cerca de 2 molL^{-1} e Na_2S cerca de $0,2 \text{ molL}^{-1}$ são colocados em um reator onde a carga alcalina e a relação licor x madeira são ajustados em função do volume do licor e da quantidade de madeira. O licor de polpação pode apresentar outros constituintes em sua composição como por exemplo Na_2CO_3 e outros provenientes do sistema de recuperação. O reator com madeira e licor em seu conteúdo é aquecido à uma determinada velocidade até a

temperatura máxima de polpação, onde a temperatura é mantida por um intervalo de tempo, conforme apresentado na Figura 4.1.

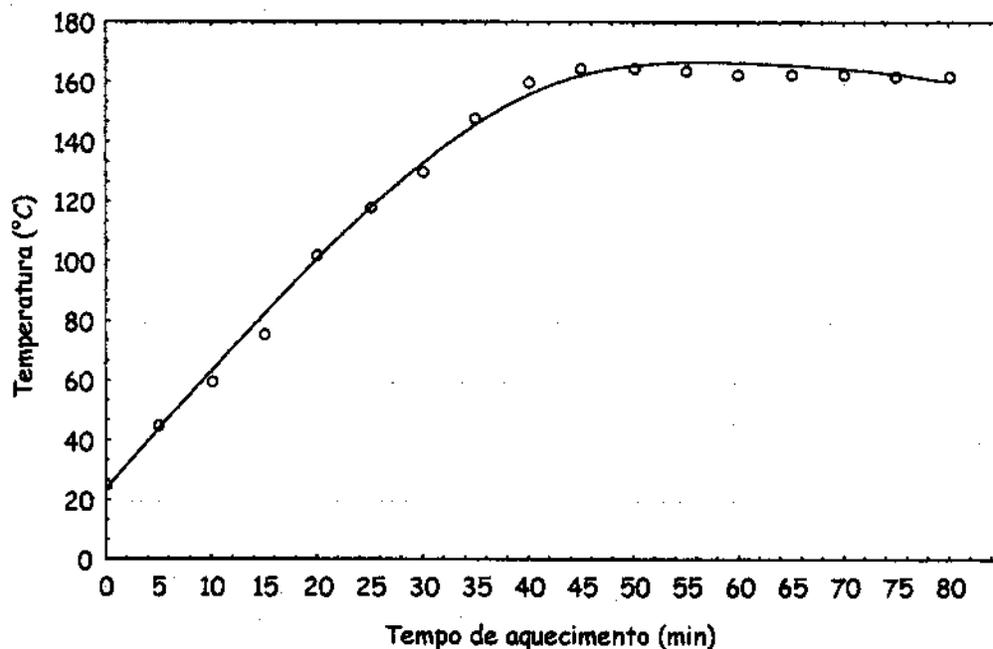
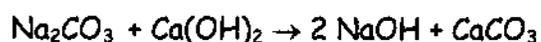
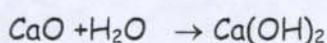
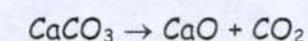


Figura 4.1 - *Ciclo de aquecimento da polpação kraft empregando cavacos de baixa espessura em reator laboratorial de capacidade de 20 litros (Fardim e Durán, não publicado).*

No final da polpação o licor preto do cozimento que contém fragmentos de lignina e carboidratos é extraído e a polpa é lavada sendo em seguida encaminhada para a etapa de branqueamento. O licor preto extraído passa por um processo de evaporação para elevação do teor de sólidos e em seguida é queimado em caldeira de recuperação para geração de energia. Na caldeira o licor preto é transformado em Na_2CO_3 que em seguida é dissolvido em água. A solução de Na_2CO_3 é misturada com uma suspensão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, obtida pelo apagamento de cal em água. Nesta condição ocorre a formação de CaCO_3 e NaOH conforme a reação abaixo:



O carbonato de cálcio é separado do hidróxido de sódio por filtração e este último é empregado em um novo ciclo de polpação. O carbonato de cálcio é calcinado em forno para obtenção de CaO que posteriormente é apagado em água para a formação de Ca(OH)_2 que é empregado em um novo ciclo de recuperação. As reações envolvidas na obtenção de hidróxido de cálcio são apresentadas abaixo:



A Figura 4.2 apresenta um diagrama geral de uma fábrica de polpa kraft.

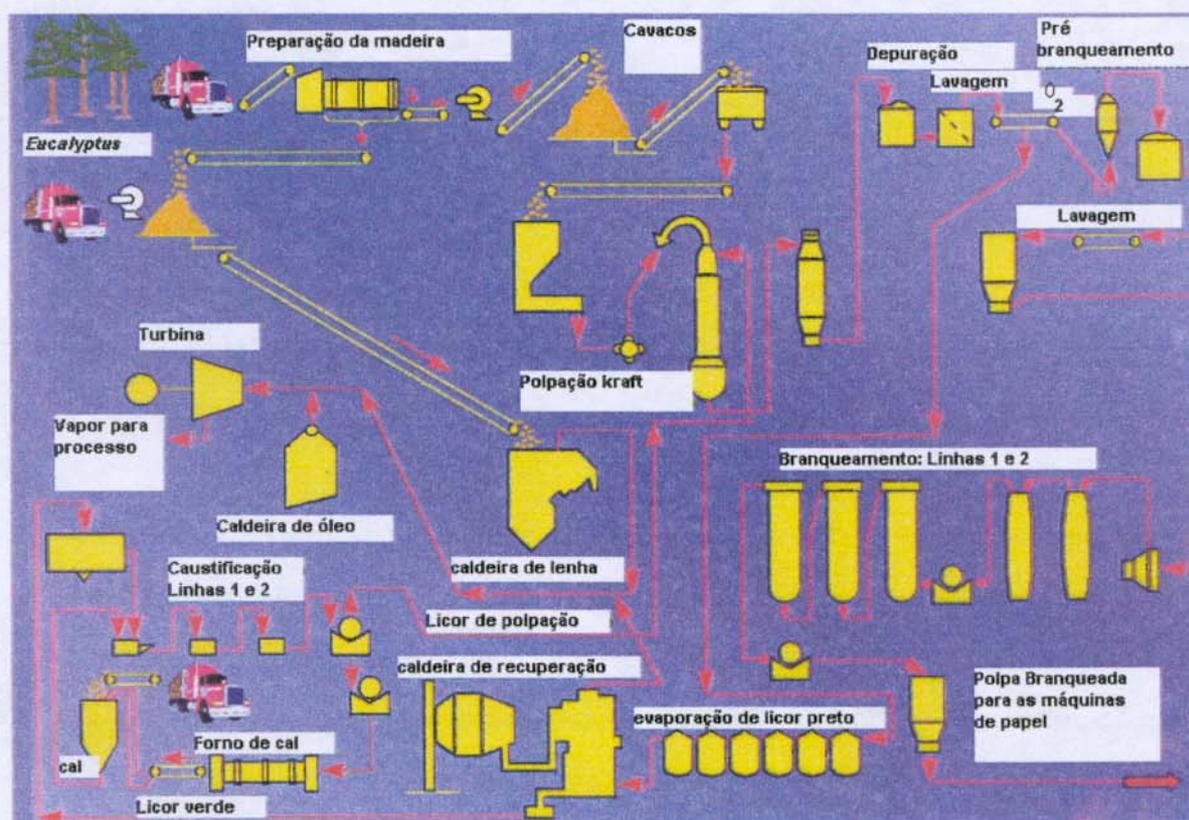


Figura 4.2 - Diagrama geral de uma fábrica de polpa kraft onde são apresentadas áreas de polpação, branqueamento e caustificação. A polpa obtida pode ser empregada para a produção integrada de papel ou para produção de fardos ou folhas (Cia Suzano de Papel e Celulose).

4.1.2 - Reações dos constituintes da madeira

A reação química predominante no processo kraft de polpação é a clivagem de éteres em meio aquoso alcalino, que também pode ser chamada de hidrólise alcalina. As ligações de éteres dos polissacarídeos são chamadas ligações acetal e estão presentes tanto na celulose, quanto nas hemiceluloses. A lignina apresenta diferentes ligações éter como pode ser visto na Tabela 1.1. Durante o processo de polpação kraft ocorre predominância da clivagem de ligação de éteres da lignina em relação aos carboidratos.

4.1.2.1 - Reações da lignina

A macromolécula de lignina é clivada no processo de polpação em fragmentos que são solúveis em meio alcalino e fazem parte da composição do licor negro. As reações de clivagem na polpação são predominantemente nucleofílicas, ou seja, são decorrentes de ataques de compostos nucleófilos à posições com baixa densidade de elétrons nas unidades de fenilpropano. As reações da etapa subsequente de branqueamento apresentam predominância das reações eletrofílicas que podem ser seguidas por reações nucleofílicas (Gierer, 1982). A Figura 4.3 apresenta os principais sítios de reação nas unidades de fenilpropano da lignina.

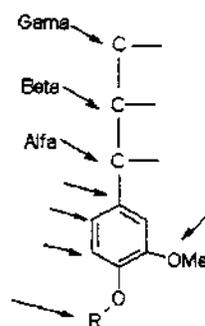


Figura 4.3 - *Sítios principais de reação em unidades de fenilpropano da lignina, onde R = H ou alquil.*

A etapa de polpação é frequentemente dividida em três fases de deslignificação sendo, fase inicial, fase principal e fase residual. A fase inicial é aquela que ocorre a temperaturas inferiores a 140 °C, enquanto que a fase principal é aquela onde cerca de 70 a 80 % da lignina é removida a temperaturas superiores a 140 °C. A fase de deslignificação residual acontece quando a maior proporção de lignina está dissolvida e seus fragmentos sofrem condensação e reprecipitam sobre a fibra no fim do ciclo de polpação. A reação de clivagem na fase inicial, fase principal e fase residual para compostos modelo da lignina são apresentadas a seguir nas Figuras 4.4a, 4.4b e 4.4c.

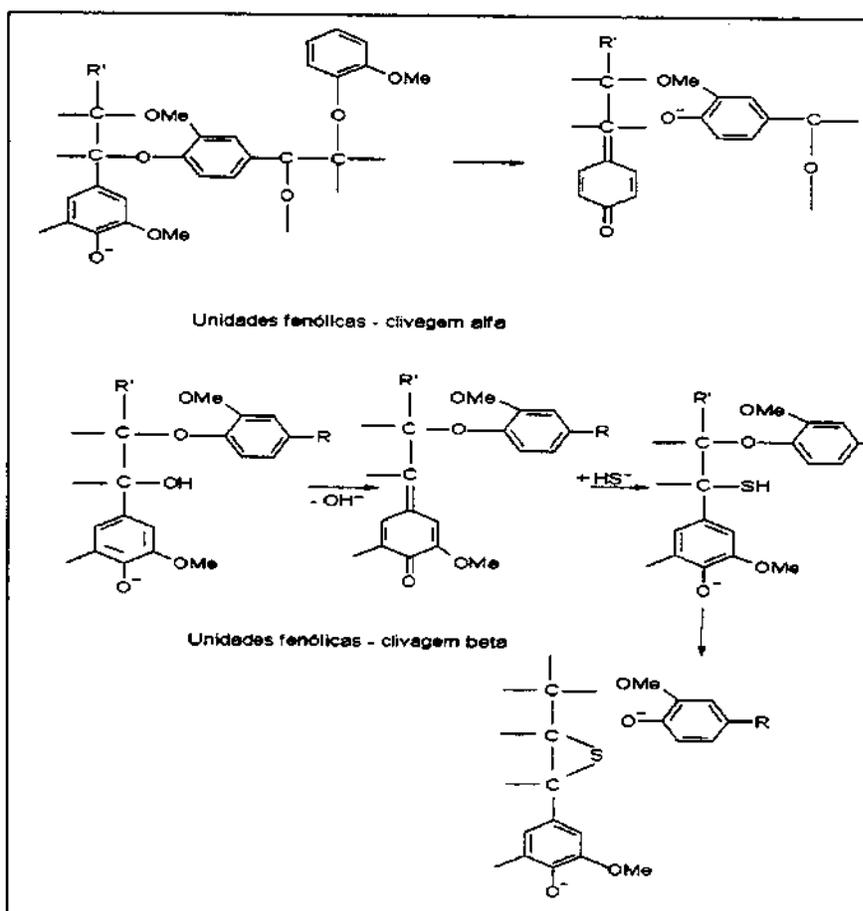


Figura 4.4a - Reações de clivagem α e β da lignina na fase inicial da polpação. A fase inicial compreende $T < 140$ °C, onde predomina a extração de lignina (Clayton et al, 1989).

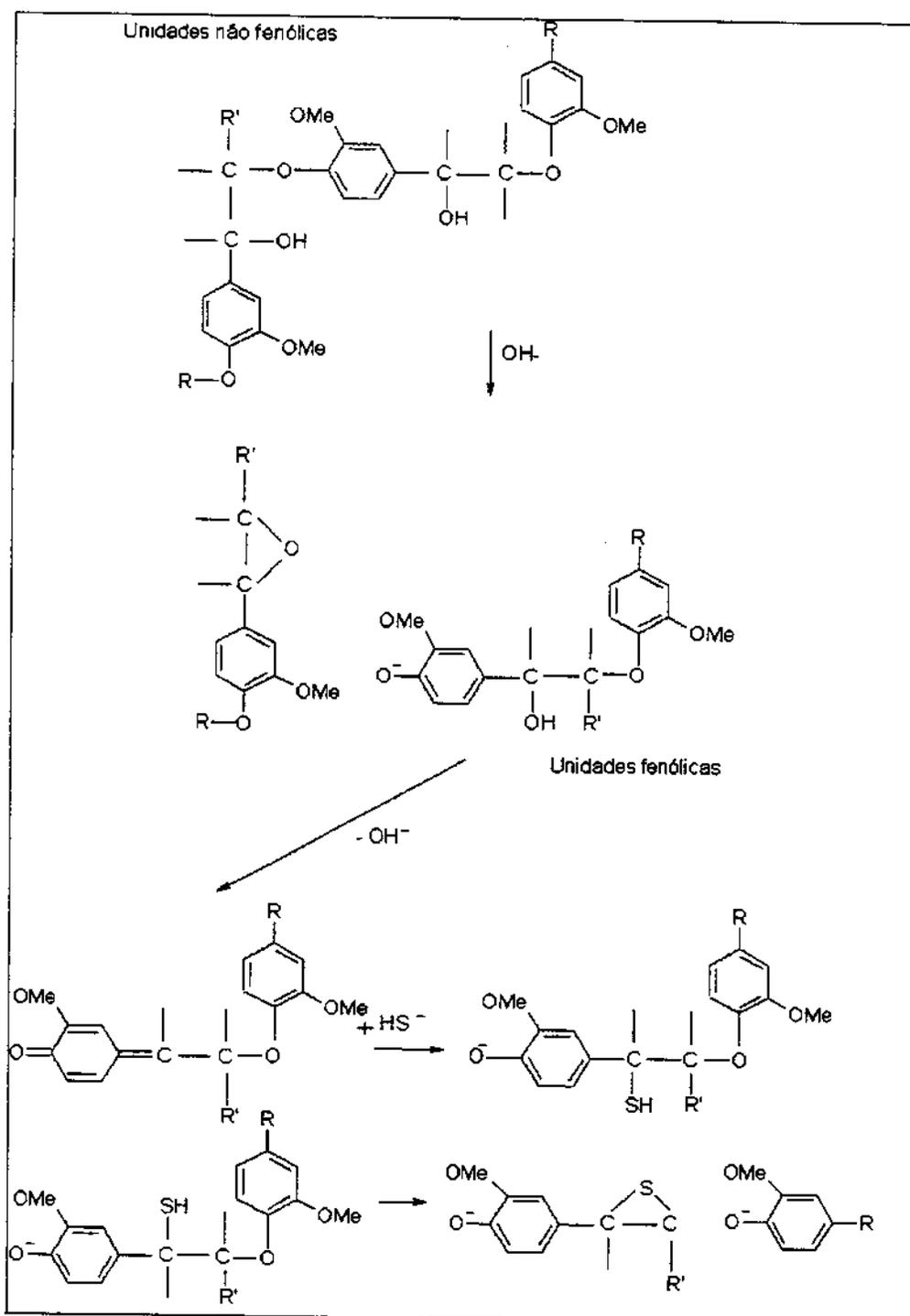


Figura 4.4b - Reações da lignina na fase principal da polpação. A fase principal compreende $T > 140^\circ\text{C}$, nesta fase 70-80 % da lignina é removida (Clayton et al, 1989).

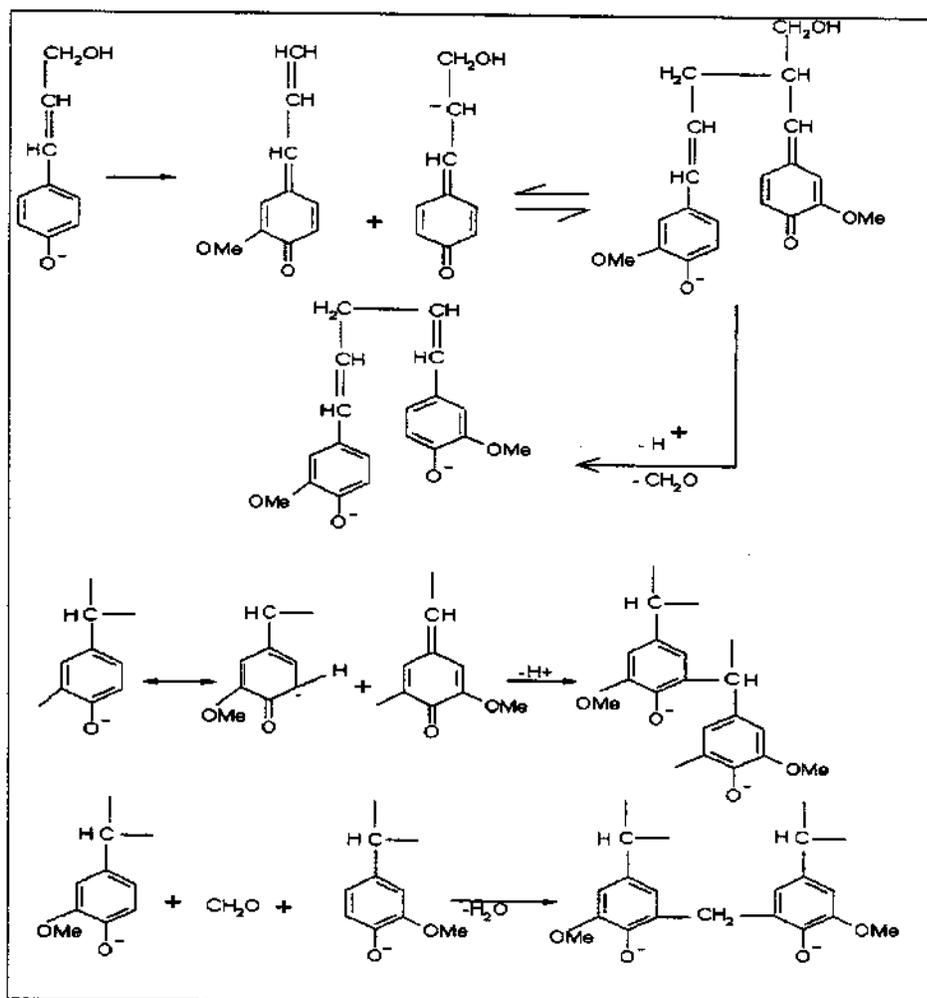


Figura 4.4c - Reações da lignina na fase residual da polpação. A fase residual compreende a fase final até o resfriamento do reator, onde há predominância de reações de condensação (Rydholm, 1965).

4.1.2.2 - Reações dos carboidratos

A fração de carboidratos da polpa é composta por hemiceluloses e celulose. Estes compostos sofrem hidrólise em meio alcalino e alta temperatura nas condições de aquecimento do ciclo de polpação. As principais reações para hexosanas de ligação C1-C4 são apresentadas na Figura 4.5.

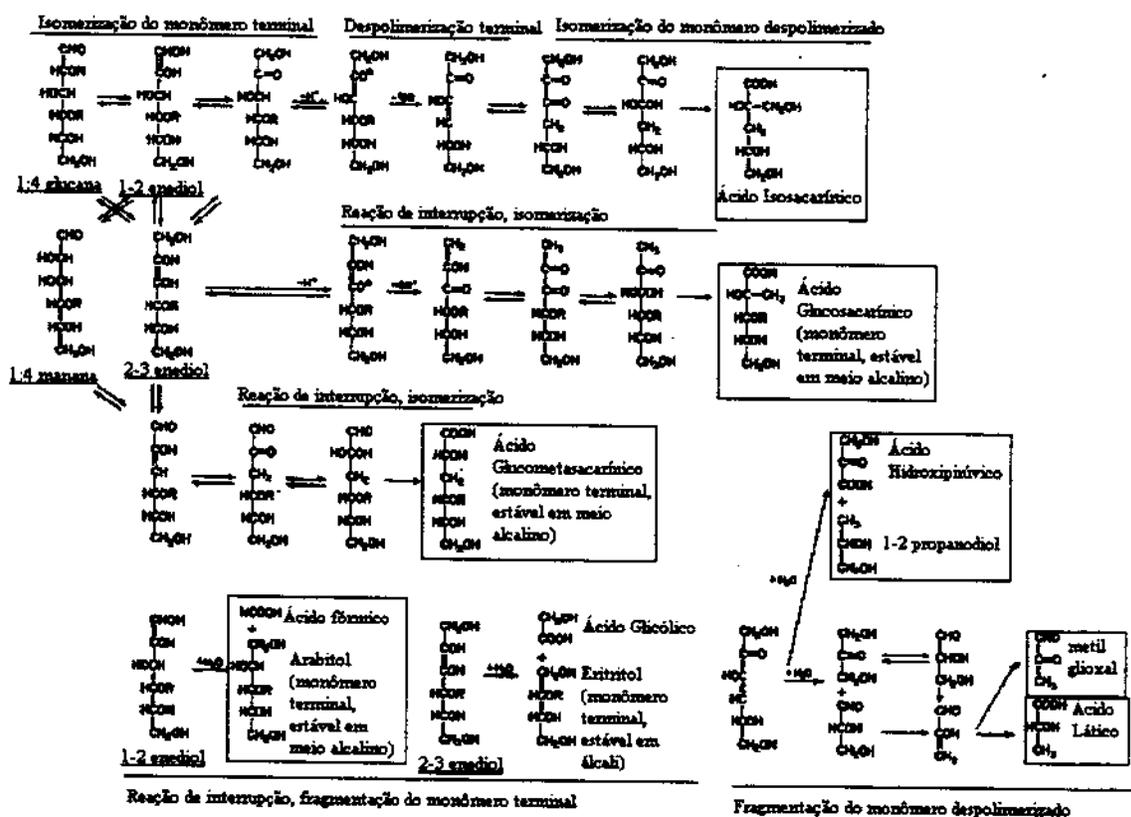


Figura 4.5 - Reações de clivagem de hexosanas C1-C4 em álcali no ciclo de polpação. Reações de despolimerização terminal, de interrupção e de fragmentação do monômero terminal são apresentadas (Rydholm, 1965; Clayton et al, 1989).

A Figura 4.6 apresenta a reação de despolimerização terminal da xilana de ligações C1-C4, xilana de ligações C1-C3 e de glucana de ligações C1-C3, com a formação de ácidos carboxílicos a partir dos monômeros fragmentados da cadeia.

O comportamento das hemiceluloses em meio alcalino, em especial aquelas que contém grupos de ácido 4-O-metilglucurônico como a xilana difere do comportamento de hexosanas simples. Durante o processo de polpação ocorre a formação de grupos de ácido hexenurônico a partir de grupos de ácido 4-O-metilglucurônico da xilana (Gellerstedt, 1996). A formação dos compostos é dependente do tempo de polpação. Os compostos formados conferem coloração à polpa e interferem na determinação de kappa pois reagem com permanganato durante a titulação em meio ácido. Os grupos

terminais da celulose também interferem no kappa, porém em menor extensão que os grupos hexenurônicos, em função do tempo da análise (Gellerstedt e Li, 1998 a). A reação de formação dos grupos hexenurônicos é apresentada na Figura 4.7.

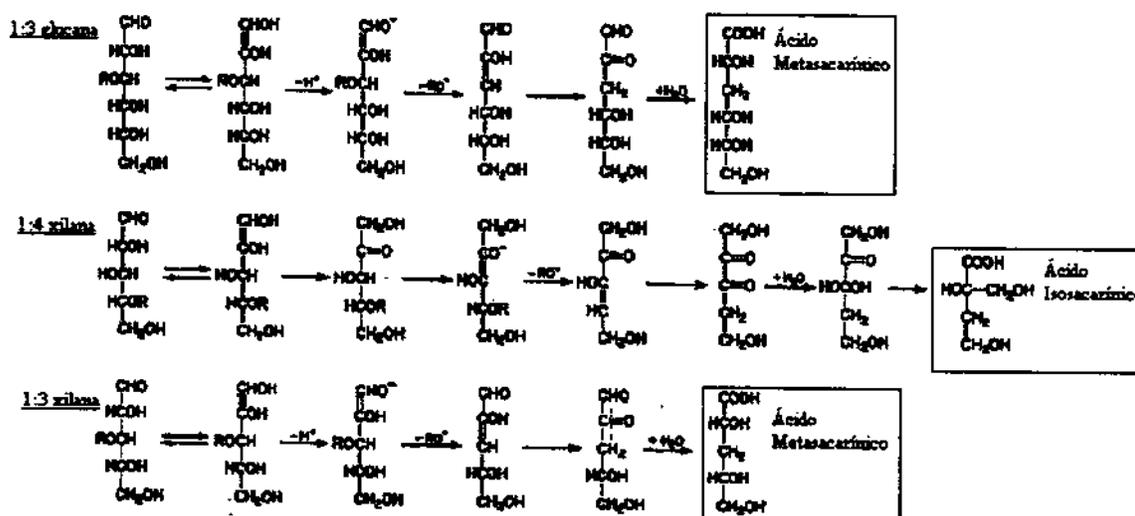


Figura 4.6 - Reações de clivagem de xilana C1-C4, xilana C1-C3 e glucana C1-C3 em álcali no ciclo de polpação (Rydholm, 1965).

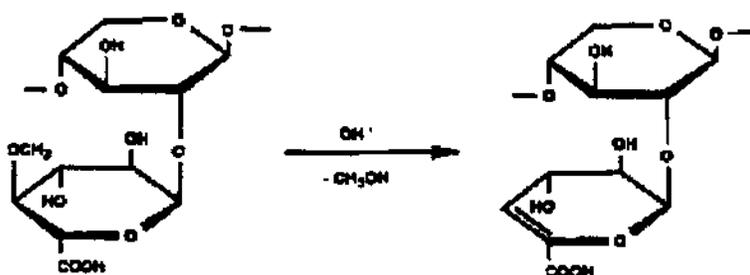


Figura 4.7 - Reação de formação de grupos hexenurônicos durante a polpação (Gellerstedt, 1996).

4.2 - Caracterização da madeira

A madeira empregada nos experimentos foi caracterizada visando avaliar a extensão de degradação de seus constituintes no processo de polpação.

4.2.1 - Quantificação de grupos de componentes

TABELA 4.1 - Composição da madeira de *Eucalyptus grandis*

Carboidratos (%m/m)	Lignina Total (%m/m)	Extrativos (%m/m)	Resíduo fixo a 375 °C (%m/m)
71,4	26,2	1,2	0,2

Composição de carboidratos hidrolizáveis em ácido

TABELA 4.2 - Composição de carboidratos quantificados via HPLC-PAD, expressos como anidrido

Glicose (%m/m)	Xilose (%m/m)	Manose (%m/m)	Galactose (%m/m)	Arabinose (%m/m)	Rhamnose (%m/m)	Urônico (%m/m)
51,1	15,3	0,4	0,7	0,2	0,2	4,4

Composições da lignina e do resíduo fixo

TABELA 4.3 - Composição da lignina

Lignina Insolúvel (%m/m)	Lignina Solúvel (%m/m)
22,4	3,8

TABELA 4.4 - Composição do resíduo fixo (%m/m)

Ca	Al	Fe	K	Mn
24,7	18,8	10,7	12,2	6,6

A comparação da composição química da madeira de *Eucalyptus grandis* com a madeira de *Bétula spp*, também pertencente ao grupo das folhosas, apresenta similaridade quanto aos componentes presentes, porém especial atenção deve ser dada à concentração de xilana, cerca de 30% m/m para a *Bétula spp* e cerca de 15% m/m para o *Eucalyptus grandis*. A concentração de celulose do *Eucalyptus grandis* também apresentou diferente nível, cerca de 50 %m/m contra 40 %m/m da *Bétula spp*. Essas diferenças podem estar associadas ao tempo de vida da árvore no momento do corte, uma vez que a *Bétula spp* é cortada com cerca de 40 anos e o *Eucalyptus spp* com cerca de 8 anos. Publicações relativamente recentes (Cutillas, 1997) têm associado a idade e a taxa de crescimento de vegetais com a concentração de hemiceluloses.

O cromatograma obtido na quantificação de carboidratos (Figura 4.8) mostra que a hemicelulose presente em maior quantidade na madeira de *Eucalyptus grandis* é a xilana, apresentando concentração de 20 a 76 vezes maior que os demais açúcares hemicelulósicos.

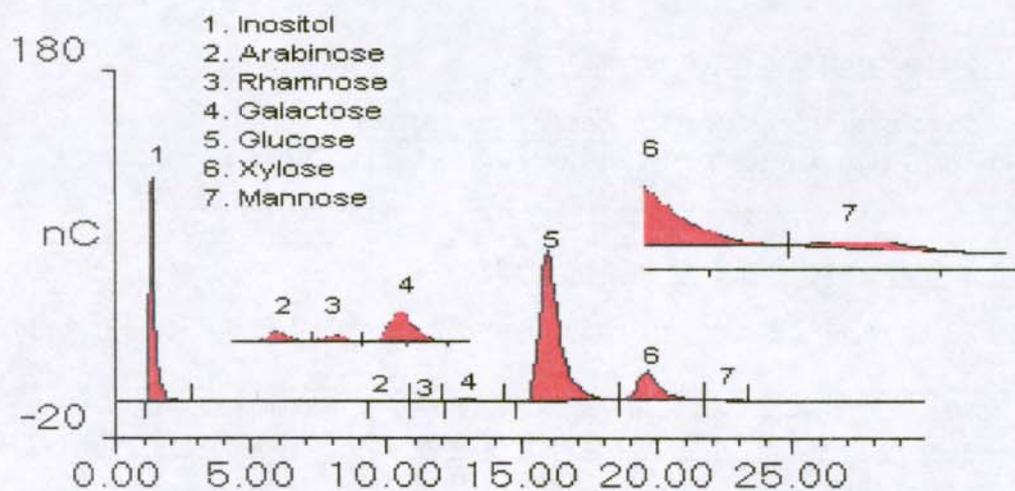


Figura 4.8 - Cromatograma HPLC-PAD obtido para hidrolizado da madeira de *Eucalyptus*.

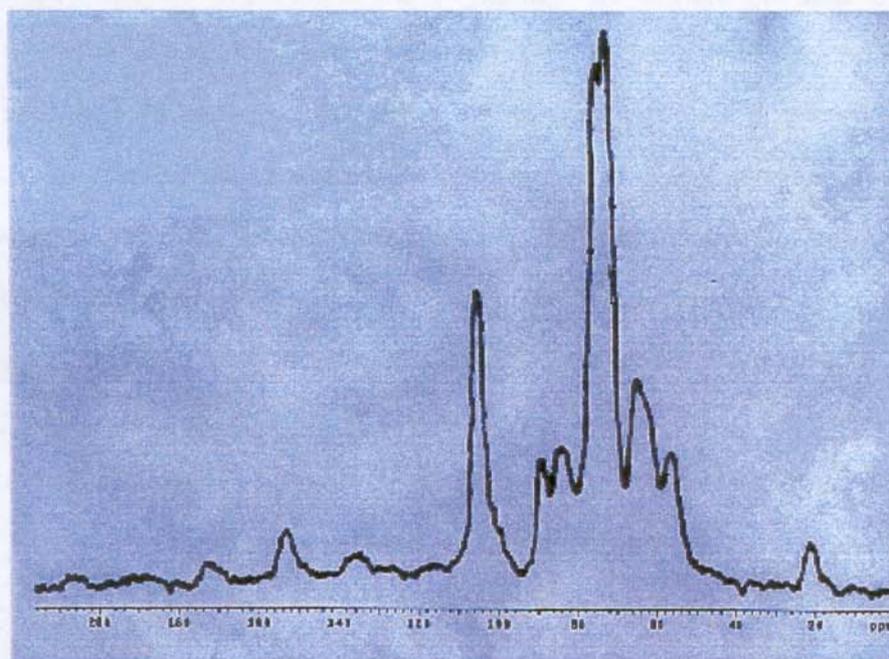


Figura 4.9 - Espectro de CP/MAS ¹³C NMR para a amostra de madeira de *Eucalyptus grandis*

A Figura 4.9 apresenta o espectro de CP/MAS ^{13}C NMR obtido para a amostra de *Eucalyptus grandis* e a Tabela 4.5 apresenta a interpretação do picos observados para celulose cristalina e não cristalina e grupos característicos da lignina e hemiceluloses de madeiras duras (Newman, 1992; Newman *et al*, 1993; Alderete *et al*, 1998).

TABELA 4.5 - Interpretação do espectro de ^{13}C CP/MAS para amostra de *Eucalyptus grandis*.

Picos (ppm)	Intensidade	Atribuição
173	7,4	Carbonila 4-O-Metil glucurônico/Carbonila acetil hemicelulose
152,8	16,1	C aromático lignina
134,8	9,9	C aromático lignina
105	80,3	C1 celulose/C1 hemicelulose
88,8	35,2	C4 celulose cristalina
83,6	38,3	C4 celulose não cristalina
74,8	140,6	C2, C3, C5 celulose
72,4	150,0	C2, C3, C5 celulose
64,9	56,4	C6 celulose
56,3	36,9	Metoxil lignina
21,2	12,9	Acetil hemicelulose

4.2.2 - Caracterização dos extrativos sólido-líquido via Soxhlet

TABELA 4.6 - Caracterização dos extrativos em diclorometano e etanol-tolueno.

Solvente	%m/m	Grupos Funcionais Identificados por I. V.
Diclorometano - 4 horas	0,2	Ésteres e ácidos carboxílicos
Etanol - Tolueno (1:2) - 4 horas	1,0	Ésteres, ácidos carboxílicos e compostos fenólicos.
Etanol - Tolueno (1:2) - 6 horas	1,2	Ésteres, ácidos carboxílicos e compostos fenólicos.

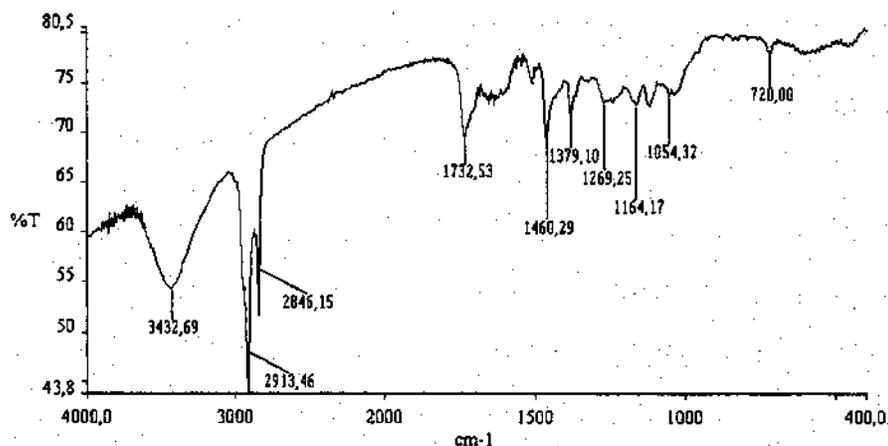


Figura 4.10 - Espectro de FTIR obtido para extrativos em diclorometano

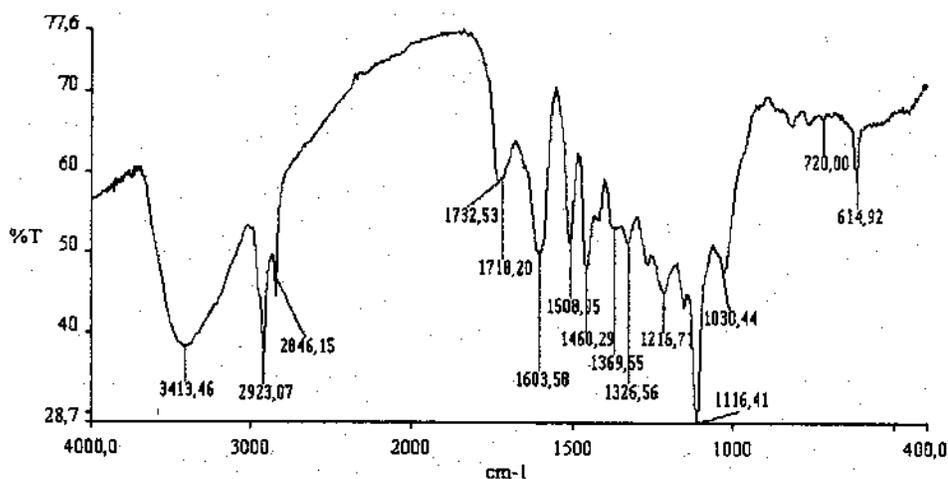


Figura 4.11 - Espectro de FTIR obtido para extrativos em etanol tolueno.

O espectro obtido para os extrativos em diclorometano (Figura 4.10) apresenta bandas características de ésteres (1732 cm^{-1}) e ácidos carboxílicos (1715 cm^{-1}) de cadeia longa (720 cm^{-1}) possivelmente associados à porção de resinas presente na madeira.

Os espectros obtidos para os extrativos em etanol-tolueno (Figura 4.11) apresentam além de ésteres e ácidos carboxílicos, bandas características de compostos fenólicos ($1600, 1508, 1460, 1369\text{ cm}^{-1}$), possivelmente estruturas guacila (1275 cm^{-1}) e siringila (1715 cm^{-1}), similares às presentes na lignina de folhosas (Michell *et al*, 1965; Schultz e Glasser, 1986).

4.2.3 - Caracterização dos Cavacos

4.2.3.1 - Classificação por tamanho e espessura

TABELA 4.7 - Frações obtidas através da classificação por tamanho e espessura.

Frações (%m/m) por tamanho (mm)			Frações (%m/m) por espessura (mm)		
X < 7	7 < X < 45*	X > 45	Y < 2	2 < Y < 5*	Y > 5
3,4	95,8	0,2	1,9	53,2	41,7

A fração empregada nos experimentos de polpação estão indicadas por * na Tabela 4.7. A classificação de cavacos é um parâmetro importante pois as dimensões dos

cavacos, principalmente a espessura, são fatores que afetam a penetração e difusão do licor de polpação e conseqüentemente o rendimento depurado, o Kappa e a viscosidade (Clayton *et al*, 1989). Genco (1990) relatou que a espessura entre 2 e 5 mm favorecia a retenção de hemiceluloses em relação à maiores faixas de espessura para coníferas. Cavacos com espessura alta causam obtenção de polpas com menor rendimento depurado e maior Kappa em relação à polpas obtidas com cavacos com espessura menor, nas mesmas condições de polpação. O limite inferior também é crítico pois a viscosidade da polpa obtida é afetada. A indústria de celulose geralmente emprega cavacos com espessura entre 2 e 8 mm e os cavacos de 2 a 5 mm são atribuídos usualmente como cavacos pequenos. As condições de polpação deste trabalho foram direcionadas visando considerar o emprego de cavacos pequenos, de forma que menores tempos de rampa de aquecimento e de temperatura máxima fossem combinados.

4.3 - Caracterização convencional e de composição química total das polpas obtidas nos experimentos

As polpas obtidas nos experimentos foram caracterizadas por métodos convencionais que usualmente são empregados para avaliação de desempenho de processo industrial e por métodos de quantificação de componentes individuais de forma que a composição química total da polpa fosse estimada.

4.3.1 - Caracterização convencional

Os dados de caracterização convencional indicam que foram obtidas polpas que podem ser separadas em dois grupos de níveis de kappa, sendo um grupo entre 15 e 18 e outro grupo entre 27 e 32. O nível de kappa praticado para o *Eucalyptus* pela indústria brasileira está dentro do primeiro grupo. O segundo grupo apresenta níveis de kappa praticados para a polpação de coníferas.

TABELA 4.8 - Rendimentos total, depurado e propriedades físico-químicas

Experimento	Rendimento total (%m/m)	Rend. Depurado (%m/m)	Kappa	Viscosidade Intrínseca (cm ³ /g)	Alvura (%ISO)
1	56,8	56,7	27,8	1288	30,9
2	63,2	61,2	28,4	1135	28,8
3	62,3	60,7	31,9	1073	26,0
4	61,9	58,4	26,8	1016	26,8
5	57,4	57,3	26,1	1219	31,2
6	56,9	56,6	26,8	1272	31,2
7	60,5	59,4	27,7	1258	29,1
8	57,1	56,0	26,9	1080	30,4
9	54,7	54,7	15,5	1018	36,5
10	56,3	56,3	16,5	1052	35,3
11	57,2	57,1	17,7	1148	36,1
12	56,8	56,7	18,1	1102	35,6
13	53,5	53,5	14,9	1060	37,7
14	53,8	53,7	15,6	991	37,5
15	56,0	56,0	16,8	1124	36,3
16	53,1	53,0	16,5	1023	37,1

4.3.2 - Composição química

TABELA 4.9 - Composição química total das polpas experimentais

Exp	Glucana (%m/m)	Xilana (%m/m)	Ácido Urônico (%m/m)	Lignina insolúvel (%m/m)	Lignina solúvel (%m/m)	Lignina total (%m/m)	Glucana retida (%m/m)	Xilana retida (%m/m)	Ácido Urônico retido (%m/m)	Lignina Total retida (%m/m)
1	73,8	15,0	2,8	2,8	1,2	4,0	41,8	8,5	1,59	2,3
2	74,8	14,9	2,9	5,2	1,8	7,0	45,7	9,1	1,77	4,3
3	74,3	14,9	3,0	4,9	1,2	6,0	45,0	9,0	1,27	3,7
4	74,8	14,8	3,2	4,2	1,6	5,8	43,7	8,6	1,87	3,4
5	74,5	15,1	2,5	2,5	1,3	3,8	42,7	8,7	1,43	2,2
6	75,4	14,0	2,7	3,2	1,7	4,9	42,7	7,9	1,53	2,8
7	76,6	14,3	3,2	3,9	0,9	4,8	45,5	8,5	1,90	2,9
8	77,4	14,0	2,6	3,2	1,0	4,2	43,3	7,9	1,46	2,4
9	77,5	13,3	2,1	1,6	0,9	2,5	42,3	7,3	1,15	1,4
10	78,0	13,4	2,1	2,5	1,2	3,7	43,9	7,6	1,18	2,1
11	78,9	13,1	1,8	1,1	1,0	2,1	45,1	7,5	1,03	1,2
12	80,0	12,4	1,9	2,5	0,9	3,4	45,7	7,0	1,08	1,9
13	80,9	12,7	1,8	1,2	0,9	2,1	43,3	6,8	0,96	1,1
14	80,1	12,5	2,0	2,4	0,9	3,3	43,1	6,7	1,07	1,8
15	80,3	13,0	2,0	2,3	0,9	3,2	45,8	7,4	1,12	1,8
16	80,0	11,9	2,2	2,6	0,9	3,5	42,5	6,3	1,17	1,9

O processo de polpação reduziu, dentro dos níveis estudados, cerca de 83 a 96 %m/m da lignina original da madeira e degradou cerca de 10 a 19 %m/m de glucana e de 40 a

59 %m/m de hemiceluloses. A única hemicelulose remanescente após o processo de polpação foi a xilana. A localização das hemiceluloses em regiões amorfas facilita o acesso dos reagentes e conseqüentemente aumenta a degradação em comparação com a celulose que além de apresentar maior grau médio de polimerização possui regiões amorfas e cristalinas. A xilana está sujeita a degradação por despolimerização terminal e hidrólise alcalina das ligações glicosídicas, no entanto seus substituintes sofrem degradação nas etapas iniciais da polpação de forma que grupos acetila sejam removidos e que grupos de ácido 4-O-metilglucurônico sejam convertidos a grupos hexenurônicos, com a remoção de grupos metoxila. Os dados de anidrido urônico apresentados são referentes a soma das concentrações de ácido 4-O-metilglucurônico e ácido hexenurônico. A remoção dos substituintes da xilana pode ser a causa de sua precipitação na superfície da fibra na etapa final de polpação, porém a maior estabilidade da degradação de xilana em meio alcalino em altas temperaturas é recentemente atribuída a formação de grupos ácidos carboxílicos terminais da molécula (Clayton *et al*, 1989).

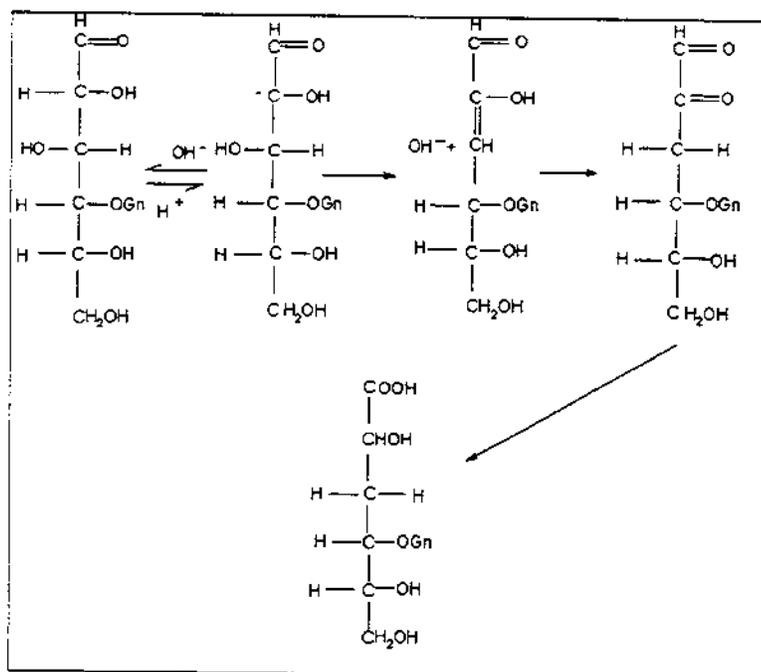


Figura 4.12 - Reação de interrupção da degradação de xilana com a formação do grupo terminal ácido metasacarínico (Clayton *et al*, 1989).

4.4 - Estimativas dos efeitos para as respostas do planejamento fatorial completo

Os dados de retenção dos constituintes da polpa foram empregados para estimativas dos efeitos das variáveis de polpação kraft na composição total usando operações matriciais com auxílio do programa computacional "Statistica". A resposta viscosidade intrínseca foi incluída visando auxiliar na interpretação de retenção de glucana.

TABELA 4.10 - Estimativas dos efeitos para as respostas dos experimentos

Efeitos	Glucana Retida	Xilana Retida	Lignina Total Retida	Anidrido Urônico Retido	Viscosidade Intrínseca
Média	43,90	7,80	2,32	1,35	1116,9
Efeitos Principais					
Temperatura (T)	-0,1	-0,3	0,5	0,1	-64,6
Velocidade de Aquecimento (V)	1,4	-0,1	0,2	0,0	-26,4
Sulfidez (S)	-0,05	-0,5	-0,4	0,0	24,4
Álcali Ativo (A)	0,2	-1,5	-1,4	-0,5	-102,9
Interações de dois fatores					
TV	-1,4	-0,3	-0,5	0,0	-30,9
TS	-1,3	-0,3	-0,3	-0,1	-9,1
VS	-0,1	0,1	0,1	0,1	12,1
TA	-0,2	0,0	0,1	0,0	19,1
VA	0,2	0,0	-0,1	0,0	95,4
SA	0,0	0,0	0,4	0,0	-54,9
Interações de três fatores					
TVS	0,1	0,1	0,1	-0,1	-34,9
TVA	0,4	-0,1	0,3	0,0	2,9
TSA	-0,1	0,1	0,1	0,1	-30,4
VSA	-0,6	0,1	0,2	0,0	-33,1
Interações de quatro fatores					
TVSA	-0,06	-0,2	-0,2	0,1	46,9

As estimativas dos efeitos das variáveis de polpação incluem os erros experimentais que devem ser estimados para a atribuição dos efeitos significativos. As estimativas de erro foram feitas empregando o método de análise de variância (ANOVA) e o método gráfico (Box e Hunter, 1978), onde os efeitos são dispostos em escala de probabilidade normal.

4.4.1 - Estimativas para o erro experimental para os efeitos das variáveis sobre a composição química total empregando ANOVA

TABELA 4.11 - Valores de F para os efeitos das variáveis obtidos por ANOVA.

Resposta	T	V	S	A	TV	TS	VS	TA	VA	SA	Fcrítico
Glucana Retida	0,06	9,85	1,48	0,13	10,57	8,81	0,02	0,23	0,29	0,00	6,61
Xilana Retida	6,81	0,16	19,51	135,6	6,81	6,81	0,16	0,04	0,0	0,0	6,61
Lignina Total Retida	5,55	0,50	4,01	40,5	5,56	1,68	0,35	0,06	0,06	4,01	6,61
Anidrido Urônico Retido	0,70	0,07	0,14	24,81	0,04	1,63	1,82	0,06	0,03	0,01	6,61
Viscosidade Intrínseca	3,84	0,64	0,54	0,72	0,88	0,08	0,13	0,34	8,35	2,8	6,61

Os dados assinalados em negrito nas Tabelas 4.10 e 4.11 indicam os efeitos significativos para os experimentos. Os valores de F (distribuição F) para a retenção de glucana e para o efeito da sulfidez na retenção de xilana são superiores ao valor de F crítico e não são considerados significativos pois não atendem o critério de que F obtido seja maior que 3 vezes o valor de F crítico (Bruns *et al*, 1995).

4.4.2 - Estimativas para o erro experimental para os efeitos das variáveis sobre a composição química total empregando método gráfico

Os erros experimentais para os efeitos das variáveis sobre a composição química total também foram estimados através do método gráfico e confirmaram as estimativas pelo método de ANOVA, inclusive a aplicação do critério às respostas de glucana retida e viscosidade intrínseca, bem como na significância do efeito da variável sulfidez na resposta xilana retida.

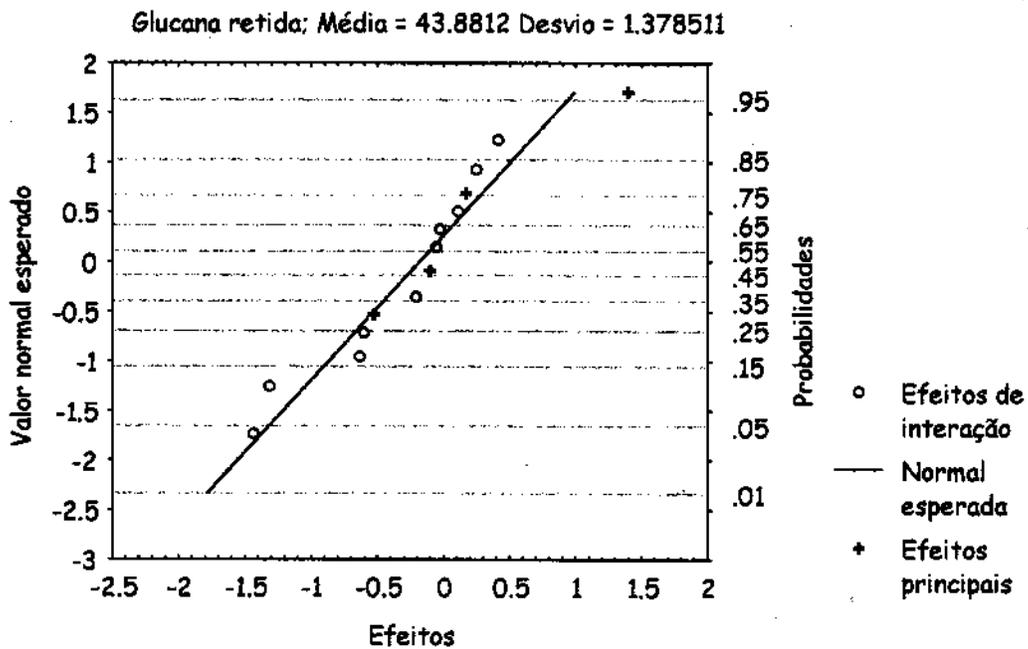


Figura 4.13 - Gráfico de escala de probabilidade normal versus efeitos para retenção de glucana. Nenhuma das variáveis investigadas apresentou efeito significativo.

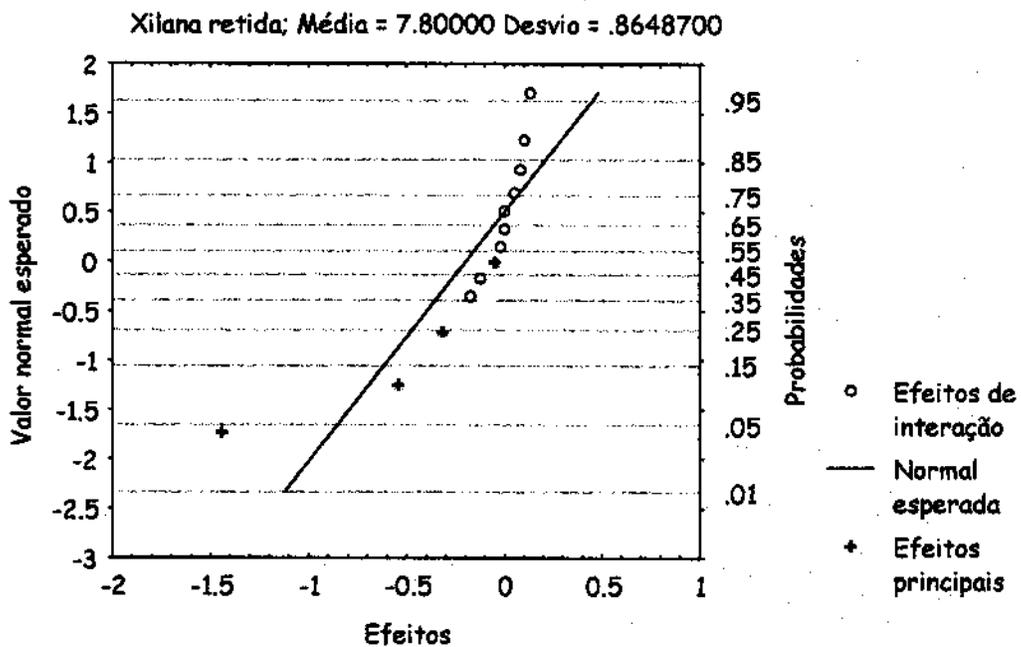


Figura 4.14 - Gráfico de escala de probabilidade normal versus efeitos para retenção de xilana. A variável álcali ativo apresenta efeito significativo.

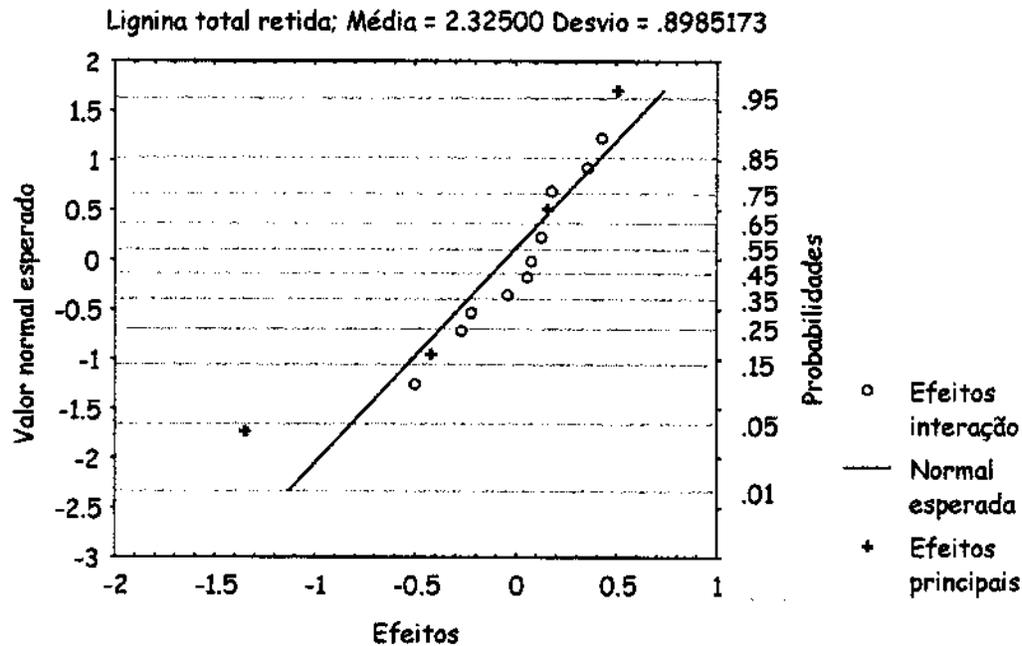


Figura 4.15 - Gráfico de escala de probabilidade normal versus efeitos para retenção de lignina. A variável álcali ativo apresenta efeito significativo.

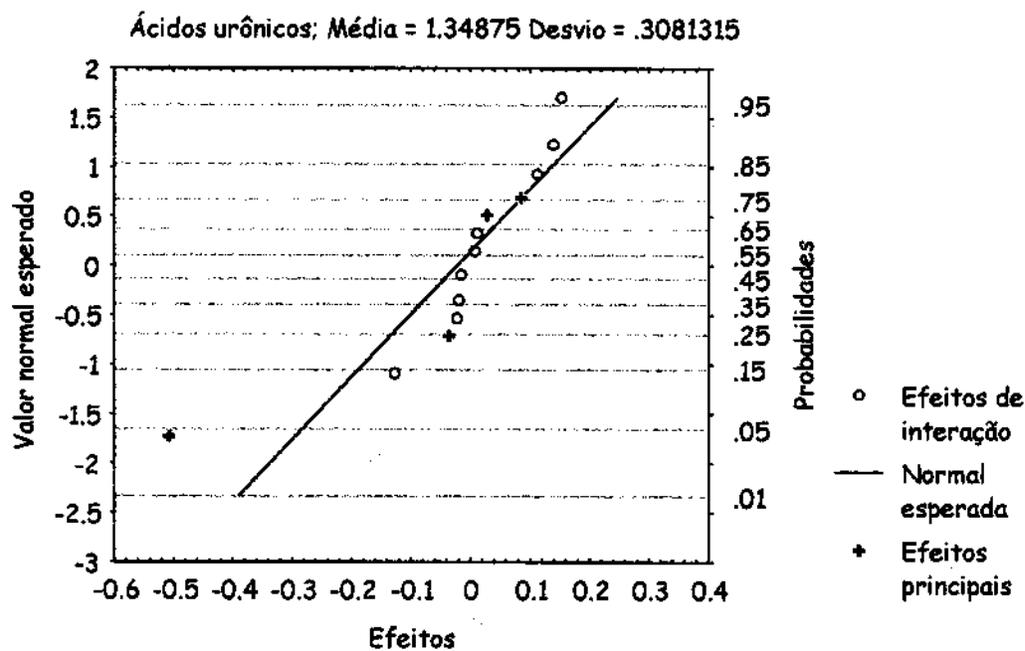


Figura 4.16 - Gráfico de escala de probabilidade normal versus efeitos para retenção de ácidos urônicos. A variável álcali ativo apresentou efeito significativo.

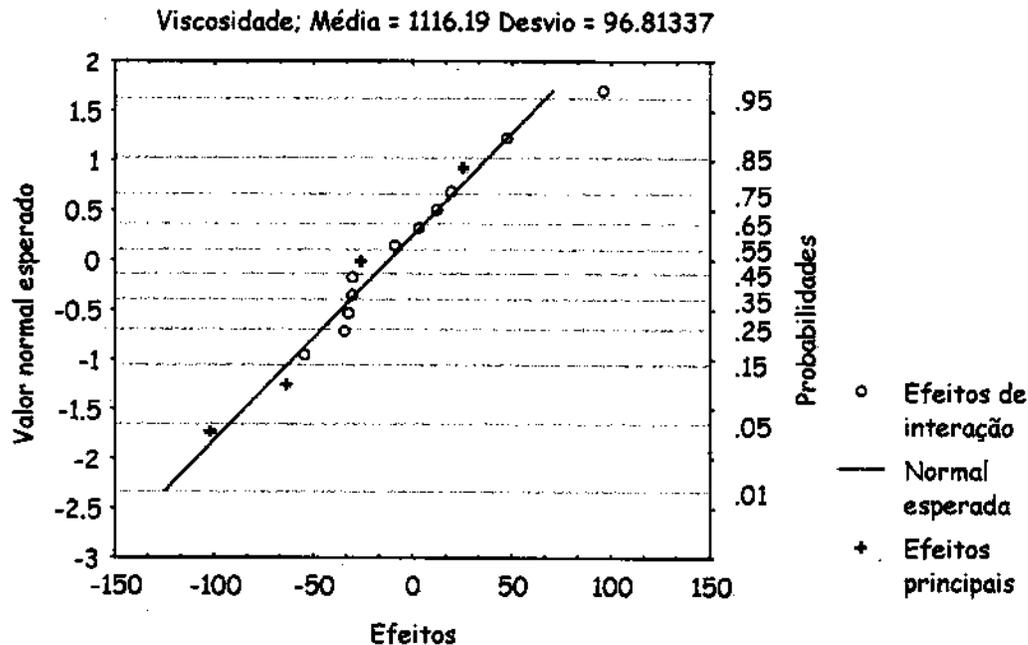


Figura 4.17 - Gráfico de escala de probabilidade normal versus efeitos para viscosidade intrínseca. Nenhuma das variáveis investigadas apresentou efeito significativo.

4.5 - Interpretação dos Resultados

4.5.1 - Composição dos Carbohidratos

4.5.1.1 - Hemiceluloses

As hemiceluloses presentes na amostra de madeira empregada para polpação tem como constituinte majoritário a xilana e em quantidades menores manana, galactana, arabinana e raminose. Durante a polpação kraft os constituintes menores são degradados, bem como uma fração de xilana.

4.5.1.1.1 - Retenção de Xilana

Os dados obtidos a partir do tratamento dos efeitos estimados no planejamento fatorial completo indicam que a concentração de xilana retida à polpa é afetada principalmente pelo álcali ativo sobre a madeira, ou seja polpações efetuadas com maiores níveis de álcali ativo provocarão a maior degradação de xilana, devido a reações de hidrólise e de despolimerização terminal em meio alcalino.

4.5.1.1.2 - Retenção de ácidos urônicos

Os dados obtidos a partir do tratamento dos efeitos no planejamento fatorial completo indicam que a concentração de anidridos urônicos retidos à polpa é afetada principalmente pela concentração de álcali ativo. O efeito do álcali ativo possibilita a obtenção de polpas com maior concentração de anidridos urônicos em experimentos empregando menor concentração de álcali, possivelmente devido à hidrólise alcalina dos ácidos urônicos durante o processo. Os ácidos urônicos são grupos laterais ligados à molécula de xilana.

4.5.1.2 - Celulose (Glucana)

4.5.1.2.1 - Retenção de glucana

Os dados obtidos a partir do tratamento dos efeitos estimados no planejamento fatorial completo indicam que a concentração de glucana retida à polpa não é afetada pelas variáveis de polpação nos níveis investigados nos experimentos. Os modelos cinéticos para a remoção de carboidratos consideram parâmetros de concentração de OH^- e HS^- , o efeito desses componentes bem como da temperatura e velocidade de aquecimento não foram observados para a retenção de glucana. Possivelmente o álcali

esteja sendo consumido preferencialmente na clivagem da lignina e dos componentes hemicelulósicos. Quando a viscosidade intrínseca é introduzida como resposta do planejamento fatorial e os efeitos e erros são estimados, observa-se que nenhuma das variáveis apresenta efeitos significativos, conforme apresentado na Tabela 4.11, resultado que é confirmado pelo método gráfico. Tal informação indica que dentro dos níveis das variáveis estudadas nos experimentos a variação do grau médio de polimerização da celulose não é significativo.

4.5.2 - Lignina Total

Os dados obtidos a partir do tratamento dos efeitos estimados no planejamento fatorial completo indicam que a remoção da lignina é afetada principalmente pela concentração do álcali ativo, quanto maior o álcali ativo maior a remoção de lignina. A sulfidez, parâmetro referenciado em literatura como influente na remoção de lignina através da hidrólise de ligações β -aril éter, não apresentou efeito nos níveis praticados nos experimentos. No entanto quanto maior o álcali ativo maior também será a concentração de sulfeto, por isso o efeito observado do álcali é consequência das concentrações de hidróxido e de sulfeto somadas.

Diferentes retenções de lignina foram observadas para polpas obtidas com o mesmo fator H uma vez que parâmetros como álcali e sulfidez foram variados.

4.6 Conclusão

A composição química total da polpa kraft é afetada pelas variáveis de polpação, sendo o álcali ativo a variável que afeta a retenção das hemiceluloses e lignina em maior extensão. A retenção de celulose não é afetada pelas variáveis estudadas nos experimentos, nem a viscosidade intrínseca que esta relacionada ao grau médio de

polimerização. Em consequência a despolimerização da macromolécula e a concentração de celulose tem variação não significativa dentro dos níveis estudados.

As hemiceluloses e a lignina podem reagir preferencialmente com o álcali e provocar uma certa proteção às glucanas, que também apresentam estruturas cristalinas e maior grau médio de polimerização. A madeira de *Eucalyptus* apresenta um teor de celulose relativamente mais alto que a *Bétula* spp o que é uma vantagem em relação ao rendimento do processo e à branqueabilidade das polpas obtidas em meio alcalino, uma vez que maiores concentrações de xilana também apresentam maior concentração de ácidos hexurônicos que podem ser convertidos à ácidos hexenurônicos que possuem caráter cromofóro e não são hidrolisados neste meio. Como consequência maiores dosagens de reagentes são necessárias e a polpa obtida é sujeita a uma maior reversão de alvura.

O planejamento fatorial mostrou-se como uma ferramenta muito útil na avaliação de um digestor de laboratório e também pode ser aplicado em equipamentos industriais, visando avaliar efeitos e variáveis de polpação e branqueamento nas características dos produtos obtidos.

É importante salientar que mecanismos propostos para as reações dos constituintes da madeira em meio alcalino foram estudados em compostos modelo e não contemplam propriedades de superfície como por exemplo parâmetros de adesão entre fases sólida e líquida, acessibilidade em diferentes regiões da fibra, microestrutura superficial e energia livre superficial crítica.

CAPÍTULO 5

**ESTUDO DAS RELAÇÕES ENTRE A COMPOSIÇÃO QUÍMICA
TOTAL E AS PROPRIEDADES FÍSICAS E FÍSICO-QUÍMICAS
DAS POLPAS OBTIDAS EMPREGANDO ANÁLISE DE
COMPONENTES PRINCIPAIS**

Capítulo 5

ESTUDO DAS RELAÇÕES ENTRE A COMPOSIÇÃO QUÍMICA TOTAL E AS PROPRIEDADES FÍSICAS E FÍSICO-QUÍMICAS DAS POLPAS OBTIDAS EMPREGANDO ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

As propriedades físicas de polpas celulósicas tem sido relacionadas frequentemente com parâmetros morfológicos das fibras, como por exemplo comprimento médio, espessura de parede e densidade linear (Page, 1994; Karenlampi, 1997). Relações com parâmetros de composição química total ainda esbarram na dificuldade de quantificação dos componentes individuais, principalmente da mistura de polissacarídeos que compõe a polpa e na complexidade da definição de que constituinte está causando determinado efeito nas propriedades físicas e físico-químicas. A dificuldade de caracterização da composição química total pode ser contornada com o emprego de métodos de cromatografia líquida que permitam a quantificação individual dos carboidratos (Fardim e Durán, 1999). A dificuldade de estabelecimento de relações entre os componentes quantificados e as propriedades de interesse pode ser contornada com o emprego de métodos de análise multivariada de dados, como por exemplo análise de componentes principais.

O presente capítulo inicialmente introduz as definições e conceitos das propriedades físico-químicas e físicas usuais para polpas que serão empregadas na produção de papéis, bem como os modelos de propriedades mecânicas vigentes. Os resultados e discussão das investigações empregando o método de análise de componentes principais são apresentados em seguida.

5.1 - Propriedades Físico-químicas

As propriedades físico-químicas usualmente medidas em amostras de polpas que serão empregadas para a produção de papéis são alvura ISO, kappa e viscosidade.

As definições e conceitos envolvidos nestas propriedades são apresentados a seguir.

5.1.1 - Alvura ISO

Alvura é um termo usual empregado para designar o fator de reflectância intrínscio na porção de luz azul do espectro visível que um dado objeto apresenta. Define-se fator de reflectância intrínscio como o fator de reflectância de uma camada ou maço de material com espessura suficiente para ser opaco. Fator de reflectância é a razão expressa em porcentagem entre a radiação refletida por um corpo e aquela refletida por um corpo padrão que apresenta reflexão ideal (100% para todos os comprimentos de onda da faixa visível do espectro luminoso) sob as mesmas condições.

A determinação de alvura em amostras de celulose e papel é feita num comprimento de onda efetivo, 457 nm e em instrumentos que apresentam geometrias ópticas específicas. A geometria da instrumentação usada depende do tipo de reflectância medida. A reflectância medida pode ser direcional onde os feixes incidente e refletido tem ângulos determinados em relação à detecção ou difusa onde somente o feixe incidente ou o feixe refletido tem ângulo definido quanto à detecção.

Para determinação de alvura por reflectância direcional a geometria mais utilizada (TAPPI T 452 om-92) e disponível em instrumentação é a 45°/0°. Onde o primeiro número indica o ângulo do feixe incidente e o segundo número o ângulo de detecção do feixe refletido, conforme ilustrado na Figura 5.1. Tal medida é chamada usualmente de alvura GE (General Electric).

Para determinação de alvura por reflectância difusa a geometria recomendada (ISO 3688, ISO 2471, SCAN C 11-75, SCAN P 3-75 e TAPPI T 525 om-92) é d/0°, onde d significa que a incidência é de forma difusa e a detecção é feita a 0°, conforme ilustrado na Figura 5.2. Nesta condição a porção de reflexão especular é eliminada através do emprego de uma esfera de integração com dimensões e diafragma de exposição definidos. Esta medida é usualmente chamada de alvura ISO.

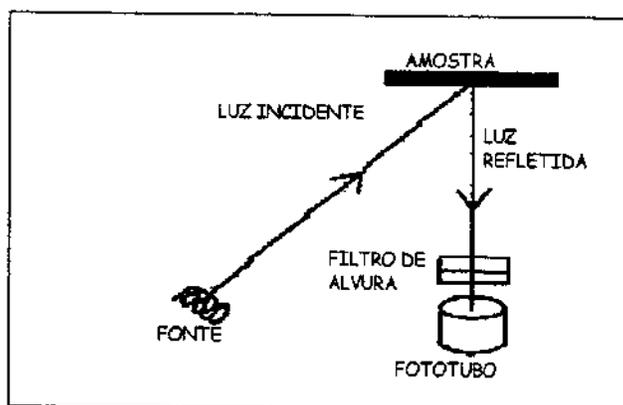


Figura 5.1 - Geometria de detecção para alvura GE onde a luz é incidida em um ângulo de 45° e o feixe refletido é detectado em ângulo 0° (TAPPI T 452 om-92)

Medidas de alvura são parâmetros importantes para o controle do processo de branqueamento da polpa e para definição de seu valor comercial.

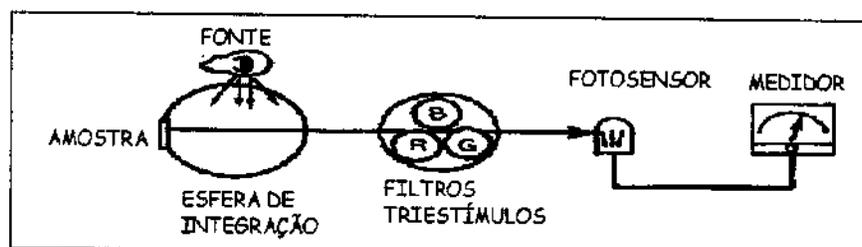


Figura 5.2 - Geometria de detecção para alvura ISO. A incidência da luz é feita de forma difusa através de uma esfera de integração. A detecção da luz difusa refletida é feita a 0° (Scott e Abott, 1995).

5.1.2 - Kappa

Kappa é o número de mililitros de uma solução de permanganato de potássio $0,02 \text{ molL}^{-1}$ consumido em condições específicas por 1,0 g de polpa, base seca. Os resultados são corrigidos para um valor correspondente ao obtido quando 50 % (massa/massa) do permanganato é consumido no teste (ISO 302).

O consumo de permanganato foi relacionado com o grau de delignificação que a polpa foi submetida por muito tempo e atualmente existem comprovações que frações de carboidratos, mais especificamente os substituintes da xilana que são modificados no processo de polpação também consomem o reagente (Li e Gellerstedt, 1998 a). Grupos terminais da celulose também consomem o permanganato na determinação de kappa, porém o tempo da análise não possibilita que esse efeito tenha extensão maior que o causado pelos ácidos hexenurônicos. Além dos efeitos dos carboidratos, a determinação de kappa ainda é afetada pela formação de óxido de manganês que também consome iodeto em meio ácido.

As estruturas envolvidas nas reações de consumo de permanganato são as duplas ligações dos anéis aromáticos dos fragmentos de lignina, que de acordo com investigações em compostos modelo, são oxidados pelo permanganato em meio ácido como se fossem duplas ligações isoladas. A maior parcela de permanganato é consumida pela soma das contribuições dos fragmentos de lignina e dos grupos hexenurônicos. Uma parcela inferior é consumida por outros resíduos de carboidratos formados na polpação kraft (Li e Gellerstedt, 1998a). As reações entre estruturas modelo e o permanganato são apresentadas a seguir na Figura 5.3.

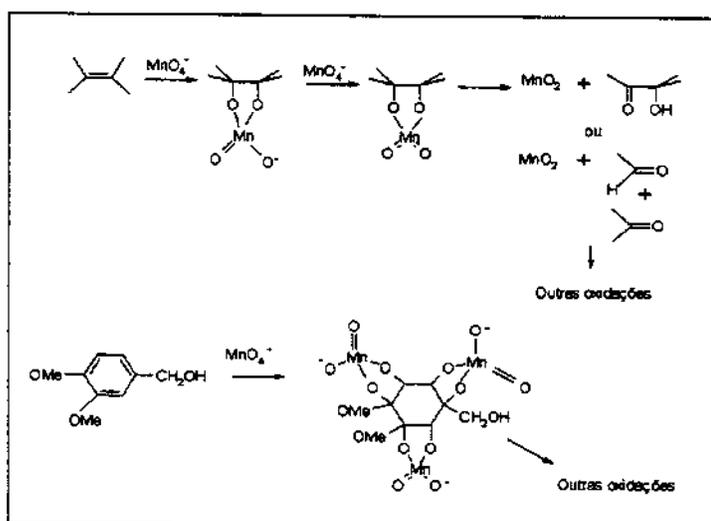


Figura 5.3 - Reações de compostos modelo com permanganato em meio ácido (Li e Gellestedt, 1998 a)

5.1.3 - Viscosidade intrínscica

Celulose é um material formado por macromoléculas de diferentes graus de polimerização (DP). O grau de polimerização da polpa tem sido relacionada com suas propriedades físicas, como resistência a flexão e ao alongamento, uma vez que a presença de frações com baixa massa molar (DP menor que 100) podem afetar as propriedades referidas (Nikitin, 1966). O grau médio de polimerização da polpa pode ser estimado por medidas de viscosidade intrínscica, através da solubilização da celulose em etileno diamina cúprica em uma concentração adequada e a medida do tempo de escoamento em viscosímetro tipo capilar, sob condições de temperatura e cisalhamento definidas. A relação entre viscosidade intrínscica e o grau médio de polimerização tem sido frequentemente obtida pela indústria de celulose e papel usando a fórmula proposta por Immergut, Schurz e Mark (SCAN C 15-62).

$$DP^{0,905} = 0,75[\eta] \quad [5.1]$$

A Equação 5.1 é baseada na relação empírica $[\eta] = K'M^a$, onde K' e a são constantes obtidas através da construção de um gráfico do logarítmo da viscosidade intrínscica versus o logarítmo da massa molar (Bilmayer, 1984).

A relação entre a viscosidade e o grau médio de polimerização só deve ser considerada para viscosidade intrínscica em função do requisito de concentração da solução. Medidas de viscosidade relativa (TAPPI T 230 om-94) são empregadas somente como parâmetro para controle de processo ou de qualidade da polpa e não devem ser empregados para a estimativa do grau médio de polimerização. A Tabela 5.1 apresenta a nomenclatura das medidas de viscosidade em solução, bem como a respectiva equação de definição.

TABELA 5.1 - Nomenclatura de viscosidade em solução (Billmeyer, 1984)

Nome comum	Nome recomendado	Símbolo e equação de definição
Viscosidade relativa	Razão de viscosidade	$\eta_r = \eta/\eta_0 \cong t/t_0$
Viscosidade específica	Viscosidade específica	$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \eta - \eta_0/\eta_0 \cong (t - t_0)/t_0$
Viscosidade reduzida	Número de viscosidade	$\eta_{red} = \eta_{sp}/C$
Viscosidade inerente	Número de viscosidade logarítmica	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/C$
Viscosidade intrínseca	Número limite de viscosidade	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/C$

5.2 - Propriedades Físico-Mecânicas

As propriedades físicas da polpa são parâmetros importantes para o emprego desta na produção de papéis, principalmente nos segmentos de impressão, escrita e embalagens. Os processos de conversão de papéis submetem o produto a um conjunto de diferentes forças mecânicas e as propriedades medidas em condições de laboratório visam estimar a resistência da polpa em condições de esforço, uma vez que tais características apresentam maior contribuição das fibras.

A caracterização das propriedades físico-mecânicas é feita após o condicionamento adequado das amostras (ISO 187) pois as condições de umidade relativa do ar e temperatura ambiente afetam diretamente as propriedades em questão. As propriedades são expressas em forma de índice ou seja os valores obtidos para resistência são divididos pela gramatura das folhas. As principais propriedades avaliadas em polpas são apresentadas a seguir.

5.2.1 - Propriedades de resistência à tração

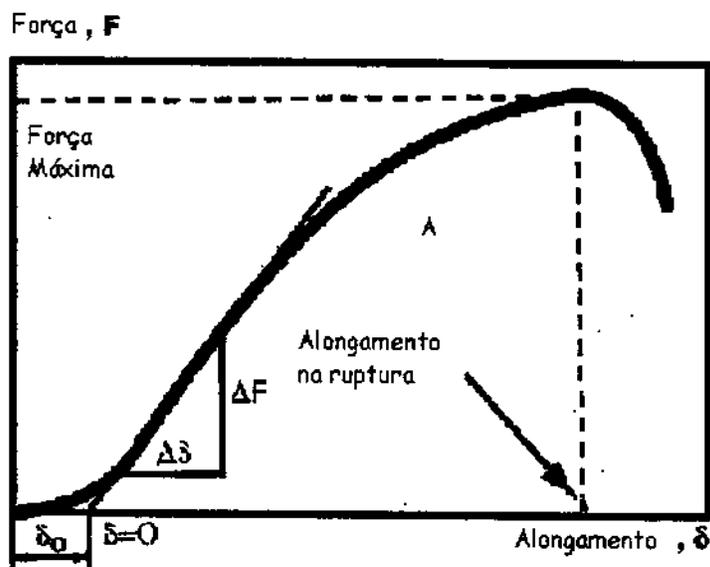


Figura 5.4 - Curva força - alongamento (tensão-deformação) típica para uma amostra de papel. O máximo coeficiente de inclinação da região elástica da curva é o módulo de elasticidade e a área da região sob a curva (A) dividida pela razão entre a distância original entre os pontos de fixação (l) e largura do corpo de prova (b) é a energia absorvida de tração (Lorentz e Wettre, 1999).

Resistência a tração

A máxima força de tração por unidade de largura (F/b) que um corpo de prova resiste antes da quebra em um teste de tração (ISO 1924/2). A resistência a tração também pode ser expressa pelo chamado comprimento de auto ruptura, definido como o comprimento de uma tira de papel que quando suspensa se rompe pelo seu próprio peso.

Alongamento

O alongamento de um corpo de prova medido no momento da ruptura, expresso como porcentagem do comprimento inicial (δ/l).

Energia absorvida de tração

O trabalho total por unidade de área de um corpo de prova quando alongado até a ruptura. A energia absorvida é expressa em J/m².

Módulo elástico

O máximo coeficiente de inclinação da curva força-alongamento (tensão-deformação) (Figura 5.4). A equação correspondente é apresentada a seguir.

$$E_b = \Delta F l / \Delta \delta b \quad [5.2]$$

Onde ΔF é o incremento de força, $\Delta \delta$ é o incremento de alongamento, l é a distância original entre os pontos de fixação do corpo de prova e b é a largura inicial da amostra.

Resistência à tração na direção Z

A energia necessária para a separação de duas camadas de um corpo de prova de forma que as ligações internas da estrutura da amostra sejam rompidas. Esta relacionada com as ligações inter-fibra e é comumente chamado de teste de ligação Scott (TAPPI um 403).

5.2.2 - Propriedades de resistência ao rasgo

Resistência interna ao rasgo

A força média requerida para continuar o rasgo de um corte inicial feito por uma lâmina em uma única folha. É expressa como resistência interna ao rasgo.

5.2.3 - Propriedades de resistência ao estouro

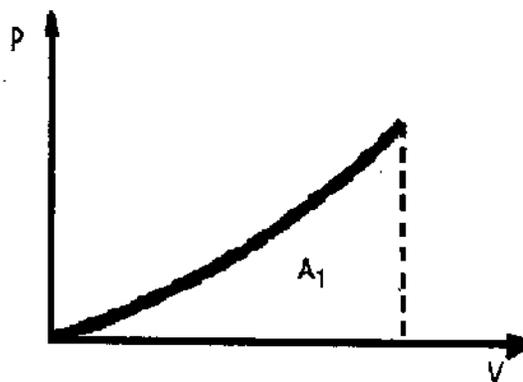


Figura 5.5 - Curva pressão hidráulica aplicada versus volume do diafragma. A área sob a curva corresponde a energia absorvida no estouro (Lorentz e Wettre, 1999).

Resistência ao estouro

A resistência ao estouro é expressa como a pressão máxima uniformemente distribuída aplicada em ângulo reto à superfície que um corpo de prova pode suportar sem romper (ISO 2758).

Energia absorvida de estouro (EAE)

O trabalho total por unidade de área quando um corpo de prova é submetido a ruptura. A equação 5.3 mostra como a EAE é obtida e a Figura 5.5 ilustra a variação de volume do diafragma de borracha que age sobre o corpo de prova (V) e a pressão hidráulica exercida pelo pistão que insufla o diafragma com fluído durante a medida (P).

$$EAE = A_1/a_1 \quad [5.3]$$

Onde A_1 é a área da curva P versus V e a_1 é área de abertura do equipamento de determinação de resistência ao estouro.

5.2.4 - Propriedades de resistência à flexão

Resistência à flexão

A força em Newtons necessária à deflexão de um corpo de prova retangular, fixo em uma extremidade, até um ângulo de flexão específico quando a força é aplicada em região próxima a outra extremidade livre do corpo de prova (ISO 2493).

5.3 - Modelos para propriedades físico-mecânicas

Papel é um material formado basicamente por três constituintes estruturais, sendo eles a fibra celulósica, a umidade e o ar. A água é adsorvida do ar ambiente pela fibra celulósica através de interações de hidrogênio com os grupos hidroxila dos carboidratos. A quantidade de água no papel é dependente da umidade relativa do ar ambiente e da disponibilidade de grupos hidroxila livres na fibra. A quantidade de ar no papel depende da estruturação do arranjo fibroso ou da porosidade da folha.

As propriedades físico-mecânicas do papel são dependentes do tempo de aplicação de esforço em sua estrutura por isso seu comportamento reológico é classificado viscoelástico.

O comportamento viscoelástico do papel pode ser evidenciado por testes de "creep" e "recovery" (terminologia usada na indústria papeleira brasileira) em corpos de prova específicos. Quando uma tensão é aplicada o corpo de prova se alonga quase que instantaneamente em um comportamento que pode ser descrito pela lei de Hooke, conforme representado na região 1A da Figura 5.6, que é uma representação do modelo de Burger (Schramm, 1994). Em seguida ocorre uma transição, representada na região 2A, entre o comportamento puramente elástico e um comportamento puramente viscoso da região 3A. Quando a tensão é retirada ocorre uma relaxação inicialmente elástica na região 1B, seguida por uma transição de recuperação elástica, região 2B e finalmente um comportamento puramente viscoso, região 3B.

Os testes de arraste e rendimento podem ser feitos experimentalmente por métodos empregando pêndulos torsionais, vibrações forçadas com massa acoplada, vibradores não ressonantes e de modulação sonora. Uma descrição dessas técnicas pode ser encontrada em Mark (1983).

As propriedades mecânicas de interesse para a indústria de papel são aquelas relacionadas com a resistência estrutural do material em situações específicas de força aplicada, conforme já descritas na seção 5.2. Os modelos para as propriedades físico-mecânicas disponíveis na literatura estão restritos ao tratamento de estimativa para o módulo elástico, uma vez que a ruptura do material ocorre em zonas de comportamento viscoelástico com parâmetros complexos de investigação.

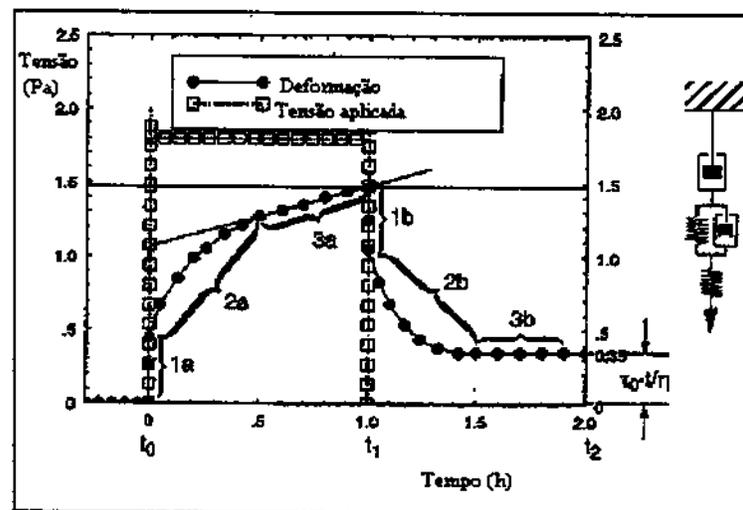


Figura 5.6 - Fases de "creep" e "recovery" para um modelo de Burger em função do tempo. O comportamento é típico do observado para amostras de papéis (Schramm,1994).

A estimativa do módulo elástico da folha de papel está baseado em parâmetros referentes à resistência da fibra individual e do arranjo fibroso, representado por características de ligação entre as fibras. Os modelos relacionados com a fibra individual são apresentados no Apêndice B, onde a fibra é tratada com um composto formado por celulose, hemicelulose e lignina. Os modelos relacionados com o arranjo

fibroso são apresentados no Apêndice C, onde teorias estruturais e de ligação de hidrogênio são aplicadas no tratamento das interações entre as fibras e na constituição do arranjo.

5.4 - Estudo das relações entre a composição química total e as propriedades físico-químicas

O método de análise de componentes principais foi empregado para investigar em caráter exploratório as relações entre a composição química total e as propriedades físico-químicas da polpa. Os dados de propriedades físico-químicas e de composição química total são aqueles constantes nas Tabelas 4.8 e 4.9 respectivamente.

Os dados de concentração de glucana (GL), concentração de xilana (XL), concentração de lignina total (LT), concentração de lignina klason (LK), concentração de anidrido urônico (AU), Kappa (KP), alvura ISO (AI) e viscosidade (VC) foram empregados para a construção de uma matriz de dados que foi autoescalada e submetida à análise de componentes principais. Os "loadings" (termo usado em análise de componentes principais) obtidos foram plotados em função das componentes 1 (PC1) e 2 (PC2) que captam respectivamente 75,2 % e 13,7% da variação observada nos experimentos (Figura 5.7). A primeira componente principal descreve a maior variação e apresenta contribuição da maior parte das variáveis. Kappa, concentração de lignina, concentração de xilana e concentração de ácido urônico formam um grupo, enquanto que alvura ISO e concentração de glucana formam outro grupo em posição oposta ao primeiro. As relações entre as variáveis foram investigadas segundo o critério de que variáveis localizadas num mesmo grupamento ou em posições opostas ao longo de uma componente principal apresentam relações estatisticamente significativas entre si (Wold *et al*, 1987).

A variável viscosidade intrínscica não apresentou relação com nenhuma das variáveis investigadas.

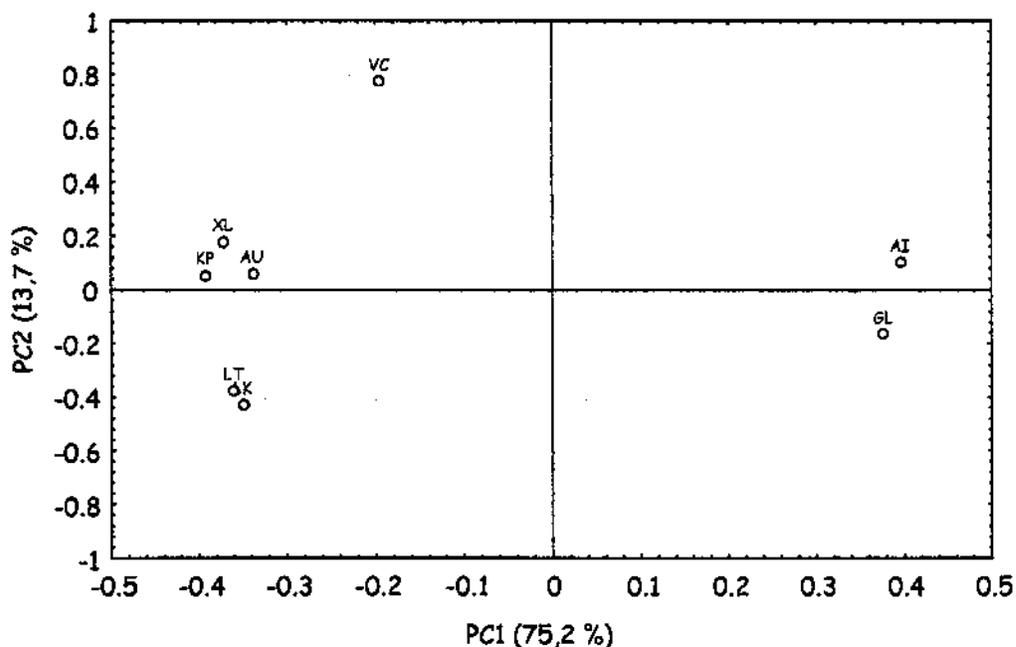


Figura 5.7 - "Loadings" nas componentes principais 1 e 2 para dados de composição química total e propriedades físico-químicas. Glucana (GL), xilana (XL), lignina total (LT), lignina klason (LK), ácidos urônicos (AU), kappa (KP), alvura ISO (AI) e viscosidade (VC).

5.4.1 - Concentração de xilana, kappa e alvura ISO

A relação entre a concentração de xilana e o kappa esta bem ajustada a um polinômio de quinta ordem ($R=0,980$) e a relação desta com a alvura também esta ajustada a um polinômio de quinta ordem ($R=0,980$), conforme ilustrado na Figura 5.8. Esta informação indica que a fração de carboidratos também contribui para a coloração da polpa marrom e não somente os fragmentos remanescentes de lignina. Ácidos hexurônicos são convertidos a grupos hexenurônicos em meio alcalino e continuam ligados a estrutura da xilana, que com estes substituintes apresenta caráter cromóforo. A não linearidade da relação pode ser um indício da distribuição não regular dos substituintes cromofóros na estrutura da xilana.

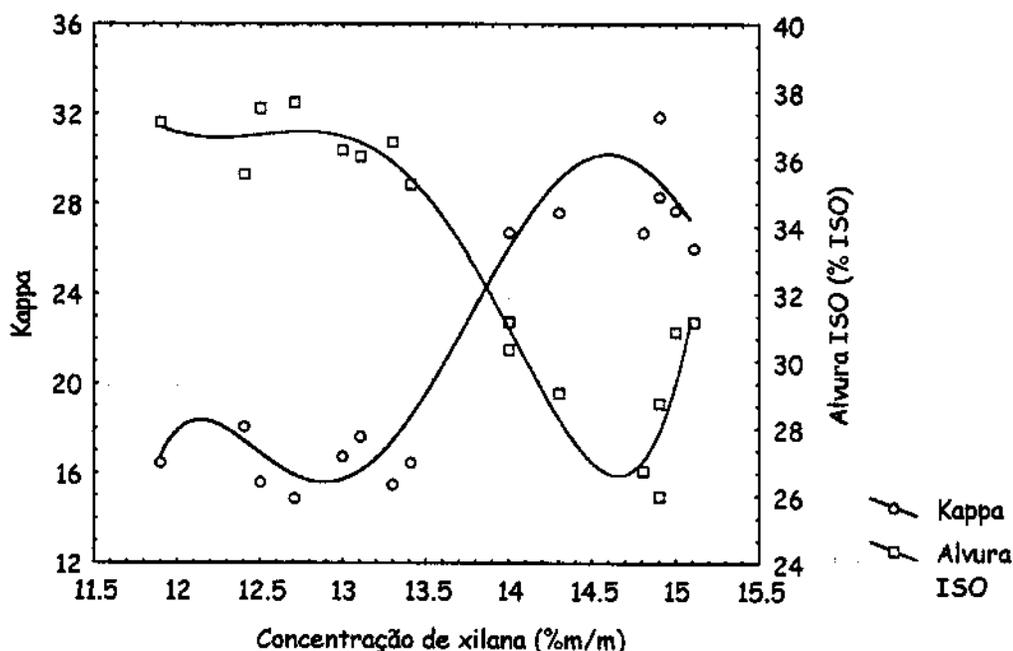


Figura 5.8 - *Concentração de xilana versus kappa versus alvura ISO. Uma relação polinomial de ordem 5 é observada entre as propriedades físico-químicas e a concentração de xilana.*

5.4.2 - Concentração de ácido urônico, kappa e alvura ISO

A relação entre a concentração de ácidos urônicos e o kappa é linear ($R=0,914$) e a relação desta com a alvura também é linear ($R=-0,912$), conforme ilustrado na Figura 5.9. O método de quantificação de ácidos urônicos empregados não separa ácidos hexurônicos de ácidos hexenurônicos, quantificando-os conjuntamente, no entanto somente o carboidrato insaturado tem caráter cromóforo. A relação linear obtida indica que os substituintes da xilana estão diretamente relacionados com kappa, interferindo na medida e com a alvura, contribuindo para a coloração da polpa. Tais informações abrem caminho para manipulações genéticas da biosíntese de carboidratos visando a obtenção de xilanas livres de ácidos urônicos.

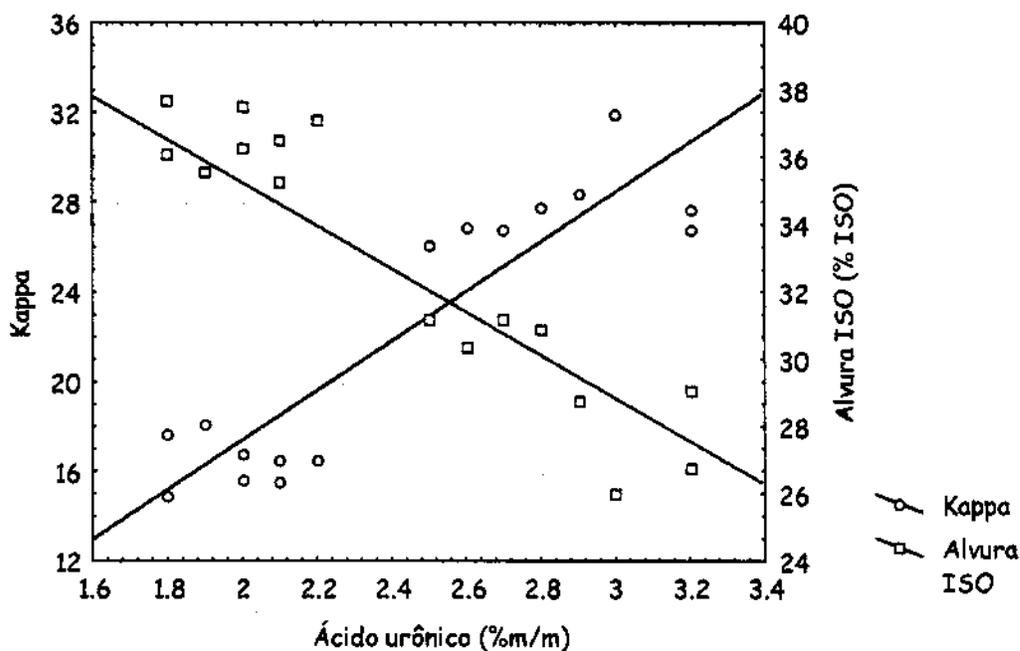


Figura 5.9 - Concentração de ácidos urônicos versus kappa versus alvura ISO. Uma relação linear é observada entre as propriedades físico-químicas e a concentração de ácidos urônicos na polpa.

5.4.3 - Concentração de lignina total, kappa e alvura ISO

A relação entre concentração de lignina total e o kappa esta bem ajustada um polinômio de quarta ordem ($R^2 = 0,819$) e desta com a alvura também esta bem ajustada a um polinômio de quarta ordem ($R^2 = 0,819$), conforme ilustrado na Figura 5.10. Publicações recentes (Gellerstedt e Li 1998 a) relatam que kappa e alvura são afetados por outros compostos além dos fragmentos remanescentes de lignina, justificando uma relação não linear entre estas propriedades.

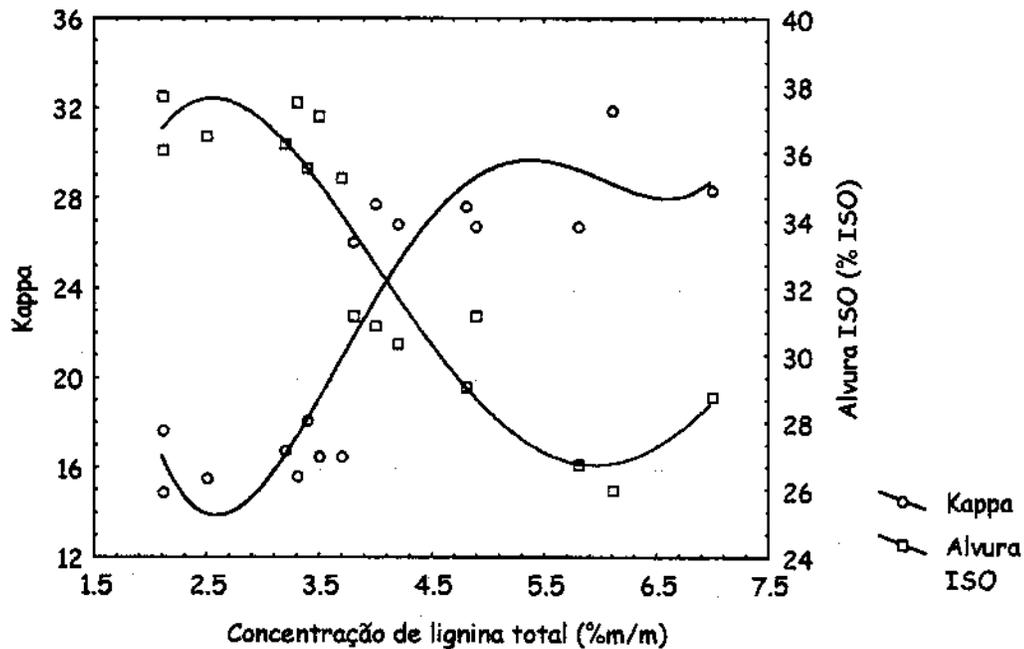


Figura 5.10 - *Concentração de lignina versus kappa versus alvura ISO. As propriedades físico-químicas apresentam uma relação polinomial de ordem 4 com a concentração de lignina total.*

5.4.4 - Concentração de glucana, kappa e alvura ISO

A relação entre concentração de glucana e o kappa esta bem ajustada um polinômio de quarta ordem ($R^2 = 0,797$) e desta com a alvura esta bem ajustada a um polinômio de quarta ordem ($R^2 = 0,796$), conforme ilustrado na Figura 5.11. Os dados indicam que maiores concentrações de glucana das amostras contribuem para alvura e diminuem o kappa, porém o aumento da concentração de glucana é uma consequência direta da remoção de lignina e ácidos hexenurônicos que estão relacionadas com estas propriedades devido ao seu caráter cromóforo e a reatividade com permanganato em meio ácido.

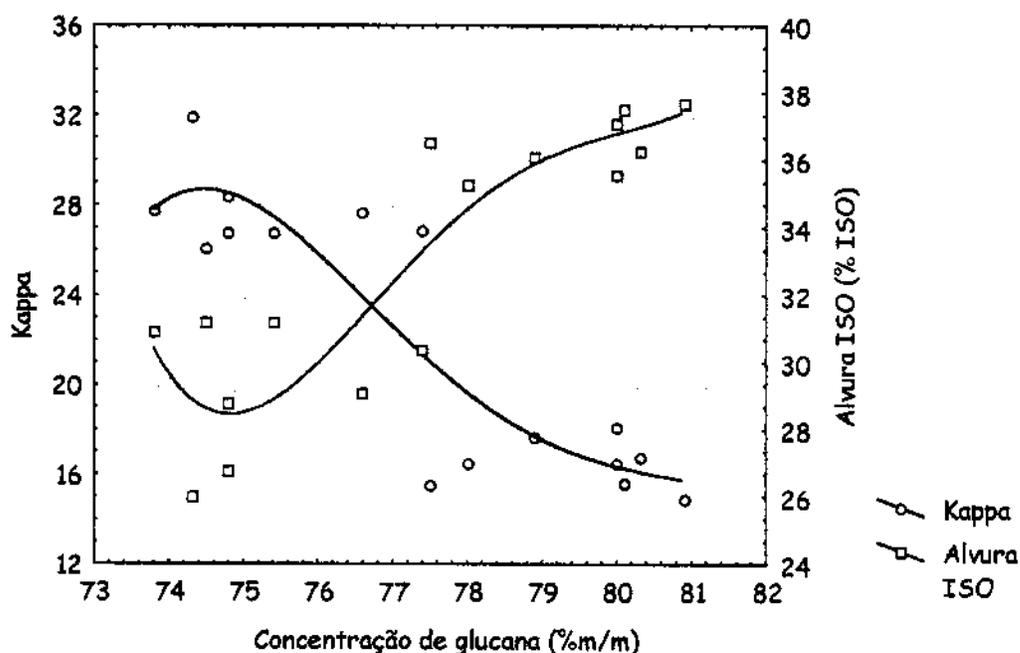


Figura 5.11 - Concentração de glucana versus kappa versus alvura ISO. As propriedades físico-químicas apresentam uma relação polinomial de ordem quatro com a concentração de glucana.

5.4.5 - Concentração de glucana e viscosidade intrínseca

A variável viscosidade não apresentou relação com nenhuma das variáveis de composição química total, conforme indicado pelo gráfico dos "loadings" obtido na análise de componentes principais, no entanto a Figura 5.12 é apresentada visando ilustrar a falta de relação entre viscosidade intrínseca e a concentração de glucana. A falta de relação é previsível uma vez que viscosidade intrínseca está relacionada com o grau médio de polimerização da polpa e esta é independente da quantidade de celulose da amostra, nas condições investigadas nos experimentos.

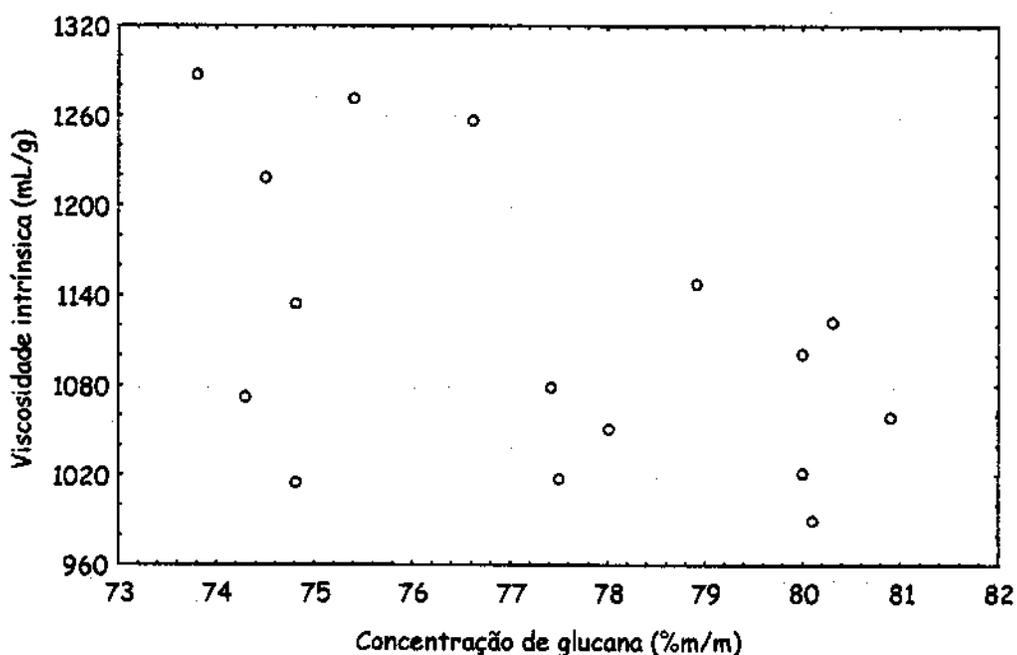


Figura 5.12 - Concentração de glucana versus viscosidade intrínseca. Nenhuma relação foi indicada pelo método de análise de componentes principais e o gráfico confirma esta informação.

5.5 - Estudo das relações entre a composição química total e as propriedades físico-mecânicas e morfológicas

O método de análise de componentes principais foi empregado para investigar em caráter exploratório as relações entre a composição química total e as propriedades físico-mecânicas e morfológicas da polpa.

Os dados de propriedades morfológicas e propriedades físico-mecânicas são apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3 respectivamente. Os dados de composição química total são aqueles constantes na Tabela 4.8.

TABELA 5.2 - Comprimento médio ponderado das fibras e densidade linear.

Experimentos =>	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16
Comprimento médio ponderado (μm)	940	990	980	990	930	970	980	980	870	940	920	940	870	920	910	920
Densidade linear ($\text{mg}/100\text{m}$)	9,6	10,7	9,2	10,1	10,1	9,1	10,3	10,2	9,4	8,3	8,8	8,6	9,1	8,9	8,4	9,3

Os dados de concentração de glucana (GL), concentração de xilana (XL), concentração de lignina total (LT), concentração de lignina klason (LK), concentração de ácido urônico (AU), índice de rasgo (IR), índice de tração (TR), índice de flexão (IF), módulo elástico (ST), comprimento de autoruptura (CR), alongamento (AL), índice de estouro (IE), energia absorvida de tração (WK), energia absorvida no estouro (AE), volume específico (VE), comprimento médio (CM), densidade linear (CO) e viscosidade (VC) foram empregados para a construção de uma matriz de dados que foi autoescalada e submetida à análise de componentes principais (vide definição das propriedades físico-mecânicas na seção 5.2)

TABELA 5.3 - Propriedades físicas das polpas experimentais.

Propriedades	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Índice de tração (Nm/kg)	32,1	28,2	26,4	29,8	34,7	35,7	33,3	31,9	20,9	25,3	23,5	27,7	20,7	26,7	21,7	27,1
Alongamento (%)	0,61	0,57	0,59	0,56	0,66	0,58	0,66	0,64	0,58	0,57	0,57	0,63	0,59	0,53	0,55	0,52
Energia absorvida de tração (J/Kg)	120	99	97	101	146	127	138	128	75,8	87,3	82,5	108	79,2	88,4	74,1	86,3
Módulo elástico (MNm/kg)	7,58	6,21	6,37	7,38	8,05	8,41	7,44	7,50	5,13	6,15	5,93	6,57	5,24	7,04	5,50	7,24
Comprimento de autoruptura (Km)	3,27	2,88	2,69	3,03	3,53	3,64	3,39	3,25	2,13	2,58	2,40	2,80	2,10	2,70	2,20	2,70
Índice de rasgo (mNm ² /g)	4,70	4,70	4,70	6,80	5,70	5,60	7,0	5,80	3,80	4,60	3,40	5,00	2,70	4,10	4,10	5,00
Índice de estouro (kPam ² /g)	1,10	1,27	1,05	1,04	1,19	1,26	1,23	1,15	0,65	0,88	0,81	0,83	0,65	0,85	0,75	0,77
Volume específico (cm ³ /g)	1,92	2,52	2,01	1,95	1,95	1,97	2,01	1,94	2,17	2,11	2,14	2,14	2,12	2,10	2,15	2,05
Índice de flexão (mNm ² /g)	3,17	2,32	2,94	2,38	3,35	2,99	3,29	2,99	2,15	3,28	3,12	3,21	2,35	3,33	2,09	2,37
Energia absorvida no estouro (J/g)	1,16	1,20	1,07	1,05	1,29	1,34	1,32	1,20	0,58	0,85	0,77	0,80	0,50	0,80	0,71	0,64

Os "loadings" obtidos foram graficados em função das componentes 1 e 2 que captam respectivamente 63,3 % e 12,4 % da variação observada nos experimentos conforme ilustrado na Figura 5.13

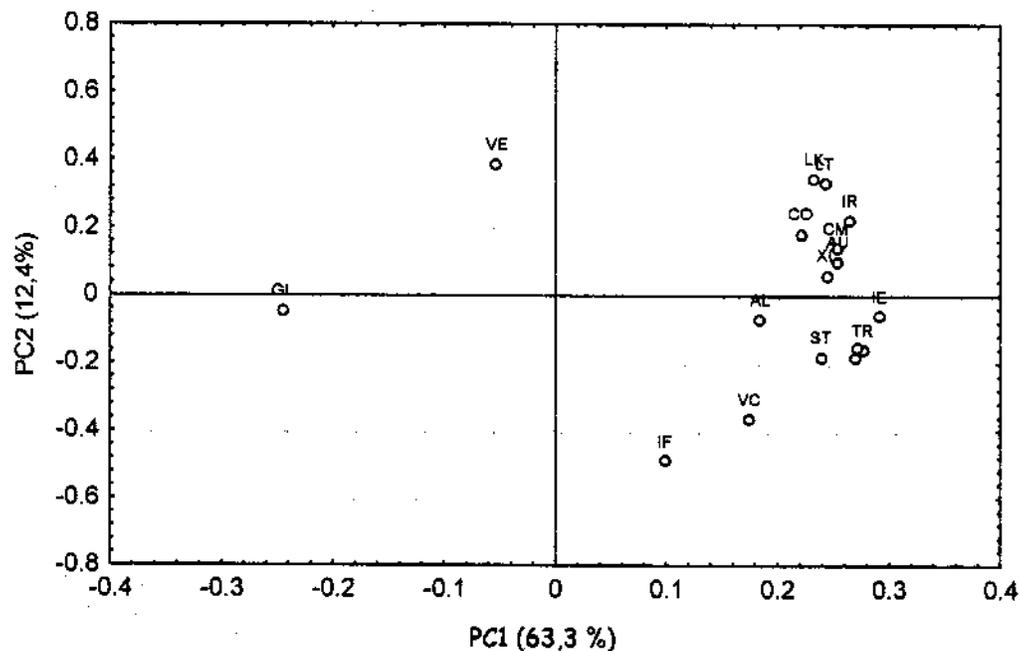


Figura 5.13 - "Loadings" nas componentes principais 1 e 2 para dados de composição química total e propriedades físico-mecânicas. Glucana (GL), xilana (XL), lignina total (LT), lignina Klason (LK), ácido urônico (AU), rasgo (IR), tração (TR), flexão (IF), módulo elástico (ST), comprimento de autoruptura (CR), alongamento (AL), estouro (IE), energia absorvida de tração (WK), energia absorvida no estouro (AE), volume específico (VE), comprimento médio (CM), densidade linear (CO) e viscosidade (VC).

Para auxiliar na visualização os "loadings" obtidos também foram graficados em função das componentes 1, 2 e 3, sendo que esta última componente descreve 6,6 % da variação, conforme ilustrado na Figura 5.13. A primeira componente principal descreve a maior variação e apresenta contribuição da maior parte das variáveis, no entanto a terceira componente principal é importante devido a variação descrita pelas componentes 1 e 2 ser inferior à 80 %.

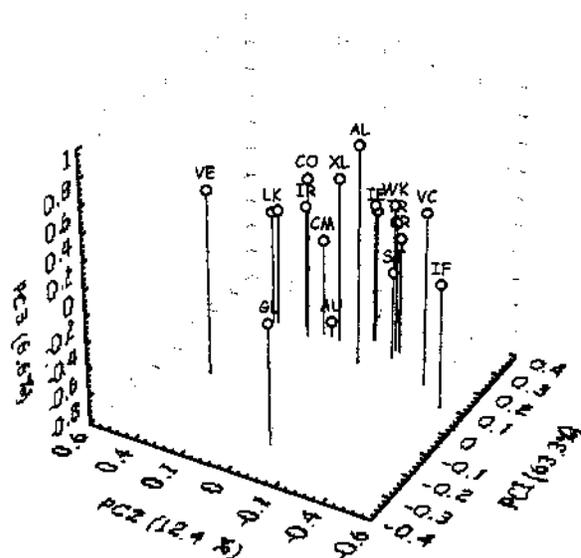


Figura 5.14 - "Loadings" nas componentes 1, 2 e 3 para os dados de composição química total e propriedades físico-mecânicas. Glucana (GL), xilana (XL), lignina total (LT), lignina Klason (LK), ácido urônico (AU), rasgo (IR), tração (TR), flexão (IF), módulo elástico (ST), comprimento de autoruptura (CR), alongamento (AL), estouro (IE), energia absorvida de tração (WK), energia absorvida no estouro (AE), volume específico (VE), comprimento médio (CM), densidade linear (CO) e viscosidade (VC).

A análise conjunta das Figuras 5.13 e 5.14 indica que o índice de rasgo forma um grupo de relação com densidade linear, comprimento médio, concentração de lignina total e concentração de xilana e a variável concentração de glucana forma um grupo de relação com índice de estouro e energia absorvida no estouro.

O comportamento do índice de rasgo na análise de componentes principais também merece especial atenção uma vez que a variável ocupou quadrante diferenciado das demais propriedades físico-mecânicas indicando características específicas desta variável em relação ao módulo elástico da folha. Tal comportamento sugere que o módulo elástico da folha não está recebendo contribuições significativas relacionadas

com o comprimento médio, densidade linear, concentração de lignina e concentração de xilana e possivelmente esteja sofrendo influências de outros parâmetros como por exemplo área relativa de ligação entre as fibras, conforme os modelos vigentes. A resistência ao rasgo de fibras não refinadas esta relacionada com propriedades das fibras individuais e do arranjo fibroso, conforme já mencionados por Page (1994) e Karenlampi (1997), porém os resultados obtidos aqui indicam que a energia está sendo consumida preferencialmente por parâmetros relacionados às fibras individuais, como por exemplo o módulo elástico ou a rugosidade superficial.

5.5.1 - Concentração de xilana e índice de rasgo

A relação entre a concentração de xilana e o índice de rasgo esta bem ajustada a um polinômio de quinta ordem ($R^2 = 0,817$) conforme ilustrado na Figura 5.15, onde pode-se observar um ponto de máximo de rasgo em concentração de xilana ao redor de 14,5 % m/m e um ponto de mínimo de rasgo em concentração de xilana ao redor de 13,0 % m/m. O comportamento sugere a presença de xilana com diferentes estruturas nas amostras que afetariam de forma diferenciada o módulo elástico das fibras individuais, uma vez que nenhuma relação entre esta e o módulo elástico da folha foi observada. O estado amorfo desta hemicelulose e sua localização entre as microfibrilas das fibras pode contribuir para este comportamento conforme anteriormente relatado por McIntosh (1963).

5.5.2 - Concentração de lignina e índice de rasgo

A relação entre a concentração de lignina e o índice de rasgo está bem ajustada a um polinômio de segunda ordem ($R^2 = 0,816$) conforme ilustrado na Figura 5.16. Este comportamento indica que a lignina também afeta o módulo elástico das fibras

individuais, porém de forma distinta da xilana. A lignina pode inclusive estar associada a xilana em complexos lignina-polissacarídeo (Fengel e Weneger, 1984).

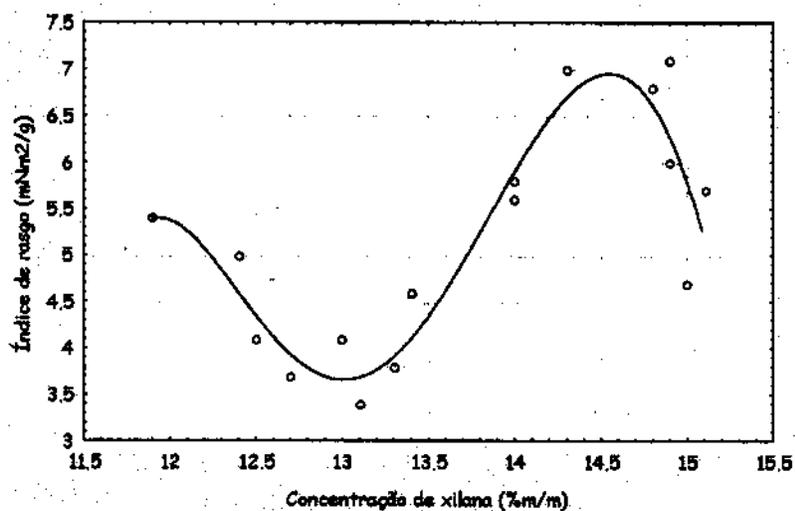


Figura 5.15 - Concentração de xilana versus índice de rasgo. A relação está bem ajustada a um polinômio de ordem 5. A presença de pontos máximos e mínimo sugere a presença de diferentes estruturas de xilana nas amostras de polpa.

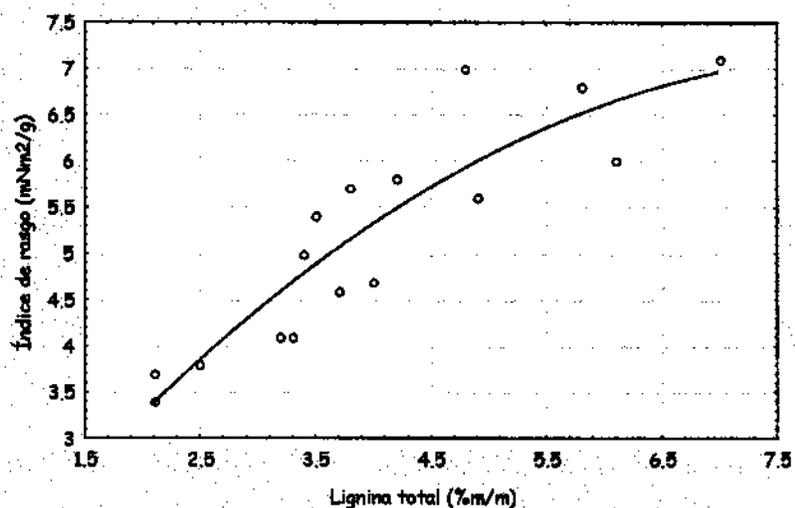


Figura 5.16 - Concentração de lignina versus índice de rasgo. A relação está bem ajustada a um polinômio de segunda ordem.

5.5.3 - Comprimento médio ponderado, densidade linear e índice de rasgo

A relação entre o comprimento médio ponderado e o índice de rasgo está bem ajustada a uma reta ($R = 0,889$), enquanto que entre este e a densidade linear esta bem ajustado a um polinômio de segunda ordem ($R^2=0,816$), conforme ilustrados nas Figuras 5.17 e 5.18 respectivamente.

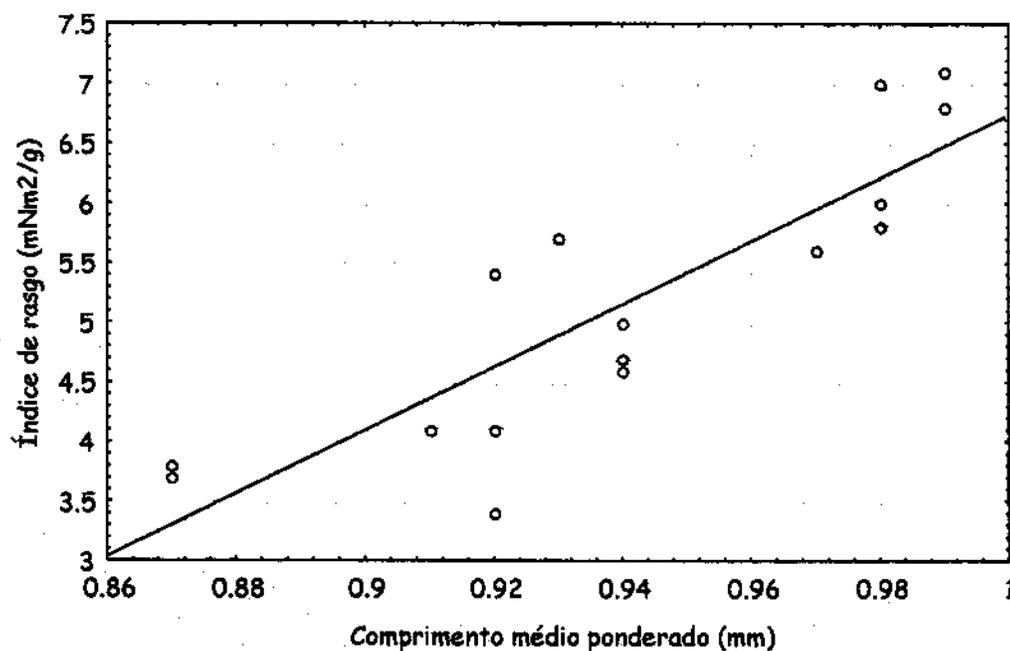


Figura 5.17 - Comprimento médio ponderado versus índice de rasgo. A relação com o índice de rasgo está bem ajustada a uma reta confirmando informações disponíveis em modelos de resistência ao rasgo.

Os dados de comprimento médio e densidade linear não estão relacionados com o módulo elástico da folha, contrariando indicação em modelos descritos na seção 5.3, porém estão relacionados com a resistência rasgo indicando maior contribuição das fibras individuais no consumo e dissipação de energia do processo. O maior comprimento favorece o maior entrelaçamento que conseqüentemente aumenta a área de ligação.

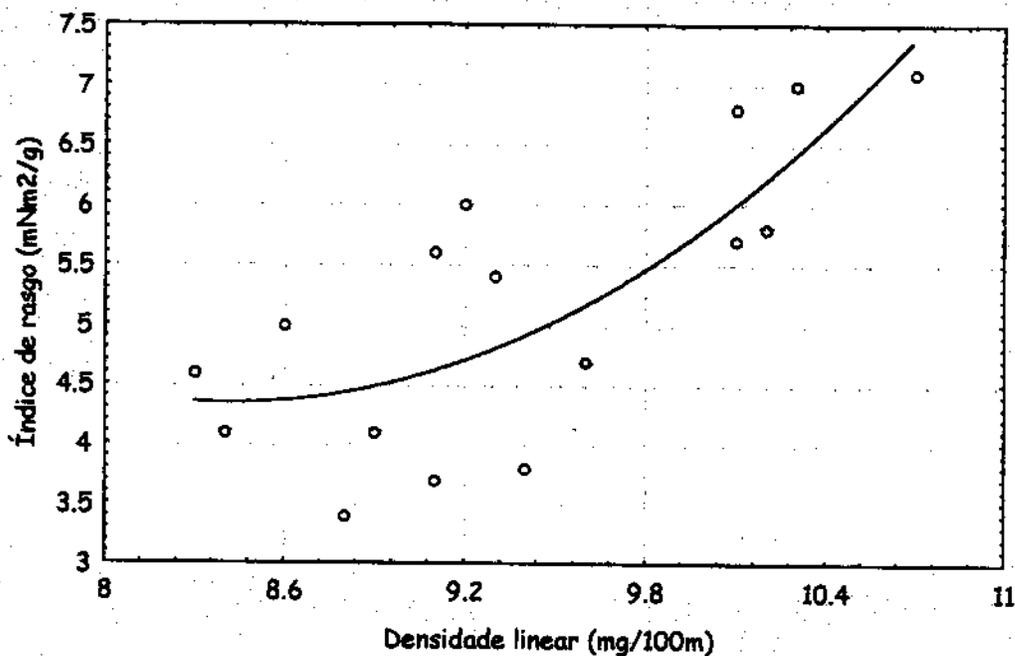


Figura 5.18 - Densidade linear versus índice de rasgo. A relação está bem ajustada a um polinômio de segunda ordem.

Quando a tensão é aplicada para propagação do rasgo a resistência das ligações provoca uma deformação inicial nas fibras, até que as ligações se rompem e o arranjo é separado em dois segmentos. Paralelamente ocorre uma dissipação de energia ao longo do arranjo. No caso das demais propriedades físicas como tração e estouro, a maior tensão e o maior tempo inerentes às condições do teste aplicado possivelmente provocam o rompimento das ligações antes de uma deformação significativa das fibras, por isso a energia é consumida preferencialmente na quebra das ligações.

5.5.4 - Concentração de glucana, índice de estouro e energia absorvida no estouro

A relação entre a concentração de glucana e o índice de estouro está bem ajustada a um polinômio de quarta ordem ($R^2 = 0,689$) e desta com a energia absorvida no estouro também esta bem ajustada a um polinômio de quarta ordem ($R^2 = 0,722$), conforme ilustração na Figura 5.19.

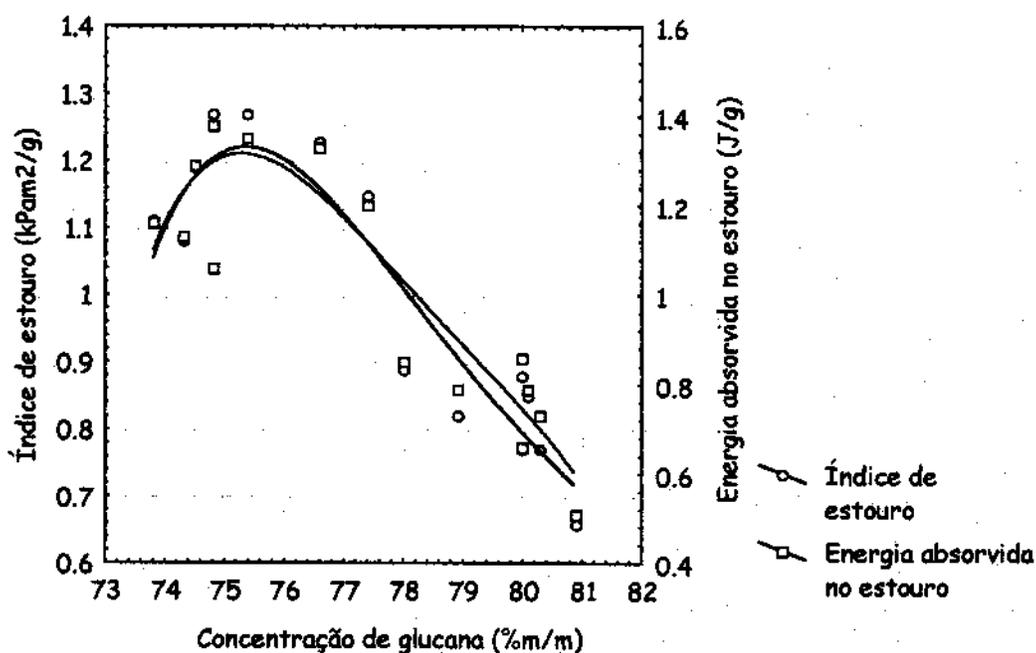


Figura 5.19 - Concentração de glucana versus índice de estouro e versus energia absorvida no estouro. A relação entre as propriedades físicas e a concentração de glucana está bem ajustada a um polinômio de quarta ordem.

A força na determinação de estouro é aplicada em direção normal à superfície da folha em uma área definida provocando uma flexão ao longo da espessura da folha e da espessura da parede celular e lúmen das fibras até o rompimento do arranjo fibroso. A resistência a flexão nessa direção z pode ser favorecida pela absorção de energia nas regiões amorfas da celulose de forma que fibras com maiores concentrações de

glucana e conseqüentemente com maiores proporções de fases amorfas apresentem fibras mais flexíveis que conferem maior resistência ao estouro no arranjo fibroso. A remoção de glucana e aumento das fases cristalinas possivelmente reduzem a capacidade de absorção da energia aplicada e as fibras menos flexíveis são mais susceptíveis a serem extraídas do arranjo fibroso ou romperem no processo.

5.5.5 - Viscosidade intrínseca e índice de rasgo

O resultado da análise de componentes principais não apresentou nenhuma relação entre as propriedades físico-mecânicas e a viscosidade, embora usualmente este conceito esteja incorporado na prática de produção de papéis. Dados de literatura (Rydholm, 1965; Nikitin, 1966) indicam relações com propriedades físico-mecânicas quando a faixa de variação de viscosidade é mais extensa do que a praticada neste trabalho, o que implica também numa degradação muito maior dos componentes da polpa. A faixa praticada aqui é muito mais adequada à realidade de um reator industrial de polpa kraft de *Eucalyptus*.

A Figura 5.20 ilustra a falta de relação entre viscosidade e índice de rasgo.

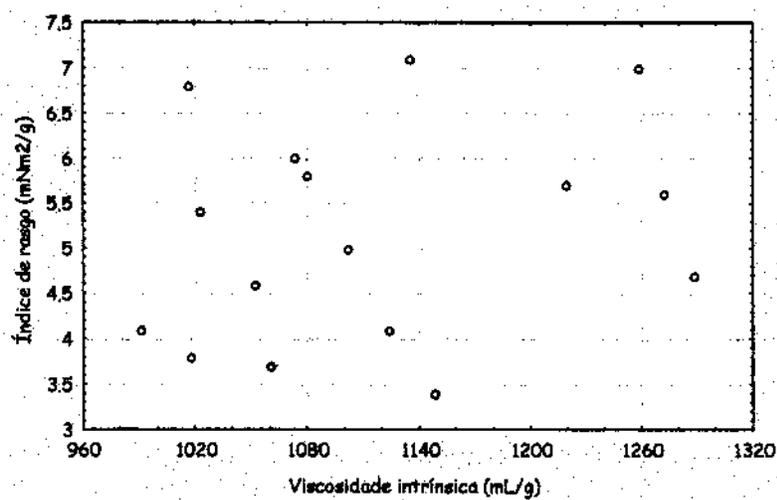


Figura 5.20 - Viscosidade intrínseca versus índice de rasgo.

5.6 - Conclusão

As propriedades físico-químicas da polpa são afetadas pela sua composição química total (5.4). As concentrações de xilana (5.4.1), ácidos urônicos (5.4.2), lignina (5.4.2) e glucana (5.4.3) afetam a alvura ISO e o kappa, indicando que a fração de carboidratos também interfere em parâmetros de branqueamento da polpa. A viscosidade intrínseca não apresentou relação com nenhuma das propriedades de composição química total investigada. A viscosidade está relacionada com o grau médio de polimerização das amostras e este não depende da concentração de celulose (glucana), mas sim do tamanho das cadeias do polímero (5.4.4).

As propriedades físico-mecânicas são afetadas por parâmetros de composição química total e por parâmetros morfológicos (5.5). As concentrações de lignina (5.5.2) e xilana (5.5.1), densidade linear e comprimento médio (5.5.3) afetam a resistência ao rasgo e não apresentam relação com o módulo elástico da folha (Figura 5.14), que apresenta... .. relação com as demais propriedades físico-mecânicas medidas. A concentração de glucana apresenta relação com a resistência ao estouro e a energia absorvida no processo (5.5.4).

A viscosidade, dentro dos níveis praticados neste trabalho, não apresentou relação com nenhuma das propriedades físico-mecânicas investigadas. Os níveis praticados são adequados a realidade de um reator industrial de polpa kraft de *Eucalyptus* (5.5.5).

Os modelos para propriedades físico-mecânicas apresentam grande complexidade e limitam relações das propriedades com a parâmetros de composição química somente para as fibras individuais e no caso de arranjos fibrosos se limitam ao tratamento como área relativamente ligada e fricção superficial, sem inferir sobre a influência da composição química da superfície. A caracterização da composição química da superfície é o assunto para o próximo capítulo.

CAPÍTULO 6
CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE POLPAS NÃO
BRANQUEADAS DE *Eucalyptus grandis*

Capítulo 6

CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE POLPAS NÃO BRANQUEADAS DE *Eucalyptus grandis*

A caracterização da superfície de polpas é uma atividade complexa devido a natureza desse material. A caracterização da superfície de fibras individuais é um trabalho que requer investimento de tempo e dinheiro muito altos uma vez que para se obter uma significância estatística dos resultados seriam necessárias caracterizações de milhares e até milhões de fibras. Uma forma de contornar esse problema é a caracterização das fibras em folhas manuais, estratégia que foi empregada nesse trabalho uma vez que um grama de polpa pode conter cerca de 15 milhões de fibras de *Eucalyptus*.

A superfície da polpa pode ser caracterizada por técnicas estabelecidas como sensíveis a composição química superficial devido a sua baixa penetração em camadas do interior do material como por exemplo XPS e ângulo de contato aparente em tempo zero que apresentam sensibilidades de 5 e 1 nm de profundidade respectivamente. Tais técnicas também permitem a estimativa de concentrações de componentes comuns da madeira na superfície como lignina e extrativos no caso de XPS e de propriedades termodinâmicas como trabalho de adesão e seus componentes no caso da técnica de ângulo de contato. Esta última também possibilita a titulação de ângulo de contato, fornecendo informações sobre grupos funcionais presentes na superfície. A técnica de TOF-SIMS com sensibilidade para obter informações de camadas inferiores a 1 nm também foi empregada visando fornecer maiores detalhes sobre as moléculas presentes na superfície.

6.1 - Características das polpas empregadas para caracterização de superfície

As informações obtidas no planejamento fatorial completo e constantes no capítulo 4 foram empregadas para a produção de polpas experimentais com diferentes características químicas, morfológicas, físicas e físico-químicas visando a investigação das propriedades de superfície. Os dados de propriedades físico-químicas das polpas e de desempenho das polpações experimentais são apresentados na Tabela 6.1.

TABELA 6.1 - Propriedades físico-químicas das polpas e de desempenho das polpações experimentais.

Amostra	Álcali Ativo (%Na ₂ O)	Álcali Ativo Residual (%Na ₂ O)	Rend. Total (%m/m)	Rend. Depurado (%m/m)	Visc (mPas)	Visc. Intrínseca (cm ³ /g)	Grau médio de Polimerização	Kappa	Alv ISO (%)
HF12	12,0	3,1	59,6	57,2	58,2	1152	1757	23,7	29,3
HF14	14,0	3,8	57,7	56,8	46,1	1121	1705	21,9	31,0
HF15	15,0	6,5	57,4	56,8	35,0	987	1481	18,3	32,4
HF16	16,0	8,1	56,0	55,7	30,2	976	1463	17,2	33,8
HF17	17,0	9,6	55,8	55,6	27,8	955	1428	16,2	34,5
HF18	18,0	10,4	55,5	55,3	26,9	915	1362	15,5	36,0
HF20	20,0	11,1	53,4	53,2	20,5	830	1223	14,6	38,0
HF22	22,0	12,2	53,3	52,7	15,9	684	988	11,9	38,4
HF24	24,0	13,3	53,1	52,6	14,9	656	943	11,6	38,6

Os dados obtidos indicam que as condições de produção das polpas experimentais HF 14 e HF 15 podem ser aplicadas industrialmente usando cavacos de espessura baixa (2 a 5 mm) e trazendo como benefícios econômicos o aumento do rendimento industrial em função dos menores tempos de ciclo de polpação (80 minutos) e redução na sulfidez (21 %). Menores ciclos de polpação também favorecem a redução da formação de ácidos hexenurônicos, compostos que afetam o kappa e a alvura ISO. A Figura 6.1 mostra a relação entre o álcali ativo, viscosidade relativa, kappa e álcali ativo residual indicando que o valor de álcali residual entre 4 e 7,0 gL⁻¹ de Na₂O (vide anexo A) é adequado para a obtenção de polpas com kappa entre 18 e 20, como o empregado para a produção de polpas para papéis de impressão e escrita .

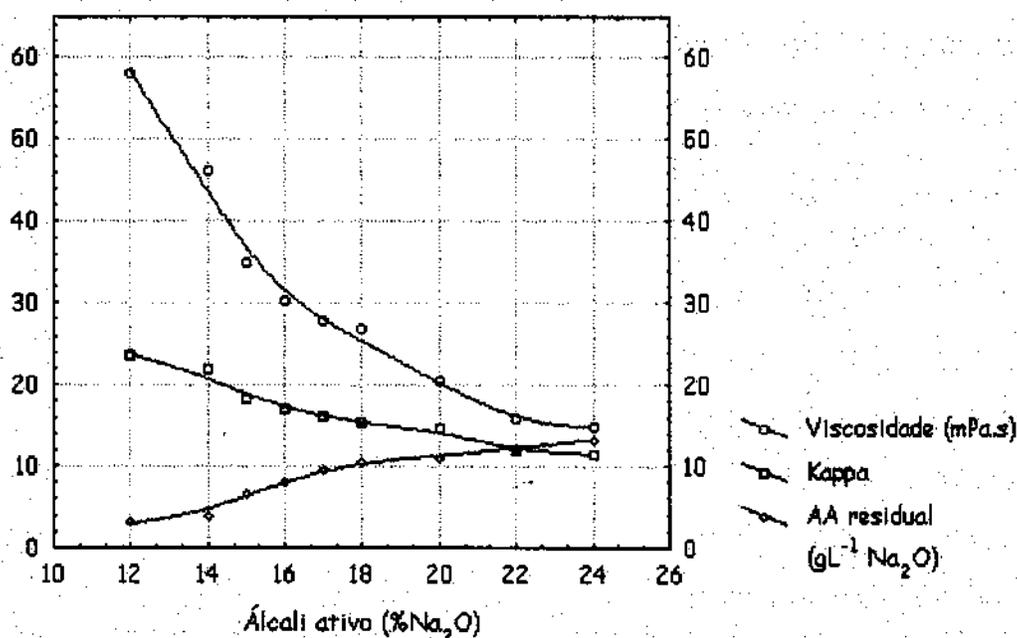


Figura 6.1 - Álcali ativo sobre a madeira versus viscosidade versus kappa versus álcali ativo residual. O álcali ativo residual entre 4 e 7 gL⁻¹ de Na₂O no licor é adequado para obtenção de polpas com kappa entre 18 e 20 e viscosidade entre 35 e 45 mPas.

A composição química das polpas obtidas, bem como a retenção de seus componentes é apresentada na Tabela 6.2.

TABELA 6.2 - Composição química total das polpas experimentais.

Amostra	Glucana (%m/m)	Xilana (%m/m)	Anidrido Urônico (%m/m)	Lignina Klason (%m/m)	Lignina Total (%m/m)	Glucana Retida (%m/m)	Xilana Retida (%m/m)	Anidrido Urônico Retido (%m/m)	Lignina Total Retida (%m/m)
HF12	78,1	14,4	3,4	2,5	3,2	44,7	8,2	1,9	1,8
HF14	79,6	13,8	3,0	1,8	2,8	45,2	7,8	1,7	1,6
HF15	81,2	13,5	2,6	1,3	2,2	46,1	7,7	1,5	1,2
HF16	82,8	13,8	2,4	1,3	2,2	46,1	7,7	1,3	1,2
HF17	83,3	13,3	2,3	1,1	2,0	46,3	7,4	1,3	1,2
HF18	82,7	12,3	2,0	1,4	2,3	45,7	6,8	1,1	1,3
HF20	82,2	11,1	1,8	0,8	1,8	43,7	5,9	1,0	1,0
HF22	82,3	10,6	1,6	0,8	1,6	43,4	5,6	0,8	0,8
HF24	84,6	9,7	1,6	1,0	1,6	44,5	5,1	0,8	0,8

A variação do álcali ativo dentro dos níveis estudados reduziu de 12,9 a 9,8 %m/m de glucana, de 46,4 a 66,7% m/m de xilana e de 93,1 a 96,9 %m/m de lignina originais da

madeira, confirmando a indicação do planejamento fatorial sobre a variável de maior influência na composição química. A Figura 6.2 ilustra a variação da concentração de xilana retida em função do álcali ativo e do álcali residual indicando duas situações distintas para álcali ativo, uma para polpações com AA superiores a 18,0% Na_2O e outra com AA inferiores a este valor. Para AA inferiores a 18% Na_2O a relação entre este e o álcali residual apresenta um maior coeficiente angular do que para valores de AA superiores. Este comportamento indica que maiores degradações de xilana e consequentemente maiores consumos de álcali são observados após este limite, nas condições de temperatura, sulfidez, relação licor/madeira, velocidade de aquecimento e dimensões dos cavacos empregadas.

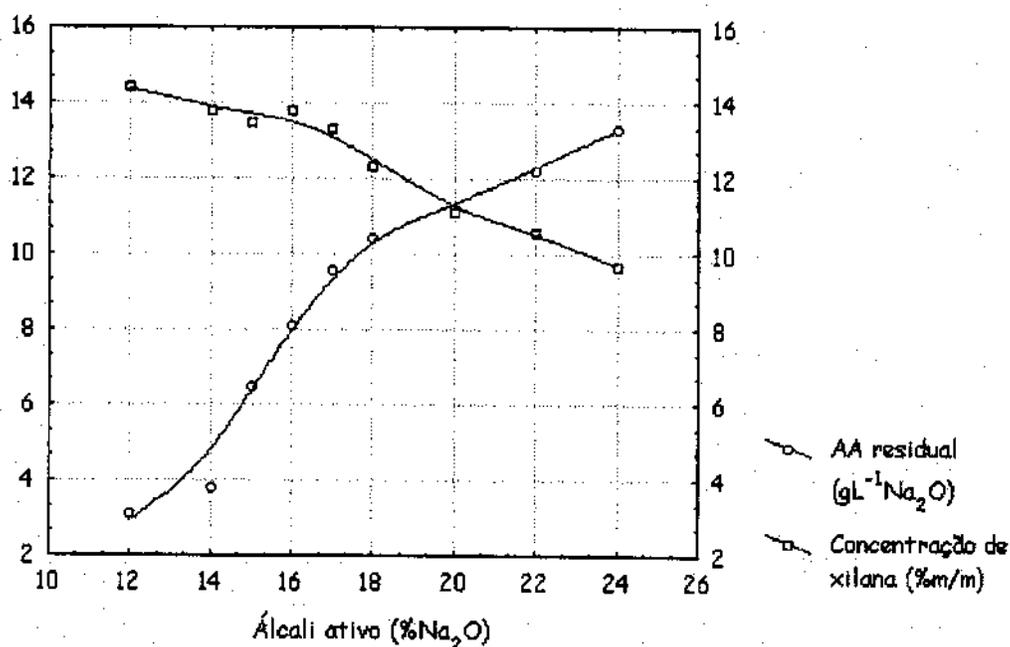


Figura 6.2 - Álcali ativo versus concentração de xilana versus álcali ativo residual. O comportamento do álcali ativo residual é diferente para níveis de álcali ativo maiores e menores que 18 % Na_2O .

As propriedades morfológicas e o grau de cristalinidade por difração de raio X das polpas experimentais são apresentados na Tabela 6.3.

TABELA 6.3 - Características morfológicas e grau de cristalinidade das amostras de polpas experimentais.

Amostra	Comprimento Médio (μm)	Diâmetro Médio (μm)	Diâmetro Médio do Lúmen (μm)	Espessura Média de Parede (μm)	Densidade Linear (mg/100m)	Fibras/g (x10 ⁶)	Grau de Cristalinidade (%)
HF12	950	18,4	5,6	6,4	103	14,3	72,3
HF14	910	18,0	5,2	6,4	99	14,7	71,7
HF15	880	18,2	5,0	6,6	95	16,7	72,5
HF16	880	17,3	5,1	6,1	99	17,2	71,9
HF17	880	17,3	5,1	6,1	100	17,4	77,8
HF18	900	17,8	5,0	6,4	98	15,3	77,8
HF20	880	17,6	5,0	6,3	95	16,7	77,7
HF22	830	17,3	4,7	6,3	87	16,3	78,2
HF24	820	16,8	4,8	6,0	88	16,2	77,8

O álcali ativo afeta as propriedades morfológicas das fibras diminuindo o comprimento médio, o diâmetro médio, o diâmetro do lúmen e a densidade linear. Os dados de espessura de parede, diâmetro do lúmen e densidade linear indicam que o processo de polpação possivelmente afeta a densidade de parede da fibra. O grau de cristalinidade sofre uma mudança de patamar a partir do emprego de 17,0 % Na₂O (HF17), conforme ilustrado na Figura 6.3, indicando que as regiões amorfas estão sendo degradadas no processo mais extensivamente que as regiões cristalinas à medida que o álcali ativo aumenta.

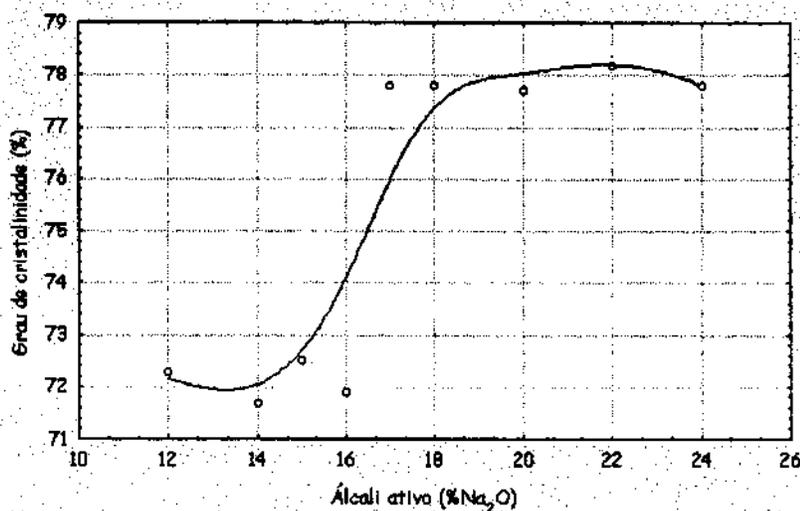


Figura 6.3 - Álcali ativo versus grau de cristalinidade com dois níveis definidos.

6.1.1 - Estudo dos efeitos do álcali ativo na composição química total da polpa empregando CP/MAS ^{13}C NMR .

Os espectros de CP/MAS ^{13}C NMR apresentam grande similaridade na forma e na posição dos picos entre as amostras obtidas com diferentes níveis de álcali. A Figura 6.4 apresenta o espectro para a polpa HF15 e a respectiva atribuição dos picos. Os espectros das polpas não apresentam picos referentes à lignina pois a concentração nas amostras é inferior ao limite de detecção da técnica, mesmo com aplicação de técnicas de mudança de fase dipolar (Alderete et al, 1998). Picos referentes a grupos acetil e ácido 4-O-metil glicurônico também não são observados, possivelmente devido a uma modificação estrutural da xilana durante o processo de polpação.

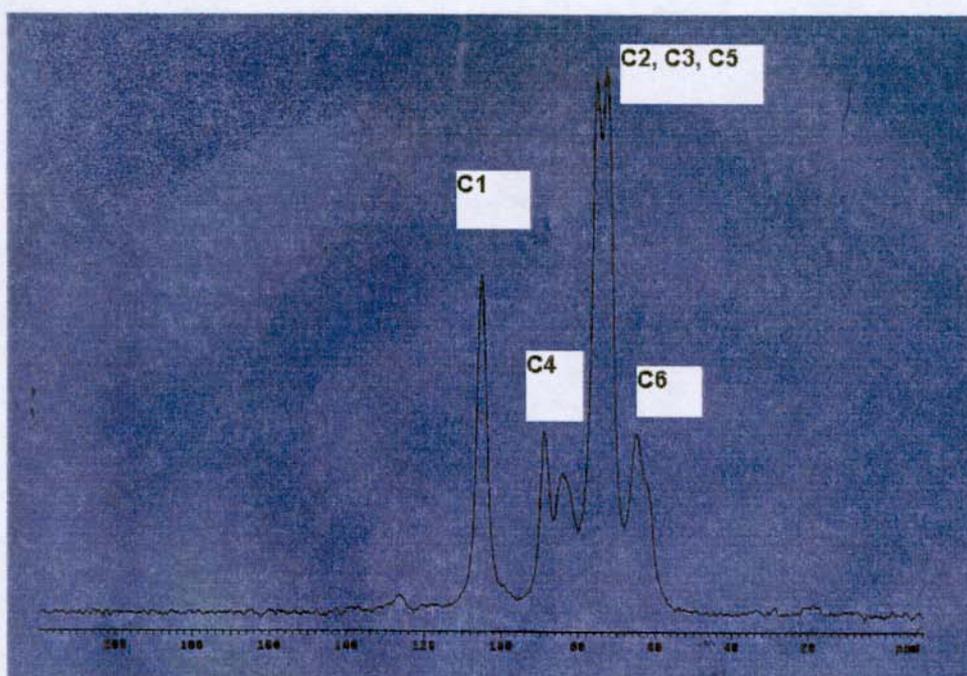


Figura 6.4 - Espectro de CP/MAS ^{13}C NMR para amostra de polpa HF 15.

O pico de C1 ($\delta = 105$ ppm) é referente a regiões amorfas de celulose e hemiceluloses enquanto que os dois picos C4 apresentam atribuições distintas. O pico C4 na região entre $\delta = 88$ e 90 ppm é referente a região cristalina da celulose que pode conter os

alomorfos I α e I β , sendo que a primeira é predominante em bactérias e algas e a segunda predomina em plantas superiores. O pico C4 em $\delta = 84$ ppm é referente a regiões amorfas da celulose (Larsson *et al*, 1997).

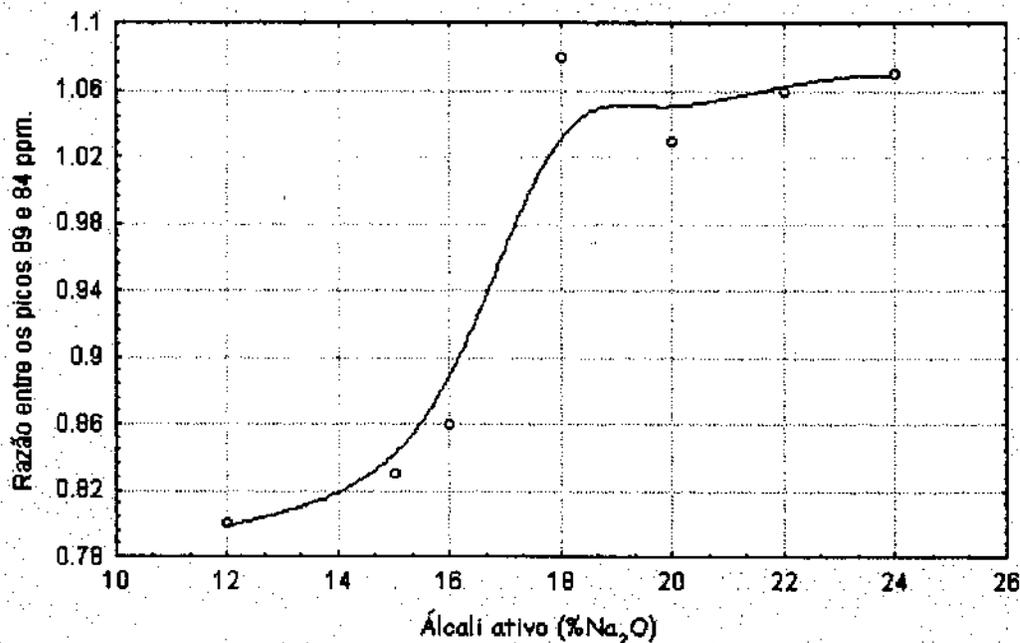


Figura 6.5 - Álcali ativo versus razão entre áreas dos picos $\delta = 89$ ppm e $\delta = 84$ ppm. O gráfico apresenta comportamento similar aquele observado na Figura 6.3.

A Figura 6.5 mostra a relação entre a razão entre áreas dos picos referentes a regiões amorfas e cristalinas versus o álcali ativo empregado para a produção das polpas. A razão entre os picos apresenta dois patamares, com uma mudança brusca entre 17 e 18 % de AA, indicando a redução de regiões amorfas na polpa e confirmando os dados obtidos pela técnica de difração de raios X e ilustrados na Figura 6.3.

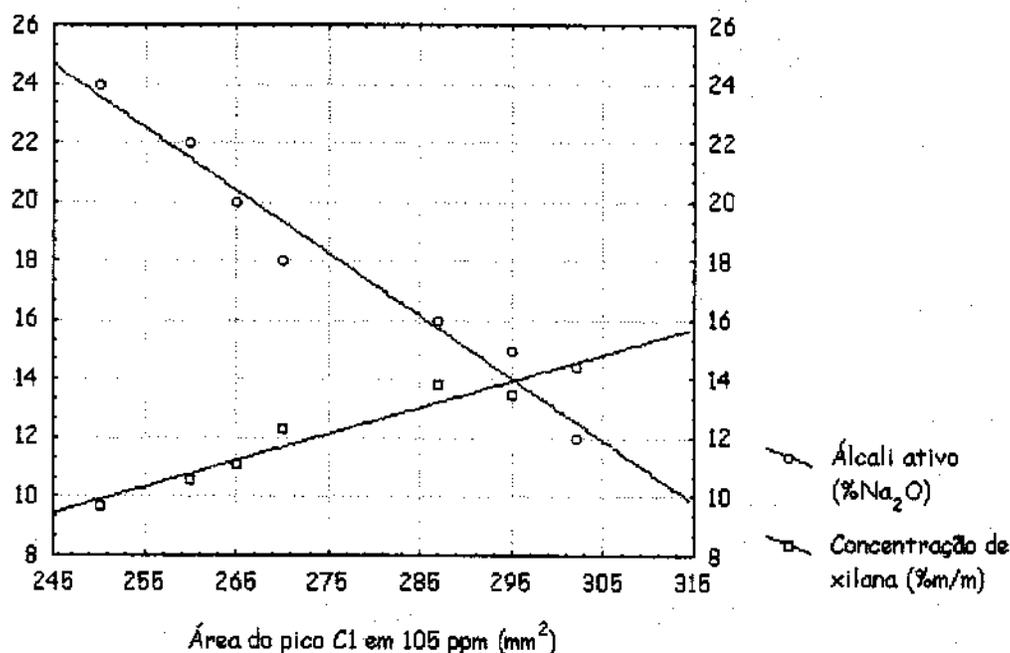


Figura 6.6 - Álcali ativo e concentração de xilana versus área do pico C1 ($\delta = 105$ ppm).

A Figura 6.6 ilustra a variação da área do pico C1, referente a região amorfa de celulose e hemicelulose, em relação ao álcali ativo empregado apresentando uma relação linear. A concentração de xilana também apresenta uma relação linear com a área do pico C1, confirmando que essa hemicelulose contribui para as regiões amorfas da polpa.

6.1.2 - Estudo dos efeitos do álcali ativo na composição química total da polpa empregando NIRDR e análise de componentes principais (PCA) .

A técnica de espectrometria na região infravermelho próximo permite a obtenção de informação espectral da amostra total pois apresenta energia suficiente para penetração do material (Olsson *et al*, 1995). Os espectros obtidos em NIRDR são apresentados na Figura 6.7.

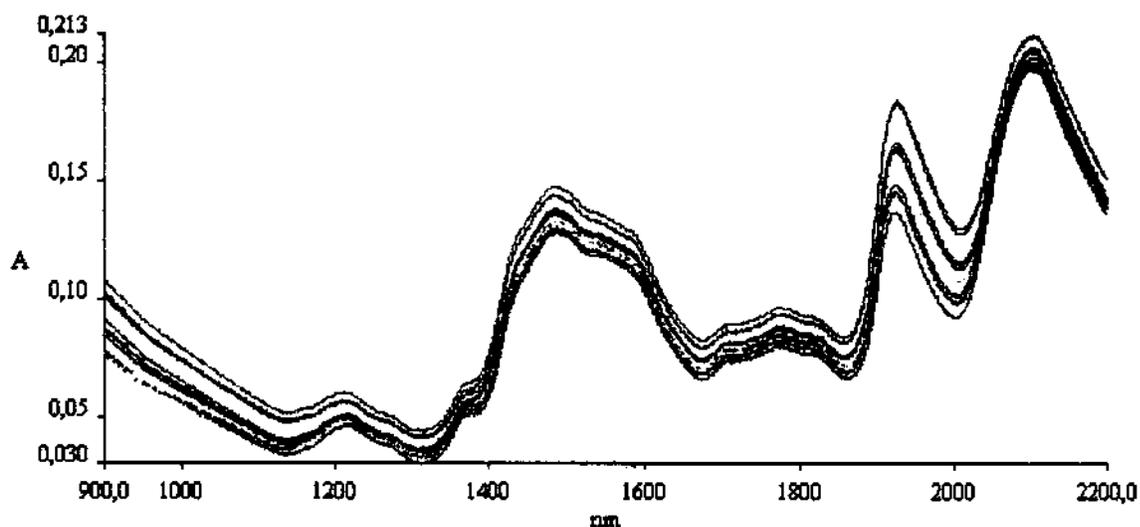


Figura 6.7 - Espectros obtidos em NIRDR para amostras de polpas experimentais.

Visando investigar o efeito da variação do álcali de modo sistemático na composição química total da amostra, o método de análise de componentes principais foi empregado através da construção de uma matriz de dados onde o comprimento de onda foi colocado como coluna e a intensidade de absorção das amostras como linhas, após pré-processamento dos espectros usando a função de Kubelka - Munk para reduzir efeitos de espalhamento. Os dados foram centrados na média, porém não foram escalados à variância unitária, visando não enfatizar ruídos espectrais como informações relevantes.

A Figura 6.8 apresenta os "scores" (termo usado em análise de componentes principais) plotados contra as componentes 1 e 2 que descrevem 93,3 % e 3,7 % da variação, respectivamente. A primeira componente principal separa as amostras obtidas em maiores e menores níveis de álcali, indicados como algarismos subsequentes as siglas "HF" na identificação das amostras, enquanto que a segunda componente principal separa as amostras obtidas em níveis de álcali imediatamente próximos. A Figura 6.9 apresenta os "loadings" plotados contra a componente 1 e a Figura 6.10 apresenta os "loadings" plotados contra a componente 2. Tais Figuras representam sub-espectros das amostras.

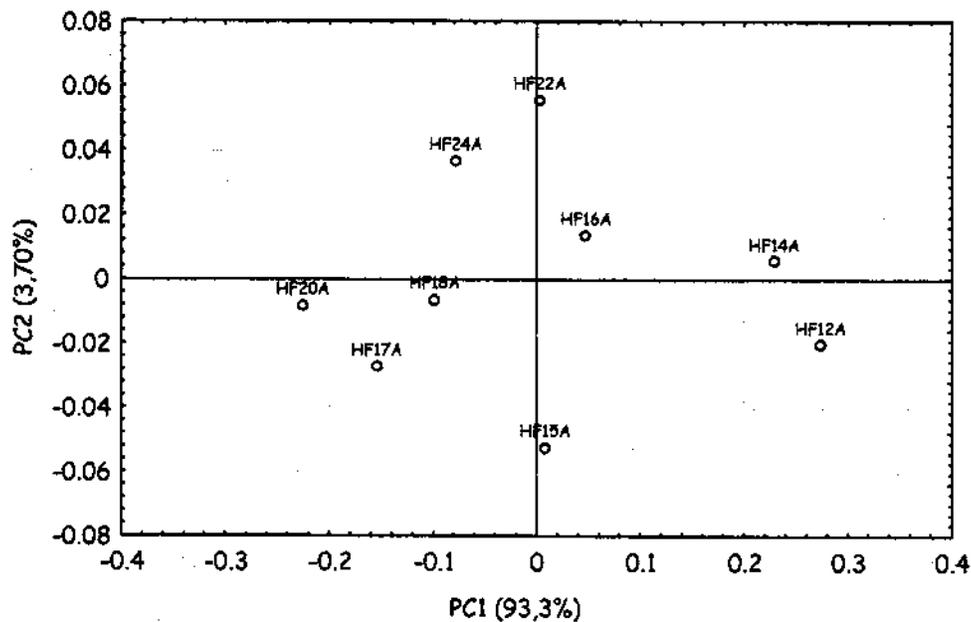


Figura 6.8 - "Scores" nas componentes principais 1 e 2 para os espectros de NIRDR de amostras de polpas experimentais não refinadas. Os números nas identificações das amostras indicam o nível de álcali ativo usado na polpação.

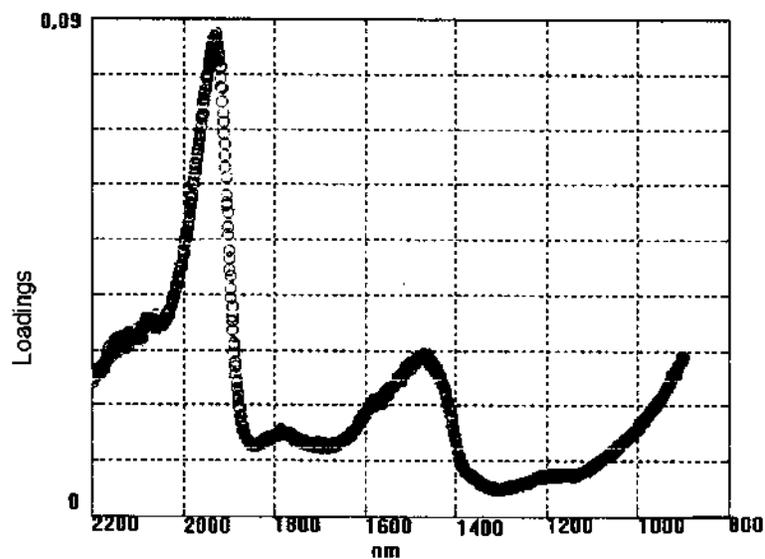


Figura 6.9 - Sub-espectro de "loadings" na componente principal 1. Os picos representam os comprimentos de onda que apresentam maior contribuição para a diferença entre os espectros das amostras.

O sub-espectro da Figura 6.9 apresenta picos em 2079 nm, 1927 nm e 1474 nm que podem ser atribuídos a OH de álcool, OH de água e OH de fenol, respectivamente (Meites, 1963). Os dados indicam que carboidratos (álcoois) e lignina (compostos fenólicos) são afetados pela carga alcalina, porém a banda mais intensa do sub-espectro é aquela referente ao OH de água. Possivelmente a diferença de composição química entre as amostras favoreça a inserção de moléculas de água nas ligações intermoleculares entre as cadeias de celulose e hemiceluloses.

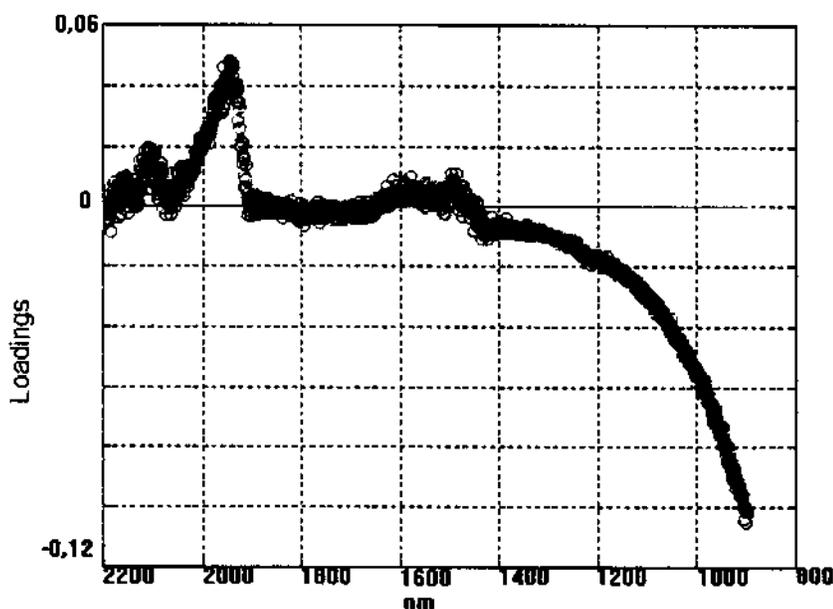


Figura 6.10 - Sub-espectro de "loadings" na componente principal 2.

O sub-espectro da Figura 6.10 apresenta picos em 2100 nm e 1927 nm que podem ser atribuídos a OH de álcool e OH de fenol, respectivamente. Tal informação indica que em níveis imediatamente próximos de álcali ocorrem modificações em carboidratos e lignina na polpa .

6.1.3 - Estudo dos efeitos do álcali ativo na composição química total da polpa empregando DRIFT, micro-FTIR e análise de componentes principais (PCA) .

As técnicas de DRIFT e micro-FTIR foram empregadas visando investigar diferenças de composição química em diferentes áreas de amostragem. A técnica de DRIFT emprega uma área de cerca de 1mm^2 , enquanto que a técnica de micro-FTIR emprega uma área de $100\ \mu\text{m}^2$. Ambas técnicas penetram alguns μm na superfície por isso não são classificadas como intrinsecamente sensíveis a esta e a informação obtida está relacionada com a composição química total da amostra. Os espectros obtidos em DRIFT são apresentados na Figura 6.11.

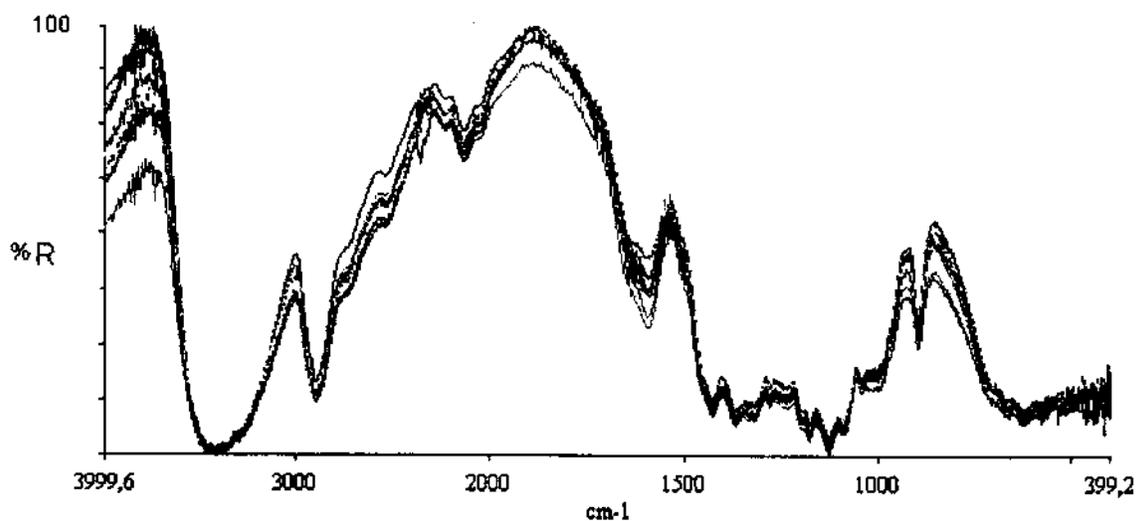


Figura 6.11 - Espectros obtidos em DRIFT para polpas experimentais.

Os espectros de DRIFT foram pré-processados com alisamento iterativo (15 a 30 pontos) para a redução de ruído e em seguida normalizados em $1900\ \text{cm}^{-1}$, visando a correção do espalhamento de radiação. Uma matriz de dados contendo amostras e números de onda entre 800 e $2000\ \text{cm}^{-1}$ foi construída e a análise de componentes principais foi efetuada. O modelo obtido pode ser descritos por três componentes principais que representam $54,0\%$, $28,0\%$ e $10,9\%$ de variação, respectivamente.

A Figura 6.12 apresenta os scores em função das três componentes obtidas, onde é possível observar que a primeira componente principal separa as amostras obtidas em extremos superior e inferior de álcali enquanto que as componentes principais 2 e 3 separam as amostras obtidas em níveis imediatamente próximos.

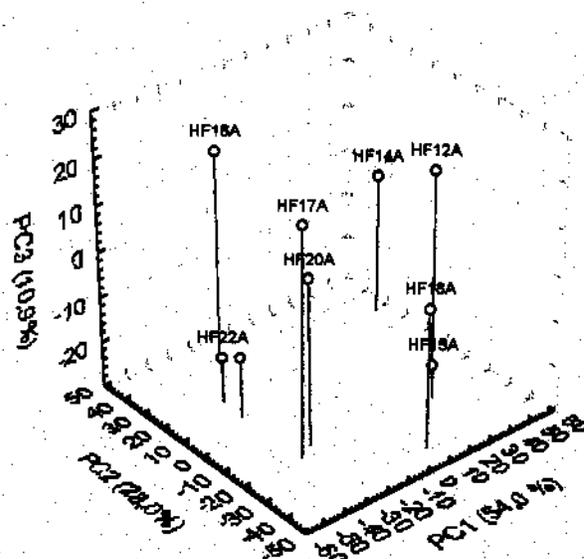


Figura 6.12 - "Scores" versus componentes principais 1, 2 e 3 para espectros DRIFT de polpas experimentais. Os números na identificação das amostras indicam o nível de álcali ativo empregado na polpação..

A Figura 6.13 apresenta o sub-espectro dos "loadings" na componente principal 1. As bandas do sub-espectro em 850 cm^{-1} , 930 cm^{-1} , 1505 cm^{-1} e 1593 cm^{-1} são características de composto aromático e a banda em 1660 cm^{-1} é característica de uma carbonila conjugada a um anel aromático. Tais bandas são características de lignina.

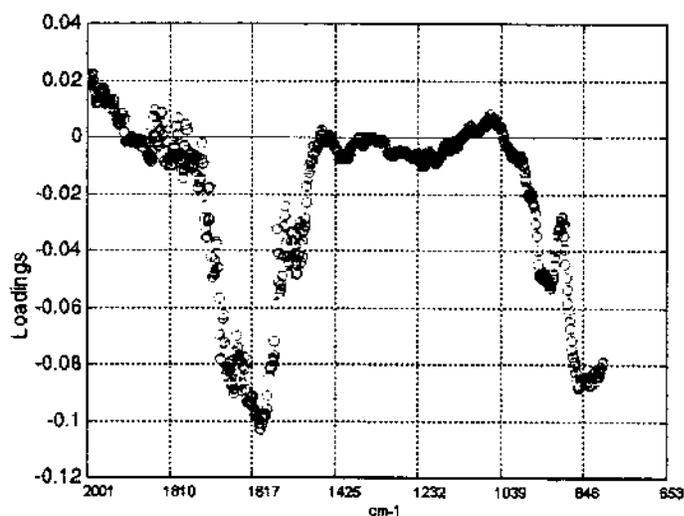


Figura 6.13 - Sub-espectro dos "loadings" na componente principal 1 para os espectros de DRIFT.

As Figuras 6.14 e 6.15 apresentam os sub-espectros dos "loadings" nas componentes principais 2 e 3. As bandas dos sub-espectros também estão relacionadas com a lignina, no entanto o sub-espectro da componente 2 não apresenta a banda em 1595 cm^{-1} , enquanto que a componente 3 é representada majoritariamente por esta banda.

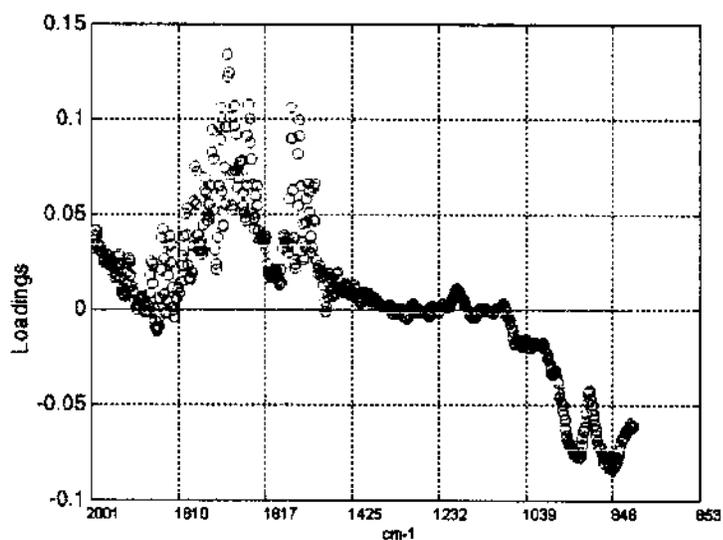


Figura 6.14 - Sub-espectro dos "loadings" na componente principal 2.

Tal comportamento pode ser um indicio de que entre níveis próximos de álcali não ocorre somente uma modificação quantitativa da lignina, mas também uma modificação estrutural da lignina residual.

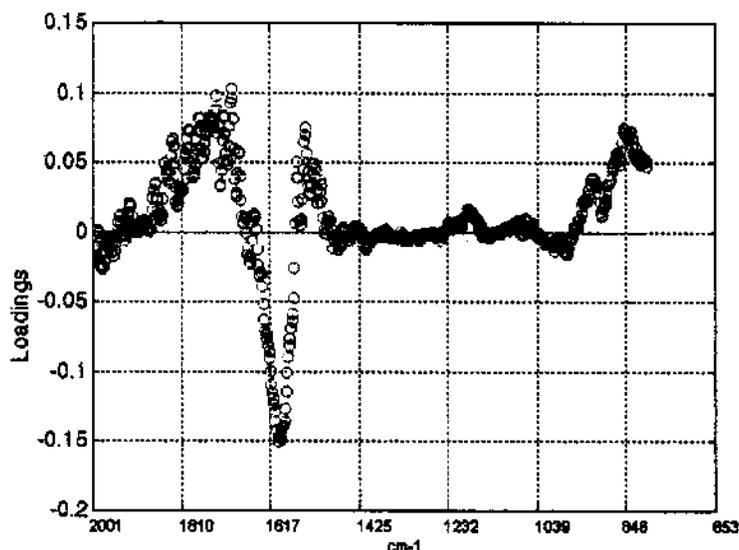


Figura 6.15 - Sub-espectro dos loadings na componente principal 3.

Os espectros de micro-FTIR, apresentados na Figura 6.16, foram pré-processados de maneira similar aos espectros de DRIFT, porém foram normalizados em 1870 cm^{-1} . O tratamento da matriz de dados pelo método de análise de componentes principais obteve um modelo que pode descrito por três componentes principais que representam 47,7%, 34,4 % e 9,40 % da variação, respectivamente.

Os "scores" em função das componentes principais 1, 2 e 3 são apresentados na Figura 6.17, onde novamente a primeira componente separa as amostras obtidas em extremos de álcali, enquanto que as componentes 2 e 3 separam as amostras obtidas em níveis imediatamente próximos.

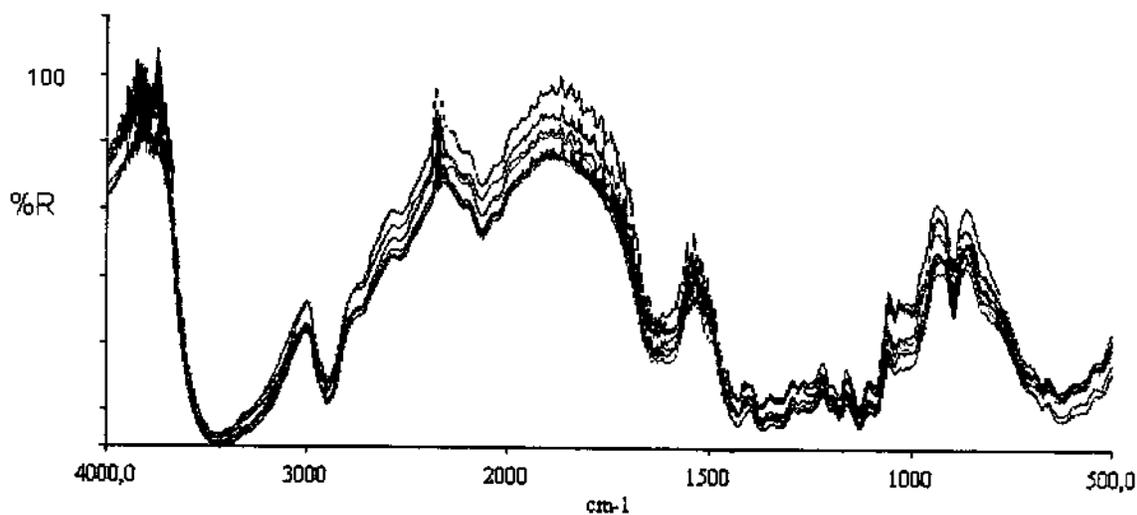


Figura 6.16 - Espectros obtidos em micro FTIR para polpas experimentais

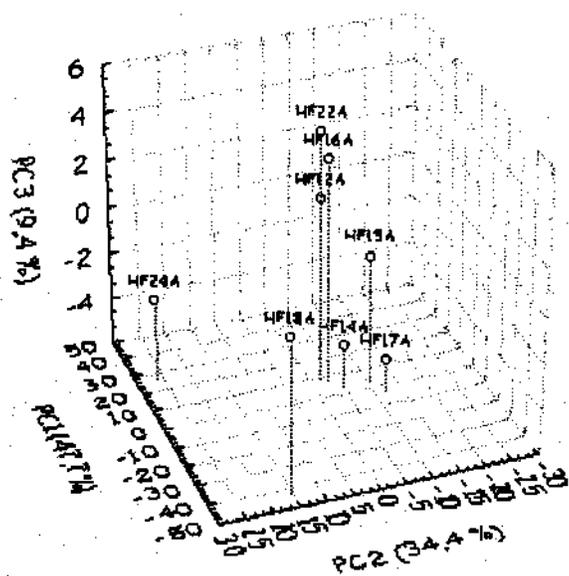


Figura 6.17 - "Scores" nas componentes principais 1, 2 e 3 para espectros micro-FTIR de polpas experimentais. Os números nas identificações das amostras indicam o álcali ativo empregado na polpação.

A Figura 6.18 apresenta o sub-espectro dos "loadings" na componente principal 1 onde

são observadas bandas de $\nu\text{C-O}$ (980 cm^{-1} , 1039 cm^{-1} , 1058 cm^{-1}), δOH combinado (1098 cm^{-1}), $\nu\text{C-O-C}$ (1160 cm^{-1}), $\nu\text{C=C}$ de aromático (1500 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} , 1574 cm^{-1}) e $\nu\text{C=O}$ (1712 cm^{-1} e 1670 cm^{-1}). Tais bandas são características de lignina, celulose e hemiceluloses.

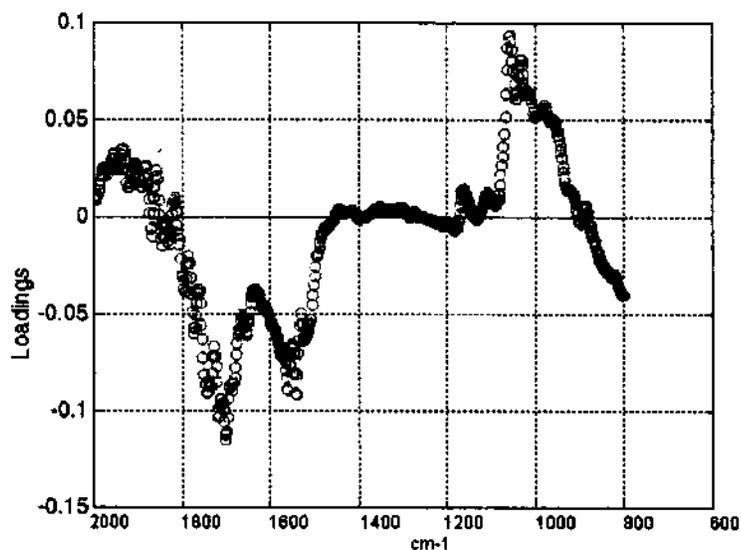


Figura 6.18 - *Sub-espectro dos "loadings" na componente principal 1 para os espectros de micro-FTIR.*

As Figuras 6.19 e 6.20 apresentam os sub-espectros de "loadings" nas componentes principais 2 e 3.

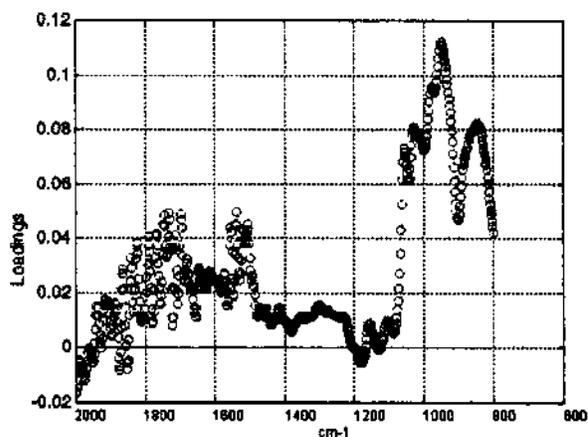


Figura 6.19 - *Sub-espectro dos "loadings" na componente principal 2.*

As bandas dos sub-espectros também podem ser atribuídas a lignina, celulose e hemiceluloses e ocorrem praticamente nas mesmas posições que as bandas do sub-espectro da componente principal 1. O sub-espectro da componente 2 apresenta maior contribuição de bandas referentes a carboidratos que as demais componentes.

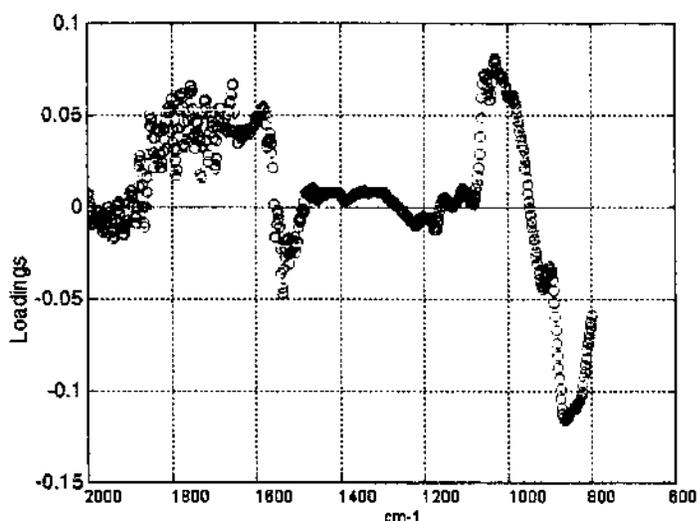


Figura 6.20 - Sub-espectro dos "loadings" na componente principal 3.

As técnicas de DRIFT e micro-FTIR fornecem informações distintas das mesmas amostras investigadas, embora separem as diferenças em função de níveis extremos de álcali na primeira componente principal e as diferenças entre níveis imediatamente próximos nas componentes 2 e 3. Os sub-espectros obtidos em DRIFT apresentam praticamente bandas referentes a lignina enquanto que os sub-espectros obtidos com a técnica de micro-FTIR apresentam bandas de lignina, celulose e hemiceluloses. As bandas de lignina nos sub-espectros também são distintas nas duas técnicas, ênfase na banda de 1595 cm^{-1} em DRIFT em relação a ênfase em 1560 cm^{-1} e 1574 cm^{-1} em micro-FTIR. Bandas de carbonilas em 1670 cm^{-1} e 1712 cm^{-1} também são enfatizadas em micro-FTIR.

As diferenças observadas nas técnicas de infravermelho possivelmente estão associadas a área amostrada pelo feixe espectral. A técnica de micro-FTIR obtém

informação de um cilindro com alguns μm de altura e raio de $5,6 \mu\text{m}$ enquanto que a técnica de DRIFT obtém informação de um cubo com alguns μm de laterais e com face de 1 mm^2 de área. Os resultados indicam a heterogeneidade do material, uma vez que a distribuição de lignina e carboidratos não é regular em diferentes áreas amostradas, bem como as características estruturais distintas da lignina, com tendência para compostos carbonílicos em menores volumes e compostos aromáticos para maiores volumes amostrados.

6.2 - Caracterização de superfície das polpas de *Eucalyptus grandis*

A caracterização da superfície das polpas foi feita empregando métodos que possibilitam a investigação morfológica, composição química, densidade de carga, caráter ácido-base e de propriedades termodinâmicas superficiais. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

6.2.1 - Morfologia superficial

As imagens obtidas em microscopia eletrônica de varredura e apresentadas na Figura 6.21 indicam que a carga alcalina empregada afeta a microestrutururação superficial, aumentando a rugosidade e provocando a remoção de camadas superficiais, possivelmente frações das camadas S1 e S2. O diâmetro médio das fibras também diminui com o aumento do álcali, confirmando os dados obtidos via analisador óptico Kajaani.

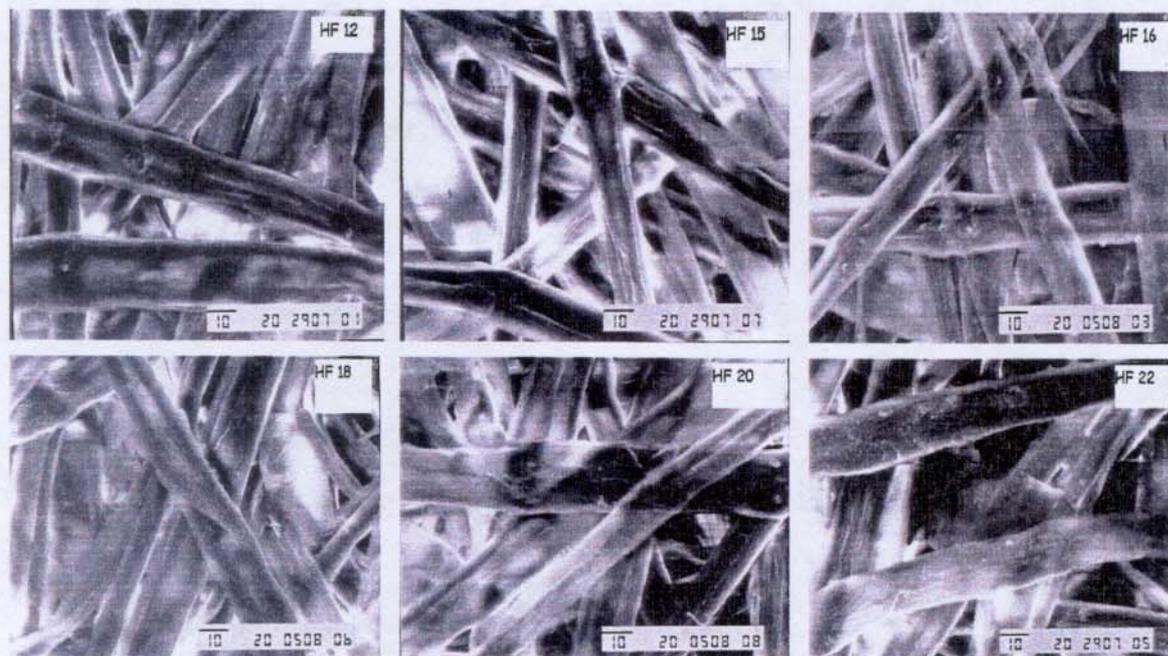


Figura 6.21 - Fotomicrografias da superfície de polpas experimentais, aumento de 1000 vezes, modo de elétrons secundários. A carga alcalina afeta a microestruturação superficial.

6.2.2 - Densidade superficial específica de carga

A Figura 6.22 apresenta a variação da densidade superficial específica de carga em função da carga alcalina empregada indicando que maiores cargas produzem amostras com menores quantidades de grupos ionizáveis disponíveis na superfície. Possivelmente o processo de polpação esteja removendo camadas com composições químicas distintas e as camadas remanescentes apresentam menor quantidade de grupos ionizáveis. Outra possibilidade é do efeito de grupos que tendem a precipitar sobre a superfície da fibra em amostras com menor carga alcalina, como por exemplo lignina e xilana, contribuindo com grupos ionizáveis aniônicos como ácidos carboxílicos por exemplo.

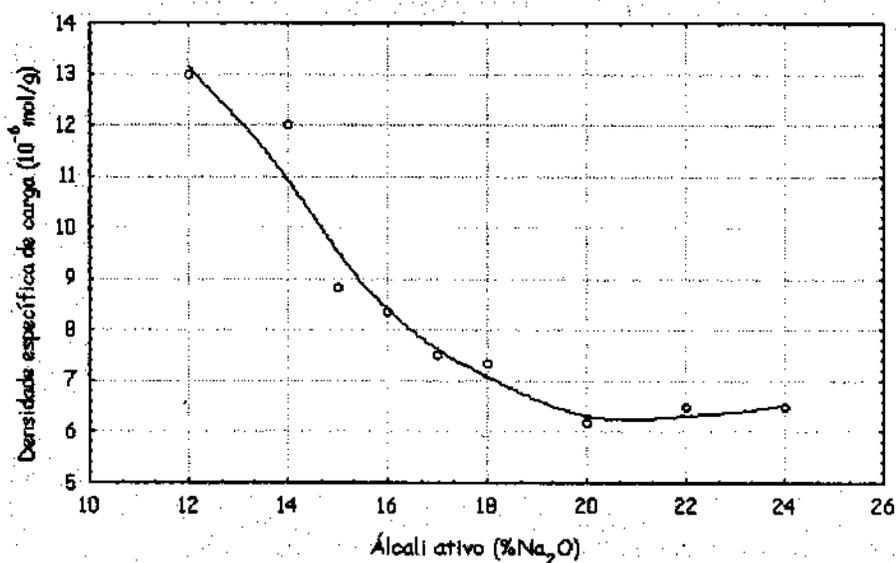


Figura 6.22 - Densidade superficial específica de carga versus álcali ativo. Maiores densidades são observadas para amostras obtidas com álcali ativo mais baixo.

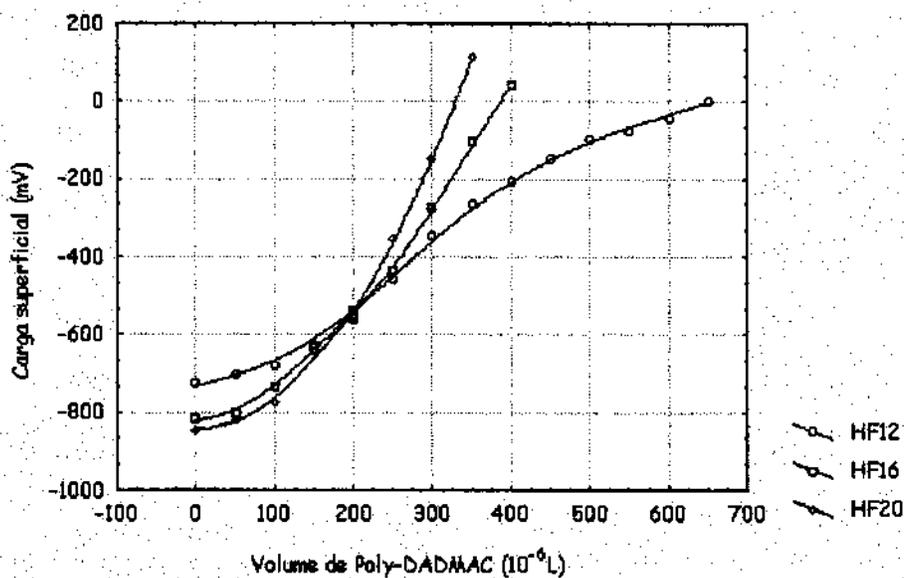


Figura 6.23 - Curvas de titulação com polímero catiônico para as amostras HF12, HF16 e HF20. Cada trecho linear em uma curva corresponde ao consumo de polímero por um tipo de carga superficial. Os números na identificação das amostras indicam o nível de álcali ativo empregado na polpação.

A determinação da densidade superficial específica de carga é feita através de uma titulação com um polímero catiônico até que a carga superficial seja nula. A análise do perfil da curva de titulação fornece indícios sobre as espécies presentes na superfície. A densidade de carga superficial varia com o álcali de maneira quantitativa e qualitativa, conforme indicado nas Figuras 6.22 e 6.23.

6.2.3 - Propriedades termodinâmicas de superfície

A Figura 6.24 apresenta os dados de propriedades termodinâmicas de superfície em função do álcali empregado na polpação para a produção de cada amostra. Os dados de energia livre superficial crítica indicam que as amostras obtidas com menor concentração de álcali apresentam maior caráter hidrófobo que aquelas obtidas com maior concentração, indicando a possível presença de maior concentração de lignina e extrativos na superfície.

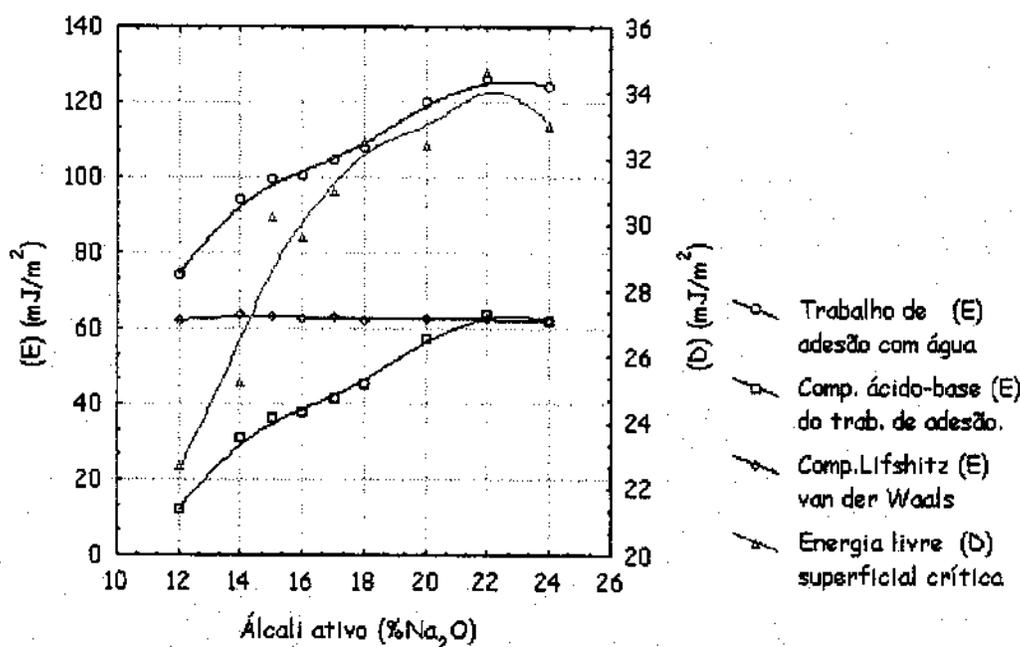


Figura 6.24 - Propriedades termodinâmicas de superfície e álcali ativo.

Os dados de trabalho de adesão com água confirmam o caráter hidrófobo das amostras obtidas com menor álcali entretanto o componente ácido-base do trabalho de adesão, que está associada às interações químicas específicas ao longo da interface sólido-líquido, incluindo as pontes de hidrogênio, varia mais extensivamente que a componente de Lifshitz-van der Waals, que praticamente permanece constante, indicando que as diferenças de trabalho de adesão com a água entre as amostras estão relacionadas com a composição química da superfície destas.

6.2.4 - Caráter ácido-base

O caráter ácido-base da superfície das amostras de polpas é investigado com a técnica de titulação de ângulo de contato, onde o componente ácido-base do trabalho de adesão é estimado em função do pH da solução de prova. A Figura 6.25 apresenta as curvas de titulação de ângulo de contato para as amostras de polpas onde pode-se observar que as regiões das extremidades ácida e básica apresentam maiores trabalhos de adesão para praticamente todas as amostras. As amostras obtidas com menores concentrações de álcali apresentam maiores trabalhos de adesão em regiões de alto pH. Este comportamento é um indício de predominância de caráter ácido na superfície das amostras, uma vez que o maior trabalho de adesão é decorrência da afinidade de sítios ácidos por grupos da base da solução de prova. As amostras obtidas com álcali mais alto apresentam um comportamento inverso ou seja apresentam maiores trabalhos de adesão na região de baixo pH, indicando que há predominância de sítios básicos na superfície.

As amostras que apresentam predominância de sítios ácidos e básicos apresentam inflexões nas curvas de titulação, o ponto médio da faixa de pH antes do ponto de inflexão é definida como o $pK_{1/2}$ da superfície ou seja a região onde 50% das espécies ionizáveis superficiais estão ionizadas (Berg e Jacob, 1993 b).

A variação do trabalho de adesão em função do pH e do caráter ácido-base em função da carga alcalina empregada na produção de polpas pode ser um parâmetro relevante para investigação de novas sequências de branqueamento, novos processos de colagem interna bem como a otimização de processos atualmente vigentes.

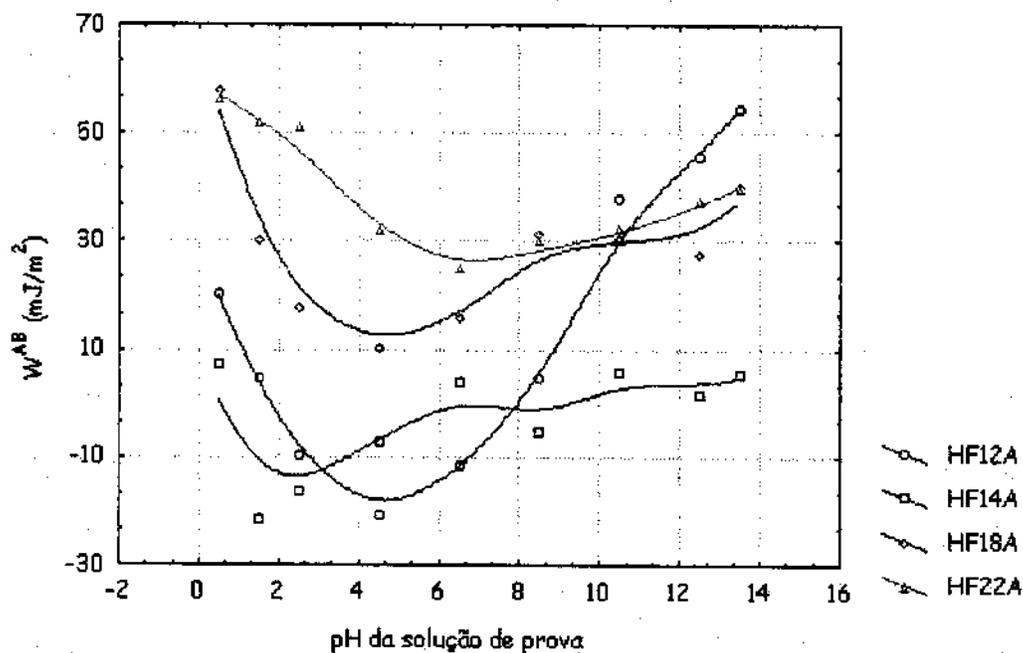


Figura 6.25 - Curvas de titulação de ângulo de contato para as amostras HF12A, HF14A, HF18A e HF22A. O caráter ácido base da superfície muda em função do álcali ativo empregado na obtenção da polpa. Os números na identificação das amostras indicam o nível de álcali ativo empregado na polpação.

6.2.5 - Composição química da superfície

A composição química da superfície foi investigada com métodos intrinsecamente sensíveis como XPS e TOF-SIMS. Os dados são apresentados a seguir.

6.2.5.1 - Espectrometria de fotoelétrons de raios X (XPS)

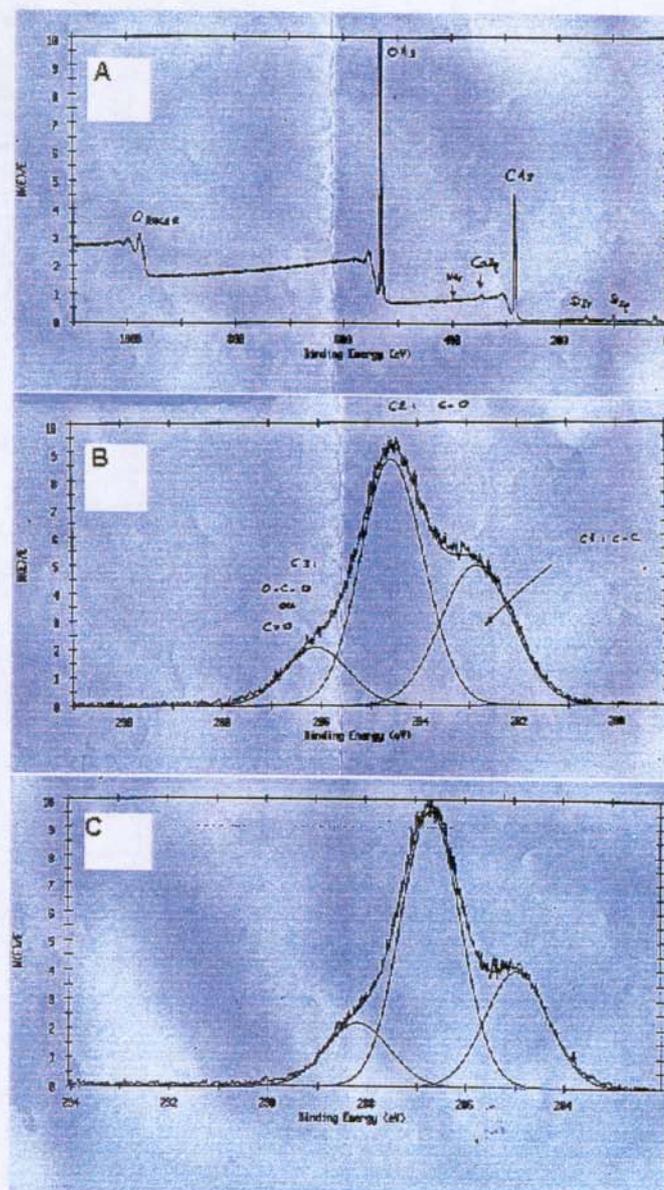


Figura 6.26 - Espectros de XPS de baixa (A) e alta (B, C) resolução obtidos para a polpa HF12A. Os espectros de alta resolução foram obtidos para amostras com (B) e sem (C) extração com acetona. Picos referentes a C4 de ácidos carboxílicos não foram observados.

A Figura 6.26 apresenta os espectros obtidos para polpas experimentais em condições com e sem extração com acetona. O pico de carbono C4, referente à ligações O=C-O,

não aparece nos espectros, até mesmo nas amostras extraídas. Tal comportamento é distinto do relatado para amostras de polpas kraft de *Pinus spp* (Laine e Stenius, 1996) e indica que grupos ácidos só podem estar presentes em regiões de espessura de camada inferior à sensibilidade da técnica ou seja 5-7 nm.

A Tabela 6.4 apresenta os dados de composição atômica das superfícies das polpas obtidas dos espectros de baixa e alta resoluções. O espectro de alta resolução apresenta um estudo do pico de carbono C1s obtido através de deconvolução matemática do pico.

TABELA 6.4 - Resultados de composição atômica e pico de C1s nas superfícies das amostras.

Técnica ⇒	XPS de Baixa Resolução						XPS de alta resolução - Estudo do pico de Carbono 1s			
	Amostra	% C	% O	% Si	% Ca	% Al	O/C	C1 (C-C)	C2 (C-O)	C3 (O-C-O) e (C=O)
HF12 (tal qual)	61,8	37,0	0,9	0,3	traços	0,60	33,1	54,7	12,2	0
HF12 (Extraída)	59,9	36,6	2,5	0,3	0,7	0,61	34,2	53,3	12,5	0
HF14 (tal qual)	59,6	38,5	0,8	0,4	0,7	0,65	31,6	55,0	13,4	0
HF14 (Extraída)	57,5	39,0	2,5	0,3	0,7	0,68	30,1	58,1	11,8	0
HF18 (tal qual)	59,0	39,0	0,9	0,4	0,7	0,66	30,3	56,6	13,1	0
HF18 (Extraída)	57,2	39,4	2,5	0,3	0,6	0,69	29,4	57,9	12,7	0
HF22 (tal qual)	58,9	39,3	0,8	0,3	0,7	0,67	27,3	58,6	14,1	0
HF22 (Extraída)	55,7	42,0	1,2	0,3	0,8	0,75	18,4	65,5	16,1	0

Os dados de relações O/C da Tabela 6.4 foram empregados para calcular a composição de lignina, extrativos e carboidratos na superfície (Carlsson,1996). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.5.

TABELA 6.5 - Composição química das superfícies de polpas experimentais.

Componente na superfície	HF12A	HF14A	HF18A	HF22A
Lignina (%)	44,0	30,0	28,0	16,0
Extrativos (%)	2,0	5,3	5,2	12,5
Carboidratos (%)	54,0	64,7	66,8	71,5

A composição química da superfície foi afetada pelo aumento do álcali ativo na polpação de forma que menores concentrações de lignina são observadas para

amostras com maiores níveis de álcali. Tal comportamento pode ser atribuído a remoção de fragmentos de lignina remanescente da lamela média à medida que o álcali aumenta ou diminuição da precipitação de lignina na fase final da polpação devido a maior disponibilidade de álcali residual conforme ilustrado na Figura 6.27.

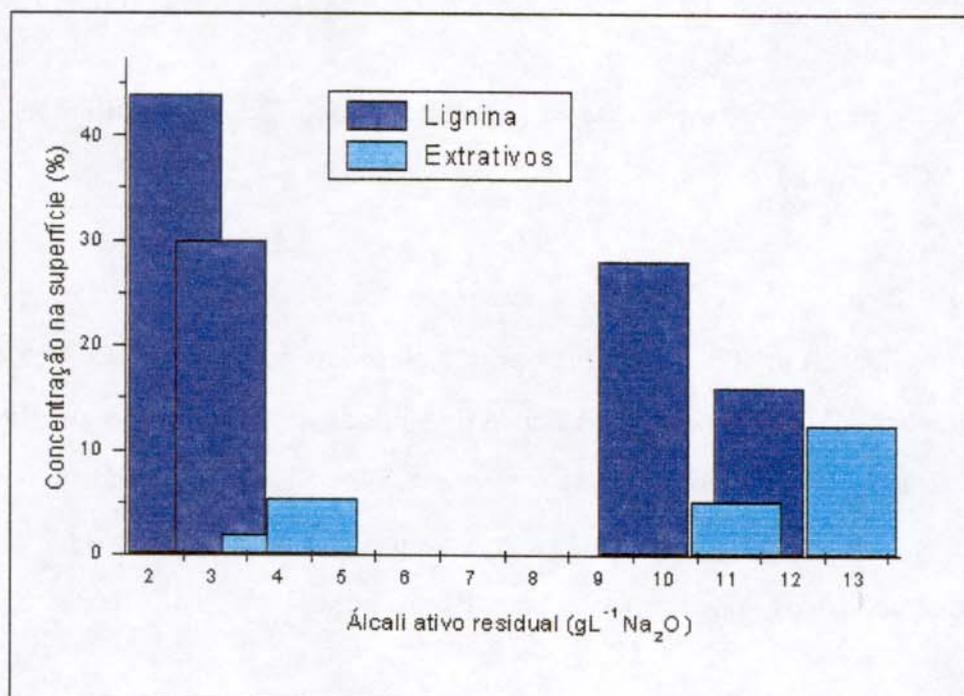


Figura 6.27 - Álcali residual versus concentração de lignina e extrativos na superfície. Em maiores concentrações de álcali residual são observados menores teores superficiais de lignina e maiores teores de extrativos.

Em consequência da remoção de lignina a concentração de carboidratos aumenta, porém a técnica de XPS não possibilita a distinção entre celulose e hemiceluloses na superfície.

Os extrativos apresentam um comportamento onde são observados maiores concentrações superficiais para os extremos superiores de álcali ativo, conforme já observado em outras investigações na literatura (Laine *et al*, 1994). A Figura 6.27 mostra a variação da concentração de extrativos com o álcali ativo residual, indicando

a possibilidade de precipitação ou a presença de extrativos ligados quimicamente em forma de ésteres na superfície das fibras. Maiores concentrações de álcali poderiam favorecer a clivagem desses ésteres que então seriam extraídos por solventes e aumentariam a relação O/C, em consequência maiores concentrações superficiais de extrativos são observadas.

6.2.5.2 - Espectrometria de massas de íon secundário acoplada a analisador de tempo de voo (TOF-SIMS).

As amostras HF12 e HF22 com e sem extração com acetona anteriormente investigadas pela técnica de XPS foram submetidas a caracterização pela técnica de TOF-SIMS (apêndice H), que apresenta maior sensibilidade à composição superficial que a técnica anterior. Foram obtidos espectros em TOF-SIMS em modos de íon negativo e positivo. Os espectros em modos negativo e positivo para a amostra HF 12A com e sem extração são apresentados na Figura 6.28 e na Figura 6.29 respectivamente.

As amostras apresentam espectros similares com pequenas diferenças nas intensidades dos picos observados. O espectro de íons positivos apresenta um conjunto de picos referentes a fragmentos de hidrocarbonetos (43,55,69,81 e 105 amu) enquanto que o espectro de íons negativos apresenta o pico de 17 amu (atomic mass units), referente a OH^- . A Tabela 6.6 apresenta a atribuição para os demais picos do espectro de íons negativos para amostras com e sem extração.

A técnica de TOF-SIMS remove não mais do que 1% da monocamada externa e conforme indicam os resultados dos espectros de íon negativo a camada mais externa da fibra é formada basicamente por extrativos, tais como ácidos graxos e campesterol.

TABELA 6.6 - Intensidades e atribuição dos picos observados no espectro TOF-SIMS de íon negativo obtido para amostras com e sem extração com acetona.

Amostra	255 amu (C ₁₆ H ₃₁ O ₂ -) Ácido Palmítico	277 amu (C ₁₈ H ₂₉ O ₂ -) Ácido Linolênico	281 amu (C ₁₈ H ₃₃ O ₂ -) Ácido Oleico	339 amu (C ₂₂ H ₄₃ O ₂ -) Ácido Docosânico	399 amu (C ₂₈ H ₄₇ O-) Campesterol
HF12	380	80	180	260	220
HF12 extraída	140	180	50	40	70
HF22	275	40	130	160	290
HF22 extraída	80	90	30	10	40

A extração com acetona reduz significativamente a intensidade dos picos referentes aos ácidos palmítico, oleico e docosânico bem como do campesterol. A redução é mais intensa para a amostra HF22, no entanto para ambas amostras observa-se um aumento de intensidade do pico atribuído ao ácido linolênico após a extração. Os espectros de XPS das amostras apresentam comportamentos distintos daqueles observados para amostras de *Pinus* spp, onde a relação O/C sofre um aumento significativo após a extração e picos C4 estão presentes. Os dados de TOF-SIMS indicam que os extrativos estão localizados a nível de monocamadas no *Eucalyptus* e por isso não são detectados em XPS. Em relação ao aumento do pico de ácido linolênico após extração é possível que este composto esteja associado de forma covalente com os carboidratos ou a lignina na superfície, por isso não pode ser removido por extração com solvente. O aumento da intensidade pode ser ocasionado pela remoção dos demais componentes.

Os picos observados para os espectros de íon positivo em regiões de alta massa (200-600 amu) são característicos de sais de ácidos carboxílicos e Ca²⁺ e íons tipo MH⁺, como por exemplo os picos em 257 amu no espectro da amostra HF 12A sem extração, referente a [C₁₅H₃₁COOH]H⁺ e [C₁₅H₃₁COO⁻]Ca⁺ (Brinen, 1993). Um conjunto de picos de 495, 523 e 551 amu é observado nas amostras sem extração e pode ser tentativamente atribuído a uma quinona, de estrutura não identificada.

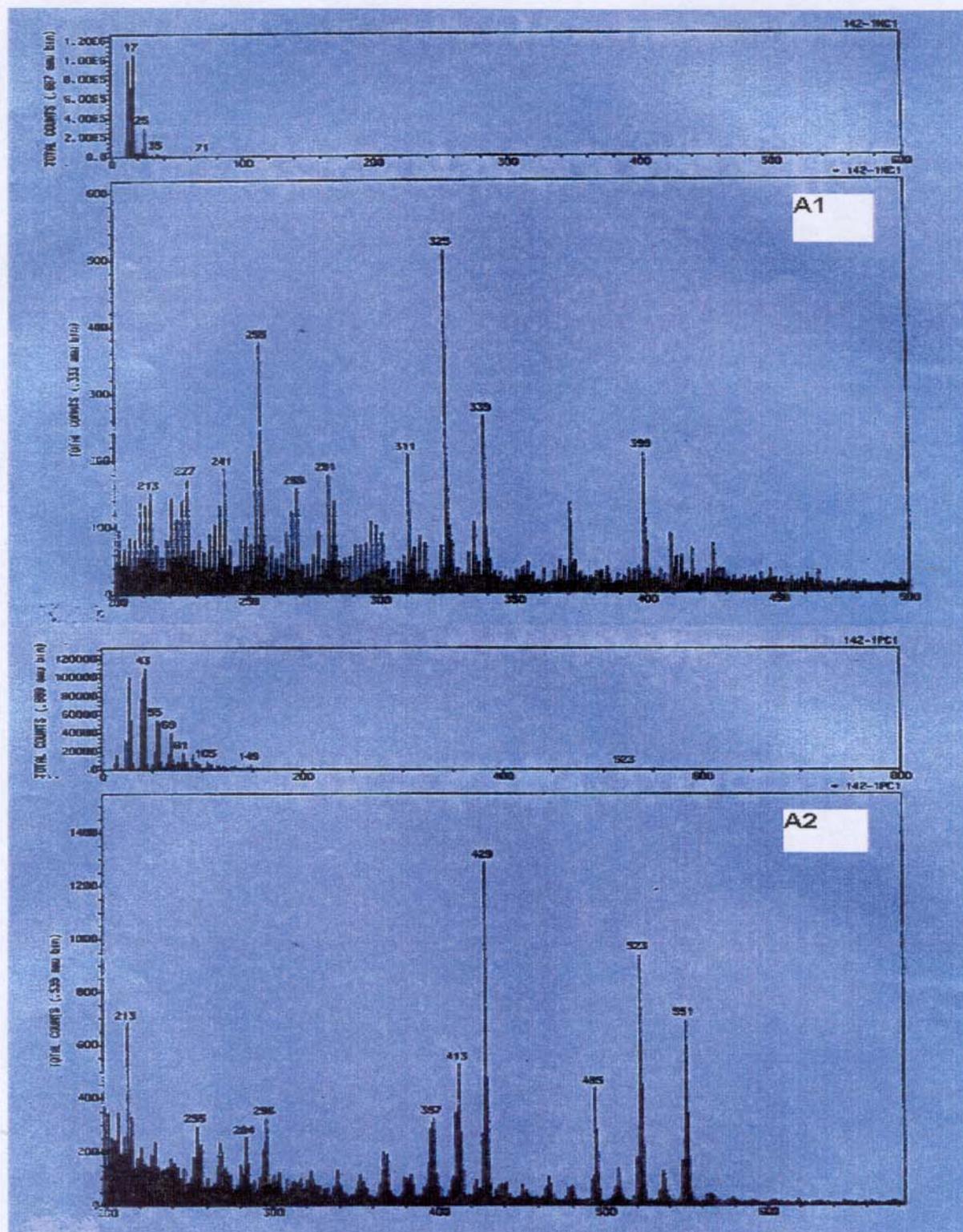


Figura 6.28 - Espectros em TOF-SIMS obtidos em modo negativo (A1) e positivo (A2) para a amostra HF12A sem extração com acetona.

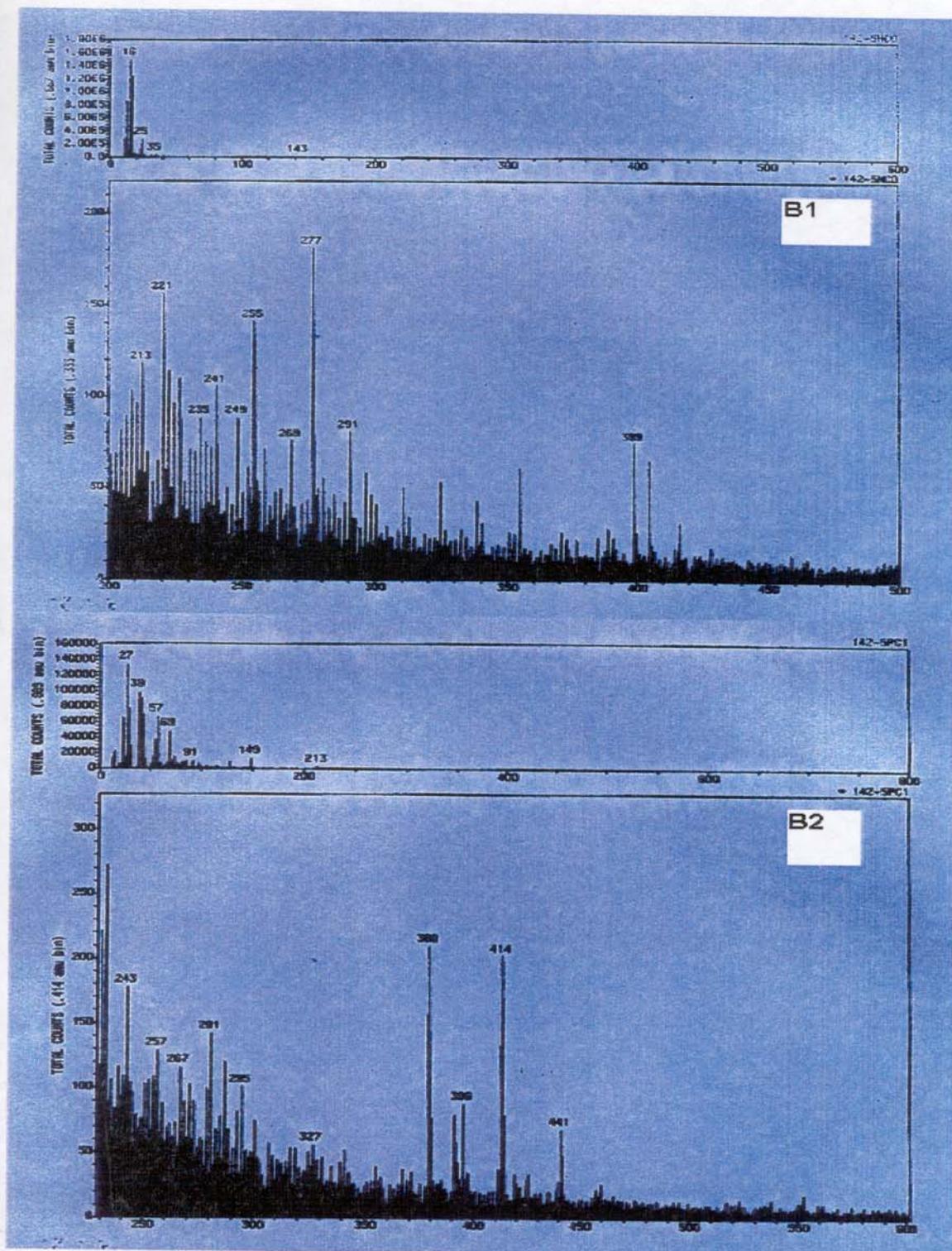


Figura 6.29 - Espectros em TOF-SIMS obtidos em modo negativo (B1) e positivo (B2) para a amostra HF12A com extração com acetona. O pico em 277 amu é observado no espectro de íon negativo na amostra extraída.

6.2.5.3- Espectrometria FTIR-ATR, DRUV e análise de componentes principais (PCA) .

As técnicas de FTIR-ATR (apêndice F) e DRUV foram empregadas para a investigação de superfícies em escala de profundidade ao redor de $1\mu\text{m}$. O método de análise de componentes principais foi empregado visando sistematizar a avaliação dos espectros. A Figura 6.30 apresenta os espectros obtidos em FTIR-ATR usando um cristal de ZnSe de ângulo 45° . O ângulo de incidência foi variado de acordo com o monitoramento de energia do feixe (Pihlajamaki et al, 1998) visando a menor penetração possível. A pressão de contato entre o cristal e a amostra foi rigorosamente controlada.

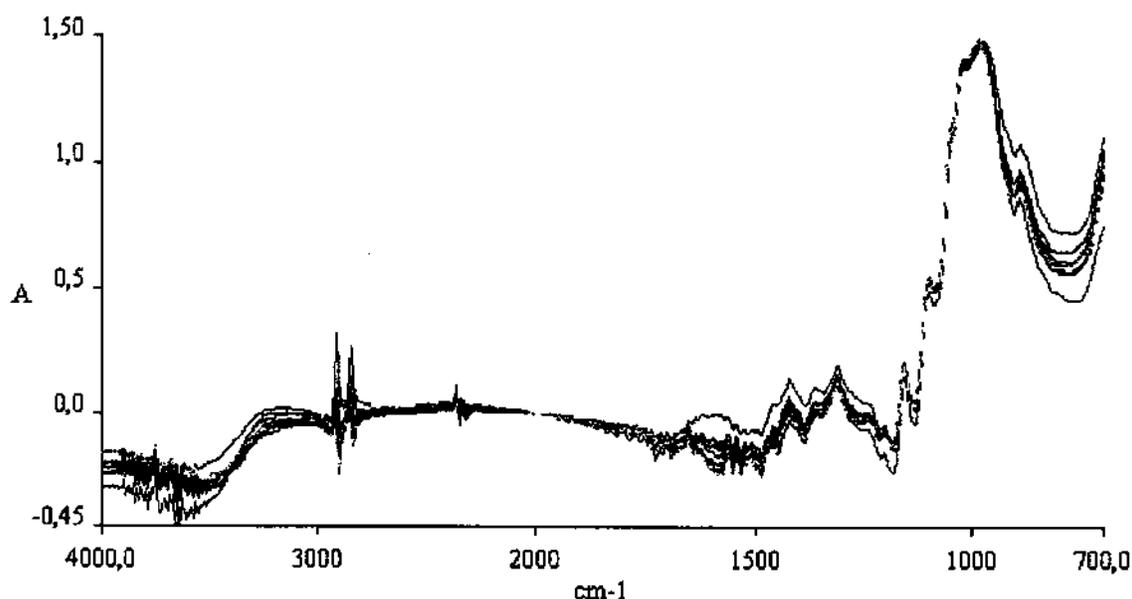


Figura 6.30 - Espectros de FTIR-ATR obtidos com cristal de ZnSe, ângulo de 45° para superfícies de polpas experimentais.

Os espectros foram pré-processados com alisamento iterativo (15-30 pontos) e normalizados em 1936 cm^{-1} . Uma matriz de dados foi construída e centrada na média antes da aplicação do método de análise de componentes principais.

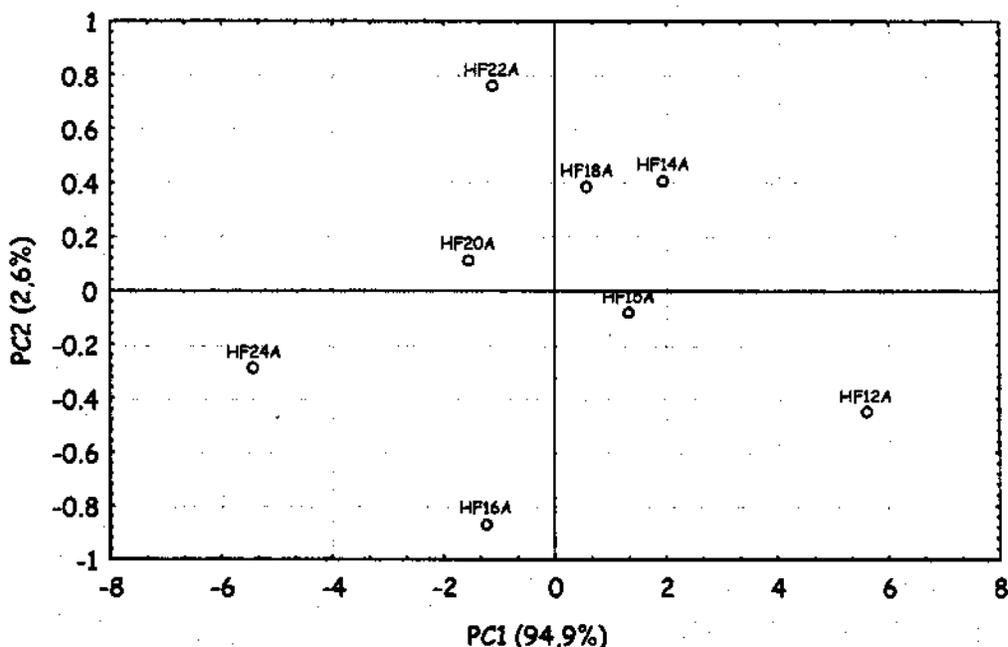


Figura 6.31 - "Scores" nas componentes principais 1 e 2 para os espectros de FTIR-ATR de superfície de polpas experimentais. Os números nas identificações das amostras indicam o nível de álcali ativo empregados na polpação.

O modelo de análise de componentes principais pode ser descrito por duas componentes que descrevem 94,9 % e 2,6 % da variação respectivamente. A Figura 6.31 apresenta os "scores" nas componentes 1 e 2. As amostras com distintas composições químicas de superfície, HF12 e HF22 são separadas pelas componentes principais em quadrantes distintos enquanto que as amostras com composição de superfície em níveis mais próximos HF14 e HF18, conforme determinado por XPS, estão localizadas em um mesmo quadrante.

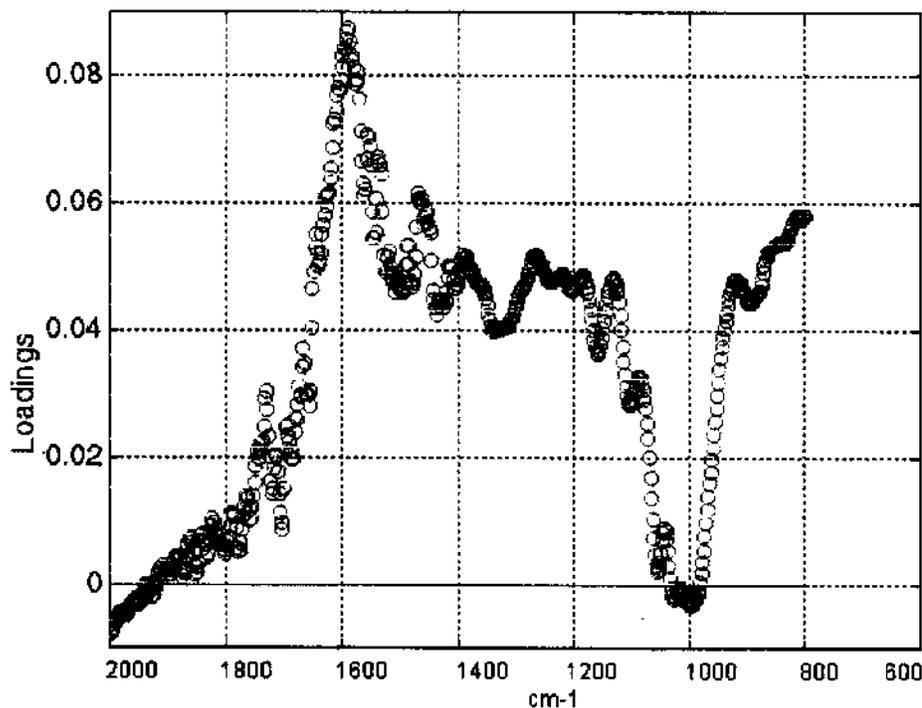


Figura 6.32 - Sub-espectro dos "loadings" na componente principal 1 para os espectros de FTIR-ATR.

A Figura 6.32 apresenta o sub-espectro dos "loadings" na componente principal 1. São observadas bandas referentes a lignina ($\nu\text{C}=\text{C}$ de aromático em 1595 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} , $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$ de arila éter em 1225 cm^{-1} e 1263 cm^{-1} , $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$ de alil éter em 1137 cm^{-1} e 1188 cm^{-1} , metoxila em 1410 cm^{-1} , $\delta\text{C}-\text{H}$ de aromático em 820 cm^{-1} , 850 cm^{-1} e 930 cm^{-1}), celulose e hemicelulose ($\nu\text{C}-\text{O}$ álcool primário em 1038 cm^{-1} e $\nu\text{C}-\text{O}$ álcool secundário em 1088 cm^{-1} , $\delta\text{O}-\text{H}$ em 1350 cm^{-1}) e extrativos ($\delta\text{C}-\text{H}$ em 1388 cm^{-1} e 1463 cm^{-1}). As bandas referentes a lignina apresentam características acentuadas de guaiacila propano. A carbonila em 1725 cm^{-1} pode ser dos extrativos, da lignina ou de hemiceluloses.

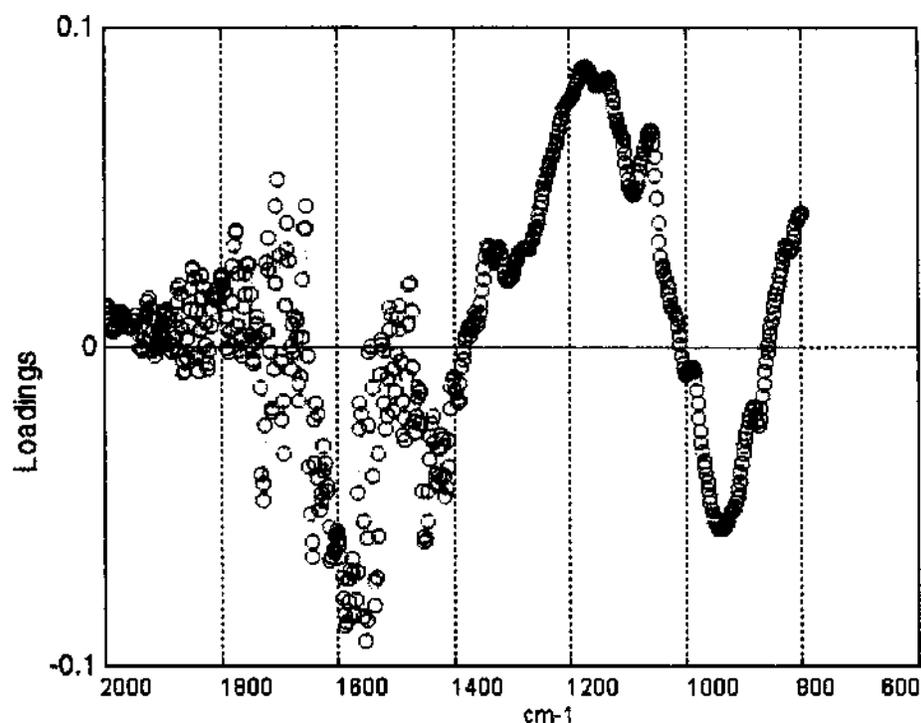


Figura 6.33 - *Sub-espectro das loadings na componente principal 2 para os espectros de FTIR-ATR de polpas experimentais.*

A Figura 6.33 apresenta o sub-espectro obtido para a segunda componente principal. As bandas observadas também são referentes a lignina, celulose, hemiceluloses e extrativos.

Os dados de FTIR-ATR indicam que a lignina presente na superfície tem características químicas diferentes da lignina do interior das fibras, conforme investigado pela técnica de DRIFT e micro-FTIR. A lignina de superfície apresenta estruturas aromáticas com ênfase para bandas de estruturas guacil propano enquanto que a lignina do interior apresenta bandas características de estruturas guaiacila e siringila propano (Fengel e Weneger, 1984).

A técnica de DRUV foi empregada visando obter informações sobre cromóforos na superfície das amostras. O espectros de DRUV são apresentados na Figura 6.34.

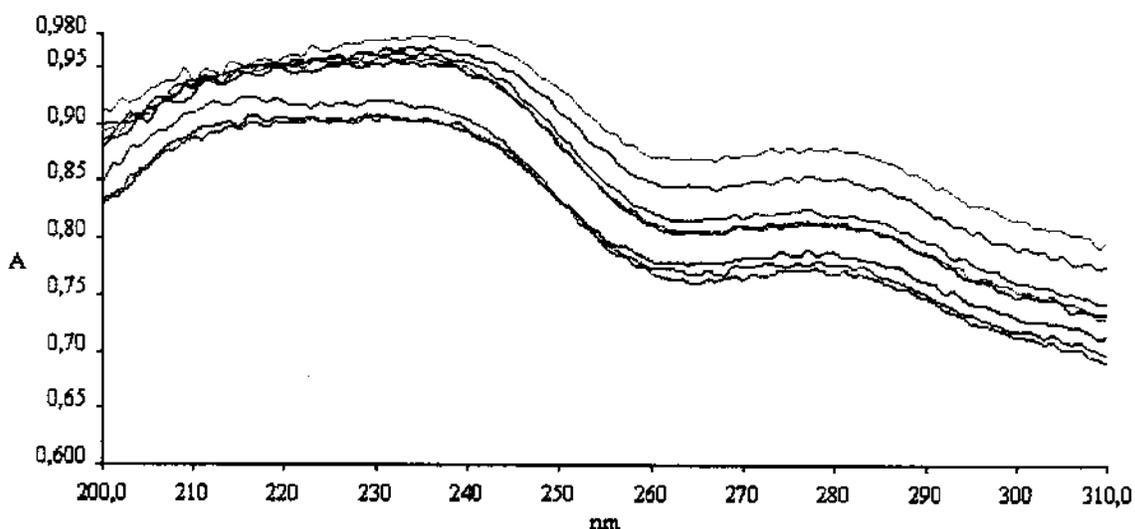


Figura 6.34 - Espectros de DRUV obtidos da superfície de polpas experimentais.

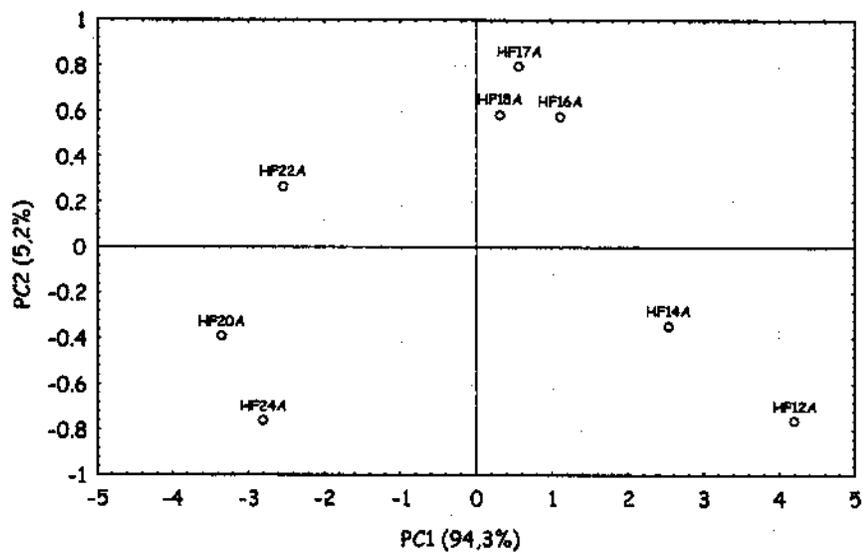


Figura 6.35 - "Scores" nas componentes principais 1 e 2 para os espectros DRUV obtidos na superfície de polpas experimentais. Os números nas identificações das amostras indicam o nível de álcali ativo empregados na polpação.

Os espectros de DRUV foram pré-processados empregando tratamento de Kubelka-Munk, visando eliminar efeitos de espalhamento da radiação. Uma matriz de dados com os espectros pré-processados foi construída e centrada na média, antes da execução da análise de componentes principais.

O modelo de análise de componentes principais pode ser descrito por duas componentes que descrevem respectivamente 94,3 % e 5,2 % da variação. Os "scores" nas componentes principais 1 e 2 são apresentados na Figura 6.35 onde é possível observar que amostras obtidas com níveis de álcali próximos são posicionadas em um mesmo quadrante.

A Figura 6.36 apresenta o sub-espectro representado pelos "loadings" na componente principal 1. O sub-espectro apresenta uma pobre definição de picos, no entanto podem ser observados picos em 248 nm e 280 nm.

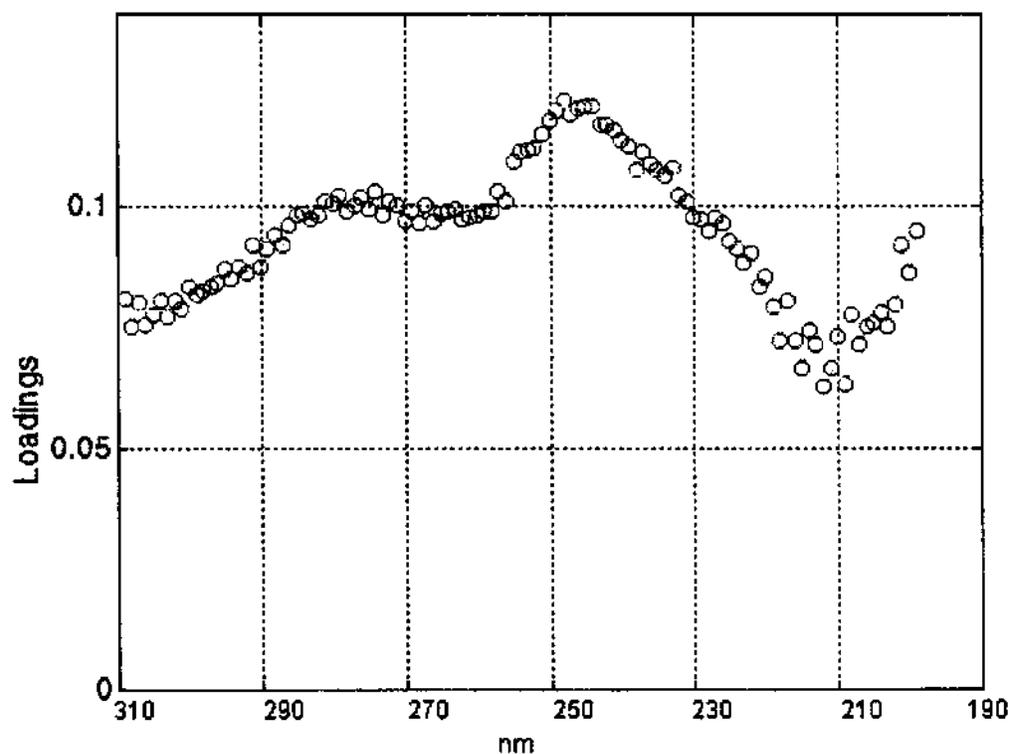


Figura 6.36 - Sub-espectro dos "loadings" na componente principal 1 para espectros DRUV.

As banda em 248 e 280 nm observadas no sub-espectro da primeira componente principal podem ser atribuídas tentativamente a grupos ionizados guaiacila e siringila da lignina conforme Hon e Shiraishi (1991). Ambas atribuições são tentativas uma vez que espectros de UV tem limitada aplicação interpretativa.

A Figura 6.37 apresenta os "loadings" na componente principal 2. O sub-espectro não apresenta picos mas indica um comportamento médio das diferenças observadas entre os espectros das amostras obtidas em níveis de álcali próximos.

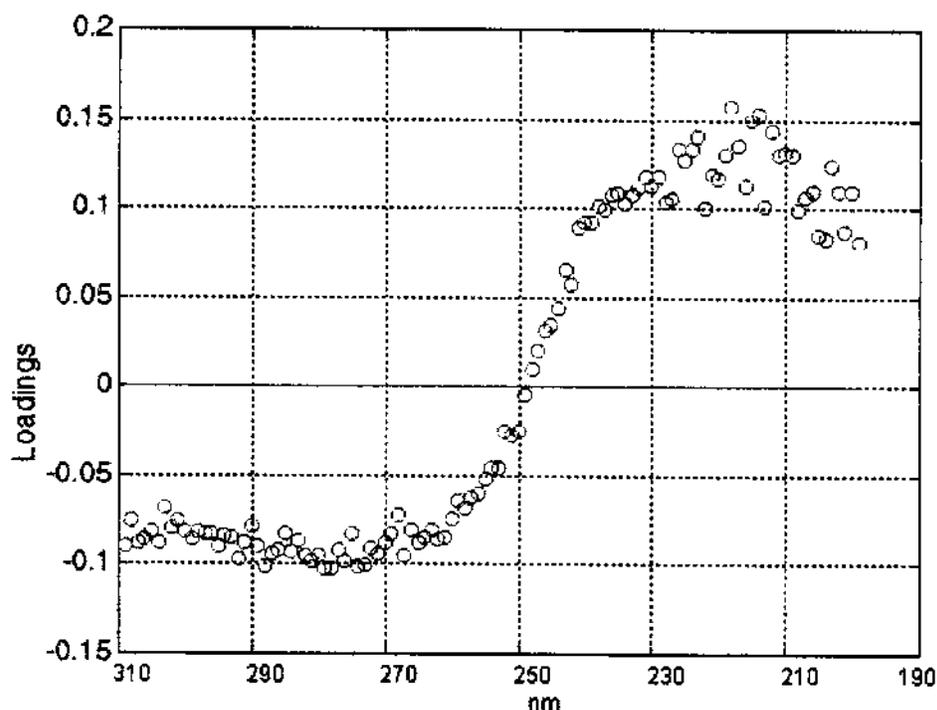


Figura 6.37 - Sub-espectro de "loadings" na componente principal 2 para os espectros de DRUV.

6.3 - Conclusão

As composições químicas total e da superfície são afetadas pelo álcali ativo da polpação. Compostos amorfos são removidos, a cristalinidade aumenta, a largura da fibra diminui e a absorção de água aumenta a medida que maiores níveis de álcali são aplicados. O emprego de cavacos pequenos em ciclos curtos de polpação pode permitir a redução da sulfidez e do ciclo de polpação, aumentando o rendimento e o retorno econômico do processo (6.1).

As concentrações de lignina, carboidratos e extrativos na superfície são afetadas pelo álcali ativo (6.2.5). A concentração de lignina na superfície diminui e as concentrações de carboidratos e extrativos aumentam com o aumento dos níveis de álcali (6.2.5.1). A camada mais externa da superfície é recoberta por extrativos, dentre eles ácidos palmítico, oleico, docosanóico e campesterol, conforme as evidências obtidas por TOF-SIMS. Há uma suspeita de que o ácido linoleico apresenta ligação covalente com outros componentes da superfície, por isso não é extraído com acetona (6.2.5.2).

A energia livre superficial crítica e o trabalho de adesão com a água aumentam e densidade específica de carga diminui a medida que a lignina da superfície é removida. O componente ácido-base do trabalho de adesão é o responsável pelo aumento do trabalho de adesão, uma vez que o componente de Lifshitz van der Waals permanece praticamente constante (6.2.3). O perfil da titulação para determinação da densidade específica de carga indica a presença de diferentes sítios de carga na superfície das amostras em função da composição da carga alcalina aplicada. Amostras com maiores teores de lignina na superfície e que foram obtidas em menores níveis de álcali apresentam pelo menos três diferentes sítios de carga superficiais enquanto que amostras obtidas em maiores níveis de álcali apresentam um ou dois sítios (6.2.2).

O caráter ácido base também é significativamente afetado pelo álcali de forma que amostras com maior teor de lignina na superfície apresentam uma superfície com

caráter predominantemente ácido enquanto que amostras com menores teores de lignina na superfície apresentam caráter predominantemente básico (6.2.4).

As técnicas de DRIFT-FTIR e micro-FTIR não são técnicas intrínsecamente sensíveis a superfície e fornecem informações da composição química total das amostras, no entanto as diferentes técnicas tem diferentes áreas de amostragem e conseqüentemente detectam diferentes características espectrais de uma mesma amostra. As principais diferenças estão relacionadas a ênfase aos grupos carbonila detectados na técnica de micro-FTIR em relação à ênfase aos grupos aromáticos detectados na técnica de DRIFT. Tais diferenças são ocasionadas possivelmente pela heterogeneidade da superfície e pela diferença das áreas amostradas. A técnica de FTIR-ATR indica que a lignina da superfície tem uma acentuada contribuição de grupos guaiacila (6.1.3).

A investigação de características da superfície possibilita o desenvolvimento de novas etapas e processos de branqueamento bem como a criação de novos materiais compostos.

CAPÍTULO 7

**INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS DO REFINO NA
COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SUPERFÍCIE DA POLPA DE
*Eucalyptus***

Capítulo 7

INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS DO REFINO NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SUPERFÍCIE DA POLPA DE *Eucalyptus*

Refino é um processo importante na produção de papel pois possibilita a obtenção de níveis de resistência físico-mecânicas mais altos, melhor formação de folha e contribui para a floculação através de um tratamento mecânico superficial.

Os efeitos principais do tratamento mecânico na estrutura das fibras são a fibrilação interna, fibrilação externa e a redução do comprimento da fibra por corte (Clark, 1978).

O efeito de fibrilação interna provoca um abaulamento na estrutura das fibras, com um aparente aumento na largura e diminuição da coesão entre camadas que sustentam a fibra, como consequência ocorre um aumento da flexibilidade do material. O efeito de fibrilação externa provoca a formação de camadas delaminadas na superfície da fibra e que estão envolvidas em ligações fibra-fibra e na retenção física de carga mineral e pigmentos. O corte da fibra gera partículas finas que preenchem espaços vazios que contribuem também para a formação da folha e para a ligação entre as fibras.

Além dos efeitos principais existem efeitos secundários do tratamento que são a compressão longitudinal das fibras, principalmente quando o teor de sólidos no refino é maior que 20 %, mudança de forma da fibra por dobramento e formação de escombro superficial associado a fibrilação externa e a redução de comprimento. O tratamento mecânico também promove um inchamento da fibra que aumenta a retenção de água em sua estrutura que pode ser medida através de métodos de drenabilidade como o Schopper Riegler (SCAN C 19:65) e Freeness (TAPPI T227 om 94) ou por método de valor de retenção de água.

As propriedades de ligação e a área superficial específica aumentam no processo de refino, que também depende do tipo de equipamento empregado (Mohlim e Miller,

1995). Relações entre a composição química da superfície e refino ainda são pouco investigadas e constituem o assunto do presente capítulo.

7.1 - Refinação PFI

O equipamento PFI tem esse nome como uma abreviação do nome do instituto norueguês que o desenvolveu (Papirindustries Forsknings Institutt) e consiste num dispositivo formado por um rolo ranhurado que tem propulsão por motor e um recipiente móvel, onde a amostra de polpa é colocada em contato com a parede. A pressão entre o rolo e a parede é controlada e mantida constante ($1,33 \pm 0,01 \text{ N/m}^2$) enquanto o rolo gira a 1440 rpm e o recipiente a 770 rpm. O teor de sólidos na refinação é de 10 % m/m e o número de revoluções do rolo é quantificado, bem como a energia consumida no processo. A Figura 7.1 apresenta o rolo, o recipiente e a ação de ambos sobre uma amostra de polpa colocada em seu interior.

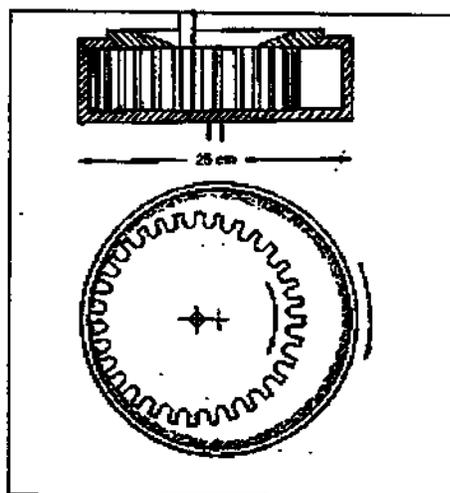


Figura 7.1 - Dispositivos de um moinho PFI (Clark, 1978). O rolo ranhurado interno gira a 1440 rpm e o recipiente de acomodação da polpa a 770 rpm.

7.2 - Efeitos da refinação em características gerais das polpas

As polpas experimentais HF12, HF14, HF18 e HF22, onde o número da identificação indica o nível de álcali da polpação, foram refinadas em moinho PFI e divididas em sub-amostras identificadas pelas letras A, B, C, D e E de acordo com os níveis de refinação. Os efeitos da refinação nas características das polpas experimentais podem ser observadas na Tabela 7.1. O número de revoluções e a energia consumida no refino indicam a extensão do tratamento, enquanto que a resistência a drenagem indica que a medida que o refino evolui as amostras retêm maior quantidade de água. As amostras HF12 e HF14 que apresentam maiores concentrações de xilana e menor cristalinidade consomem menos energia para o refino ou seja atingem valores de resistência a drenagem mais alto para uma mesma energia aplicada em relação as demais amostras.

TABELA 7.1 - Efeitos da refinação em características das polpas experimentais.

Amostra	Revoluções PFI	Energia Consumida no Refino (kW/h)	Resistência à Drenagem (SR)	Resistência Ar Gurley (s/100mL)	Volume Específico (cm ³ /g)	Espessura da folha (µm)	Coefficiente de Espalhamento de Luz (m ² /kg)
HF12A	0	0	15	0,7	2,11	171,3	26,9
HF12B	1500	2	20	1,9	1,77	134,1	29,3
HF12C	3000	4	26	4,9	1,64	123,7	25,3
HF12E	6000	7	41	32,1	1,40	104,8	25,1
HF14A	0	0	17	0,9	2,11	158,0	28,1
HF14B	1500	2	19	1,9	1,77	134,4	22,6
HF14C	3000	4	25	4,6	1,64	124,1	22,2
HF14D	4500	5	30	12,4	1,55	114,9	22,0
HF14E	6000	7	41	38,9	1,48	111,1	21,5
HF18A	0	0	17	0,7	2,23	171,5	32,3
HF18B	1500	2	21	1,6	1,83	135,1	30,9
HF18C	3000	4	25	3,0	1,71	125,0	27,1
HF18D	4500	5	31	6,4	1,64	117,8	27,2
HF18E	6000	7	38	11,6	1,56	112,4	26,2
HF22A	0	0	16	0,4	2,62	200,9	40,8
HF22B	1500	2	20	1,1	2,19	159,1	35,4
HF22C	3000	4	24	2,0	1,77	129,1	32,4
HF22D	4500	5	29	3,4	1,70	127,6	30,7
HF22E	6000	7	34	5,9	1,60	120,1	30,2

Os efeitos nas folhas formadas com as polpas refinadas podem ser observados em parâmetros como resistência ao ar Gurley, volume específico da folha, espessura da folha e coeficiente de espalhamento de luz.

O volume específico e a espessura das folhas diminuem com o refino indicando que o tratamento mecânico provoca uma delaminação superficial e o abaulamento das fibras diminui a resistência à compressão do material durante a prensagem e secagem da folha. Os dados de resistência ao ar Gurley e coeficiente de espalhamento de luz indicam que as amostras HF 18 e HF22 apresentam maiores vazios entre as fibras e consequentemente podem apresentar menores áreas de ligação fibra-fibra.

7.2.1 - Emprego de espectrometria NIRDR e Análise de Componentes Principais para investigação dos efeitos do refino na composição química total

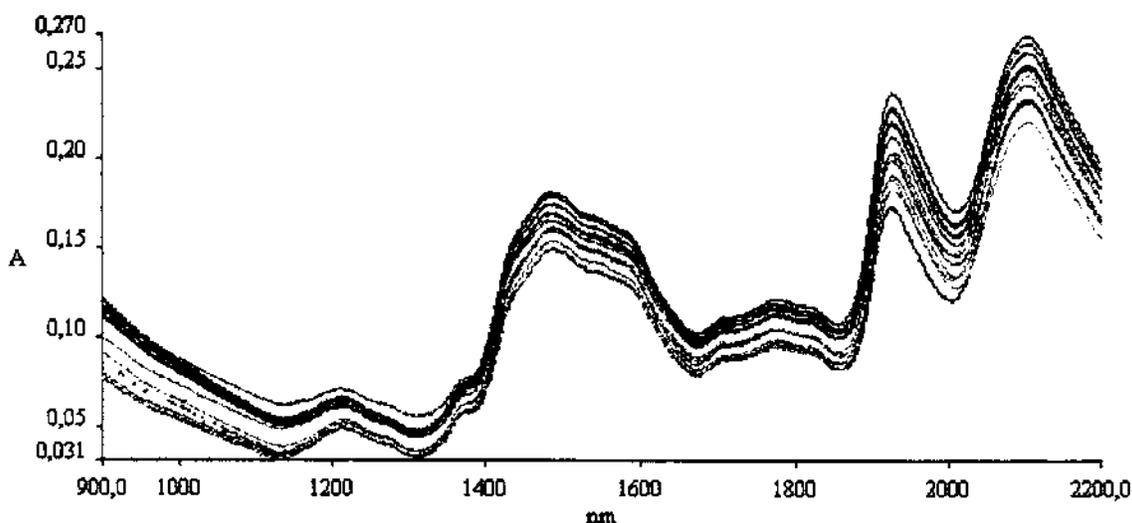


Figura 7.2 - Espectros de NIRDR obtidos para polpas experimentais submetidas ao processo de refinação PFI.

A técnica de NIRDR foi empregada visando avaliar o efeito do processo de refino na composição química total das polpas. Uma matriz de dados contendo espectros de

amostras em diferentes níveis de refino após pré-processamento de Kubelka-Munk foi construída e a análise de componentes principais foi executada. O modelo obtido pode ser descrito por duas componentes principais que correspondem a 92,3 % e 6,0% da variação, respectivamente. A Figura 7.3 apresenta os scores nas componentes principais 1 e 2.

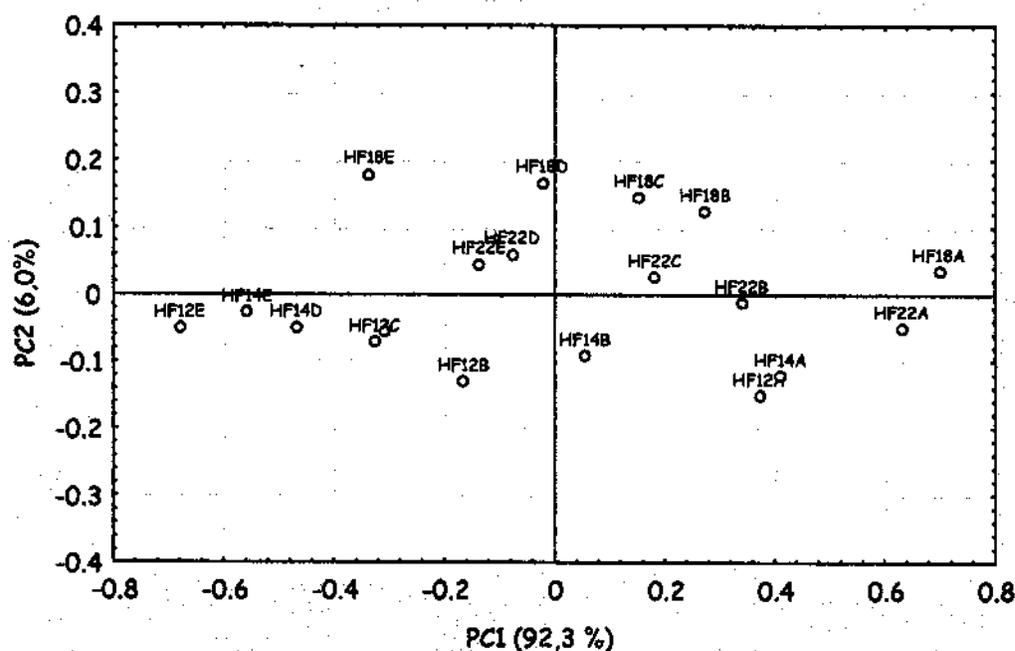


Figura 7.3 - "Scores" nas componentes principais 1 e 2 para os espectros de NIRDR obtidos para amostras refinadas.

Os diferentes níveis de refino em uma mesma amostra são separados claramente pela componente principal 1 e as amostras obtidas com diferentes níveis de álcali são separadas predominantemente pela componente principal 2.

A Figura 7.4 apresenta o sub-espectro dos "loadings" na componente principal 1. São observadas bandas em 2100 nm, 1923 nm e 1490 nm que podem ser atribuídas a OH de álcool, OH de água e OH de fenol respectivamente. Tais bandas indicam que a composição química total da polpa está sendo afetada pelo processo de forma que

carbohidratos e lignina estão sendo removidos ou redistribuídos no processo. A banda referente a água indica que esta também diminui no processo, possivelmente devido a ocupação de espaços vazios na estrutura da folha por fragmentos laminados de fibras. Tais espaços em menores níveis de refino são ocupados por ar e umidade.

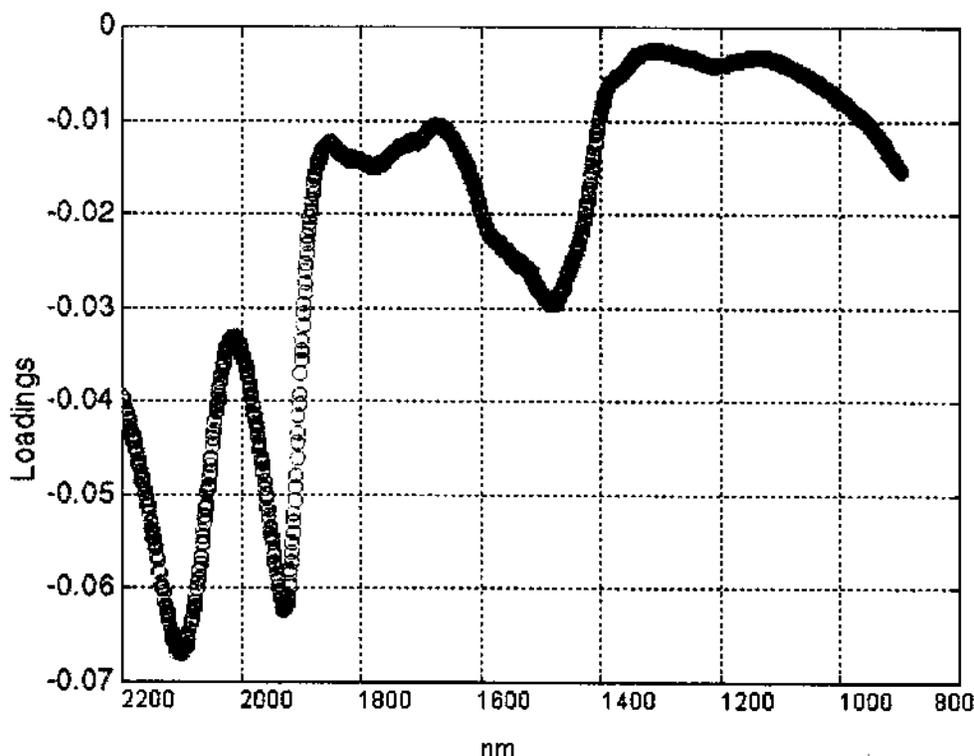


Figura 7.4 - Sub-espectro dos "loadings" na componente principal 1 para os espectros de NIRDR obtidos para polpas experimentais refinadas.

A Figura 7.5 apresenta os "loadings" na componente principal 2, onde no sub-espectro podem ser observadas bandas em 2100 nm e 1925 nm, características de álcool e água respectivamente. As amostras obtidas com maiores níveis de álcali apresentam maiores intensidades de bandas relativas a carbohidratos, porém apresentam bandas com menores intensidades relativas a água, possivelmente o aumento da cristalinidade tenha provocado uma redução do número de ligações de hidrogênio disponíveis na fibra para as moléculas de água.

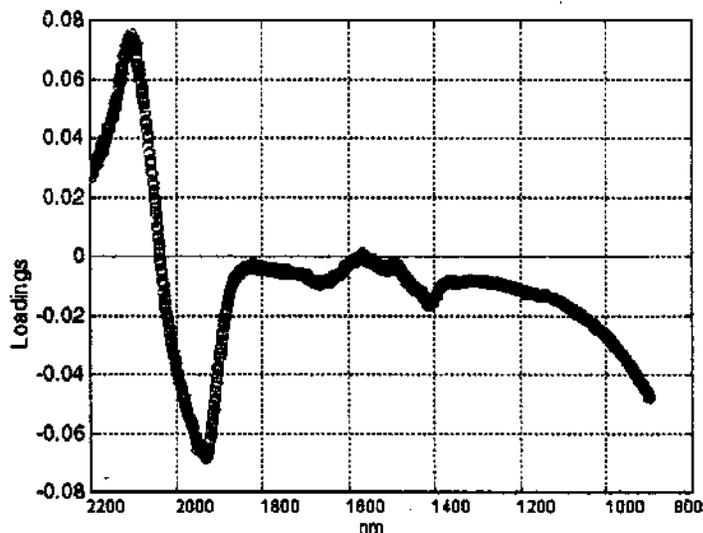


Figura 7.5 - Sub-espectro dos "loadings" na componente principal 2 para os espectros de NIRDR de polpas refinadas.

As distâncias entre os "scores" dos níveis de refino A e B conforme indicados pela componente principal 1 na Figura 7.3 é maior que entre os demais níveis indicando que no início do refino em menores números de revoluções é que as mudanças mais bruscas ocorrem.

7.3 - Efeitos do refino nas características de superfície das polpas

Os efeitos do refino nas características de superfície das polpas foram investigados em relação a morfologia e microestruturação, propriedades termodinâmicas e de composição química superficial.

7.3.1 - Investigação da morfologia e microestrutura superficial empregando SEM

As amostras com diferentes níveis de refino e obtidas com diferentes níveis de álcali foram submetidas à caracterização por microscopia eletrônica de varredura (SEM), com aumento de 1000 vezes. A sequência com três diferentes níveis de refinação e dois níveis de álcali é apresentada na Figura 7.6.

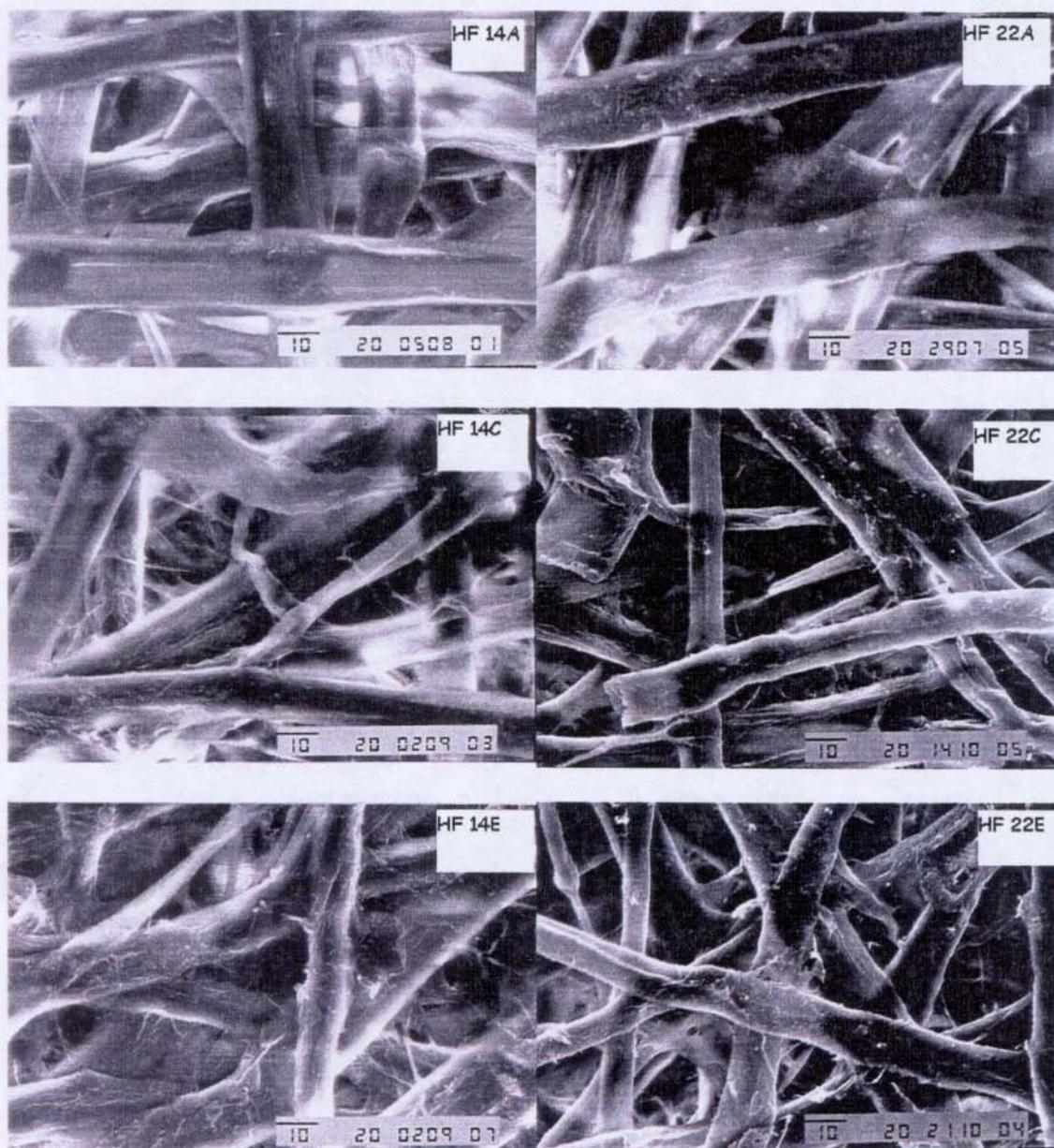


Figura 7.6 - Fotomicrografia da superfície de polpas experimentais em diferentes níveis de refino, aumento de 1000 vezes, modo de elétrons secundários. O processo de refinação provoca alterações da microestrutura superficial das fibras bem como o desprendimento de camadas superficiais.

O processo de refinação inicialmente provoca um abaulamento na parede das fibras que é usualmente denominado refinação interna. Ocorre um aumento da rugosidade e pequenas fibrilações são observadas em decorrência do desprendimento de camadas da superfície e como consequência promovem a ligação entre as fibras.

A evolução do refino acentua a rugosidade e as fibrilações por desprendimento de camadas, aumentando as ligações entre as fibras como pode ser observado nas amostras identificadas como C, que foram submetidas a 3000 revoluções PFI no refino.

Em condições extremas de refino, como aquelas das amostras identificadas como E, observa-se o desprendimento de camadas mais espessas e a diminuição da espessura das fibras. No caso de amostras mais extensivamente afetadas pelo álcali durante a polpação, observa-se a quebra de fibras já em fase intermediárias de refino, como pode ser observado na amostra HF22C. O aumento da rugosidade pode ser um indício que as camadas desprendidas em meio líquido durante a refinação e que não participam das ligação interfibras se depositam em forma de nódulos na superfície das fibras. A quantidade nódulos aparentemente aumenta durante o processo indicando que as ligações interfibrilares também são afetadas.

A menor espessura da folha formada com fibras tratadas em maiores níveis de refinação do que aquelas observadas para fibras ligeiramente refinadas é causada pela perda da forma cilíndrica da fibra durante o processo. A resistência da parede da fibra diminui e a fibra muda de forma cilíndrica para uma forma de fita, com o colapso do lúmen. Isto pode ser observado na Figura 7.7.

Outro fenômeno que ocorre durante a refinação é formação de regiões de dobramento das fibras (Mohlim e Miller,1995). A Figura 7.8 mostra uma fotomicrografia, com aumento de 300 vezes, de uma região de quebra de teste de determinação de resistência ao rasgo onde o efeito de dobramento da fibra é claramente visualizado.

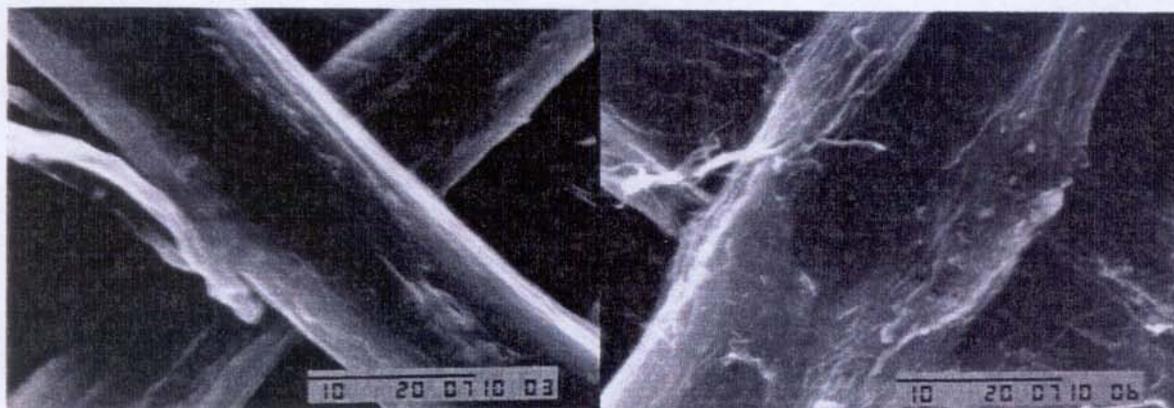


Figura 7.7 - Fotomicrografia de fibras de mesma composição química, kappa e viscosidade em dois diferentes níveis de refino. A imagem da esquerda é de uma amostra refinada a 1500 revoluções PFI e a imagem da direita é de uma amostra refinada a 6000 revoluções PFI. Aumento de 3500 vezes, modo de elétrons secundários.



Figura 7.8 - Fotomicrografia de região de quebra em teste de resistência ao rasgo onde fibra dobrada durante o efino é visualizada. Aumento de 300 vezes, modo de elétrons secundários.

Conforme descrito no capítulo 5 e nos apêndices B e C o dobramento das fibras afeta diretamente as propriedades físico-mecânicas das folhas.

7.3.2- Investigação das propriedades termodinâmicas superficiais

Os efeitos do refino nas propriedades termodinâmicas superficiais foram investigados através da determinação de energia livre superficial crítica e do trabalho de adesão com água, bem com seus componentes ácido-base e de Lifshitz-van der Waals.

A Figura 7.9 apresenta os dados de energia livre superficial crítica em função dos níveis de refino para as amostras HF12 e HF22 onde é possível observar o aumento desta com processo de refino para a primeira amostra enquanto que para a segunda amostra ela permanece praticamente constante.

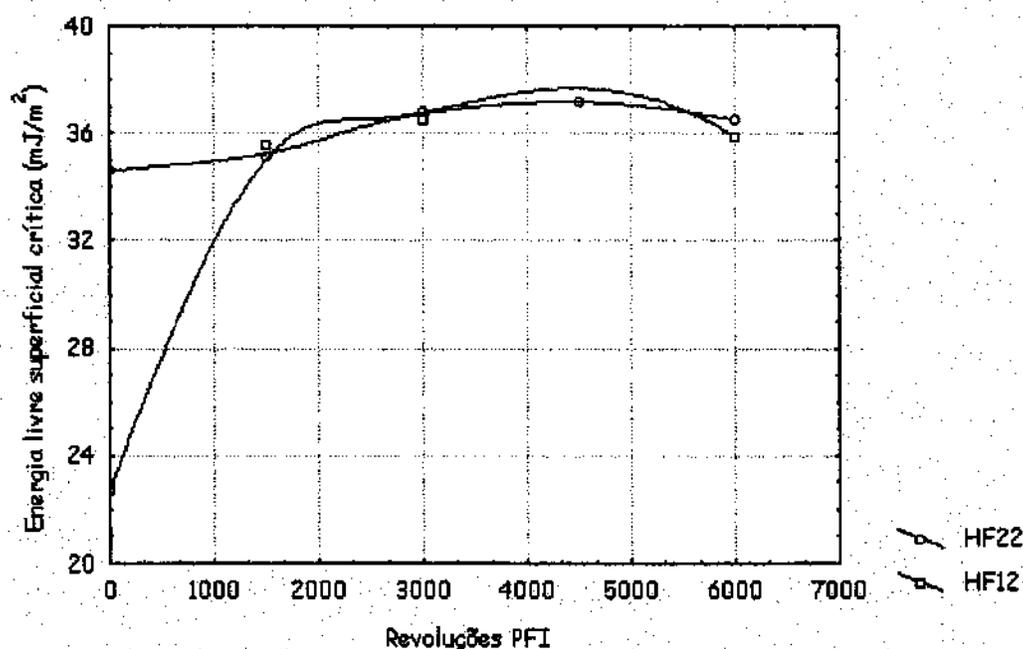


Figura 7.9 - Energia livre superficial crítica versus níveis de refino para as amostras HF 12 e HF 22. Os números na identificação indicam os níveis de álcali da polpação.

O aumento observado pode ser decorrente da remoção de componentes hidrófobos da superfície durante o refino e exposição de componentes que apresentem maior afinidade com a água.

A Figura 7.10 apresenta os dados de trabalho de adesão (WA) e seus componentes ácido-base (WAB) e Lifshitz-van der Waals (WLW) em função do refino para as amostras HF12 e HF22.

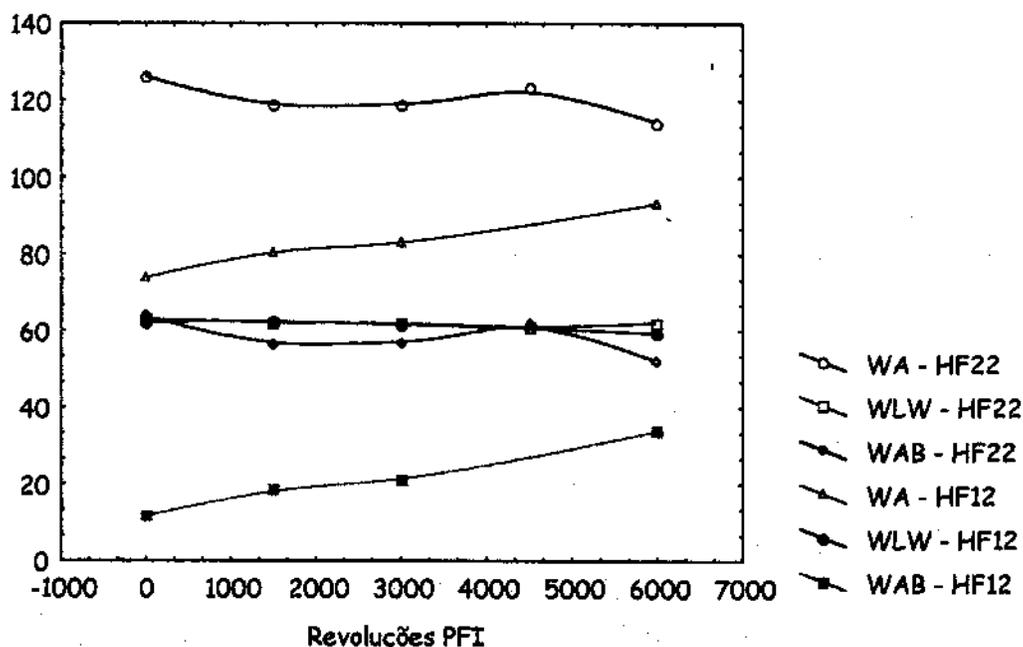


Figura 7.10 - Trabalho de adesão (WA) e seus componentes (WAB) e (WLW) em função de níveis de refino das amostras HF12 e HF22. O coeficiente de variação máximo nas medidas de ângulo de contato foi de 5%.

O trabalho de adesão aumenta com o refino para a amostra HF 12, onde é possível observar a contribuição predominante do componente WAB em relação ao componente WLW. Tal comportamento indica que para esta amostra o refino está provocando a liberação de grupos superficiais susceptíveis a equilíbrios ácido-base, enquanto que interações dipolo-dipolo e forças dispersivas da componente LW permanece praticamente constante.

No caso da amostra HF22 é observada uma ligeira queda do trabalho de adesão com a água em função nível de refino. Tal queda é influenciada pelo componente WAB, uma vez que o componente WLW praticamente permanece constante. A queda do componente WAB é um indício que grupos susceptíveis a equilíbrios ácido-base foram removidos da superfície durante o processo de refino.

7.3.3 - Investigação do carácter ácido-base

O carácter ácido-base das amostras de polpas em diferentes níveis de refino foi investigado através de determinações de titulação de ângulo de contato e a correspondente estimativa do componente WAB do trabalho de adesão para soluções com diferentes valores de pH.

A Figura 7.11 mostra as curvas de titulação para os diferentes níveis de refino da amostra HF12 e a Figura 7.12 mostra as as curvas obtidas em procedimento similar para os diferentes níveis de refino da amostra HF22.

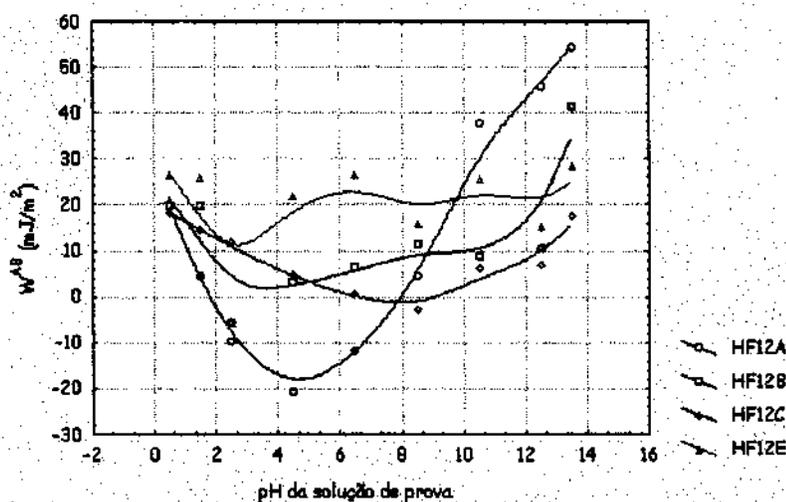


Figura 7.11 - Curvas de titulação de ângulo de contato para os diferentes níveis de refino da amostra HF 12. As letras A, B, C e E indicam respectivamente os níveis de refinação 0, 1500, 3000 e 6000 revoluções PFI.

O processo de refino afeta a superfície da amostra HF12 de forma que a medida que o refino evolui o caráter ácido diminui e o caráter básico aumenta. Maiores componentes AB do trabalho de adesão também são observados na região de pH próxima à valores neutros. O comportamento observado indica que o processo de refino provoca uma nova estruturação da superfície, rearranjando grupos ácidos e básicos.

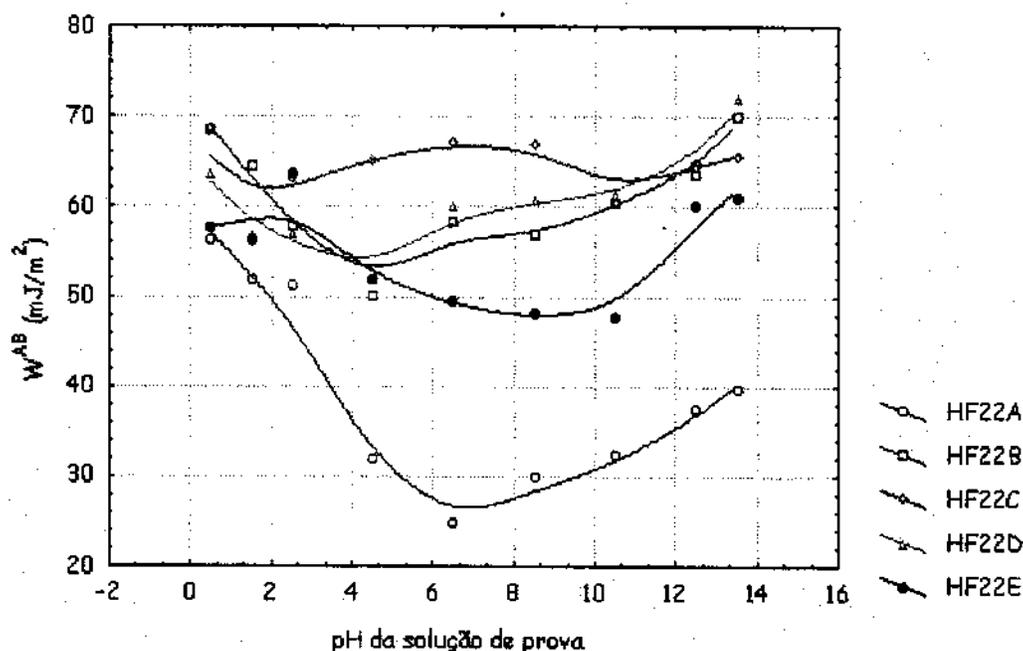


Figura 7.12 - Curvas de titulação de ângulo de contato para os diferentes níveis de refino da amostra HF22. As letras A, B, C, D e E indicam respectivamente os níveis de refinação 0, 1500, 3000, 4500 e 6000 revoluções PFI.

As curvas de titulação para os diferentes níveis de refino da amostra HF22 indicam que o processo afeta o caráter ácido-base, aumentando o caráter ácido no decorrer do processo enquanto que o caráter básico permanece ligeiramente constante. O componente ácido-base aumenta em toda a faixa de pH avaliada indicando que o processo provoca uma nova redistribuição de grupos ionizáveis na superfície.

7.3.4 - Composição química da superfície

A composição química da superfície das amostras refinadas foi investigada empregando metodologia similar a empregada para polpas sem refino e descrita no capítulo anterior.

7.3.4.1 - Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)

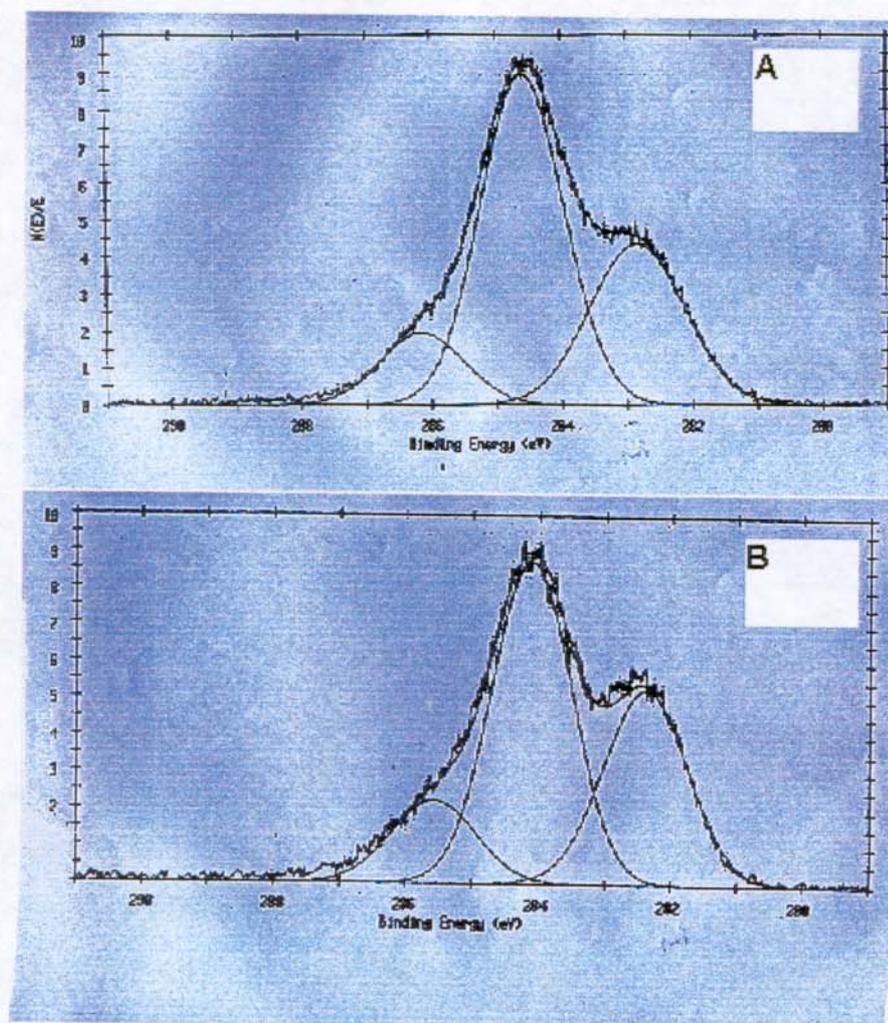


Figura 7.13 - Espectros de XPS para polpas refinadas HF12 C (A) E HF14 D (B). Picos referentes a C4 não são observados em ambas amostras.

Os dados obtidos em XPS de baixa e alta resolução para as amostras refinadas são apresentados na Tabela 7.2, onde é possível observar que novamente picos de C4 referentes a ácidos carboxílicos não foram detectados.

TABELA 7.2 - Resultados de composição atômica e pico C1s nas superfícies das amostras refinadas.

Técnica ⇒	XPS de Baixa Resolução						XPS de alta resolução - Estudo do pico de Carbono 1s			
Amostra	% C	% O	% Si	% Ca	% Al	O/C	C1 (C-C)	C2 (C-O)	C3 (O-C-O) e (C=O)	C4 (O=C-O)
HF12C (tal qual)	58,1	38,8	1,4	0,5	1,2	0,67	30,3	57,0	12,7	0
HF12C (Extraída)	56,0	39,6	2,9	0,4	1,1	0,71	31,1	56,5	12,4	0
HF14D (tal qual)	57,4	39,8	1,3	0,5	1,0	0,69	29,4	58,7	11,9	0
HF14D (Extraída)	55,3	39,9	3,1	0,5	1,2	0,72	33,6	52,0	14,4	0
HF18E (tal qual)	56,9	40,6	1,2	0,4	0,9	0,71	27,0	59,4	13,6	0
HF18E (Extraída)	55,5	40,4	2,8	0,4	0,9	0,73	29,9	57,2	12,9	0
HF22E (tal qual)	57,1	40,5	1,1	0,4	0,9	0,71	27,1	59,0	13,9	0
HF22E (Extraída)	55,3	42,0	1,4	0,4	0,9	0,76	19,7	63,6	16,7	0

Os dados de relações O/C constantes na Tabela 7.2 foram empregados para calcular a composição de lignina, extrativos e carboidratos na superfície. A Tabela 7.3 apresenta os dados de composição química da superfície das amostras.

TABELA 7.3 - Composição química das superfícies das amostras refinadas.

Componente na superfície	HF12C	HF14D	HF18E	HF22E
Lignina (%)	24,0	22,0	20,0	14,0
Extrativos (%)	6,0	4,9	3,2	7,7
Carboidratos (%)	70,0	73,1	76,8	78,3

A Figura 7.14 mostra os efeitos do refino na composição química da superfície das amostras HF 12, HF 14, HF18 e HF 22. Os níveis de refinação indicados pelas letras C, D e E foram escolhidos em função da máxima resistência mecânica apresentada após refino (Vide TABELA 8.1). O processo de refino diminui a concentração de lignina na superfície para todas as amostras investigadas, porém maior extensão de redução é observada para amostra HF 12. A concentração de carboidratos aumenta em todas as amostras enquanto que a concentração de extrativos apresenta um comportamento diferenciado para cada amostra. A concentração de extrativos aumenta com o refino

na amostra HF12, permanece praticamente constante nas amostras HF14 e HF18 e diminui para a amostra HF22.

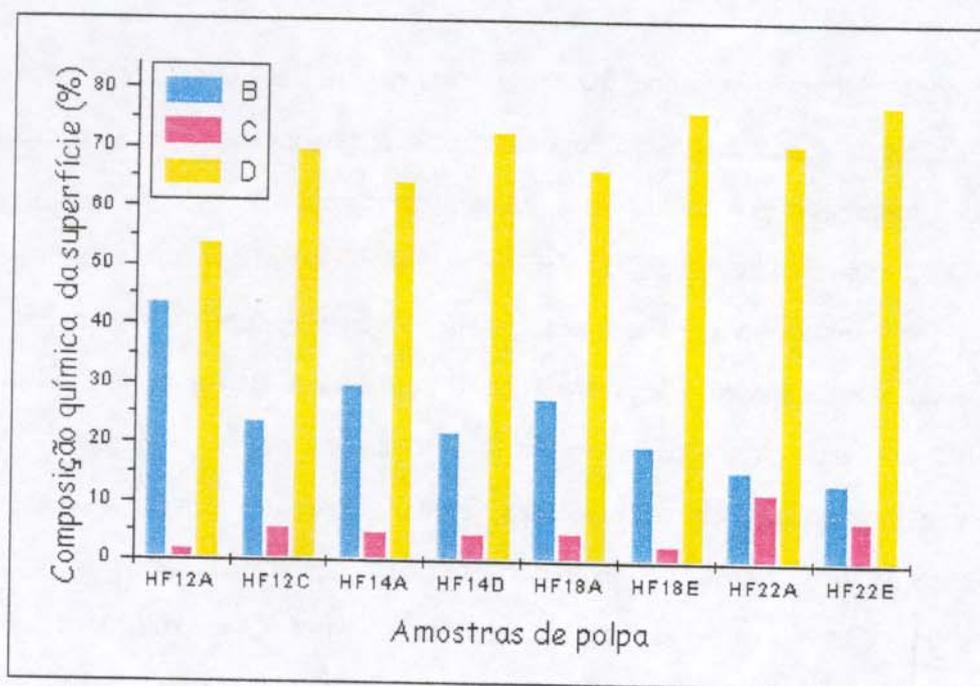


Figura 7.14 - Efeito do refino na composição química da superfície na composição química da superfície de polpas de *Eucalyptus grandis*. As concentrações de lignina (B), extrativos (C) e carboidratos (D) são afetadas pelo processo de refinação.

O efeito do refino PFI na remoção de lignina na superfície de fibras de madeira mole já foi relatado por outros autores (Westermarck, 1995). Redução na concentração de extrativos também já foi relatada para polpas de madeiras moles não branqueadas e branqueadas por diferentes processos (Laine *et al*, 1996). Tais estudos para o *Eucalyptus* brasileiro ainda não foram publicados e uma análise dos espectros de XPS indica um comportamento diferenciado em relação aos extrativos. A ausência de picos C4 e o aumento dos picos de C1 após extração com acetona são comportamentos adversos aqueles observados para *Pinus*. Visando aprofundar a investigação a técnica de TOF - SIMS foi empregada também em amostras refinadas antes e após a extração.

7.3.4.2 - Espectrometria de massas de íon secundário a acopladas a analisador de tempo de voo (TOF-SIMS)

As amostras refinadas HF12C (refinada 3000 revoluções PFI) e HF22E (refinada 6000 revoluções PFI) com e sem extração com acetona e anteriormente investigadas pela técnica de XPS também foram submetidas a caracterização pela técnica de TOF-SIMS. Foram obtidos espectros em TOF-SIMS em modos de íon negativo e positivo. Os espectros em modo negativo para a amostra HF12C com e sem extração são apresentados na Figura 7.15 e para a amostra HF22E com e sem extração na Figura 7.16. Os números 12 e 22 indicam o álcali ativo em % Na₂O empregado na polpação.

As amostras apresentam espectros similares com pequenas diferenças nas intensidades dos picos observados. O espectro de íons positivos apresenta um conjunto de picos similares aos observados nas amostras sem refino no capítulo 6, ou seja referentes a fragmentos de hidrocarbonetos em espectros de baixa massa e a sais de ácidos carboxílicos e íons MH⁺ na região de altas massas. A Tabela 7.4 apresenta a atribuição para os demais picos do espectro de íons negativos para amostras com e sem extração.

A técnica de TOF-SIMS remove não mais do que 1% da monocamada e conforme indicam os resultados dos espectros de íon negativo a camada mais externa da fibra é formada basicamente por extrativos, tais como ácidos graxos e campesterol.

TABELA 7.4 - Intensidades e atribuição dos picos observados no espectro TOF-SIMS de íon negativo obtido para amostras com e sem extração com acetona.

Amostra	255 amu (C ₁₆ H ₃₁ O ₂ -) Ácido Palmítico	277 amu (C ₁₈ H ₂₉ O ₂ -) Ácido Linolênico	281 amu (C ₁₈ H ₃₃ O ₂ -) Ácido Oleico	339 amu (C ₂₂ H ₄₃ O ₂ -) Ácido Docosanóico	399 amu (C ₂₈ H ₄₇ O-) Campesterol
HF12C	560	120	300	400	275
HF12C extraída	400	220	50	20	60
HF22E	270	40	180	80	100
HF22E extraída	360	500	80	60	40

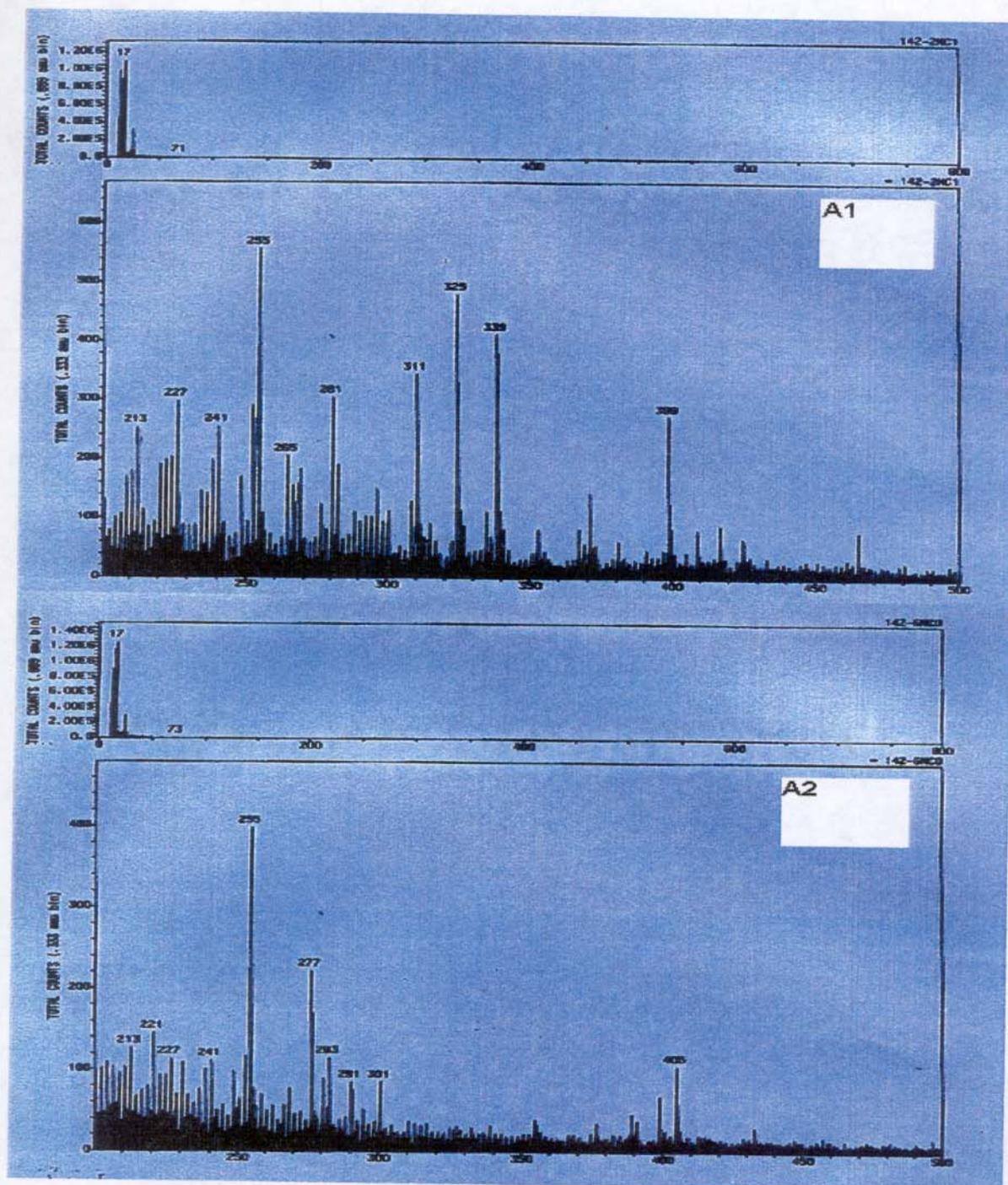


Figura 7.15 - Espectros em TOF-SIMS obtidos em modo negativo para a amostra HF12C com (A2) e sem extração (A1) com acetona. O pico em 277amu referente ao ácido linolênico tem intensidade aumentada significativamente após a extração.

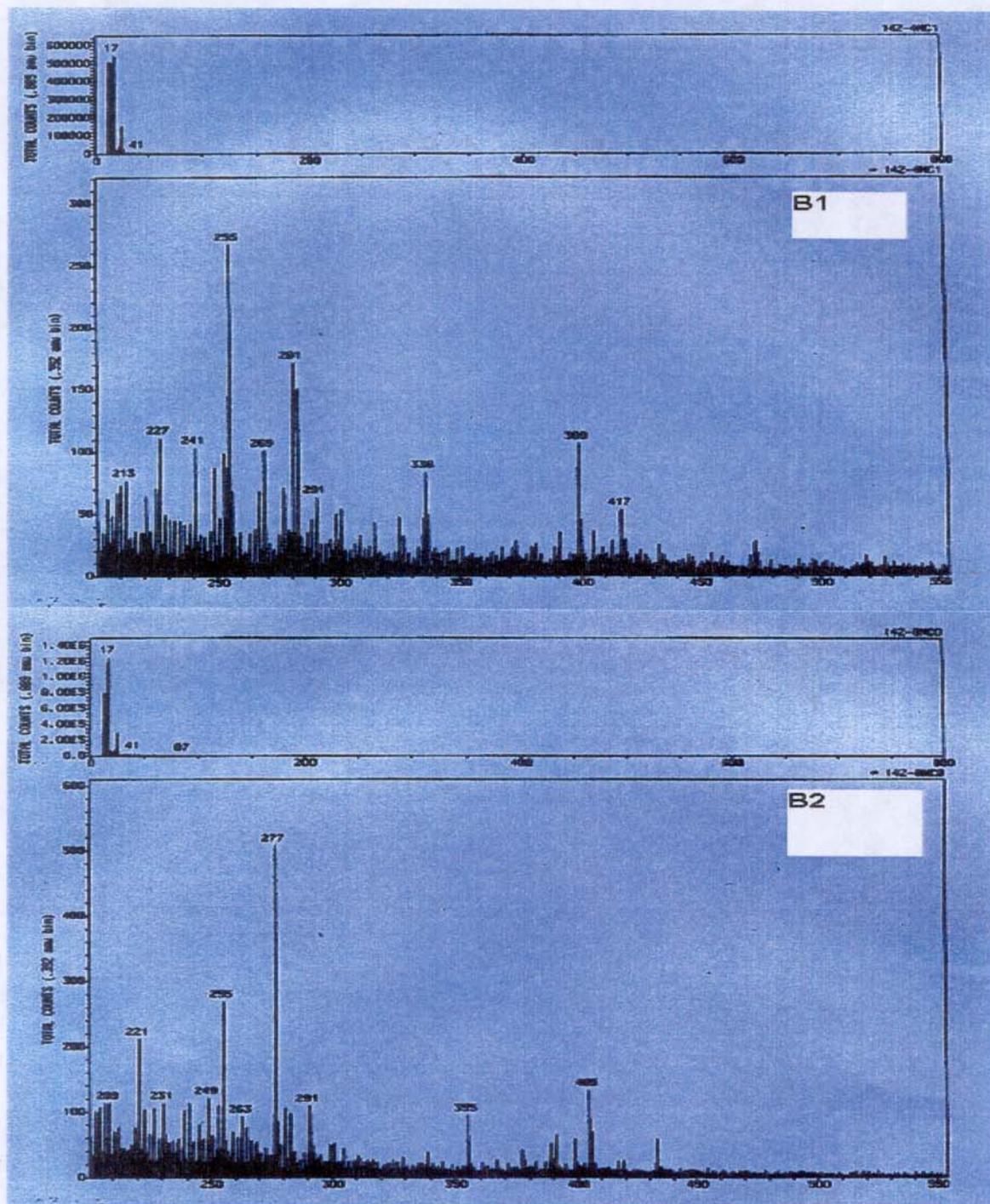


Figura 7.16 - Espectros em TOF-SIMS obtidos em modo negativo para a amostra HF22E com (A2) e sem extração (A1) com acetona. O pico em 277amu referente ao ácido linolênico tem intensidade aumentada significativamente após a extração.

A extração com acetona reduz significativamente a intensidade dos picos referentes aos ácidos palmítico, oleico e docosanóico bem como do campesterol para a amostra HF 12 C. A amostra HF 22E teve a intensidade dos picos referentes aos ácidos palmítico e linolênico aumentada após a extração enquanto que os demais tiveram sua intensidade reduzida. Os espectros de XPS das amostras apresentam comportamentos distintos daqueles observados para amostras de *Pinus spp*, onde a relação O/C sofre um aumento significativo após a extração e picos C4 estão presentes. Os dados de TOF-SIMS indicam que os extrativos estão localizados a nível de monocamadas no *Eucalyptus* e por isso não são detectados em XPS. Em relação ao aumento do pico de ácido linolênico para a amostra HF 12C e para os picos dos ácidos linolênico e palmítico para a amostra HF22E após extração, é possível que estes compostos estejam associados de forma covalente com os carboidratos ou a lignina na superfície, por isso não podem ser removidos por extração com solvente.

A comparação dos espectros de TOF-SIMS obtidos nas amostras com e sem refino não apresentam diferenças em relação aos picos observados, no entanto diferenças são observadas nas intensidades dos picos na amostra HF12, com picos mais intensos na amostra refinada que na amostra sem refino. O aumento da intensidade dos picos acompanha o aumento na concentração de extrativos na superfície, conforme determinada por XPS, no entanto para a amostra HF 22 em que uma redução da concentração de extrativos na superfície é observada por XPS a intensidade dos picos referentes aos ácidos palmítico e oleico permanecem constantes enquanto que as intensidades do ácido docosanóico e do campesterol são significativamente reduzidas. Embora a técnica de TOF-SIMS permita uma abordagem semi-quantitativa observa-se que o processo de refino modifica a composição da superfície.

A Figura 7.17 ilustra os efeitos do refino nas intensidades dos picos de espectros de TOF-SIMS.

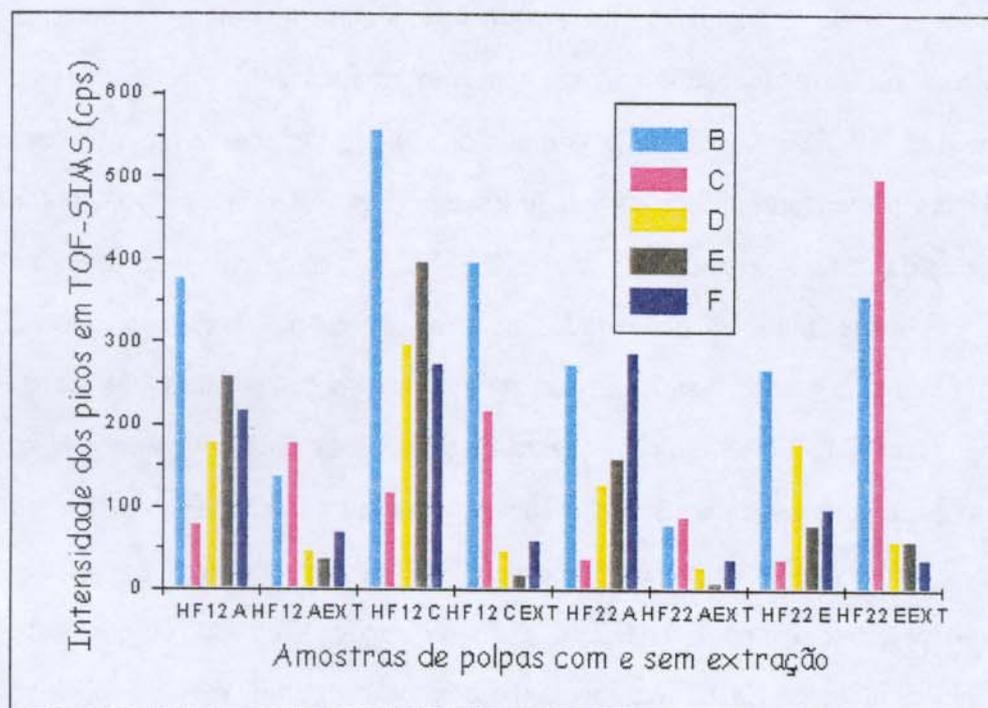


Figura 7.17 - Efeitos do refino PFI nas intensidades dos picos em espectro de TOF-SIMS observados para as amostras HF12 e HF22. Os efeitos da extração com solvente para as amostras com e sem refino e identificadas com "EXT" também são apresentados. As intensidades obtidas para os picos correspondentes ao ácido palmítico (B), ácido linolênico (C), ácido oleico (D), ácido docosanoico (E) e campesterol (F) são afetadas pelo processo de refino e pela extração com solvente.

7.3.4.3 - Espectrometria FTIR-ATR e análise de componentes principais

Os espectros obtidos pela técnica FTIR-ATR na superfície das amostras refinadas são apresentados na Figura 7.18.

Os espectros foram pré-processados através de alisamento iterativo (15 a 30 pontos) na faixa de número de onda de 700-2000 cm^{-1} e em seguida normalizados em 1936 cm^{-1} . Uma matriz de dados com os espectros foi submetida a análise de

componentes principais. A amostra HF14A foi extraída do conjunto de dados pois com a ampliação da faixa do espectro ela apresentou comportamento de "outlier".

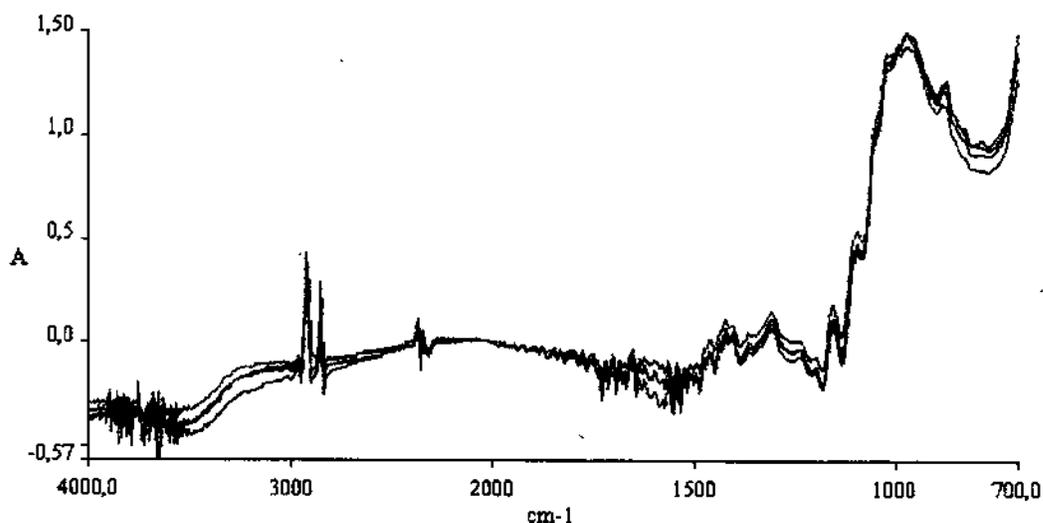


Figura 7.18- Espectros obtidos em FTIR-ATR para amostras de polpas refinadas.

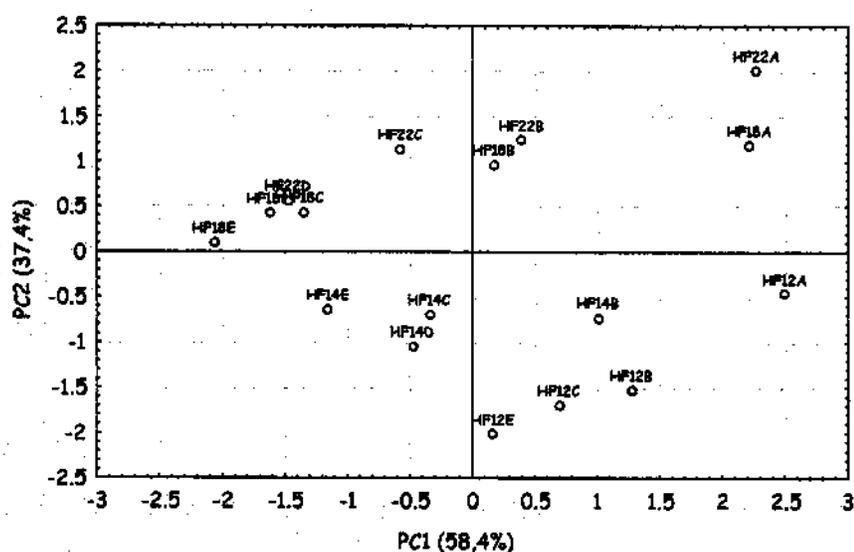


Figura 7.19 - "Scores" nas componentes principais 1 e 2 para os espectros de FTIR-ATR de polpas refinadas. As letras A, B, C, D e E indicam respectivamente os níveis de refinação 0, 1500, 3000, 4500 e 6000 revoluções PFI. Os números indicam o nível de álcali ativo empregado na polpação.

O modelo obtido pode ser descrito por duas componentes principais representando 58,4 % e 37,4 % da variação. O gráfico dos "scores" nas componentes principais 1 e 2 é apresentado na Figura 7.19 onde é possível observar que a primeira componente separa as amostras com diferentes níveis de refino enquanto que as amostras obtidas em diferentes níveis de álcali são separadas pela componente principal 2.

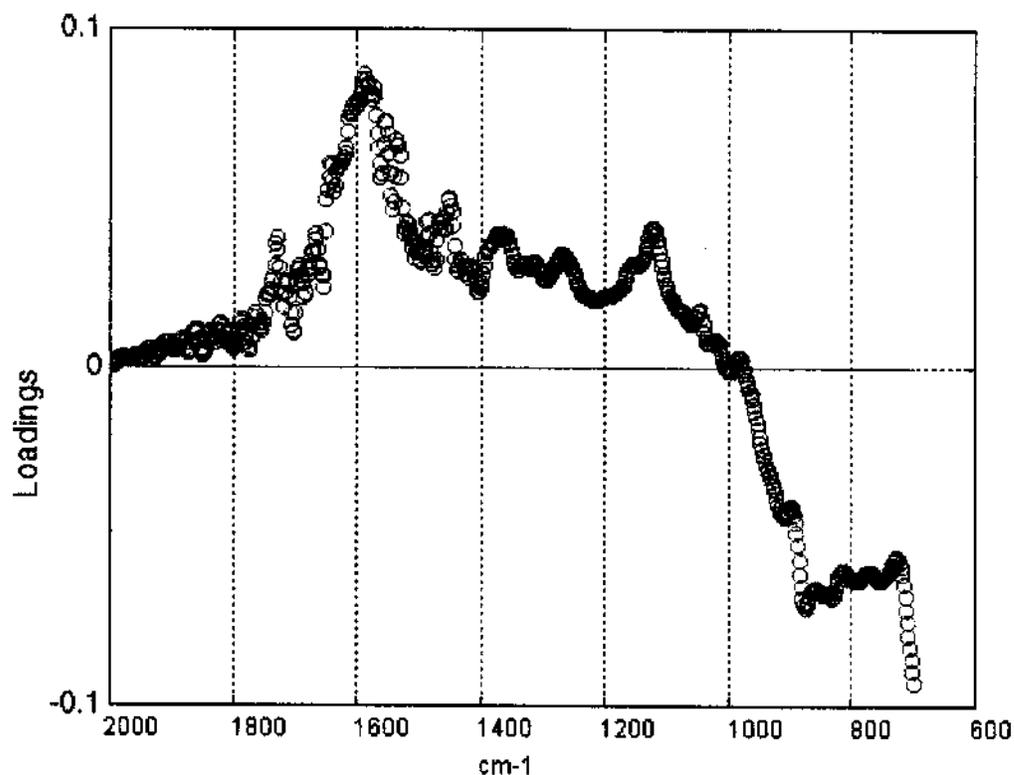


Figura 7.20 - Sub-espectro dos "loadings" na componente principal 1 para os espectros FTIR-ATR de polpas refinadas.

O sub-espectro dos loadings na componente principal 1 apresenta bandas características de $\nu\text{C}=\text{C}$ de aromático em 1595 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} e 1460 cm^{-1} , $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$ de aril éter em 1250 cm^{-1} e de alil éter em 1160 cm^{-1} , $\nu\text{C}-\text{O}$ de álcool primário em 1013 cm^{-1} e de álcool secundário em 1050 cm^{-1} , combinação de $\delta\text{O}-\text{H}$ em 1125 cm^{-1} , bandas $\delta\text{C}-\text{H}$ de aromáticos em 825 cm^{-1} , 875 cm^{-1} e 913 cm^{-1} , $\nu\text{C}=\text{O}$ conjugada em 1675 cm^{-1} e

$\nu\text{C}=\text{O}$ de ácido ou éster em 1731 cm^{-1} , $\delta\text{O}-\text{H}$ de fenol em 1307 cm^{-1} . Tais bandas são características de lignina guaiacila e siringila e carboidratos.

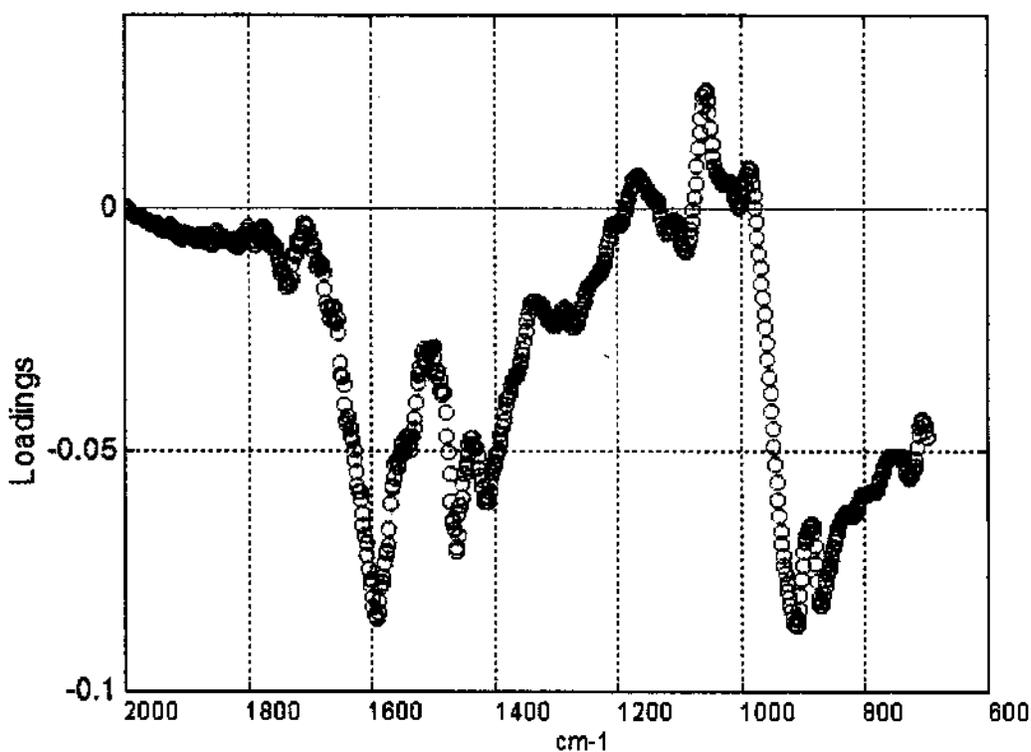


Figura 7.21 - Sub-espectro dos 'loadings' na componente principal 2 para os espectros de FTIR-ATR das amostras refinadas.

O sub-espectro da componente 2 apresenta bandas similares à componente 1 e que podem ser atribuídas a lignina e carboidratos. A componente 2 separa as amostras com diferentes concentrações de lignina e carboidratos na superfície, no entanto as diferenças de concentração são causadas pelo processo de polpação.

O processo de refino modifica a composição química da superfície da polpa, alterando a concentração dos componentes através da redistribuição destes. O sub-espectro da componente 1 indica que menores absorções de bandas referentes a $\delta\text{C}-\text{H}$ de

aromáticos são observadas enquanto que bandas de $\nu\text{C}=\text{C}$ de aromáticos, $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$ de aril e alil éter, $\delta\text{O}-\text{H}$ combinado de álcool aumentam quando as amostras são submetidas ao refino. Esta informação pode indicar que o processo de refino expõe uma lignina residual mais condensada e com menos posições livres de C-H.

7.3.4.4 - Espectrometria DRUV e análise de componentes principais

A técnica de DRUV foi empregada visando obter informações sobre o efeito do refino cromóforos na superfície das amostras. Os espectros de DRUV para amostras em diferentes níveis de refino são apresentados na Figura 7.22.

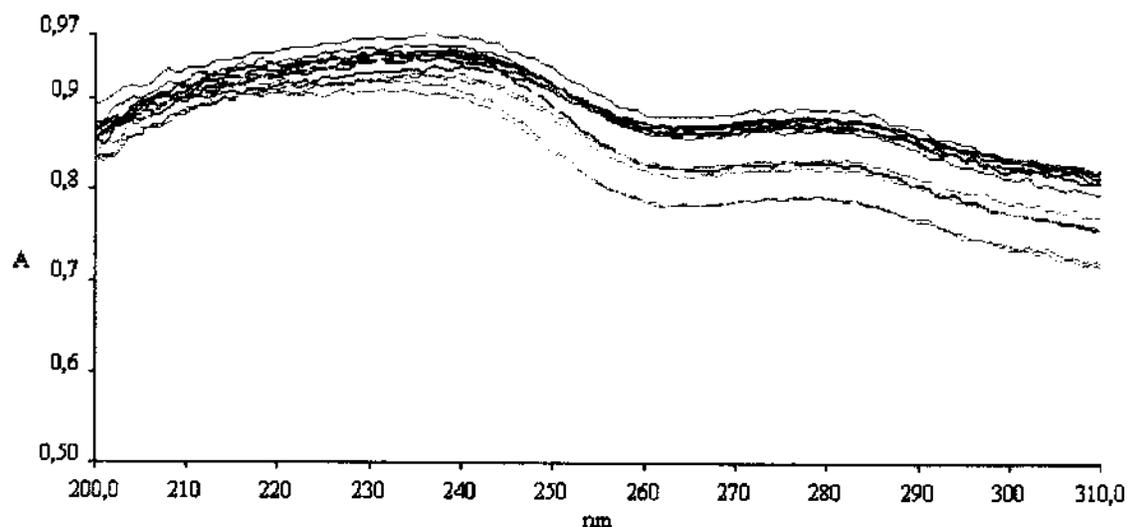


Figura 7.22 - Espectros de DRUV na superfície de polpas experimentais submetidas a refino PFI.

Os espectros de DRUV foram pré-processados empregando tratamento de Kubelka-Munk, visando eliminar efeitos de espalhamento da radiação. Uma matriz de dados com os espectros pré-processados foi construída e centrada na média, antes da execução da análise de componentes principais.

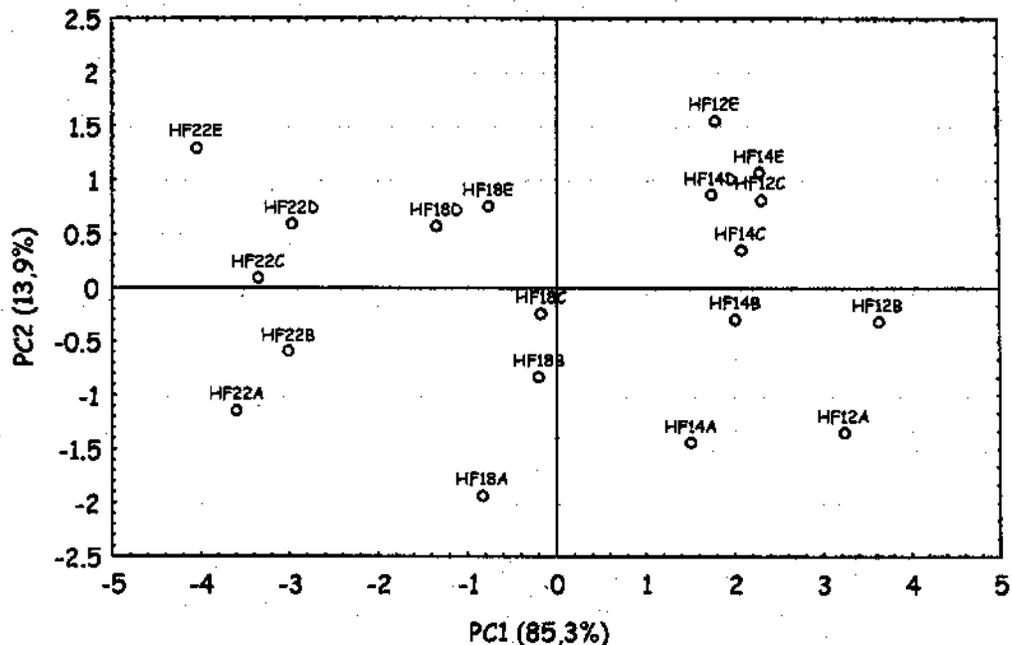


Figura 7.23 - "Scores" nas componentes principais 1 e 2 para os espectros em DRUV obtidos para amostras refinadas. As letras A, B, C, D e E indicam respectivamente os níveis de refinação 0, 1500, 3000, 4500 e 6000 revoluções PFI. Os números indicam o nível de álcali ativo empregado na polpação.

O modelo de análise de componentes principais pode ser descrito por duas componentes que descrevem respectivamente 85,3 % e 13,9 % da variação. Os "scores" nas componentes principais 1 e 2 são apresentados na Figura 7.23 onde é possível observar que amostras obtidas com níveis de álcali distintos são separadas pela primeira componente principal e as amostras com diferentes níveis de refino são separadas pela segunda componente principal.

A Figura 7.24 apresenta o sub-espectro representado pelos "loadings" na componente principal 1. O sub-espectro apresenta picos 277 nm e 250 nm. Tais bandas são características de compostos aromáticos da lignina.

A Figura 7.25 apresenta os loadings na componente principal 2. O sub-espectro não apresenta picos mas indica um comportamento que pode ser observado nos espectros obtidos. A mudança de níveis para maiores refinamentos das amostras provoca um efeito hipercrômico em bandas em comprimentos de onda maiores que 250 nm e um efeito hipocrômico em bandas em comprimentos de onda menores que 250 nm. O efeito hipercrômico na região entre 250 e 300 nm é característico de grupos guaiacila propano (Hon e Shiraishi, 1991). Possivelmente o processo de refino provoque uma redistribuição da lignina da superfície e sua respectiva ênfase em grupos guaiacila propano.

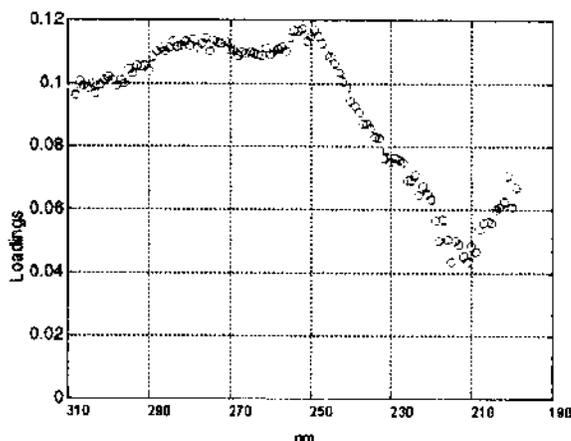


Figura 7.24 - Sub-espectro dos "loadings" na componente principal 1 para os espectros de DRUV e amostras refinadas.

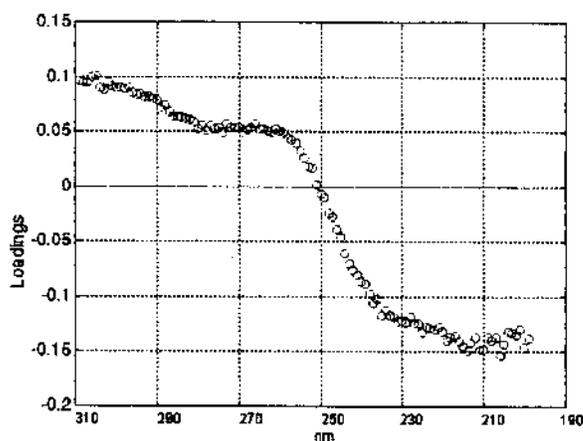


Figura 7.25 - Sub-espectro dos "loadings" na componente principal 2 para DRUV.

7.4 Conclusão

O processo de refinação afeta integralmente as características das fibras (7.2), inclusive modificando a composição química da superfície, o caráter ácido-base e a energia livre superficial crítica, bem como o trabalho de adesão com a água. O componente ácido-base do trabalho de adesão é o fator que mais contribui para alteração dessa propriedade (7.3).

A modificação relativamente mais intensa das características termodinâmicas da superfície ocorrem entre o ponto sem refino e o primeiro nível da refinação, indicando que não é somente um processo de refinação interna que ocorre nos primeiros níveis de refinação, mas também uma alteração dos constituintes da superfície de forma que nova distribuição de componentes pode ser observada (7.3.1).

A microestrutura superficial é afetada no processo e fenômenos de fibrilação interna e desprendimento de camadas tem sua extensão associada à composição química total da polpa (7.3.1).

A distribuição dos componentes químicos na superfície também é afetada no processo, uma vez que a concentração de lignina diminui e a concentração de carboidratos aumenta (7.3.4). Ocorre também a inserção de moléculas de água na estrutura do arranjo fibroso, conforme indicado pela espectrometria NIRDR (7.2.1).

A estrutura da lignina na superfície após o refino também é diferente da lignina original, apresentando maior grupos de substituintes no anel aromático e com maior contribuição de grupos guaiacila (7.3.4.3).

O caráter ácido-base é afetado pelo processo de refino de forma que maiores trabalhos de adesão são observados praticamente em toda a faixa de pH, indicando uma redistribuição de grupos na superfície (7.3.3).

O aumento da concentração de extrativos na superfície indicada pela técnica de XPS pode ser confirmada pela técnica de TOF-SIMS, no entanto a redução indicada por

XPS está relacionada a remoção majoritária de ácido docosanoico e campesterol da superfície enquanto que os demais componentes permanecem constantes (7.3.4.2).

A resistência à extração do ácido linolêlico pode ser um indicio que esse composto está ligado covalentemente à lignina ou carboidratos na superfície. Embora o processo de refino modifique a composição química da superfície a disposição dos elementos é praticamente mantida, uma vez que os extrativos formam a monocamada mais externa das fibras para amostras com e sem refino (7.3.4.2).

A presença dos extrativos na monocamada externa pode ser ocasionada por sua migração de outras regiões da fibra.

CAPÍTULO 8

**ESTUDO DAS RELAÇÕES ENTRE A COMPOSIÇÃO QUÍMICA
DA SUPERFÍCIE E AS PROPRIEDADES FÍSICAS E FÍSICO-
QUÍMICAS DAS POLPAS**

Capítulo 8

ESTUDO DAS RELAÇÕES ENTRE A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SUPERFÍCIE E AS PROPRIEDADES FÍSICAS E FÍSICO-QUÍMICAS DAS POLPAS

A investigação da composição química da superfície polpa kraft de *Eucalyptus* ainda é muito recente e as informações disponíveis na literatura focalizam polpas de madeiras moles, conforme pode ser observado no Capítulo 1. Investigações onde relações entre a composição química e propriedades físicas e físico-químicas ainda são mais difíceis de serem obtidas em literatura em função da dependência de informações preliminares de composição e da complexidade do material. As análises para caracterização de superfícies requerem equipamentos sofisticados e de alto investimento de capital. Tais equipamentos devem possibilitar a obtenção de informação da superfície em escala de algumas monocamadas sem provocar decomposição prévia de seus componentes afetando sua caracterização. Este é um requisito importante pois requer o desenvolvimento de fundamentos para trabalhar com fibras celulósicas que ainda é um material novo no campo de técnicas espectroscópicas já amplamente empregadas para materiais cerâmicos e microeletrônicos. Neste contexto cuidados adicionais devem ser tomados, principalmente em relação a fonte de raio-X empregada na caracterização por XPS e ao tempo de estocagem das amostras após extração com solvente, uma vez que extrativos podem migrar para a superfície das fibras.

No presente capítulo o método de análise de componentes principais foi empregado visando estabelecer relações entre propriedades físicas e físico-químicas das polpas com a composição química da superfície obtida pela técnica de XPS. Dados de trabalho de adesão, titulação de ângulo de contato, energia livre superficial crítica e composição química de superfície também foram investigados visando avaliar interações entre eles.

8.1 - Composição química da superfície e composição química total

As relações entre a composição química da superfície e a composição química total para as amostras HF12A, HF14A, HF18A e HF22A foram investigadas através da construção de uma matriz de dados contendo concentrações de lignina total, glucana, xilana e ácidos urônicos bem como valores de concentração atômica na superfície para lignina, carboidratos e extrativos. A matriz foi autoescalada e em seguida análise de componentes principais foi executada. O modelo obtido pode ser descrito por duas componentes principais que descrevem 89,6 % e 7,3 % da variação respectivamente. O gráfico dos "scores" nas componentes principais 1 e 2 é apresentado na Figura 8.1 onde é possível observar a localização de cada amostra em um quadrante, indicando as diferenças de composição entre elas.

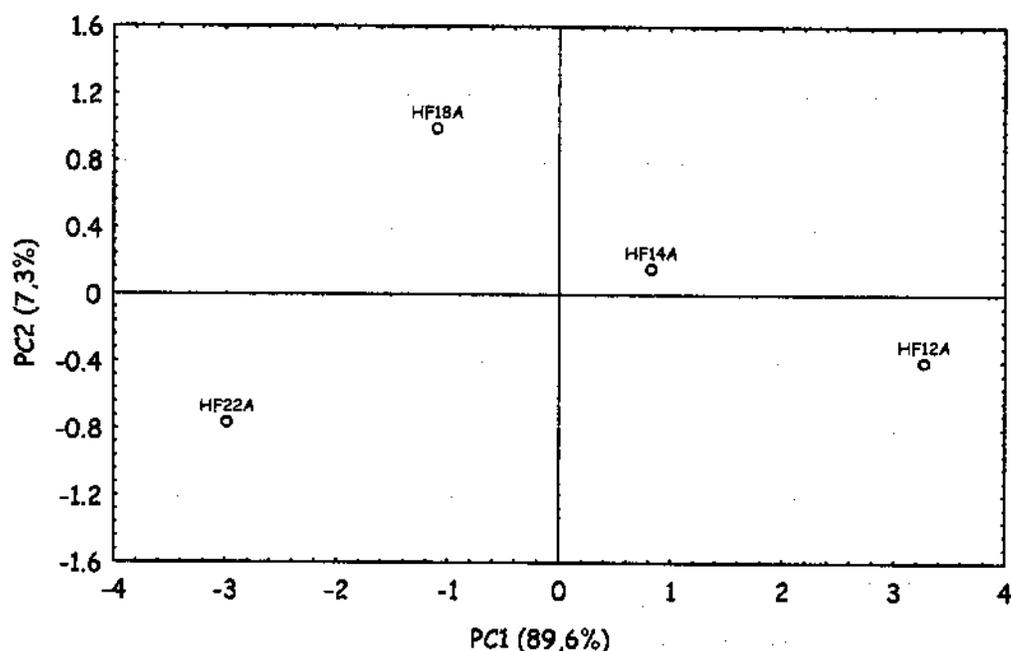


Figura 8.1 - "Scores" nas componentes principais 1 e 2 para os dados de composições químicas total e da superfície. A letra A indica que as amostras não foram refinadas e os números os níveis de álcali empregados na polpação.

A Figura 8.2 apresenta o gráfico dos "loadings" nas componentes principais 1 e 2 onde a concentração de lignina na superfície (Ligsup) está relacionada com as concentrações de lignina total (LigT), xilana da polpa (Xil) e ácidos urônicos (AcdU). Lignina insolúvel em ácido e extrativos na superfície não apresentam relações com nenhuma das variáveis investigadas. A concentração de carboidratos na superfície está relacionada com a concentração de glucana.

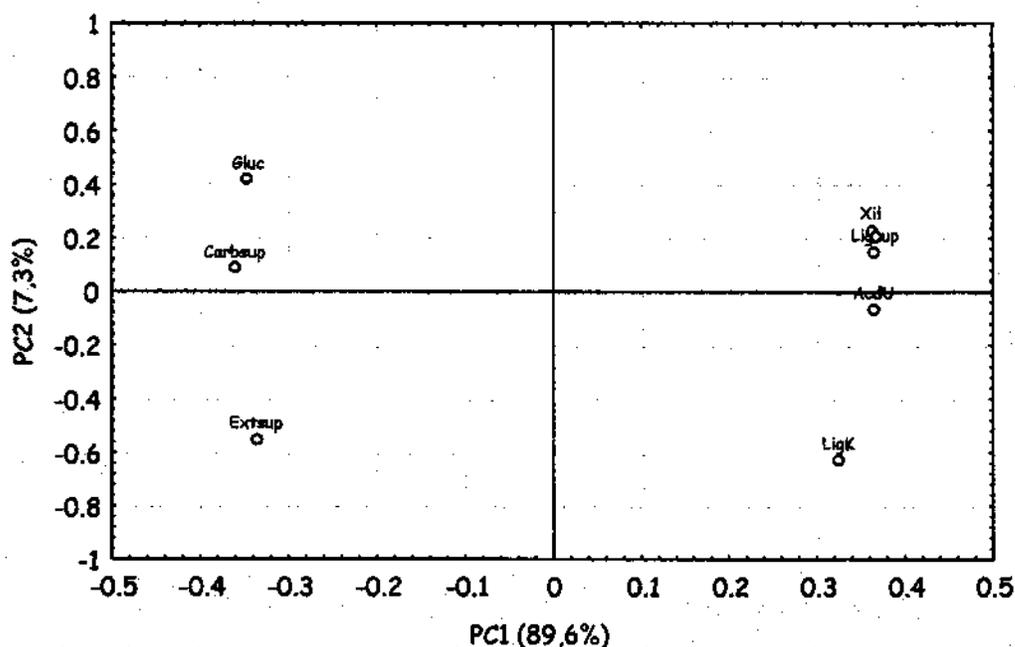


Figura 8.2 - "Loadings" nas componentes principais 1 e 2 para variáveis de composição química total e composição química da superfície. Lignina na superfície (Ligsup), carboidratos na superfície (Carbsup), extrativos na superfície (Extsup), lignina total (LigT), lignina Klason (LigK), glucana (Gluc), xilana (Xil) e ácido urônico (AcidU).

A Figura 8.3 apresenta as concentrações de lignina total e xilana em função da lignina da superfície onde é possível observar um padrão similar de comportamento, indicando que possivelmente a lignina da superfície das amostras investigadas é remanescente da lamela média e não predominantemente da precipitação na fase final da polpação.

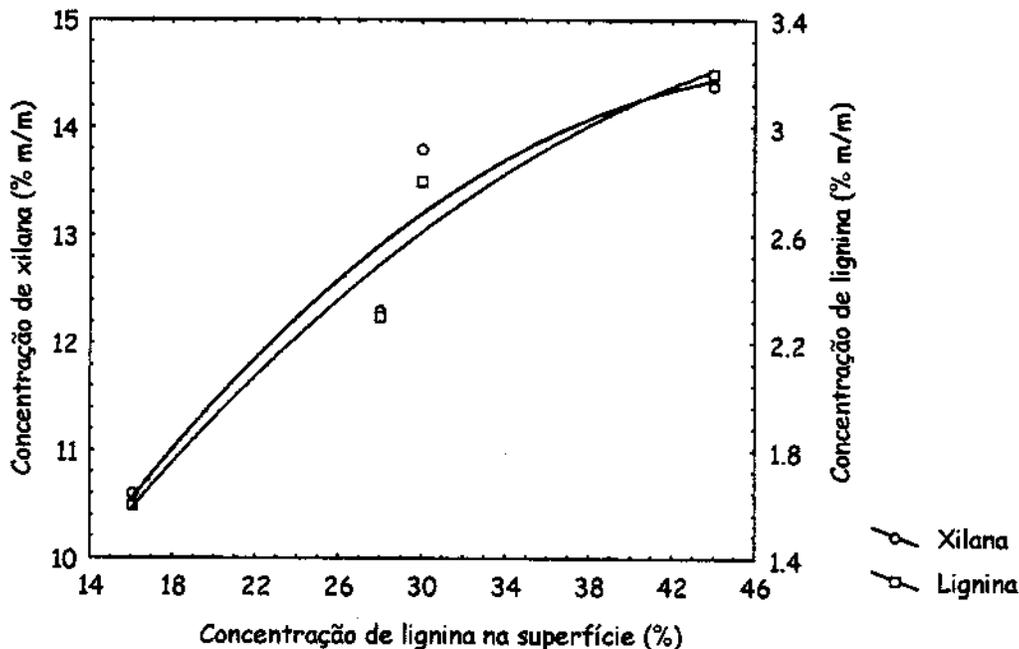


Figura 8.3 - Concentração de lignina na superfície em função da concentração de lignina e de xilana em amostras não refinadas.

8.2 - Composição química da superfície, propriedades termodinâmicas de superfície e propriedades físico-químicas

Visando investigar as relações entre a composição química da superfície, propriedades termodinâmicas da superfície e propriedades físico-químicas foi montada uma matriz com dados de densidade específica de carga (Dec), energia livre superficial crítica (Elsc), trabalho de adesão com água (W_a), componentes ácido-base (W_{ab}) e Lifshitz-van der Waals (W_{lw}) do trabalho de adesão, kappa (K_{pp}), alvura (Alv) e concentrações de lignina (Lig_{sup}), extrativos (Ext_{sup}) e carboidratos ($Carb_{sup}$) na superfície para as amostras HF12A, HF14A, HF18A e HF22A. A matriz foi autoescalada e a análise de componentes principais foi executada. O modelo obtido pode ser descrito por duas componentes que descrevem 84,6 % e 13,2% da variação respectivamente, no entanto a análise dos "loadings" mostrou que a variável W_{lw} apresentava uma contribuição

muito grande a componente principal 2 e não possibilitava a separação das amostras HF18A e HF22A em quadrantes distintos. A variável Wlw foi excluída e a nova matriz de dados foi submetida a análise de componentes principais onde duas componentes descrevendo 93,9 % e 4,5 % da variação foram obtidas.

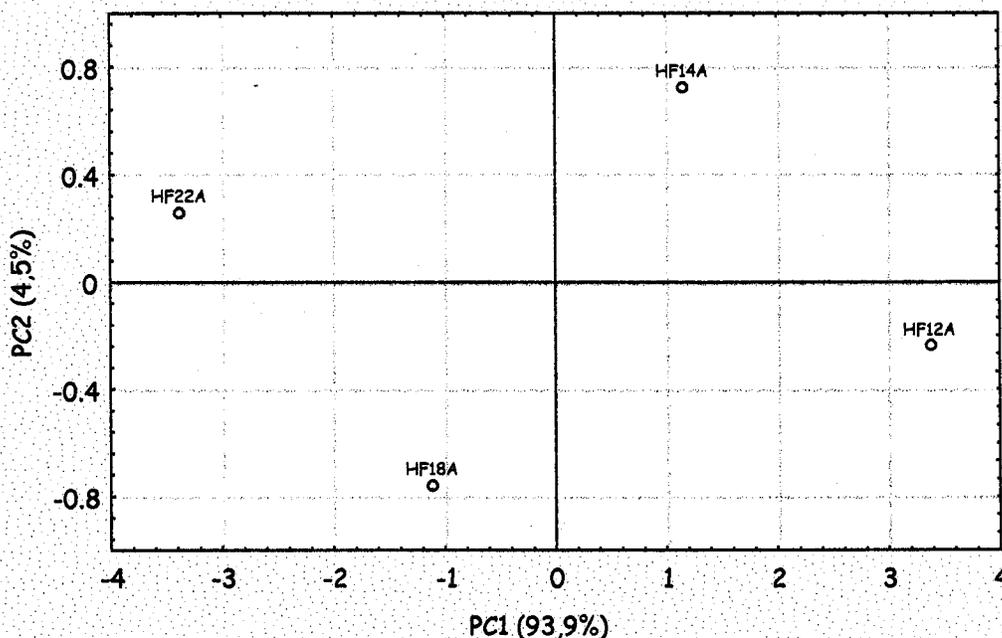


Figura 8.4 - "Scores" nas componentes principais 1 e 2 para dados de composição química de superfície, propriedades termodinâmicas de superfície e propriedades físico-químicas. A letra A indica que as amostras não foram refinadas e os números os níveis de álcali empregados na polpação.

O gráfico dos "scores" nas componentes principais 1 e 2 é apresentado na Figura 8.4 onde é possível observar que cada amostra é colocada em um quadrante.

A Figura 8.5 apresenta os "loadings" nas componentes principais 1 e 2 onde são observadas relações entre lignina na superfície, energia livre superficial crítica e alvura. Kappa, densidade específica de carga, trabalho de adesão e o componente ácido base apresentam relação com a concentração de carboidratos e extrativos na superfície.

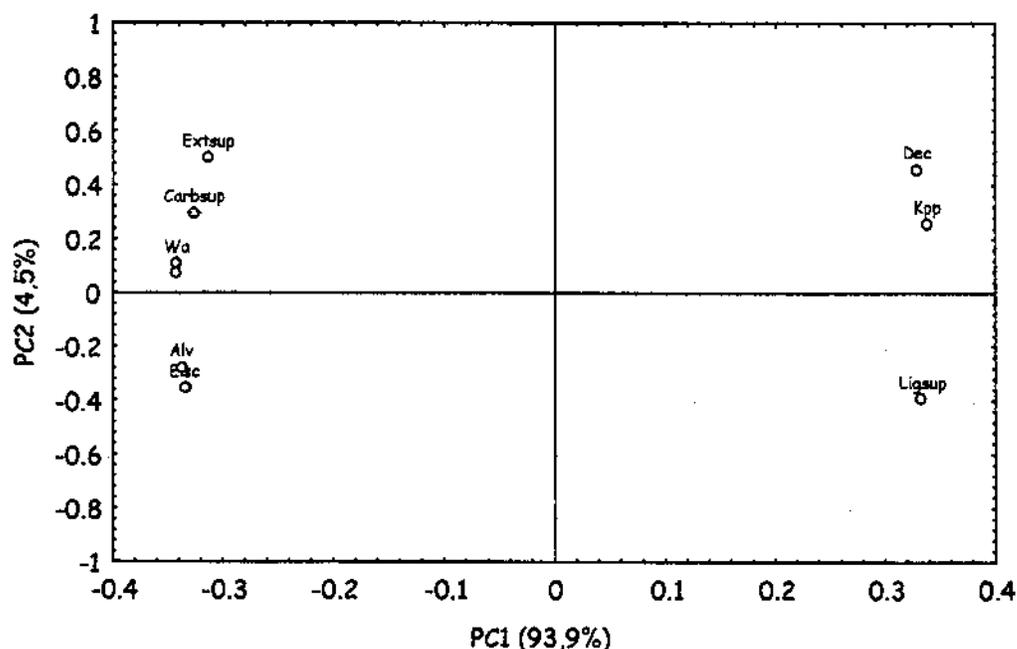


Figura 8.5 - "Loadings" nas componentes principais 1 e 2 para dados de composição química de superfície, propriedades termodinâmicas de superfície e propriedades físico-químicas. Lignina na superfície (Ligsup), extrativos na superfície (Extsup), carboidratos na superfície (Carbsup), kappa (Kpp), alvura (Alv), densidade específica de carga (Dec), energia livre superficial crítica (Eisc), trabalho de adesão com água (Wa) e componente ácido-base (Wab).

A Figura 8.6 apresenta a relação entre a lignina na superfície, a energia livre superficial crítica e a alvura. A lignina confere caráter hidrófobo à superfície diminuindo a energia livre superficial em maiores níveis de concentração e caráter cromóforo a superfície aumentando a absorção de luz azul e portanto diminuindo a alvura ISO e não apresenta relação com o kappa.

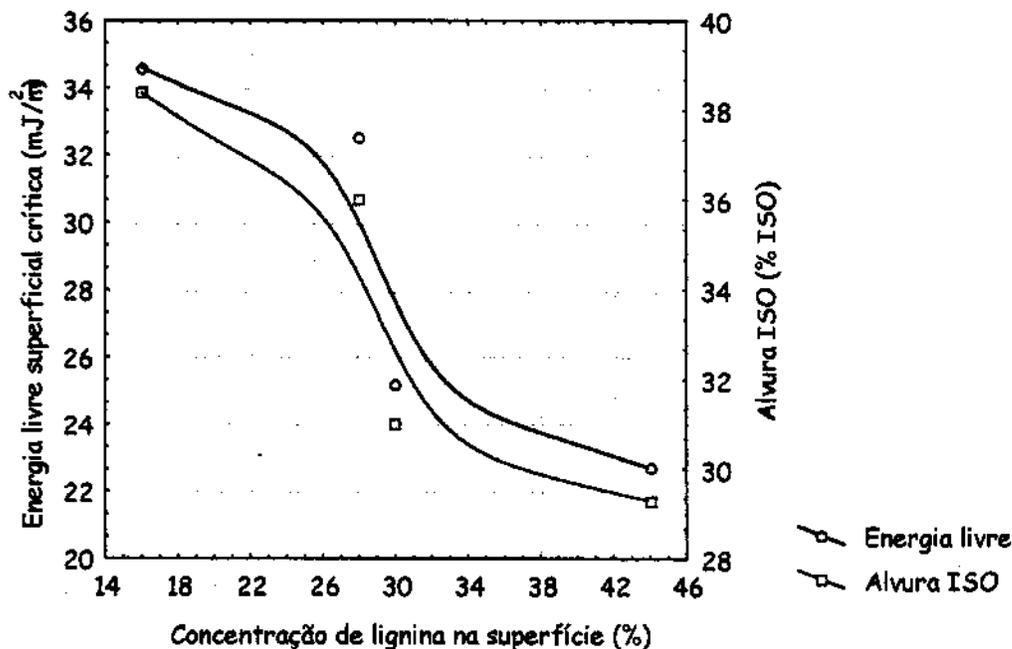


Figura 8.6 - Concentração de lignina na superfície versus energia livre superficial crítica e alvura ISO.

A Figura 8.7 apresenta a relação entre carboidratos na superfície, kappa, densidade específica de carga e trabalho de adesão com a água. Maiores níveis de carboidratos na superfície das amostras favorecem o trabalho de adesão com a água que apresenta maior contribuição de seu componente W_{ab} , portanto o trabalho de adesão aumenta devido ao incremento de interações ácido-base em condições de pH neutro. O componente W_{ab} do trabalho de adesão inclui as interações de hidrogênio, portanto o comportamento observado pode ser um indício de disponibilização de grupos hidroxila dos carboidratos na superfície. A densidade específica de carga diminui com o aumento da concentração de carboidratos e extrativos na superfície indicando que os sítios de carga negativa provém de outros componentes da superfície, como por exemplo ácidos urônicos e lignina.

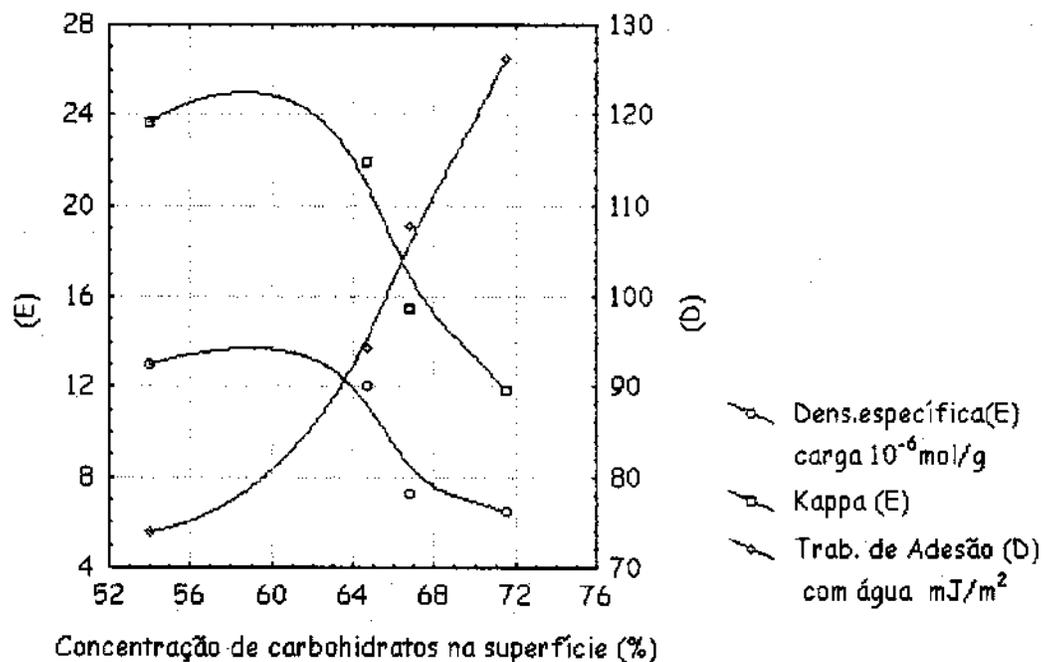


Figura 8.7 - Concentração de carboidratos na superfície versus trabalho de adesão com água, densidade específica de carga e kappa.

A relação entre densidade específica de carga e kappa pode ser um indício de que os compostos que são oxidados pelo permanganato em meio ácido na determinação de kappa também apresentam cargas negativas que compõe os sítios aniônicos de densidade. Este é o caso dos ácidos hexenurônicos que consomem permanganato e possuem cargas negativas do grupo carboxílico quando ionizado. Mas como explicar o comportamento da componente W_{ab} que aumenta a medida que a densidade de carga diminui? A densidade específica de carga é um parâmetro associado a cargas negativas na superfície, a origem dessas cargas é devido ao caráter ácido de alguns componentes da superfície, enquanto que a componente W_{ab} é um parâmetro associado a sítios ácidos e alcalinos, bem como interações de hidrogênio. O fato da densidade estar diminuindo indica que sítios ácidos diminuem com o aumento da concentração de carboidratos.

8.2.1 - Composição química da superfície e componente ácido-base do trabalho de adesão.

Visando avaliar os efeitos da composição química da superfície no componente ácido-base do trabalho de adesão em diferentes valores de pH uma matriz de dados com esses parâmetros foi construída e a análise de componentes principais foi executada, onde duas componentes que descrevem respectivamente 64,5 % e 31,9 % da variação foram obtidas.

O gráfico dos "scores" nas componentes principais 1 e 2 é apresentado na Figura 8.8 onde é possível observar a localização de uma amostra em cada quadrante indicando que o modelo obtido captou diferenças significativas entre elas.

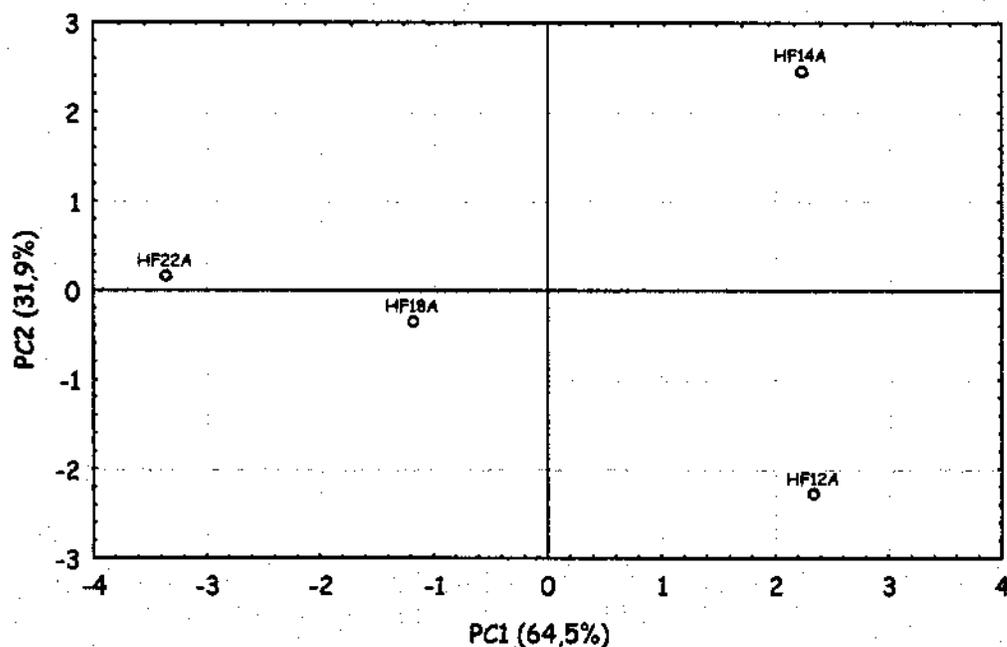


Figura 8.8 - "Scores" nas componentes principais 1 e 2 para dados de composição química de superfície e componente ácido-base do trabalho de adesão. A letra A indica que as amostras não foram refinadas e os números os níveis de álcali empregados na polpação.

A Figura 8.9 apresenta o gráfico dos "loadings" nas componentes principais 1 e 2 e mostra que as concentrações de carboidratos e extrativos estão relacionados com componentes Wab de pH = 4,5 e pH=6,5 indicando que tais compostos tem caráter ligeiramente alcalino, ou seja o aumento da concentração desses compostos na superfície também aumenta o caráter alcalino da superfície. A concentração de lignina na superfície está inversamente relacionada com o Wab em valores de pH=0,5, pH=1,5 e pH=2,5, o que indica que esse composto diminui o caráter alcalino da superfície, porém também está inversamente relacionada com Wab em valor de pH = 8,5, o que indica que este composto também diminui o caráter ligeiramente ácido a medida que sua concentração aumenta.

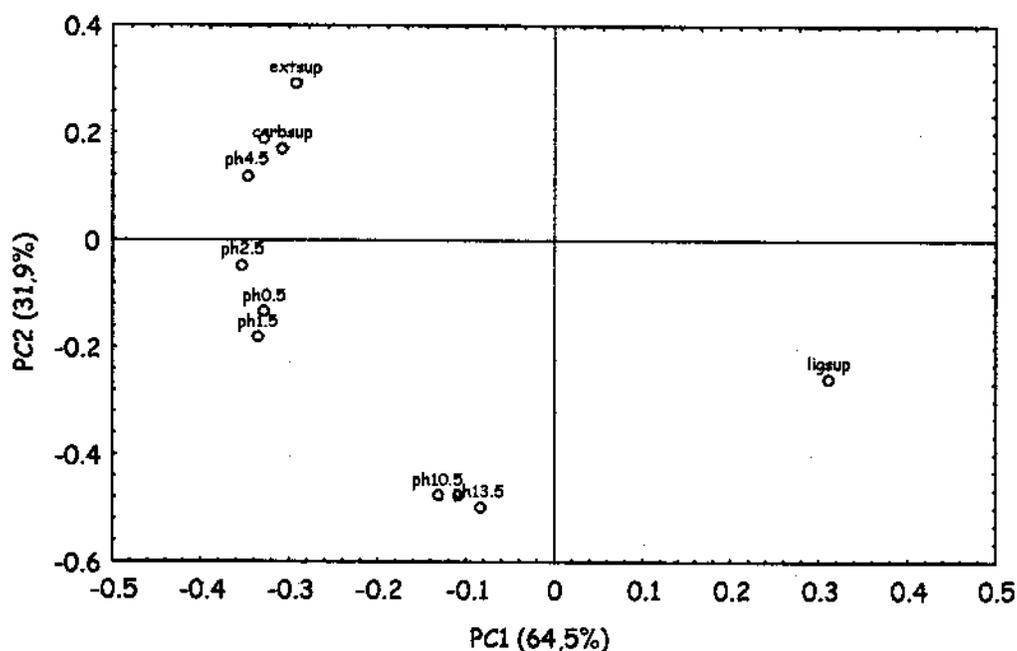


Figura 8.9 - "Loadings" nas componentes principais 1 e 2 para dados de composição química de superfície e componente ácido-base do trabalho de adesão. Lignina na superfície (ligsup), carboidratos na superfície (carbsup) e extrativos na superfície (extsup).

8.3 - Composição química da superfície e propriedades físico-mecânicas

Amostras com e sem refino foram submetidas a caracterização físico-mecânica. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 8.1.

TABELA 8.1 - Propriedades físico-mecânicas das polpas com e sem refino

Condições ⇒	Amostras sem refino				Amostras refinadas			
Propriedade	HF12A	HF14A	HF18A	HF22A	HF12C	HF14D	HF18E	HF22E
Índice de Flexão (mNm ² /g)	2,19	2,21	2,77	2,57	1,85	1,63	1,96	2,41
Ligação Scott (lb.ft/in ²)	100	100	100	100	199	275	309	283
Índice de Rasgo (mNm ² /g)	6,0	4,5	4,0	3,2	16,1	12,4	9,2	8,7
Índice de Tração (Nm/kg)	32,6	37,5	24,6	20,4	71,9	82,7	66,5	56,6
Índice de Estouro (kPam ² /g)	1,1	1,3	0,9	0,7	4,0	4,9	4,1	3,3
Alongamento (%)	0,7	0,9	0,6	0,7	2,0	2,2	2,1	1,8
Módulo Elástico (MNm/kg)	7,0	7,3	5,8	4,7	8,7	9,6	8,3	7,6
Autoruptura (km)	3,3	3,8	2,5	2,1	7,3	8,4	6,8	5,8
Drenabilidade (°SR)	15	17	17	16	26	30	38	34

A análise de componentes principais envolvendo os dados de características físico-mecânicas e de composição química da superfície foi executada separadamente para as amostras com e sem refino, visando avaliar os efeitos sem a inclusão do processo de refino, que já foi investigado no capítulo anterior.

8.3.1 - Composição química da superfície e propriedades físico-mecânicas para amostras sem refino

A matriz de dados contendo parâmetros de composição química de superfície e propriedades físico-mecânicas de superfície foi autoescalada e a seguir a análise de componentes principais foi executada. O modelo de análise componentes principais pode ser descrito por três componentes que representam respectivamente 69,3 %, 21,2 % e 9,4 % da variação. A Figura 8.10 apresenta o gráfico dos "scores" nas componentes principais 1 e 2, onde cada amostra ocupa um diferente quadrante indicando as características distintas entre as amostras.

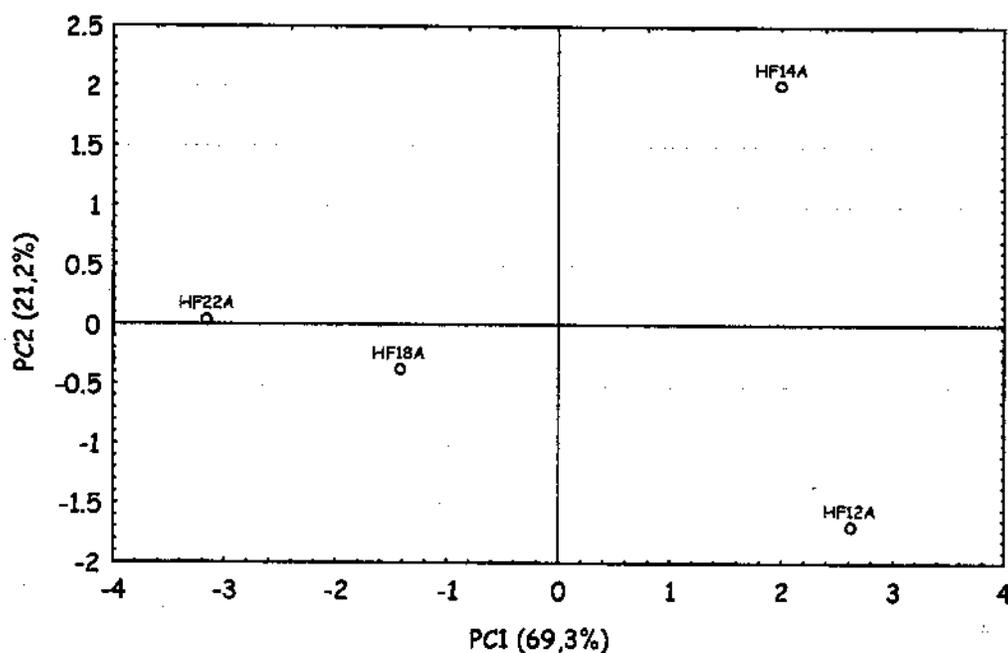


Figura 8.10 - "Scores" nas componentes principais 1 e 2 para dados de composição química e propriedades físico-mecânicas. A letra A indica que as amostras não foram refinadas e os números os níveis de álcali empregados na polpação.

A Figura 8.11 apresenta o gráfico dos "loadings" nas componentes principais 1, 2 e 3 onde são identificadas relações entre índice de rasgo (IR) e concentração de lignina (LIG) e entre módulo elástico (ME), índices de tração (IT), estouro (IE), comprimento de auto-ruptura (CA) e concentração de carboidratos (CARB). Alongamento (AL), índice de flexão (IF) e drenabilidade (DR) não apresentaram relação com nenhuma das variáveis de composição investigadas. Concentração de extrativos (EXT) não apresentou relação com nenhuma das propriedades físicas investigadas.

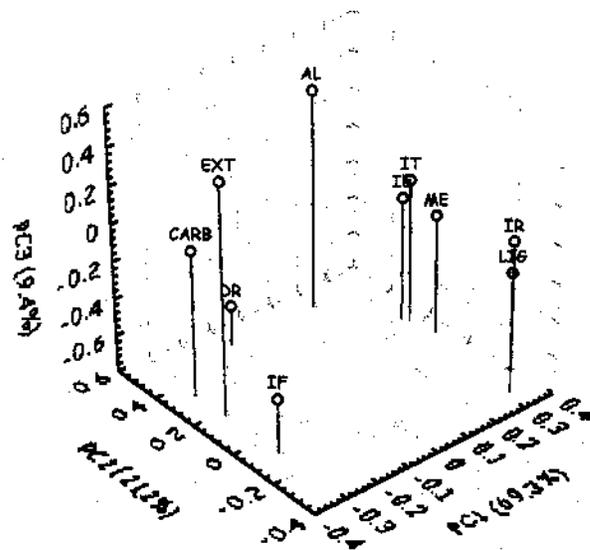


Figura 8.11 - "Loadings" nas componentes principais 1, 2 e 3 para dados de composição química e propriedades físico-mecânicas de amostras sem refino.

A relação entre o índice de rasgo e a concentração de lignina na superfície é apresentada na Figura 8.12. A relação é bem adaptada a um polinômio de segunda ordem e indica que maiores concentrações de lignina na superfície favorecem maiores índices de rasgo. A lignina na superfície pode afetar a fricção entre as fibras, aumentando o consumo de energia no processo de rasgo durante a remoção de fibras do arranjo fibroso. É importante ressaltar que o índice de rasgo não apresentou

relação com o módulo elástico da folha, descartando a possibilidade que a lignina forme uma camada de um polímero amorfo na superfície da fibra, estruturando um composto que apresenta propriedades elásticas diferenciadas. Estudos em AFM mostram justamente que a distribuição da lignina na superfície não é uniforme em escala nanométrica, com regiões de maiores e menores deposições (Lorenzoni,1998).

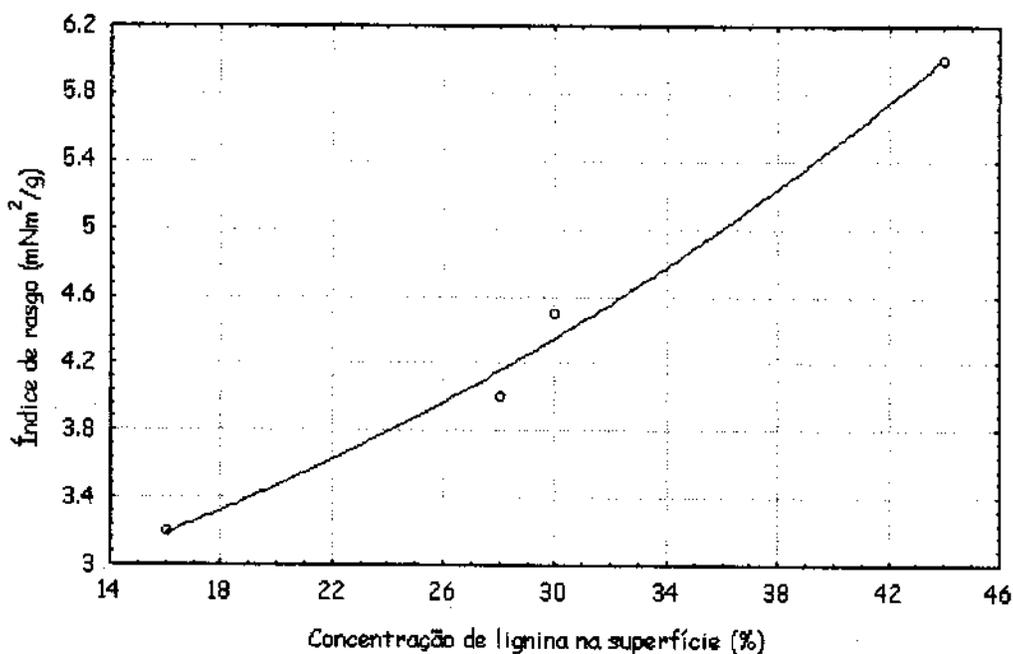


Figura 8.12 - Concentração de lignina na superfície em função do índice de rasgo para amostras não refinadas.

A Figura 8.13 apresenta a relação entre a concentração de carboidratos e o módulo elástico da folha que pode ser adaptada a um polinômio de segunda ordem. O módulo elástico da folha está relacionado com o índice de tração e o índice de estouro que também são afetados pela concentração de carboidratos na superfície. O módulo elástico da folha é afetado por vários parâmetros já descritos no capítulo 5 e nos apêndices B e C, no entanto a concentração de carboidratos na superfície afeta a ligação entre as fibras, uma vez que tais compostos são susceptíveis a ligações de

hidrogênio com a água do ambiente, diminuindo as interações fibra-fibra em prol de ligações fibra-água-fibra, que são rompidas mais facilmente.

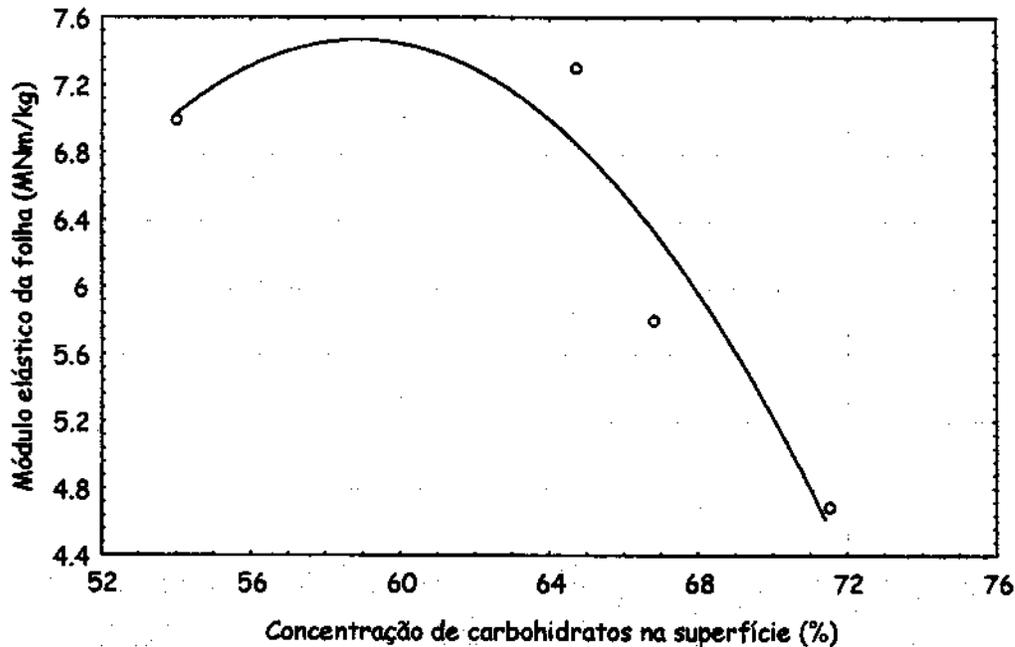


Figura 8.13 - Concentração de carboidratos em função do módulo elástico da folha para amostras não refinadas.

8.3.2 - Composição química da superfície e propriedades físico-mecânicas para amostras refinadas

Os dados das amostras refinadas foram tratados de maneira similar aos dados sem refino. O resultado da análise de componentes principais é um modelo que pode ser descrito por três componentes que descrevem respectivamente 67,6 %, 26,4 % e 5,9 % da variação. O gráfico dos "scores" nas componentes principais 1 e 2 é apresentado na Figura 8.14, onde cada amostra é posicionada em um quadrante, indicando diferenças significativas entre elas.

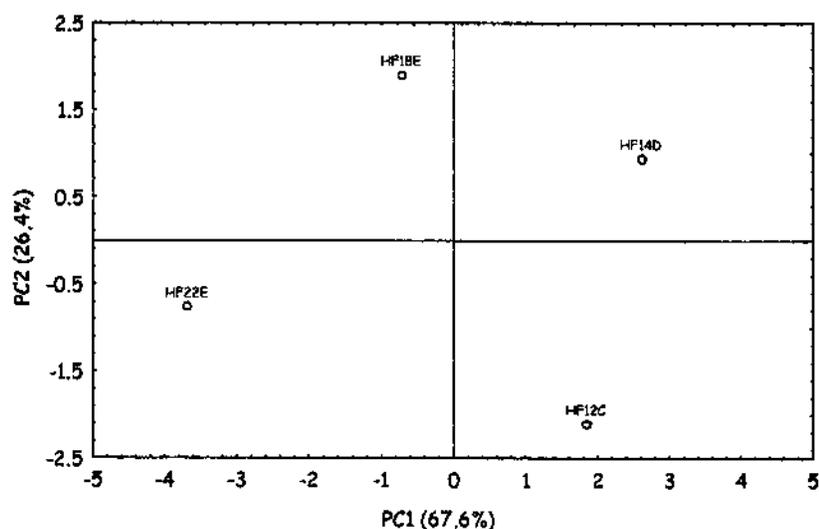


Figura 8.14 - "Scores" nas componentes principais 1 e 2 para dados de composição química e propriedades físico-mecânicas de amostras refinadas. As letras C,D e E correspondem a níveis de refino em 3000, 4500 e 6000 revoluções PFI, respectivamente. Foram selecionados os níveis onde as amostras apresentaram maiores resistências físico-mecânicas.

A Figura 8.15 apresenta o gráfico dos "loadings" nas componentes principais 1, 2 e 3 onde é possível observar relações entre a concentração de lignina na superfície com o índice de rasgo e o índice de flexão. A concentração de extrativos apresenta relação com o índice de flexão e com o índice de rasgo e a concentração de carboidratos apresenta relação com o módulo elástico, o alongamento e os índices de tração e estouro e também com a ligação Scott.

A relação entre a concentração de lignina na superfície e os índices de rasgo e de flexão são apresentados na Figura 8.16. O índice de rasgo aumenta com o aumento da concentração de lignina enquanto que o índice de flexão diminui. Este comportamento para ambas propriedades pode ser explicado por propriedades friccionais na superfície das fibras. Maiores concentrações de lignina fazem com que a energia consumida durante o processo de rasgo seja maior pois possivelmente o atrito entre as fibras é maior. O processo de flexão das fibras também envolve um contato

superficial e a deflexão da folha na direção z pode provocar um ligeiro cisalhamento no arranjo fibroso (Mark, 1983). Maiores concentrações de lignina e conseqüentemente maior caráter friccional entre as fibras ocasiona um arranjo fibroso mais rígido.

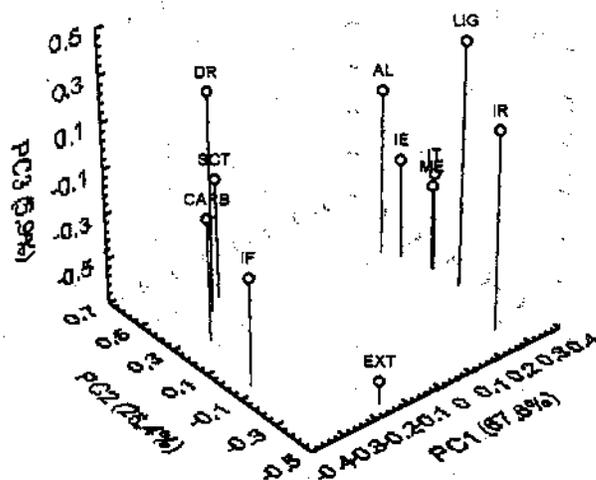


Figura 8.15 - "Loadings" nas componentes principais 1, 2 e 3 para dados de composição química e propriedades físico-mecânicas de amostras refinadas. Lignina na superfície (LIG), extrativos na superfície (EXT), carboidratos na superfície (CARB), rasgo (IR), tração (IT), estouro (IE), módulo elástico (ME), alongamento (AL), flexão (IF), ligação Scott (SCT) e drenabilidade (DR).

A relação entre a concentração de extrativos na superfície e os índices de rasgo e de flexão são apresentados na Figura 8.17 onde é possível observar que em concentrações de extrativos onde o índice de rasgo é máximo o índice de flexão é mínimo. Este comportamento sugere que os extrativos afetam a fricção superficial diminuindo-a em maiores concentrações, o que faz com que a flexão aumente e o rasgo diminua. No entanto na região entre 4,5 e 6,5 % de concentração de extrativos

possivelmente há um máximo de rasgo e um mínimo de flexão indicando que uma saturação superficial ocorre favorecendo o deslizamento em contatos fibra-fibra.

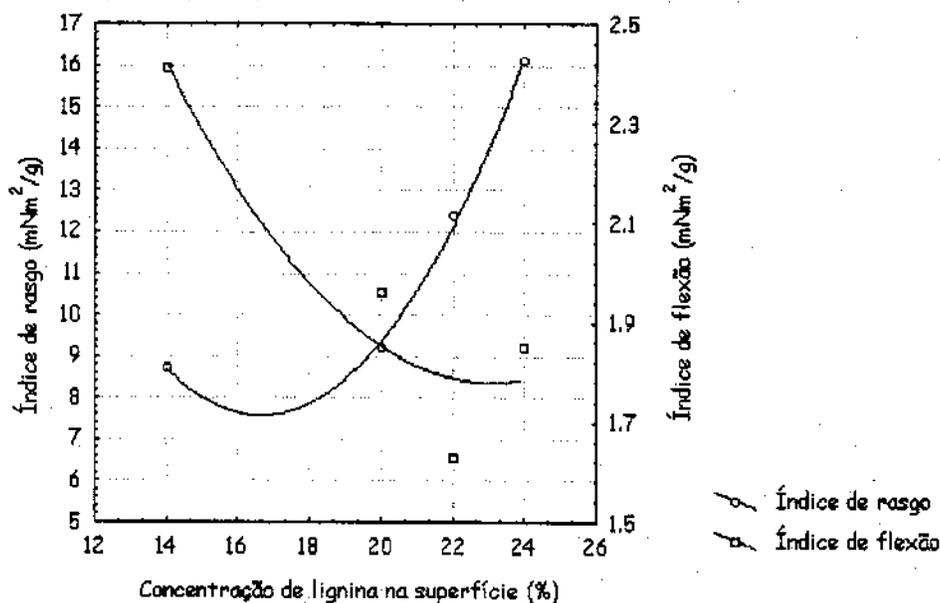


Figura 8.16 - Concentração de lignina na superfície em função dos índices de rasgo e de flexão para amostras refinadas.

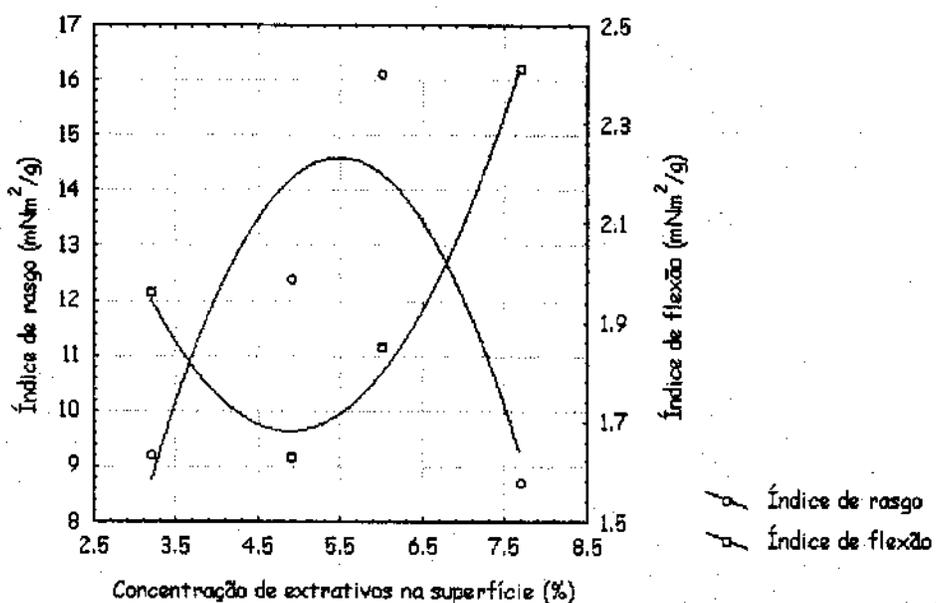


Figura 8.17 - Concentração de extrativos na superfície em função dos índices de rasgo e de flexão para amostras refinadas.

A comparação entre as Figuras 8.12 (índice de rasgo versus lignina superficial sem refino) e a Figura 8.16 (índice de rasgo versus lignina superficial após refino) apresenta diferenças de comportamento em regiões de concentração de lignina na superfície entre 14 e 16 %, indicando que a lignina remanescente após refino afeta as interações entre as fibras, possivelmente as propriedades friccionais da superfície.

A relação entre a concentração de carboidratos na superfície, o módulo elástico e a resistência interna "Scott" são apresentados na Figura 8.18. O comportamento do módulo elástico e conseqüentemente dos índices de tração e estouro podem ser explicados pela interação com água conforme já descrito na seção anterior. No entanto o alongamento apresenta relação com o módulo elástico da folha, característica não observada para amostras não refinadas.

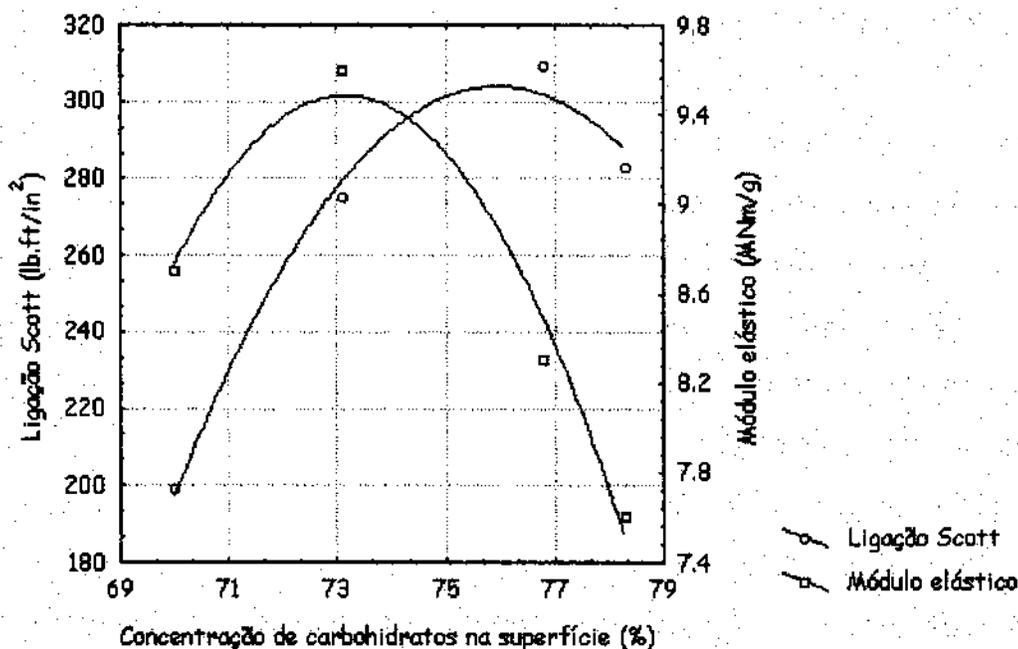


Figura 8.18 - Concentração de carboidratos na superfície em função da resistência interna Scott e do módulo elástico para amostras refinadas.

Quanto ao comportamento da ligação Scott aumentar com o aumento da concentração de carboidratos até um máximo pode ser explicado pois esta propriedade é medida

na direção z da folha através do rompimento instantâneo das interações entre as fibras. No caso dos processos de tração, estouro e rasgo o processo pode favorecer um deslizamento longitudinal entre as fibras, havendo uma acomodação das ligações de hidrogênio de forma pontual até a saída do arranjo. No caso da ligação Scott as ligações de hidrogênio são rompidas bruscamente por um processo mecânico. Maiores concentrações de carboidratos na superfície possibilitam maior disponibilidade de ligações de hidrogênio que conseqüentemente consomem mais energia para o rompimento na direção z e facilitam o deslocamento na direção longitudinal, diminuindo o módulo elástico da folha.

8.4 - Conclusão

A composição química da superfície da polpa kraft de *Eucalyptus* apresenta relação com sua composição total. A concentração de lignina na superfície é maior para amostras que apresentam maiores concentrações de lignina e xilana totais, indicando uma provável contribuição da lignina remanescente da lamela média para a lignina superficial. Maiores concentrações de carboidratos na superfície também são observadas para amostras com maiores concentrações de glucana (8.1).

A concentração de lignina na superfície confere característica hidrofóbica à superfície da polpa e afeta a alvura de forma que maiores concentrações são observadas para amostras de alvura mais baixa (8.2). O caráter ácido-base da superfície é afetado pela concentração de lignina de forma que o caráter alcalino e o ligeiramente ácido são diminuídos em maiores níveis de concentração (8.2.1). As propriedades físico-mecânicas também são afetadas pela concentração superficial de lignina para amostras com e sem refino que apresentam maiores níveis de rasgo para maiores níveis de concentração. As amostras refinadas apresentam relações também com o índice de flexão de forma que menores níveis desta propriedade são observados

para maiores concentrações de lignina, que possivelmente afeta a fricção entre as fibras no arranjo da folha (8.3.2).

A concentração de carboidratos na superfície confere maiores características de adesão com a água, diminui a densidade específica de carga e está inversamente relacionada com o kappa (8.2). O caráter ácido-base da superfície também é afetado pela concentração de carboidratos de forma que um caráter ligeiramente alcalino é observado para amostras com maiores níveis de concentração (8.2.1). O módulo elástico da folha e os índices de tração e estouro também são afetados pela concentração de carboidratos para amostras com e sem refino, de forma que menores níveis destas propriedades são observados em maiores concentrações. O alongamento apresenta relação com o módulo elástico e com a concentração superficial de carboidratos somente para amostras submetidas ao refino (8.3.2). A resistência interna Scott aumenta em maiores níveis e concentração de carboidratos, possivelmente devido ao número de interações de hidrogênio disponíveis.

A concentração de extrativos na superfície apresenta relações com as propriedades físico-químicas da polpa e também contribui para o caráter ligeiramente alcalino da superfície. As propriedades físico-mecânicas para as amostras não refinadas não apresentam relações com a concentração de extrativos porém em amostras refinadas os índices de rasgo e de flexão são afetados por esta variável (8.3.1).

Os componentes químicos da superfície da polpa estão relacionados com as propriedades físicas e físico-químicas do material e são dados de recente investigação. Maiores investigações em relação aos parâmetros de área relativamente ligada que atualmente constam em modelos de propriedades mecânicas através de técnicas de caracterização de superfície podem levar à inserção de novos parâmetros químicos nestes modelos.

CAPÍTULO 9

**CONSTRUÇÃO DE MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA
PREVISÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA POLPA
EMPREGANDO ESPECTROMETRIA E MÉTODO DOS MÍNIMOS
QUADRADOS PARCIAIS (PLS)**

Capítulo 9

CONSTRUÇÃO DE MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA PREVISÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA POLPA EMPREGANDO ESPECTROMETRIA E MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLS)

O trabalho de investigação da composição química total e de superfície gerou um grande volume de dados, incluindo amostras com características distintas de composição que apresentam componentes em extensas faixas de concentração. Visando aproveitar essas informações, modelos de calibração que possibilitem a caracterização da composição química a partir de dados espectroscópicos foram construídos neste capítulo. Os modelos possibilitam que um grande número de propriedades sejam previstas para uma amostra de polpa kraft não branqueada de *Eucalyptus grandis* simplesmente com um espectro de NIRDR, adequadamente tratado, economizando tempo e recursos laboratoriais.

A investigação da composição química da polpa e dos parâmetros de desempenho de polpações laboratoriais tais como viscosidade, kappa e alvura requerem procedimentos que demandam tempo e recursos materiais significativos. A preparação das amostras para análise requer etapas de hidrólise ácida, solubilização em solução de etileno diamina cúprica, tratamento de suspensões com EDTA entre outras que em conjunto com as técnicas de medição consomem cerca de 12 a 16 horas de trabalho por amostra.

O emprego de métodos de calibração multivariada (Geladi e Kowalski, 1985) possibilita que as operações sejam restritas a preparação de uma folha de laboratório seguida por uma varredura em espectrometria NIRDR. O tempo de trabalho neste caso é reduzido em até 90 %, possibilitando um aumento do rendimento nas atividades de um laboratório de avaliação de madeira destinada à produção de celulose e papel.

O emprego de técnicas espectroscópicas e métodos de análise multivariada de dados em materiais lignocelulósicos tem sido relatado em literatura desde a década de

oitenta (Wallbacks, Edlund e Nordén, 1989), onde a cinética "in situ" do processo de polpação de *Bétula spp* foi investigada empregando ^{13}C CP/MAS NMR. O emprego de técnicas de DRIFT, FTIR e NIR além de NMR para investigação da relação entre parâmetros de composição química e o processo de polpação e entre o processo de refino e as propriedades físicas da polpa também foi relatado em um trabalho de tese de doutorado (Wallbacks, 1991). A técnica de Py-GC-MS também foi empregada conjuntamente com análise multivariada de dados para caracterização de amostras de madeira e polpa (Kleen, 1993).

A escolha da técnica de NIRDR para esse trabalho foi baseada em sua facilidade para preparação de amostra e obtenção dos espectros em relação às demais técnicas relatadas em literatura. Outra vantagem é a disponibilidade de sensores baseados nesta técnica que podem ser utilizados para determinação "in situ" na planta de produção de polpa, que em conjunto com modelos de calibração adequados podem ser empregados em monitoramento de processo.

Investigações envolvendo análise multivariada de dados e NIR com um adequado pré-processamento dos espectros já foi empregada para a previsão de rendimento, kappa e dados de composição química para polpações de *Bétula spp* (Olsson *et al*, 1995), para a classificação de madeiras de *Eucalyptus* (Schimleck, Vinden e Michell, 1996) e para a previsão de parâmetros de resistência físico-mecânica para polpas de madeira mole (Marklund *et al*, 1999).

No presente capítulo são desenvolvidos modelos de previsão para as concentrações de glucana, xilana, ácidos urônicos e lignina total e para viscosidade, kappa, alvura e grau médio de polimerização.

9.1 - Pré-processamento dos espectros de NIRDR

Os espectros de NIRDR foram pré-processados empregando derivada primeira, derivada segunda e o tratamento de Kubelka-Munk. O objetivo do pré-processamento é a obtenção de uma linearização dos espectros em relação às propriedades de interesse. O pré-processamento que possibilitou a obtenção de modelos com melhores correlações foi o de derivada primeira. Os espectros pré-processados são apresentados na Figura 9.1.

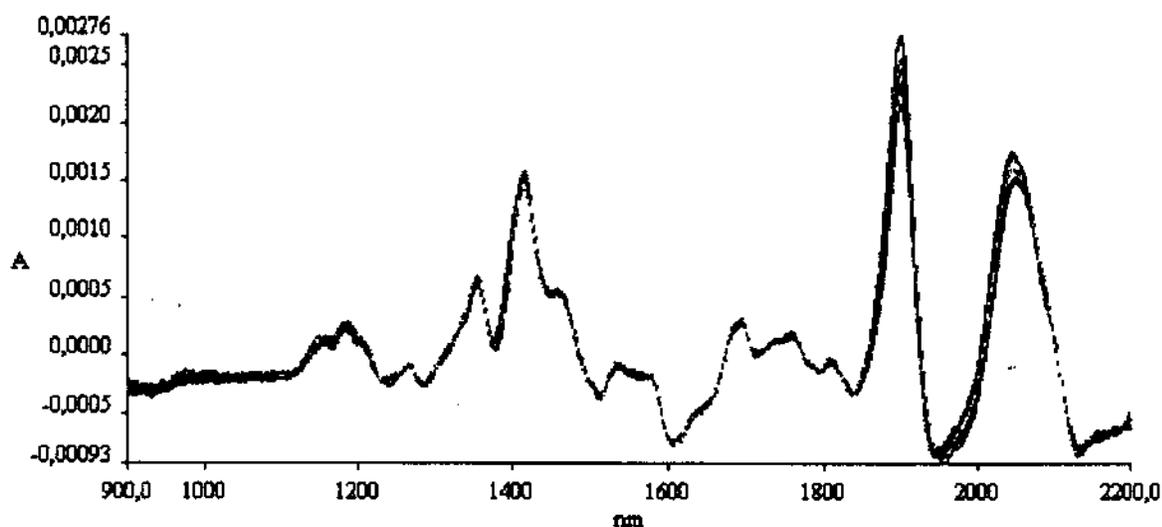


Figura 9.1 - Espectros NIRDR pré-processados com derivada primeira para amostras de polpas experimentais com diferentes composições químicas.

9.2 - Modelos para a previsão de parâmetros de composição química e de desempenho de polpação

Os espectros pré-processados das amostras foram agrupadas em uma matriz X e os dados de concentrações de glucana, xilana, ácidos urônicos, lignina total, kappa, viscosidade, alvura e grau médio de polimerização foram organizados em matrizes individuais denominadas Y. O método de mínimos quadrados parciais (PLS) foi empregado considerando X como a matriz do previsor e Y como a matriz da variável a

ser prevista. As matrizes X e Y foram centradas na média. O método de validação cruzada foi empregado no estabelecimento do número de componentes PLS, com uma amostra omitida e subsequente avaliação do gráfico da soma dos quadrados dos resíduos de previsão (PRESS). Os modelos obtidos foram avaliados através de gráficos de valor previsto versus valor medido, gráficos de "leverage" versus resíduos (não apresentados), raiz quadrática média do erro (RMES) referente a validação cruzada, ao processo de omissão de uma amostra e da calibração. Os modelos obtidos e seus respectivos números de componentes PLS são apresentados na Tabela 9.1.

TABELA 9.1 - Modelos PLS para variáveis de composição química e de desempenho de polpação kraft

Modelo	Número de componentes PLS	RMSE da validação cruzada	RMSE da calibração	RMSE da omissão de uma amostra
Glucana	06	0,102	0,00017	0,00047
Xilana	06	0,031	0,00012	0,00037
Ácidos urônicos	06	0,009	0,00005	0,00010
Lignina Total	06	0,016	0,00007	0,00021
Kappa	06	0,55	0,0018	0,0042
Alvura	06	2,90	0,021	0,056
Viscosidade	06	0,106	0,00003	0,00008
Grau médio de polimerização	06	0,52	0,00029	0,0008

Dentre os modelos estabelecidos aquele referente a viscosidade é o que apresenta o menor erro de calibração enquanto que o modelo referente a alvura apresenta o maior erro, conforme os valores de RMSE da calibração. O menor erro de previsão é aquele do modelo referente ao ácido urônico enquanto que o maior erro de previsão é aquele referente a alvura, conforme os valores de RMSE da validação cruzada. Embora ocorra diferença entre os erros de previsão e calibração, observa-se que os modelos apresentam excelente capacidade preditiva. Os gráficos de valor previsto versus valor

medido para os modelos referentes a composição química são apresentados na Figura 9.1 e para os modelos referentes aos parâmetros de desempenho de polpação na Figura 9.2.

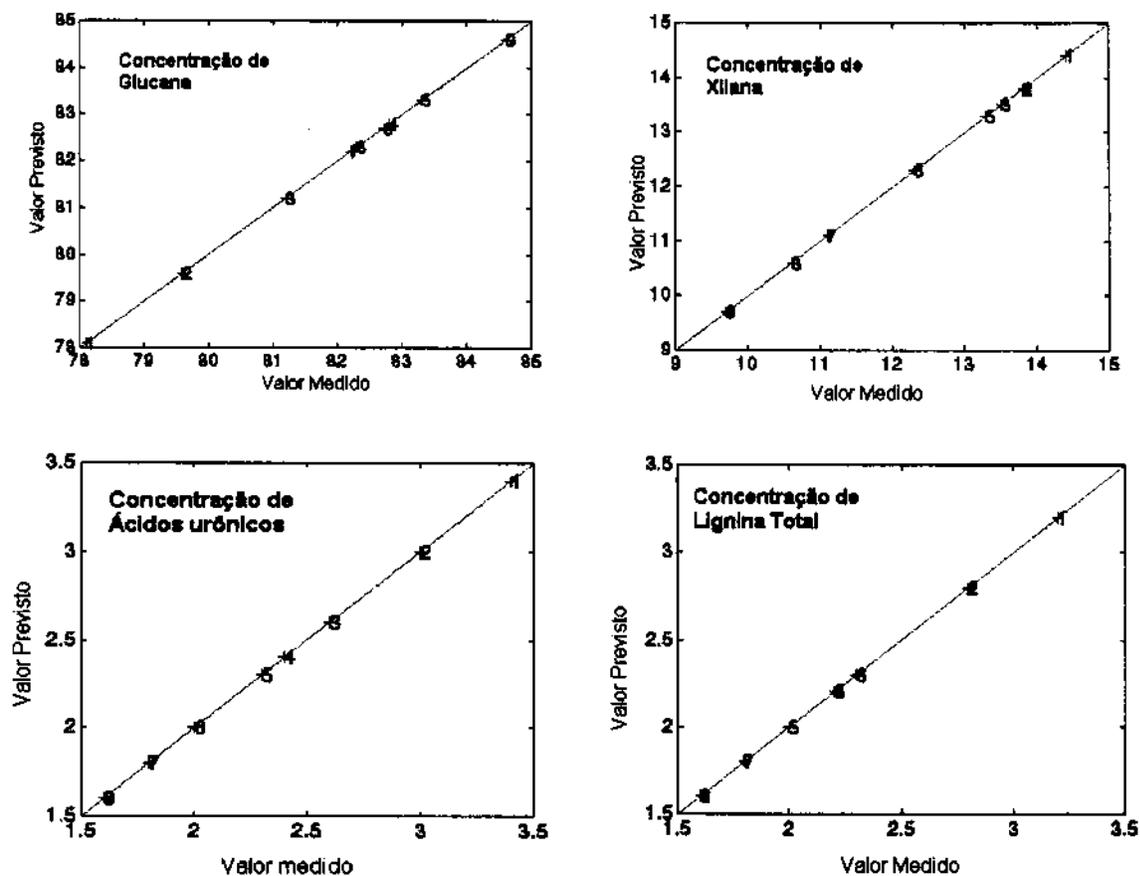


Figura 9.1 - Valores medidos versus valores previstos para os modelos para estimativas de concentrações de glucana, xilana, ácidos urônicos e lignina total.

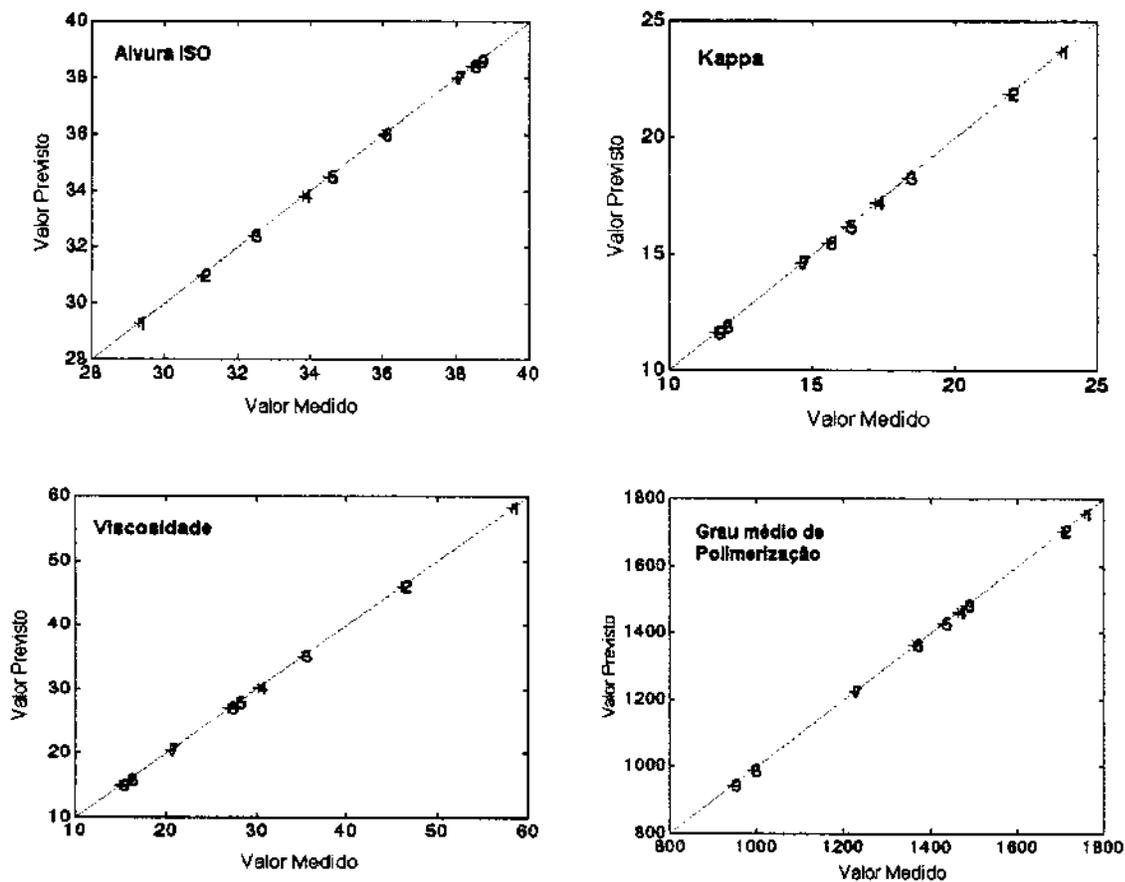


Figura 9.2 - Valores medidos versus valores previstos para os modelos para estimativa de kappa, viscosidade, alvura ISO e grau médio de polimerização.

9.3 - Conclusão

O emprego de método de mínimos quadrados parciais e a espectrometria NIRDR em folhas manuais de amostras de polpas experimentais possibilita a construção de modelos de calibração bem ajustados conforme indicação em gráficos de valores observados versus valores previstos.

Os valores de raiz quadrada do erro quadrático médio da validação cruzada, da calibração e da omissão de uma amostra indicaram que os modelos obtidos apresentam excelente capacidade de previsão e calibração.

A preparação de folhas e a obtenção do espectro envolve um número significativamente menor de operações experimentais tais como preparação de amostras, emprego de métodos cromatográficos e análises de via úmida como por exemplo o kappa. Os modelos desenvolvidos podem ser aplicados em escala laboratorial e permitir a redução de tempo em projetos e avaliação de madeiras e polpas, com uma economia significativa de recursos.

A aplicação de modelos também pode ser expandida para a área produtiva da indústria de celulose permitindo um monitoramento mais efetivo do processo,

Reason, or the the ratio of all we have already known,
Is not the same that it shall be when we know more.

William Blake

CAPÍTULO 10

CONCLUSÕES GERAIS

Capítulo 10

CONCLUSÕES GERAIS

As variáveis de polpação kraft afetam significativamente a composição total e a composição da superfície da polpa obtida, sendo o álcali ativo sobre a madeira a variável de maior influência na retenção de hemiceluloses e lignina, que são mais extensivamente removidas em maiores níveis de álcali, dentro do intervalo estudado. A retenção de glucana não foi afetada de maneira significativa pelas variáveis investigadas nos experimentos, indicando que em ciclos curtos de polpação ocorre o consumo de álcali preferencialmente pela lignina e hemiceluloses que são relativamente mais susceptíveis à hidrólise alcalina que a glucana.

A composição química total da polpa está relacionada com as propriedades físicas e físico-químicas do material, conforme a avaliação dos "loadings" fornecida pela análise de componentes principais. Alvura e Kappa são propriedades físico-químicas que apresentam relação linear com a concentração de lignina e ácidos urônicos e uma relação polinomial de ordem 5 com a concentração de xilana. O comportamento da concentração de xilana para tais propriedades físico-químicas pode ser decorrente da presença de grupos cromofóros de ácidos hexenurônicos irregularmente ligados ao esqueleto da xilana. A viscosidade intrínseca não apresentou relação com a concentração de glucana, dentro dos níveis investigados, o que é presumível uma vez que o grau médio de polimerização determinado pela viscosidade intrínseca independe da quantidade de glucana presente nas amostras.

As propriedades físicas das folhas estão relacionadas com a composição química da polpa. O índice de rasgo apresenta relação linear com a concentração de lignina e polinomial de ordem 5 com a concentração de xilana, indicando que efeitos desses componentes podem estar associados tanto ao módulo elástico das fibras individuais quanto ao consumo de energia no processo de rasgo pela maior fricção entre as superfícies das fibras. A concentração de glucana está relacionada com a energia e o

índice de estouro de acordo com uma relação polinomial de quarta ordem, o que pode ser um indício de que amostras com maiores concentrações de glucana e conseqüentemente com maior proporção de fases amorfas que podem aumentar a flexibilidade das fibras na direção z, na qual a força para determinação de resistência ao estouro é aplicada.

O processo de polpação afeta significativamente a composição química da superfície da polpa. A concentração de lignina na superfície diminui e a concentração de carboidratos e extrativos aumenta em polpas obtidas com maiores níveis de alcali ativo. Em profundidades de superfície menores que 1 nm os componentes predominantes são os extrativos, dentre eles os ácidos palmítico, oleico, docosanóico e o campesterol. O trabalho de adesão com água também aumenta para amostras com menores valores de kappa, principalmente devido à contribuição de sua componente ácido-base. A superfície da polpa é relativamente mais hidrofílica em menores Kappa e apresenta valores de densidade específica de carga mais baixos, indicando que grupos hidrófobos contribuem para a carga superficial e contribuem de maneira não significativa para os equilíbrios ácido-base em meio aquoso.

A carga alcalina empregada também afeta o caráter ácido-base da superfície da polpa de forma que polpas obtidas em baixos níveis de álcali apresentam caráter acentuadamente ácido enquanto que polpas obtidas em maiores níveis de álcali apresentam caráter acentuadamente básicos.

O processo de refino modifica a composição química da superfície da polpa de forma que a concentração de lignina é reduzida, a concentração de carboidratos aumenta e no entanto a presença predominante de extrativos em profundidades menores que 1 nm é mantida no processo. A energia livre superficial crítica sofre um ligeiro aumento que também é observado para o trabalho de adesão com a água, a medida que maiores níveis de refino são aplicados. O caráter-ácido também é modificado no processo, apresentando uma distribuição de grupos ácidos e básicos mais uniforme em amostras com maiores níveis de refinação.

As propriedades físicas e físico-químicas são relacionadas com a composição química da superfície para amostras com e sem refino. A concentração de lignina na superfície afeta o índice de rasgo para amostras com e sem refino e o índice de flexão para as amostras refinadas, bem como a alvura. A lignina superficial diminui o caráter alcalino e o ligeiramente ácido da superfície, conferindo também caráter hidrófobo a esta e afetando a energia livre superficial crítica.

A concentração de carboidratos da superfície está relacionada com a ligação de "Scott", os índices de estouro e tração e ao módulo elástico da folha para as amostras com e sem refino. Kappa, densidade específica de carga, trabalho de adesão e o componente ácido-base do trabalho de adesão também estão relacionados com a concentração de carboidratos.

A concentração de extrativos na superfície não apresentou relação com nenhuma das propriedades físico-químicas investigadas. As propriedades físico-mecânicas para as amostras sem refino também não apresentaram relação com a concentração de extrativos, no entanto para as amostras refinadas são observadas relações entre esta e os índices de rasgo e flexão. O processo de refino provoca uma redistribuição dos componentes na superfície, afetando as interações entre as fibras no arranjo fibroso. O emprego de métodos de planejamento de experimentos para a investigação de efeitos de variáveis de polpação na composição química da polpa e de métodos de análise de componentes principais e mínimos quadrados parciais mostraram-se de grande utilidade para extrair informações relevantes e eliminar a subjetividade no tratamento e interpretação dos dados. Modelos de previsão obtidos tem grande aplicabilidade prática em escala laboratorial, permitindo que dados de composição química e de desempenho de polpação sejam estimados empregando varredura espectroscópica.

Navegadores antigos tinham uma frase gloriosa:
"Navegar é preciso, viver não é preciso"
Quero pra mim o espírito dessa frase
Transformada a forma para a casar como eu sou
Viver não é necessário, o que é necessário é criar.
Não conto gozar minha vida, nem gozá-la penso.
Só quero torná-la grande
Ainda que para isso tenha de ser o meu corpo e
a (minha alma) a lenha desse fogo...
É a forma que em mim tomou o misticismo
de nossa Raça.

Fernando Pessoa

CAPÍTULO 11

PERSPECTIVAS E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Capítulo 11

PERSPECTIVAS E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A compreensão dos processos de produção de celulose e papel ao nível molecular é um grande desafio e tem despertado interesse de pesquisadores de diversos lugares do mundo. Alguns minutos na Internet podem facilmente confirmar esta afirmação.

A abordagem de superfície nos processos de polpação e branqueamento ainda são insipientes e deve constituir as grandes novidades nos próximos anos. Estratégias e processos de branqueamento podem ser investigadas e desenvolvidas a partir de parâmetros físico-químicos de superfície, bem como considerando características químicas dos compostos cromóforos presentes na superfície. Tais informações podem proporcionar o desenvolvimento de processos de alta seletividade, permitindo redução em tempos de retenção, aumentando o rendimento e reduzindo o impacto ambiental.

Propriedades mecânicas e de printabilidade também podem ser aprimoradas através do desenvolvimento de processos de modificação de superfície, envolvendo tratamentos químicos e físicos.

O desenvolvimento de novos materiais compostos a partir da fibra celulósica de *Eucalyptus* pode ser aprimorado através do conhecimento das características de composição e de físico-química da superfície, possibilitando a definição de estratégias de modificação mais efetivas.

Relações entre parâmetros de composição química total e propriedades físico-mecânicas também podem ter grande aplicabilidade na área de desenvolvimento genético de madeiras, onde rotas de biosíntese podem ser alteradas visando a obtenção de um novo material, com características especificamente orientadas.

As perspectivas são amplas e promissoras, cabe agora finalizar com a afirmação de Fernando Pessoa, "o necessário é criar".

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- Alderete, J.B., Fardim, P., Angelo, R., Fujiwara F., Durán, N. (1998). A ^{13}C -CPMAS and dipolar dephasing study of lignin in kraft pulp and wood from *Eucalyptus grandis*. *Fifth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Proceedings*, 93.
- Allem, R. (1998). Characterization of paper coatings by scanning electron microscopy and image analysis. *J. of Pulp and Paper Science*, 24(10), 329.
- Aspler, J. S. (1993). Interactions of ink and water with the paper surface in printing. *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 8(1), 68.
- Atalla, R.H. e VanderHart, D.L. (1984). Studies of microstructure in native celluloses using solid state ^{13}C -NMR. *Macromolecules*, 17, 1465.
- Beghello, L. (1998). Some factors that influence fiber flocculation. *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 13(4), 274.
- Berg J.C. (1993). The importance of acid base interactions in wetting, coating, adhesion and related phenomena. *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 8(1), 75.
- Berg, J.C. e Jacob, P.N. (1993 a). Zisman analysis of three pulp fiber furnishes, *Tappi J.*, 76(2), 105.
- Berg, J.C. e Jacob, P.N. (1993 b). Contact angle titrations of pulp furnishes, *Tappi J.*, 76(5), 133.
- Bikerman, J.J. (1970). Physical surfaces. Academic Press, New York, pp.116-238.
- Bierman C.J, Simonsen J and Wang T. (1997). A new sizing agent: styrene-maleic anhydride copolymer with alum or alum mordants. *Tappi J.*, 80(1), 277.
- Billmeyer, F.W. (1984). Measurement of molecular weight and size. In *Textbook of polymer science*. 3ª edição, John Wiley & Sons, New York.
- Box, G.E.P., Hunter, W.G. e Hunter, J.S. (1978). Statistics for experimenters. An introduction to design, data analysis and model building, John Wiley & Sons, New York.

- Brinen, J.S. e Proverb R. (1991). SIMS Imaging of paper surfaces - Part 2 - Distribution of organic surfactants. *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 6(4), 177.
- Brinen, J.S. (1993). The observation and distribution of organic additives on paper surfaces using surface spectroscopic techniques. *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 8(1), 123.
- Brinen J.S., Greenhouse S. e Dunlop-Jones, N. (1991) SIMS (secondary ion mass spectrometry) imaging: A new approach for studying paper surfaces. *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 6(2), 47.
- Briggs, D. e Rivière, J.C. (1990). Auger and x-ray spectroscopy. In *Practical surface analysis*, Vol 1, ed. Briggs, D. e Seah, M.P., John Wiley & Sons, Chichester.
- Browing B.L. (1967). *Methods of Wood Chemistry*, Vols 1 e 2, Interscience Publishers, New York.
- Bruns, R.E.; Scarminio I.S.; Neto B.B.(1995). *Planejamento e Otimização de Experimentos*, Editora da Unicamp, Campinas.
- Buchert, J. , Carlsson G. , Vikari L. and Strom G. (1996). Surface characterization of unbleached kraft pulps by enzymatic peeling and ESCA. *Holzforschung*, 50(1), 69.
- Buchert,J., Teleman, A., Harjunpaa, V., Tenkanen, M., Viikari, L. e Vuorinen, T. (1995). Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp. *Tappi J.*, 78(11), 125.
- Bugajer S. (1983). Cinética das reações da etapa de deslignificação principal do processo de polpação sulfato de Eucalipto, Tese de Doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- Bugajer, S., Maggion, R. e Redko B.V.P. (1979). A influência da deslignificação e do branqueamento na cristalinidade da celulose. *O Papel*, 3, 51.
- Cao, B., Tschirner, U., Ramaswamy, S. e Webb, A. (1997). A rapid modified gas chromatographic method for carbohydrate analysis of wood pulps. *Tappi J.* 80(9),193.
- Carebier R.L. e Hamilton K.(1967). Alkaline degradation of xylans. *Tappi J.*, 50(9), 441.

- Carlsson G. (1996). Surface composition of wood pulp fibers - relevance to wettability, sorption and adhesion, Tese de Doutorado, Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suécia.
- Carlsson, L. e Salmén, L. (1986). Basic relations for laminated orthotropic plates. In *Paper Structure and Properties*, ed Kolseth P. & Ruvo A., Marcel Dekker, New York, 51.
- Chalmers, J.M., Eyeball N. J. e Ellison S. (1996). Specular reflectance: a convenient tool for polymer characterization by FTIR microscopy? *Micron*, 27(5), 315.
- Charles Evans & Associatés (1995). SiMS Theory. www.cea.com .
- Chen, C.Y., Pruett R.J. e Wygant, R.W. (1995). A review of techniques for characterizing paper coating surfaces, structures and printability. *Coating Fundamentals Symposium, Proceedings*, 1.
- Clark J.A.(1978). Pulp Technology and Treatment for Paper, Miller Freeman Publications, San Francisco.
- Clayton, D., Easty, D., Einspahr, D., Lonsky, W., Malcolm, E., McDonough, T., Schroeder L. e Thompson, N. (1989). Chemistry of alkaline pulping. In *Pulp and Paper Manufacture*, Vol 5, Alkaline pulping., ed Grace, T.M. & Malcolm E.W., ed. da série Kocurek, M. J., Technical Section - Canadian Pulp & Paper Association.
- Colodette, J.L., Munteer, A. e Gomide, J. L. (1994). Introdução a biossíntese, ocorrência, estrutura e reações da lignina. *1º Congresso Latino-Americano de Deslignificação, Proceedings*, 1.
- Cutillas-Iturralde A. (1997): Effect of xyloglucan oligosaccharides on growth, viscoelastic properties and long-term extension of pea shoots. *Plant Physiology*, 113, 103.
- Dahlman O. e Jacobs, A (1999). Absolute molecular weight determination of polisaccharides and lignins by MALDI-TOF-SIMS. *10th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Proceedings*, Vol 1, 44.

- Dasgupta, S. (1994). Mechanism of paper tensile development due to pulp beating. *Tappi J.*, **77**(6), 158.
- Dore, W.H.(1920). The proximate analysis of coniferous woods. *J. Ind. Chem. Eng.*, **12**,476.
- Dore, W.H.(1920). The proximate analysis of hardwoods: studies on *Quercus agrifolia*. *J. Ind. Chem. Eng.*, **12**, 984.
- Easty D.B (1990): Near Infrared spectroscopy for the analysis of wood pulp: quantifying hardwood-softwood mixtures and estimating lignin content. *Tappi J.*, **73**(10), 257.
- Edwards, W.T., Pohl, C.A. and Rubin, R.(1987). Determination of carbohydrates using pulsed amperometric combined with anion exchange separations. *Tappi J.*, **70**(6), 138.
- Effland M. (1977): Modified procedure to determine acid-insoluble lignin in wood and pulp. *Tappi J.*, **60**(10), 143.
- Everett, D.H. (1989). Basic principles of colloid science. Royal Society of Chemistry, Londres.
- Erbil, H.Y. (1997). Calculation of spreading pressure of water on cellulosic films from contact angle data. *Turkey J. of Chemistry*, **21**, 332.
- Fardim, P. e Durán, N. (1999). Wood and pulp carbohydrate analysis using HPLC and electrochemical detection. *Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other Wood Components, Proceedings*, em impressão.
- Fardim, P e Durán, N. (1998). Tearing strength and kraft pulp chemical composition: a principal components analysis study. *Fifth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Proceedings*, 87.
- Fardim, P. (1998). Técnicas de investigação de superfícies de materiais empregando infravermelho e ESCA. Exame de qualificação geral do programa de Doutorado. Instituto de Química, UNICAMP, dados não publicados.
- Fengel, D. e Weneger, G. (1984). Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter, Berlin.

- Friese M.A. and Banerjee S.(1992): Lignin determination by FT-IR, *Journal of Applied Spectroscopy*, **46**(2), 246.
- Geladi, P. e Kowalski, B.R. (1986 a). Partial least squares regression: a tutorial. *Analytica Chimica Acta*, **185**, 1.
- Geladi, P. e Kowalski, B.R. (1986 b). An example of 2-block predictive partial least squares regression with simulated data. *Analytica Chimica Acta*, **185**, 1.
- Gellerstedt, G. e Li, J. (1998). Kinetics mechanism of kappa number determination. *Nordic Pulp and Paper Research J.*, **13**(2), 147.
- Gellerstedt, G. e Li, J. (1998). On the structural significance of the kappa number measurement. *Nordic Pulp and Paper Research J.* , **13**(2), 153.
- Gellerstedt, G. (1996). On the presence of hexenuronic acid in kraft pulps. *The International Symposium of Vegetal (Non-wood) Biomass as a Source of Fibrous Materials and Organic Products, Proceedings*, 47.
- Genco J.M., Busayasakul N., Medhora H.K. e Robbins W. (1990). Hemicellulose retention during kraft pulping. *Tappi J.*, **73**(4), 223.
- Gerly, A. e Cléménçon, I. (1999). The effect of flocculant/microparticles retention programs on floc properties. *Nordic Pulp and Paper Research J.*, **14**(1), 23.
- Gidnert, E. B., Tomani, P.E. e Dahlman, O (1998). Influence on pulp quality of conditions during the removal of hexenuronic acids. *Nordic Pulp and Paper Research J.*, **13**(4), 310.
- Gierer, J. (1982 a). The chemistry of delignification - A general concept, Part I , *Holsforschung*, **36**(1), 43.
- Gierer, J. (1982 b). The chemistry of delignification - A general concept, Part II , *Holsforschung*, **36**(1), 55.
- Gnosh, P.K. (1983). Introduction to photoelectron spectroscopy, Wiley Interscience, New York.

- Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Romig, A.D., Lyman, C. E., Fiori, C. e Lifshin, E. (1992). Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis- A text for biologists, materials scientists and geologists, Plenum Press, New York.
- Gomide, J. L. e Almeida, J. M. (1999). Monitoramento da remoção dos constituintes da madeira de *Eucalyptus* e do consumo de reagentes em processo kraft contínuo modificado. *XXXII Congresso Anual da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, Proceedings*, 1.
- Gomide J.L., Colodette J.L. (1983). Avaliação estatística da otimização de parâmetros da polpação kraft de Eucalipto. *III congresso Latino Americano de Celulose e Papel, Proceedings*, 317.
- Gomide J.L. (1979). Reações dos carboidratos e dissolução dos constituintes da madeira durante a polpação alcalina. *XII Congresso Anual da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, Proceedings*, 119.
- Granier, V.V., Sartre, A., Joanicot M. M. (1994). Adhesion of latex particles on inorganic surfaces. *Tappi J.*, 77(5), 419.
- Hamilton, J.K. and Thompson, N.J.(1959). A comparison of carbohydrates of hardwoods and softwoods. *Tappi J.*, 42(9), 752-760.
- Hartler N. (1997): Present and future of kraft pulping, *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 12(2), 115.
- Hendra P.J. (1997). Infrared reflection methods. *Internet Vibrational Spectroscopy J.*, 1, 4.
- Heyraud A. and Salemia P.(1982). Liquid chromatography in the methylation analysis of carbohydrates and the use of combined refratometric-polarimetric detection. *Carbohydrate Research*, 107, 123.
- Hon, D. N. S. e Shiraishi, N. (1991). Wood and cellulosic chemistry. Marcel Dekker, Inc, New York.
- Huffner S. (1995). Photoelectron spectroscopy. 2ª edição, Spring Verlag, Heidelberg.
- Immergut, E.H., Schurz, J. e Mark, H (1953). *Monatsheft fur chemie*, 84 (2), 219.

ISO 187

ISO 302

ISO 1924/2

ISO 2471

ISO 2493

ISO 2758

ISO 3687/5

ISO 3688

ISO 5264/2

ISO 5267/1

ISO 5269/2

ISO 5270

ISO 5351

Isogai A., Kitaoka C., Onabe F.(1997): Effects of Carboxyl Groups in Pulp on Retention of Alkylketene Dimer. *J. of Pulp and Paper Science*, 23(5), 215.

Jacobs, A., Sjoberg, J., e Dahlman, O. (1999). Xylan structure and distribution in kraft pulp fibers. *10th Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Proceedings*, Vol 1, 186.

James, R., Matussek, H., Janssen, I. e Kenny J. (1999). P&B breaks the 300 million ton barrier. *Pulp and Paper International*, 41(7), 10.

Joanicot, M., Wong, K. e Cabane, B. (1993). Structure of latex films. *Tappi coating conference, Proceedings*, 383.

Karenlampi, P.P. (1996). The effect of pulp fiber properties on tearing work of paper, *Tappi J.* , 79(4), 211.

Karenlampi, P.P., Suur-Hamari, H., Alava M.J. e Niskanen K.J. (1996). The effect of pulp fiber properties on the in plane tearing work of paper. *Tappi J.* , 79(5), 203.

Karlsson, L (1995). Electron spectroscopy, an introduction. Internet course, Department of Physics, Uppsala University, www.skinner.fysik.uu.se.

- Karlsson, O e Westermark, U. (1997). The significance of glucomannan for the condensation of cellulose and lignin under kraft pulping conditions. *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 12(2), 90.
- Katon, J.E. (1996). Infrared microspectroscopy: A review of fundamentals and applications. *Micron*, 27(5), 303.
- Kleen M. (1994). Polysacchaides and lignin in newsprint process waters studied by pyrolysis gas chromatography/ mass spectrometry. *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 9(2), 111.
- Kleen M. (1993). Characterization of wood and pulp analytical pyrolysis and multivariate data analysis, Tese de Doutorado, Royal Institute of Technology, Estolcomo, Suécia.
- Kolseth, P. e Ruvo A. (1981). The measurement of viscoelastic behavior for the characterization of time, temperaure and humidity dependent properties. In *Handbook of Physical and Mechanical Testing of paper and Paperboard*, Vol 1, ed Mark, R. E., Marcel Dekker Inc, New York, 255.
- Kolseth P. e Ruvo A. (1986). The cell wall components of wood pulp fibers. In *Paper Structure and Properties*, ed Kolseth P. & Ruvo A., Marcel Dekker, New York, 3.
- Laine J , Sttenius P. (1996). The Effect of ECF and TCF Bleaching on the surface Chemical composition of kraft pulp as determined by ESCA . *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 11(3), 201.
- Laine, J., Stenius P. Carlsson G. e Strom G. (1994). Surface characterization of unbleached kraft pulps by means of ESCA. *Cellulose*, 1, 145.
- Larsson, P.T., Wickholm, K. e Iversen T. (1997). A CP/MAS ¹³C NMR investigation of molecular ordering in celluloses. *Carbohydrate Research*, 302, 19.
- Laver, M.L. and Wilson, K.P.(1993). Determination of carbohydrates in wood pulp products. *Tappi J.*, 76(6), 155-159.
- Lenholm, H. e Iversen T.(1995 a). The effects of laboratory beating on cellulose structure. *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 10(2), 104.

- Lennholm, H. e Iversen T. (1995 b). Estimation of cellulose I e II in cellulosic samples by principal component analysis of ^{13}C -CP/MAS-NMR-spectra, *Holzforschung*, **49**(2), 119.
- Lennholm, H. e Iversen T. (1995 c). Classification of pulp fobres from different wood species by multivariate data analisys of ^{13}C -CP/MAS-NMR-spectra, *Holzforschung*, **49**(5), 462.
- Lindquist A. e Dahlman O. (1998). Characterization of pulp hemicelluloses using MALDI-TOF-SIMS. *Fifth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Proceedings*, 483.
- Lindstrom, T. (1989). Some fundamental chemical aspects on paper forming. In *Fundamentals of papermaking*, Vol 1, Mechanical Engineering Publishing Ltda, Londres, pp. 309.
- Liu F.P. e Rials T.G. (1998). Relationship of wood surface energy to surface composition. *Langmuir*, **14**, 536.
- Lorenzoni, D.E.D.P. (1998). Lignin studied by atomic force microscopy. Tese de Doutorado, Universidade de Basle, Suíça.
- Lorentz & Wettre (1999): L&W Handbook. Lorentz e Wettre Publish. , Estolcomo.
- Maas, O. e Larocque, G.L. (1941). The mechanism of the alkaline delignification of wood. *Canadian J. of Research*, **19 B** (1), 1.
- Mark, R. E. e Gillis, P.P. (1981). Mechanical properties of fibers. In *Handbook of Physical and Mechanical Testing of Paper and Paperboard*, Vol 1, ed Mark, R.E., Marcel Dekker, Inc, New York, 409.
- Malkavaara, P., Alén, R. e Kolehmainen, E. (1999). A chemometric investigation on chemical changes in lignin structure during Pine and Birch kraft pulping. *10th Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Proceedings*, Vol 1, 158.
- Mangelsdorf, C.S, e White, R.L. (1998). The dynamic double layer -Part 1 - Theory of a mobile Stern layer. *J. Chemistry Society, Faraday Trans.*, **94**(16), 2441.

- Marklund A., Hauksson J.B., Edlund, U. e Sjoström, M. (1999). Prediction of strength parameters for softwood kraft pulps - Multivariate data analysis based on orthogonal signal correction and near infrared spectroscopy. *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 14(2), 140.
- Marklund A., Hauksson J.B., Edlund, U. e Sjoström, M. (1999). Prediction of strength parameters for softwood kraft pulps - Multivariate data analysis based on physical and morphological parameters. *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 13(3), 211.
- Martens, H. e Tormod, N. (1989). Multivariate calibration. John Wiley & Sons, Chichester.
- McIntosh D.C. (1963). Tensile and bonding strengths of Loblolly Pine kraft fibers cooked to different yields. *Tappi J.*, 46(5), 273.
- Meites L. (1963). Handbook of Analytical chemistry. McGraw-Hill Book company, first edition, pp 6-103.
- Michell A.J.(1990). Kappa number determination in kraft pulping by FT-IR spectroscopic measurements on spent liquors. *Tappi J.*, 73(4), 235.
- Michell A.J., Watson A.J., Higgins H.G.(1965) An infrared spectroscopy study of delignification of Eucalyptus Regnans, *Tappi J.*, 48(9), 520 .
- Midmore, B.R. e Herrington, T.M. (1984). Adsorption of ions at the cellulose aqueous electrolyte interface 3. Calculation of the potential at the surface of cellulose fibers. *J. of the Chemical Society-Faraday Transactions, Part 6, I*, 80, 1553.
- Milanez A.F.; Barth P.P.O.; Pinho N.C. e Vesz J.B.V. (1982). Influência das hemiceluloses nas propriedades óticas e físico mecânicas da polpa. *XV Congresso Anual da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, Proceedings*, 155.
- Mohlin, U.B. e Miller J. (1995). Industrial refining - effects of refining conditions on fibre properties. *3rd International Refining Conference and Exhibition, Proceedings*, Paper 4, 1.
- Morin, V. (1987). Contribution à l'étude de la résistance des tubes multicouches en carton. Tese de Doutorado, Institut National Polytechnique de Grenoble.

- Mutek (1995). Particle charge detector operating manual. Mutek Laser und opto elektronische, GmbH.
- Newman, R.H., Hemmingson, J.A. e Suckling I.D. (1993). Carbon 13 Nuclear Magnetic Resonance studies of kraft pulping. *Holzforschung*, 47(3), 234.
- Newman, R.H. (1992). Nuclear Magnetic Resonance study of spatial relationships between chemical components in wood cell walls. *Holzforschung*, 46(3), 205.
- Newman, R.H e Hemmingson, J.A. (1990). Determination of the degree of cellulose crystallinity in wood by Carbon 13 Nuclear Magnetic Resonance. *Holzforschung*, 44(5), 234.
- Nikitin, N.I. (1966). The chemistry of cellulose and wood. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalém, pp 88-90.
- Nissan, A. H. e Batten, G. (1997). The link between the molecular and structural theories of paper elasticity. *Tappi J.*, 80(4), 153.
- Okamoto, T. e Meshitsuka, G. (1999). Interpretation of AFM image of kraft pulp. *10th Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Proceedings, Vol 1*, 154.
- Olsson, A.M. e Salmén, L. (1997). The effect of lignin composition on the viscoelastic properties of wood. *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 12(3), 140.
- Olsson, R., Tomani P., Karlsson M., Joseffson T., Sjoberg K. e Bjorklund C. (1995). Multivariate characterization of chemical and physical descriptors in pulp using NIR. *Tappi J.*, 78 (10), 158 .
- Ozaki Y. and Sawatari A. (1997). Surface characterization of a rosin sizing agent in paper by means of EPMA, ESCA and TOF-SIMS, *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 12(4), 260.
- Paynter, R. (1998). Basic principles of X-ray photoelectron spectroscopy. *Internet XPS Technology Site*, Quebec University, 1.
- Page, D.H.(1994). A note on the mechanism of tearing strength. *Tappi J.*, 77(3), 201.
- Page,D.H., El Hosseiny, F., Winkler, K, e Lancaster A.P.S. (1977). Elastic modulus of single wood pulp fibers. *Tappi J.*, 60(4), 114.

- Pelton, R. (1993). A model of the external surface of wood pulp fibers. *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 8(1), 113.
- Perkins, R. W. (1981). Models for describing the elastic, viscoelastic and inelastic mechanical behavior of paper and board. In *Handbook of Physical and Mechanical Testing of Paper and Paperboard*, Vol 1, ed Mark, R.E., Marcel Dekker, Inc, New York, 23.
- Perry, S.S. e Somorjai, G. A.(1994). Characterization of organic surfaces. *Analytical Chemistry*, 63(7), 403.
- Pettersen, R. C. and Schwandt, V.H (1991). Wood sugar analysis by anion chromatography. *J. Wood Chemistry and Technology*, 11(4), 495-501.
- Philipp P e D'Almeida M.L.O.(1988). *Celulose e Papel : Tecnologia da Fabricação da Pasta Celulósica* , 2ª Edição, Vol 1, SENAI, São Paulo.
- Piednoir, A. e Creuzet C. (1996). New field optical microscopy in the infrared range. *Micron*, 27(5), 335.
- Pihlajamaki A. , Vaisanen P. and Nystrom M. (1998). Characterization of clean and fouled polymeric ultrafiltration membranes by Fourier transform IR spectroscopy-attenuated total reflection. *Colloids and Surfaces, A* 138, 323.
- Preece, J.A. (1931). Studies on hemicelluloses: The proximate analysis of box wood and the nature of its furfuraldehyde yielding constituents. *Biochemical J.*, 25, 1304.
- Proverb, R.J. (1999). Wet & dry strength additives in paper and board. A química da parte úmida do papel, Workshop, *XXXII Congresso Anual da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel*.
- Purina L.; Treimanis A. and Timermane G.(1994). Distribution of residual lignin and hemicelluloses in the outer and central layers of organosolv pulp fiber walls. *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 9(2) , 101.
- Roberts, J. (1992). Neutral and alkaline sizing. PIRA Publication, Londres.
- Rydholm S.A. (1965). *Pulping Process*, Interscience Publishers, New York.

Salmén, L. (1986). The cell wall as a composite structure. In *Paper Structure and Properties*, ed Kolseth P. & Ruvo A., Marcel Dekker, New York, 51.

SCAN C11:75

SCAN C15: 62

SCAN C16: 62

SCAN C19: 65

SCAN N2: 83

SCAN N3: 63

SCAN N30:85

SCAN P3: 75

Schimleck, L.R., Michell, A. J. e Vinden P. (1996). Eucalypt wood classification by NIR spectroscopy and principal component analysis. *Appita*, 49(5), 319.

Schramm, G. (1994). A practical approach to rheology and rheometry. Haake GmbH Publication, Karlsruhe.

Schultz, P. e Glasser G.W. (1986). Quantitative structural analysis of lignin by diffuse reflectance fourrier transform infrared spectroscopy. *Holzforschung*, 40(Suppl), 37.

Scott, W.E., Abbott, J.C. and Trosset S.(1995). Properties of paper: an introduction. Tappi Press, Atlanta.

Scott R.W. (1979). Colorimetric Determination of Hexuronic Acids in Plant Materials . *Analytical Chemistry*, 51(7), 936.

Shaw, D. J. (1975). Introdução à química dos colóides e de superfícies. Editora Edgard Blucher, São Paulo.

Shen Q. , Nylund J and Rosenholm J.B. (1998). Estimation of the surface energy and acid-base properties of wood by means of wetting method, *Holzforschung*, 52(5), 521.

Sjoberg, J., Kleen, M., Nilsson, H., Roland, A. e Dahlman, O. (1999). PCA classification of lignin in surface materials and fibres from softwood chemical pulps. *10th Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Proceedings, Vol 1*, 270.

- Sjostrom E. (1989). The origin of charge on celulosic fibers. *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 4(2), 90.
- Skoog D.A. and Leary J.J.(1992). Principles of Instrumental Analysis, 4^a edição, Saunders College Publishing, New York.
- Spiegelberg H. (1966). The effect of hemicelluloses on the mechanical properties of individual pulp fibers. *Tappi J.*, 49(9), 388.
- Stubicar, N., Smit, I., Stubicar, M., Tonejc, A., Schurz, J. e Zipper, P. (1998). An X-ray diffraction study of the cristalline to amorphous phase change in cellulose during high energy dry ball milling. *Holzforschung*, 52(5), 455.
- Sugiyama, J., Vuong, R. e Chanzy, H. (1991). Electron diffraction study on the two crystalline phases occurring in native cellulose from algal cell wall. *Macromolecules*, 24, 4168.
- Sundberg, A., Sundberg, K., Lillandt, C. and Holmbom, B.(1996). Determination of hemicelluloses and pectins in wood and pulp fibers by acid methanolysis and gas chromatography. *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 4, 216.
- Swanson, J. W. (1980). Wet end chemistry of the papermaking process. *Lecture notes, unpublished*. The Institute of paper Chemistry, Appleton, Wisconsin.
- Swerin, A. (1995). Flocculation and fiber network strength in papermaking suspensions flocculated by retention aids systems. Tese de Doutorado. Royal Institute of Technology, Estolcomo.
- Suzuki, M., Sakamoto, R. and Aoyagi T.(1995). Rapid carbohydrate analysis of wood pulps by ion chromatography. *Tappi J.*, 78(7), 174.
- Tappi T 21 wd-82
- Tappi T 220 sp-96
- Tappi T 222 om-88
- Tappi T 227 om-94
- Tappi T 230 om-94
- Tappi T 233 cm-95

Tappi T 234 cm-84

Tappi T 236 cm-85

Tappi T 249 cm-85

Tappi T 258 om-94

Tappi T 259 om-93

Tappi T 264 om-88

Tappi UM 403

Tappi T 452 om-92

Tappi T 525 om-92

Treimanis A .(1996). Wood pulp fiber structure and chemical composition, their influence on technological processes. *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 12(3), 146.

Van den Akker, J.A. (1944) .Instrumentation Studies XLVI, Tearing Strength of paper. *Paper Trade J.*,118(5), 13.

Veloso D.P., Nascimento E.E., Morais S.A.L. (1992). Analysis of Eucalyptus Grandis milled wood lignin, *Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Others Wood Components*, Vol 3, 12.

Viikari L., Buchert J., Tenkanen M. and Pitkanen M. (1993). Role of surface charge and swelling on the action of xylanases on birch kraft pulp. *Tappi J.*, 76(11), 131.

Vroom, K. E. (1957). The H factor: A means of expressing cooking times and temperatures as a single variable . *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 58, 228.

Wagberg, L. e Odberg, L.(1989). Polymer adsorption on cellulosic fibers. *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 4(2), 135.

Wallbacks L. (1995). Multivariate characterization of pulp. *Nordic Pulp and Paper Research J.* , 10(2), 88.

Waalbacks, L. (1991). Pulp characterization using spectroscopy and multivariate data analysis, Tese de Doutorado, Department of Organic Chemistry, University of Umea.

- Waalbacks, L., Edlund, U. e Nordén, B. (1989). Multivariate data analysis of in situ pulp kinetics using ^{13}C CP/MAS NMR. *J. of Wood Chemistry and Technology*, 9(2), 235.
- Wallis A.F, Wearne R.H, Wright P.J.(1996). Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps, *Appita J.*, 49(4), 258.
- Webb L. (1994): Papermaking chemistry: Exact science or black art ?, *Pulp and Paper International*, 36(1), 31.
- Westermark, U. (1999). The content of lignin on pulp fiber surfaces. *10th Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Proceedings, Vol 1*, 40.
- Westermark, U., Heinesson A. e Simonson, R. (1995). Removal of lignin-rich surface material from unbleached kraft fibres. *Holzforschung*, 49(4), 313.
- Wickman, M. (1998). Surface chemical behavior of alkyd resins in offset printing inks. Doctoral Thesis. Department of Pulp and Paper Chemistry and Technology, Royal Institute of Technology and Institute of Surface Chemistry, Estolcomo.
- Wilhelm, P. (1996). Applications of FTIR microscopy with materials analysis. *Micron*, 27(5), 341.
- Willis J.M.: Commodari F. and Goring D.A.I.(1985). The spectrometric determination in leachates from ultra high yield sulphite pulp, *J. of Pulp and Paper Science*, 11(3), 63.
- Wise, B.M. e Gallagher, N.B. (1994). A chemometrics tutorial. Mathworks Publishing, Manson.
- Wold, S., Ebensen, K., e Geladi, P. (1987). Principal component analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2, 37.
- Woodruff, D.P. e Delchar T.A. (1994). Modern techniques of surface science, 2^a edição, Cambridge University Press, Londres.
- Wright, P.J, Wearne, R.H. and Wallis, A.F.A. (1996). Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps. *Appita J.*, 49(4), 258.
- www.abo.fi/fak/ktf/pap/ (1999). Web Site.

www.stfi.se (1999). Web Site.

www.wark.csiro.au (1999) Web Site.

Zimmerman, P.A., Hercules D.M., Rulle H., Zehnpfenning, J. e Benninghoven, A. (1995). Direct analysis of coated and contaminated paper using time of flight secondary ion mass spectrometry. *Tappi J.*, 78(2), 180.

APÊNDICES

Apêndice A
TERMOS USUAIS E DEFINIÇÕES EMPREGADOS NA INDÚSTRIA DE POLPA
KRAFT

O emprego de uma terminologia usual de processo é uma característica praticada em diversos segmentos industriais, principalmente naqueles com muito tempo em atividade, como no caso da indústria de polpa kraft. Tais termos e definições apresentam diferenças e são características de diferentes países. Os termos mais empregados são os praticados no Estados Unidos, Canadá e países escandinavos. No Brasil existem indústrias que empregam os termos americanos e outras que empregam os termos escandinavos.

Conforme apresentado na Tabela A.1 vários compostos químicos inorgânicos são expressos como Na_2O em definições americanas e canadenses e como NaOH em definições escandinavas. Esta expressão é feita visando obter a soma dos vários compostos químicos empregados no processo e possibilita a avaliação de eficiências e perdas operacionais, com grande aplicabilidade prática.

O emprego do óxido de sódio como padrão pela definição americana é meramente arbitrária uma vez que tal composto não existe fora de condições rigorosamente livres de água e portanto não estará presente nas etapas do processo, a não ser em pequenas concentrações no ambiente da caldeira de recuperação, porém é rapidamente convertido a hidróxido na saída da caldeira.

Os termos álcali ativo e alcali efetivo podem também ser expressos como percentual em relação a massa de madeira. O termo álcali efetivo é preferencialmente utilizado pois sua expressão se aproxima mais da concentração de grupos OH^- presentes na polpação, no entanto nesse trabalho o termo álcali ativo foi empregado visando simular a prática atual da Cia Suzano de Papel e Celulose.

TABELA A.1 - Comparação entre diferentes termos usuais e definições praticadas na indústria de polpa kraft (Clayton et al,1989).

Termo Usual	Definição TAPPI (Estados Unidos)	Definição CPPA (Canadá)	Definição SCAN (Países Escandinavos)
Químicos totais	Todos os sais de Na, expressos como Na ₂ O.	Idem TAPPI	Idem TAPPI, porém expresso como NaOH
Álcali total	NaOH + Na ₂ S + Na ₂ CO ₃ + 1/2Na ₂ SO ₃ , expressos como Na ₂ O	Soma de álcali total titulável e Na ₂ SO ₄ , expresso como Na ₂ O	NaOH + Na ₂ S + Na ₂ CO ₃ , expresso como NaOH
Álcali ativo	NaOH + Na ₂ S, como Na ₂ O	Idem TAPPI	Idem TAPPI, porém expresso como NaOH
Álcali efetivo	NaOH + 1/2Na ₂ S, como Na ₂ O	Idem TAPPI	Idem TAPPI, porém expresso como NaOH
Álcali total titulável	Não aplicado	NaOH + Na ₂ S + Na ₂ CO ₃ , como Na ₂ O	Não aplicado
Atividade	A razão percentual do álcali ativo em relação ao álcali total	Idem TAPPI	Idem TAPPI, porém expresso como NaOH
Eficiência de caustificação	No licor branco, a razão percentual de NaOH em relação a NaOH + Na ₂ CO ₃ , como Na ₂ O.	Não aplicado	Idem TAPPI, porém expresso como NaOH
Causticidade	A razão percentual entre NaOH e o álcali ativo, como Na ₂ O.	No licor branco, a razão percentual de NaOH em relação a NaOH + Na ₂ CO ₃ , como Na ₂ O.	Idem TAPPI, porém expresso como NaOH
Sulfidez	A razão percentual entre Na ₂ S, expresso como Na ₂ O e o álcali ativo.	Idem TAPPI	Idem TAPPI, porém expresso como NaOH
Redução	No licor verde, a razão percentual entre Na ₂ S e Na ₂ SO ₄ + Na ₂ S + outros compostos de enxofre, expresso como Na ₂ S.	Idem TAPPI	Idem TAPPI
Sal não reduzido	No licor verde, concentração de Na ₂ SO ₄ , expresso como Na ₂ SO ₄ .	Idem TAPPI	Idem TAPPI
Reposição de químico consumido	A quantidade de Na ₂ SO ₄ ou outro composto de sódio expresso como Na ₂ SO ₄ adicionado no sistema de recuperação por tonelada de polpa seca ao ar.	Idem TAPPI	Idem TAPPI

Apêndice B
MODELOS DE PROPRIEDADES MECÂNICAS PARA A FIBRA INDIVIDUAL

O estabelecimento de modelos para a fibra individual considera a fibra como um composto de materiais distintos estruturados em camadas na parede celular. O modelo estabelece dois níveis abstratos como nível micromecânico e nível macromecânico (Salmén, 1986).

O nível micromecânico está relacionado com as propriedades mecânicas unidirecionais do composto calculadas a partir dos materiais constituintes.

O nível macromecânico considera que as propriedades físicas são afetadas quando as camadas unidirecionais são orientadas em diferentes ângulos de inclinação para formar um laminado.

No nível micromecânico o módulo de elasticidade (E) e a razão de Poisson (ν) do composto na direção x, a direção ao longo do material de reforço, são representadas pelas Equações B.1 e B.2.

$$E_x = E_m (1 + \zeta \eta V_f) / (1 - \eta V_f) \quad [\text{B.1}]$$

$$\nu_x = \nu_f V_f + \nu_m V_m \quad [\text{B.2}]$$

Onde os subscritos m e f se referem respectivamente ao material de matriz e ao material de reforço e ζ e η são dados pelas Equações B.3 e B.4.

$$\eta = (E_f/E_m - 1) / (E_f/E_m + \zeta) \quad [\text{B.3}]$$

$$\zeta = 2(l/d) \quad [\text{B.4}]$$

O material de reforço é caracterizado pelo fator de forma l/d , onde l é o comprimento da partícula de reforço e d é o diâmetro. Para um reforço contínuo na direção do comprimento o fator de forma se aproxima do infinito.

O tratamento no nível micromecânico considera que os materiais de reforço e da matriz são homogêneos, livres de vazios, estão em contato perfeito na interface, tem comportamento perfeitamente elástico e o reforço é perfeitamente disperso.

No nível macromecânico onde a fibra é considerada um laminado antissimétrico as relações entre a deformação (ε), a força por unidade de largura do laminado (N) e a curvatura K são tratados de acordo com a teoria clássica de laminação (Carlsson e Salmén, 1986) e tem a seguinte representação.

$$\begin{array}{l} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \end{array} = \begin{array}{ccccccc} A^*_{11} & A^*_{12} & 0 & N_1 & 0 & 0 & B^*_{16} & K_1 \\ A^*_{12} & A^*_{22} & 0 & N_2 & + & 0 & 0 & B^*_{26} & K_2 \\ 0 & 0 & 0 & N_6 & & B^*_{16} & B^*_{26} & 0 & K_6 \end{array} \quad [B.5]$$

O termo 1 denota a direção longitudinal do laminado, o termo 2 denota a direção transversal e o termo 6 denota o cisalhamento. Na direção longitudinal a deformação será:

$$\varepsilon_1 = A^*_{11} N_1 + A^*_{12} N_2 + B^*_{16} N_6 \quad [B.6]$$

Em uma situação de torsão os termos K_6 e da força transversal N_2 são nulos e o módulo elástico E_1 na direção longitudinal pode ser estimado pela Equação 5.10, onde t é a espessura do laminado.

$$E_1 = N_1 / \varepsilon_1 t = 1 / A^*_{11} \quad [B.7]$$

O modelo de laminado pode ser aplicado a parede celular da fibra onde as microfibrilas da celulose são consideradas embebidas a orientação de um ângulo definido em uma matrix amorfa de hemicelulose. Sob condições livres de umidade, o material celulósico age como um reforço contínuo da fibra, porém em condições úmidas as zonas irregulares são amolecidas e tornam-se uma parte efetiva da matrix, então os cristalitos de celulose agem como um reforço descontínuo da fibra.

A presença de lignina na parede celular é considerada como lamela isotrópica separada que se encontra entre as paredes das fibras (Salmén, 1986).

O modelo descrito pode ser empregado para estimar o módulo elástico de fibras individuais desde que a quantidade de celulose, hemicelulose e lignina da fibra e o ângulo fibrilar da camada S2 sejam conhecidos. Os dados apresentam bons ajustes quando comparados com valores obtidos experimentalmente, conforme apresentado na Figura B.1, onde a curva apresenta os resultados calculados pelo modelo e os pontos os dados obtidos experimentalmente.

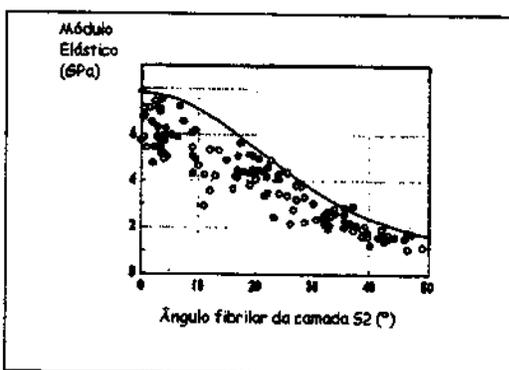


Figura B.1 - Módulo elástico de fibras de polpa em função do ângulo médio fibrilar da camada S2. A curva representa o módulo elástico estimado considerando a parede da fibra como um composto e os pontos são valores de módulo elástico obtidos experimentalmente para holocelulose (●) e para uma polpa kraft de "spruce" com rendimento de 45 % (○) (Page et al, 1977). A curva foi calculada assumindo que as fibras são livres de lignina e contém 35 % de hemicelulose.

Apêndice C

MODELOS DE PROPRIEDADES MECÂNICAS PARA O ARRANJO FIBROSO

O conjunto de fibras que forma o arranjo fibroso apresenta regiões de contato entre as fibras ou seja regiões de ligação fibra-fibra e o entrelaçamento decorrente da disposição geométrica da fibra. A Figura C.1 mostra que a fibra não é um elemento retilíneo mas apresenta curvatura definida pelo ângulo de inclinação em relação a um eixo de referência e ao comprimento da fibra.

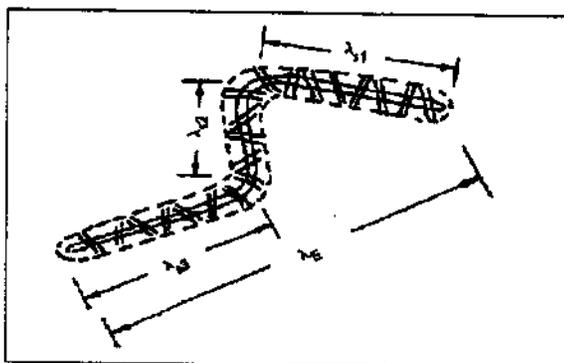


Figura C.1 - Esquema de fibra representado por três segmentos distintos, com diferentes orientações espaciais em relação a direção do maior comprimento (λ_E) e numerosas regiões de contato com outras fibras do arranjo da folha (Perkins, 1983).

A Figura C.2 mostra em detalhe uma região de contato entre fibras no arranjo fibroso da folha (Perkins, 1983).

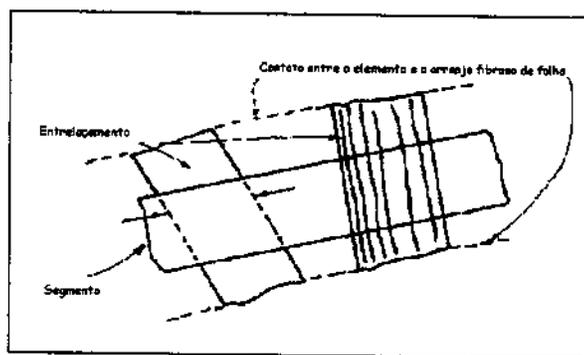


Figura C.2 - Detalhe de uma região de ligação fibra-fibra no arranjo fibroso.

O arranjo fibroso pode ser representado por funções de distribuição de comprimento das fibras e por funções de distribuição de orientação das fibras conforme indicado na Tabela C.1 (Morin, 1987).

TABELA C.1 - Funções de distribuição de comprimento e distribuição de orientação

Função	Tipos	Expressões	Comentários
Função de distribuição de comprimento	Função de Erlang	$g(x) = \frac{(x/b)^{c-1} \exp(-x/b)}{b[(c-1)!]}$	$b > 0$ é um parâmetro de escala $c > 0$ é um parâmetro de forma
	Função de Rayleigh	$g(x) = x/S^2 \exp(-x^2/2S^2)$	S é um parâmetro de forma de Rayleigh
Função de distribuição de orientação	Função elíptica	$n(\theta) = \lambda/\pi [1/\cos^2\theta + \lambda \text{sen}^2\theta]$	
	Função em desenvolvimento em série trigonométrica da função cosseno	$n(\theta) = 1/\pi [1 + \sum_{i=1}^{\infty} a_i \cos 2i\theta]$	
	Função de von Mises	$n(\theta) = 1/\pi I_0(k) e^{k \cos(Q - m_0)}$ Onde $I_0(k) = \sum_{n=0}^{\infty} 1/(n!)^2 (k^{2n}/2)$	K é um parâmetro de forma M_0 é a direção média ($-90^\circ < M_0 < 90^\circ$)

Além dos parâmetros de distribuição de comprimento e de orientação das fibras o estabelecimento de modelos considera a área relativa das regiões de ligação entre as fibras (RBA), quando são empregadas teorias estruturais. O módulo de elasticidade também pode ser descrito por parâmetros da teoria da ligação de hidrogênio.

C.1 - Modelos baseados em teorias estruturais

Os modelos baseados em teorias estruturais consideram o papel como um material composto de duas fases, onde a fibra é uma fase e o volume vazio entre as fibras outra fase. O módulo elástico da folha E_p é dado por:

$$E_p = (1/3) V_f E_f \quad [C.1]$$

Onde E_f é o módulo elástico da fibra e V_f é a fração de volume das fibras e o fator 1/3 provém da suposição teórica que a máxima resistência à tração de uma folha bidimensional é igual a um terço da resistência das fibras componentes individuais. A fração de volume é igual a razão entre a densidade da folha (ρ_p) e a densidade da fibra (ρ_f), então:

$$E_p = (1/3) (\rho_p/\rho_f) E_f \quad [C.2]$$

Tratamentos da Equação C.2 por vários autores (Nissan e Batten, 1997) incorporam parâmetros de funções dependentes da distribuição de comprimento de fibras (l), da distribuição de orientação (N) e da área relativamente ligada (RBA), entre outros, representada na Equação C.3 por Γ .

$$E_p = (1/3) (\rho_p/\rho_f) E_f \Gamma(l, N, RBA, etc) \quad [C.3]$$

A Tabela C.2 apresenta algumas teorias para resistência a tração que consideram os parâmetros descritos na Equação C.3.

TABELA C.2 - Teorias estruturais para resistência à tração

Teoria	Breve descrição	Expressão	Comentários
Análise de retenção de cisalhamento	A elasticidade e a resistência do papel são tratados como se a fibra estivesse dispersa em um material contínuo. As tensões são maiores nas extremidades da fibra e nulas no meio delas, com gradual redução. O comprimento total da fibra para que a tração aplicada alcance a resistência à tração é chamada e comprimento crítico (L_c).	Fibras maiores que L_c : $\sigma = \sigma_f(1-L_c/2L)$ Fibras menores que L_c : $\sigma_p = \tau_b V_f l / 12L/r$	$L_c = 2r\sigma_f/\tau_b$ r é o raio da fibra τ_b é a resistência ao cisalhamento da matriz, considerando um fluxo plástico.
Teoria de Kallmes-Perez	Similar a teoria de análise da retenção de cisalhamento a teoria de Kallmes Prez sugere que a resistência à tração do papel é um balanço entre a resistência da fibra e a resistência das ligações entre as fibras. Baseia-se em duas expressões, uma para a quebra das fibras e outra para a quebra das ligações.	Ruptura induzida pela quebra da fibra: $\sigma_p^* = \frac{1-f_c}{3} \sigma_f^* \frac{1-5r\sigma_f}{6L\tau_b RBA}$ Ruptura induzida pela quebra de ligações: $\sigma_p^* = \tau_b V_f RBA \frac{1-f_c L}{10r}$	f_c é a fração de fibras livre de tensão
Teoria de Page	A resistência à tração é proporcional à fração de fibras que são quebradas na zona de ruptura.	$\sigma_p^* = 1/3 \sigma_f^* n_f / (n_f + n_p)$	n_f é o número de fibras que quebram na ruptura e n_p é o número de fibras que saem intactas do arranjo

No caso da resistência ao rasgo, as teorias estruturais são aplicadas ao consumo de energia durante a propagação do rasgo que ocorre por dois processos, sendo a deformação das fibras individuais e a fricção superficial na saída das fibras individuais do arranjo fibroso. Segundo Page (1994) a energia no processo de rasgo é consumida preferencialmente pela quebra das fibras individuais em relação ao rompimento de ligações e a fricção superficial, em situações próximas aos pontos máximos de resistência ao rasgo, desta forma o trabalho de rasgo para papel pode ser relacionado com o comprimento da fibra da mesma maneira que o módulo elástico

de qualquer material elástico que é proporcional ao quadrado de sua resistência. Em situações abaixo da do ponto máximo de resistência há a influência conjunta da resistência da fibra e da ligação fibra-fibra. Karenlampi (1996) propõe que fibras e ligações formam um arranjo de elementos micromecânicos. A resistência ao rasgo mede a energia dissipada em processos de deformação e rompimentos de elementos e não do processo de quebra das fibras como proposto por Page. Propõe também que a espessura da parede celular da fibra é o fator preponderante para resistência ao rasgo em condições onde a ligação entre as fibras tem papel irrelevante. A medida que as ligações fibra-fibra se tornam relevantes os efeitos da espessura de parede e do comprimento tendem a diminuir.

C.2 - Modelos baseados em teorias de ligação de hidrogênio

A teoria de ligação de hidrogênio estabelece que o módulo elástico (E) depende do produto da constante de força da ligação de hidrogênio (kr) vezes a raiz cúbica do número efetivo de ligações por unidade de volume (N).

$$E = N^{1/3} \langle kr \rangle \quad [C.4]$$

Os valores de N e $\langle kr \rangle$ são calculados a partir de parâmetros não reológicos e independentes. O valor de $\langle kr \rangle$ para as ligações de hidrogênio no papel é 18,42 N/m (Batten e Nissan, 1997). O valor de N é calculado de acordo com a Equação 5.15.

$$N = (6 \times N_A \times \rho \times \beta) / 3 \times 0,324 \quad [C.5]$$

Onde 6 é o número de ligações de hidrogênio por unidade de anidrocelobiose, N_A é o número de avogadro, ρ é a densidade aparente do papel, β é a fração do número total de ligações de hidrogênio envolvidas na ligação intermolecular, 3 é o número total de

ligações de hidrogênio ao longo dos três eixos ortogonais do cristal e 0,324 é o peso molecular da unidade de anidrocelobiose em kg/mol.

Apêndice D

ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

O método de análise de componentes principais é um método de análise multivariada de dados que permite a extração de uma variação sistemática entre um conjunto de variáveis, bem como de relações entre os objetos ou amostras.

O método de PCA é um método de projeção que aproxima as informações de uma matriz multivariada X em termos de produtos de duas matrizes menores T e P' . A matriz X é formada por amostras ou objetos como linhas e variáveis como colunas. Esta matriz é decomposta em um conjunto formado por uma matriz de valores médios (\bar{x}), a matriz de produtos de "scores" e "loadings" (TP') e a matriz de resíduos (E), que contém a parte não explicada pelo modelo, conforme apresentado na Equação D.1.

$$X = 1.\bar{x} + TP' + E \quad [D.1]$$

As matrizes T e P' extraem as informações essenciais dos padrões de variação de X . O gráfico das colunas de T fornece informações sobre o padrão de variação dos objetos ou amostras enquanto que os gráficos das linhas de P' fornece informações sobre o padrão de relação entre as variáveis.

O método de análise de componentes principais emprega o critério de mínimos quadrados para o estabelecimento das componentes, portanto diferenças numéricas na variância entre as variáveis afetam significativamente os resultados. O efeito das diferenças numéricas é eliminado pelo emprego de métodos de pre-processamento de dados, como por exemplo o autoescalamento, que consiste na centralização da matriz na média seguida pelo escalamento à variância unitária. O escalamento à variância unitária é divisão de cada variável pelo desvio padrão desta variável, assim a variância para cada variável é unitária.

Espectros não são escalados à variância unitária pois a diferença entre as variáveis, por exemplo comprimentos de onda têm caráter informativo e contribuem para o modelo. Espectros são simplesmente centrados na média e os parâmetros de "loadings"

em função das componentes principais são chamados de "sub-espectros" e fornecem informações qualitativas sobre as variáveis (no caso comprimentos de onda) que mais contribuem para o modelo (Wallbacks, 1991; Wold *et al*, 1987)

A Figura D.1 ilustra representações geométricas e matriciais para o método de PCA.

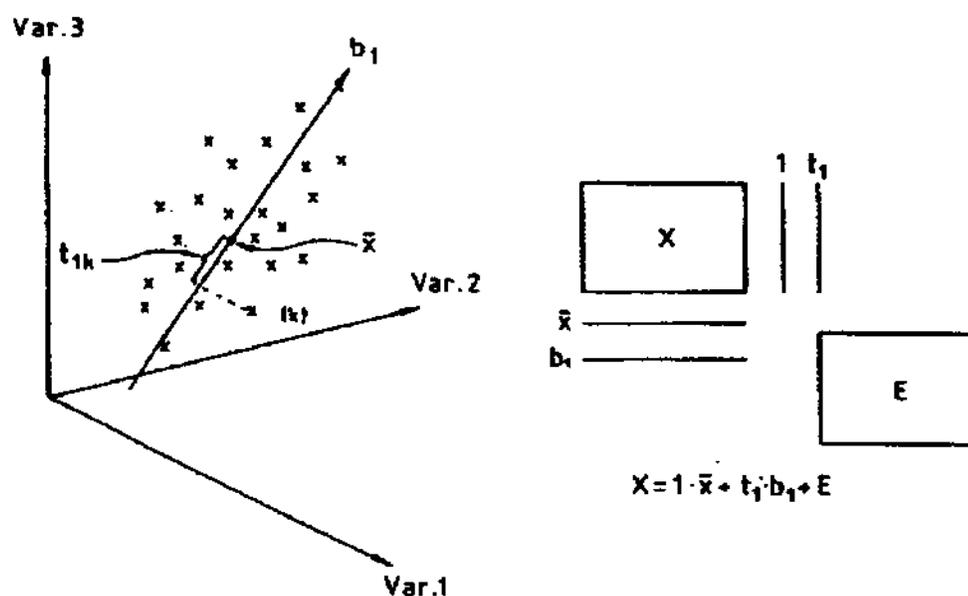


Figura D.1 - Representação geométrica e matricial do método de PCA. Os dados são modelados pelo método de mínimos quadrados na direção de maior variação em relação ao ponto médio. A linha obtida é primeira componente principal e sua equação é definida pelo vetor dos "loadings" P' . A projeção das amostras na componente principal, considerando o ponto médio como referência formam os "scores" (Wallbacks *et al*, 1989).

Apêndice E

MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLS)

O método dos mínimos quadrados parciais é um método de análise multivariada de dados similar ao PCA, porém seu emprego é destinado à informações de correlação entre diferentes tipos de dados através de uma regressão multivariada.

O método de PLS trabalha em dois blocos visando o estabelecimento de modelos de correlação entre diferentes variáveis. Dentro de cada bloco um modelo similar ao obtido via PCA é calculado, a diferença é que no PLS as componentes são calculadas visando dois objetivos simultâneos, ou seja, minimizar os resíduos no sentido dos mínimos quadrados e obter um par de vetores t e u , provenientes um de cada bloco, que apresentem máxima correlação (Wallback, 1991; Geladi *et al*, 1986).

O modelo de PLS é construído baseado em propriedades do algoritmo NIPALS (Nonlinear Iterative Partial Least Squares) onde as componentes principais de cada bloco não são calculadas de uma só vez. Este algoritmo calcula t_1 e p_1 de um bloco, por exemplo a matriz X . O produto $t_1 p_1$ é subtraído de X e o resíduo E_1 é calculado. Este resíduo pode ser empregado para calcular $t_2 p_2$. A matrix de "scores" obtida em cada bloco pode ser usada para representar a matrix de dados que compõe esse bloco. Um modelo simplificado consiste na regressão entre os scores t e u provenientes das matrizes X e Y .

A Figura E.1 ilustra o método de PLS. O número de componentes estatisticamente significativas é determinada pelo método de validação cruzada e na habilidade de previsão da matriz Y a partir de dados para novos objetos ou amostras.

A sequência para previsão para um novo objeto consiste primeiramente na obtenção de um valor de t correspondente a parte X do modelo. Através do modelo de correlação o valor de t gera um valor de u que corresponde a um valor da variável de interesse y .

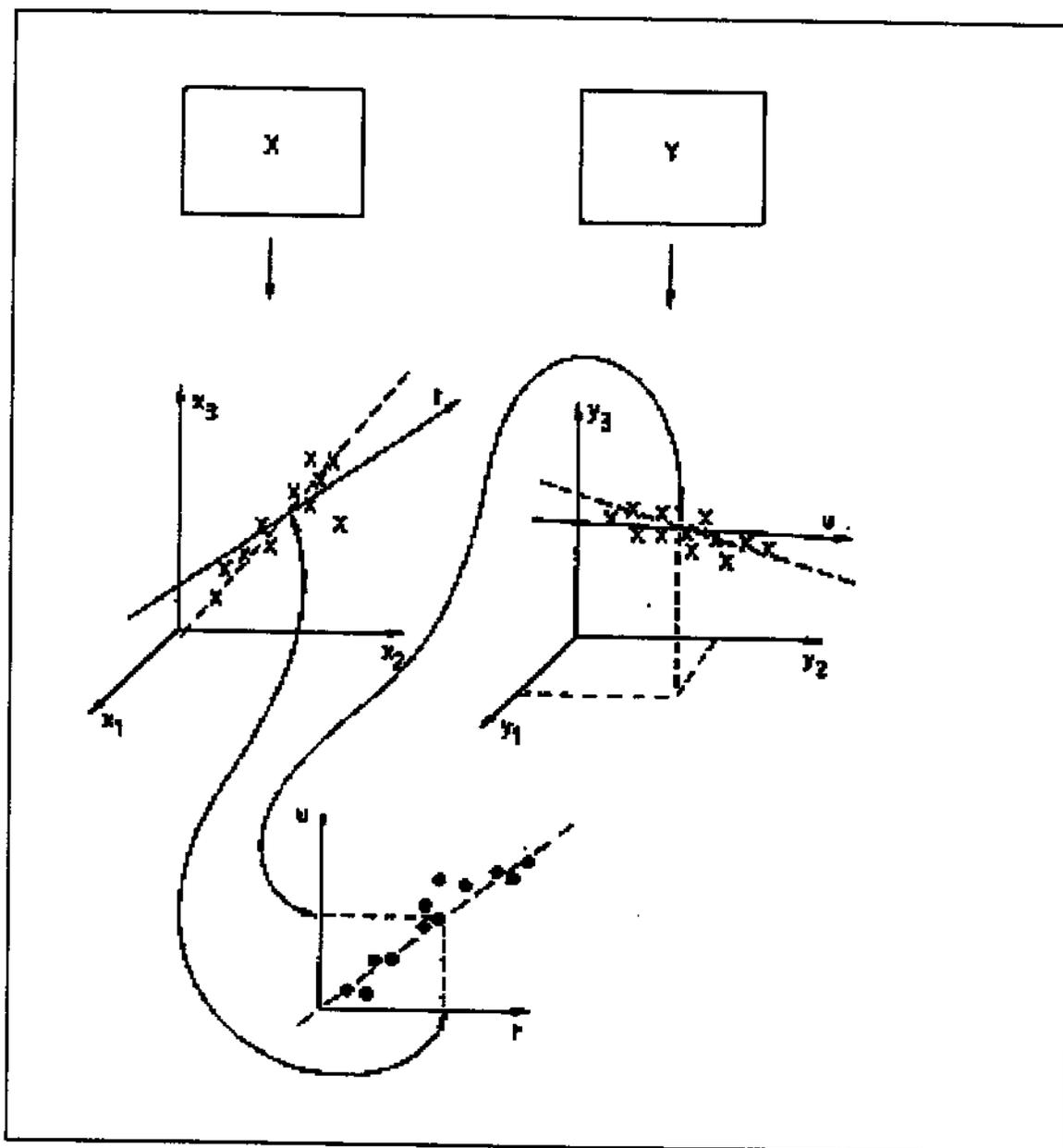


Figura E.1 - Representação geométrica do método de PLS. Em cada espaço os dados são modelados como linhas, planos ou hiperplanos. A projeção das amostras no modelo tem as coordenadas t e u . Cada coluna em u está relacionada com uma coluna em t por um modelo linear. As linhas indicam as componentes principais do modelo em cada espaço (Wallback, 1991).

Apêndice F

ESPECTROMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM REFLECTÂNCIA INTERNA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR)

A técnica de espectrometria no infravermelho empregando dispositivo de reflectância interna total atenuada apresenta um cristal simples (tipicamente silício, germânio ou seleneto de zinco) no qual o feixe de radiação infravermelho incide à um determinado ângulo.

Os cristais são opticamente transparentes ao infravermelho, porém apresentam limitações nas faixas características de trabalho relativas aos números de onda ao redor de 600 a 700 cm^{-1} .

Os ângulos de incidência e do feixe incidido são designados para propagar a luz através do cristal com múltiplas reflexões nas faces deste. A superfície da amostra é colocada em contato com a superfície do cristal sob uma pressão específica. Além do contato com a superfície do cristal é possível também formar filmes nesta, permitindo inclusive o controle da espessura do filme a ser caracterizado.

A interação entre a superfície da amostra e o feixe de radiação ocorre de maneira indireta ou seja uma onda evanescente formada na região de contato penetra o material e a informação espectral é obtida. A penetração depende da natureza da amostra, do comprimento de onda, do índice de refração do cristal e do contato entre o cristal e a superfície. A penetração média é cerca de 1 μm , no entanto o controle de energia do feixe incidente e o ajuste cuidadoso do ângulo pode permitir amostragens em profundidades inferiores a este valor (Pihlajamaki et al, 1998).

A técnica de ATR também pode ser aplicada em microscopia no infravermelho, onde uma objetiva especial é acoplada ao microscópio. Esta técnica pode ser usada para investigação em pequenas áreas e também no mapeamento da superfície em profundidades ao redor 1 μm (Katon, 1996).

A Figura F.1 ilustra um dispositivo de ATR horizontal similar ao empregado na obtenção de dados deste trabalho. A técnica é relativamente mais econômica que as demais disponíveis para a investigação de superfície e tem sido pouco utilizada na área de celulose e papel (Fardim,1998).

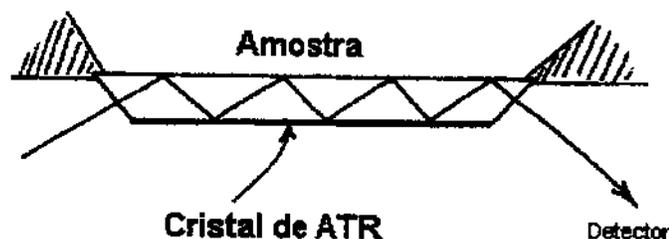


Figura F.1 - Dispositivo de reflexão interna total atenuada empregado no acoplamento com espectrômetro de infravermelho FTIR para investigação de composição química da superfície em profundidades ao redor de $1,0 \mu\text{m}$.

Apêndice G

ESPECTROMETRIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS X

A espectrometria de fotoelétrons de raio-X (XPS) que também é chamada de espectrometria eletrônica para análise química (ESCA) é uma técnica que permite a obtenção de informações quanto à razão elementar e o nível de oxidação dos átomos em uma fina camada da superfície de um material (Briggs e Rivière, 1990). O nome XPS indica mais a respeito da técnica que o nome ESCA. Em XPS a amostra é iluminada com um feixe de radiação X de cerca de 1,5 keV em um meio de vácuo ultra alto. O efeito fotoelétrico leva a produção de fotoelétrons, o espectro de distribuição energética desses fotoelétrons pode ser determinado por um espectrômetro de raios beta (Paynter,1998).

As fontes de raio X frequentemente mais empregadas são Al K α com energia de 1486,6 eV e Mg K α com energia de 1253,6 eV (Carlsson,1996).

A detecção dos elétrons fotoemitidos é feita por dois dispositivos, sendo um analisador de energia cinética dos elétrons e o outro um detector de elétrons.

Os analisadores de energia cinética são baseados em dois princípios, sendo eles a desaceleração de partículas por um campo elétrico retardante e a mudança de órbita de uma partícula por um campo elétrico ou magnético (Hufner,1995).

Os detectores de elétrons variam em muito no grau de sofisticação, no entanto o princípio de detecção é praticamente o mesmo ou seja são empregados multiplicadores de elétrons acoplados a eletrômetros sensíveis (Ghosh,1983).

A amostra é introduzida em uma câmara conectada à uma bomba de alto vácuo. Nas condições de análise a pressão interna da câmara é da ordem de 10^{-6} mmHg (Huffner, 1995). A Figura G.1 ilustra a disposição de espectrômetro de fotoelétrons de raios X.

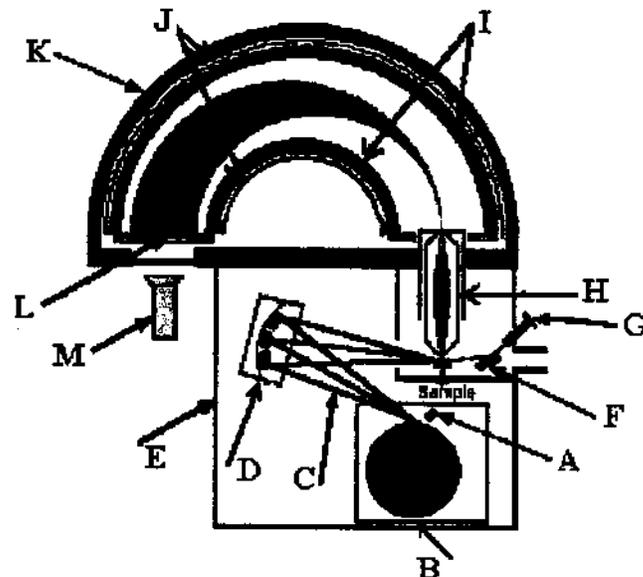


Figura 6.1 - Disposição de um espectrômetro de fotoelétrons de raio X, onde A é um canhão de elétrons, B é o anodo rotativo de raio X, C é o raio X, D é um monocromador de cristal, E é a câmara de vácuo, F é um monocromador tipo grade, G é uma fonte de ultravioleta, H é uma lente de elétrons, I são eletrodos, J são campos metálicos, K é a câmara de vácuo, L é um detector multicanal e M é uma câmara de imagem (Karlsson, 1995).

O princípio da informação obtida pode ser entendida através de um exemplo didático onde um único átomo entra em contato com somente um fóton de raio X. A energia total desse processo é $h\nu + E_i$, onde $h\nu$ é a energia do fóton e E_i a energia do átomo no estado inicial. Após a absorção do fóton e a emissão do fotoelétron a energia total será $kE + E_f$, onde kE é a energia cinética do elétron e E_f a energia do estado final do átomo, agora um íon. Como a energia total é conservada, então:

$$h\nu + E_i = kE + E_f \text{ e } h\nu - kE = E_f - E_i = BE$$

onde o termo BE é chamado energia de ligação do orbital que o elétron foi emitido. A energia de ligação é obtida pela diferença entre a energia do fóton, que é conhecida e a energia do elétron emitido, que é medida (Paynter, 1998).

A técnica de XPS está focalizada na emissão de elétrons de níveis próximos ao núcleo. A energia desses fotoelétrons emitidos é função do estado de energia dos elétrons próximos ao núcleo e proporcionam além de especificidade elementar, informações a cerca do ambiente químico do elemento, uma vez que os estados de energia dos níveis próximos ao núcleo são perturbados pelos estados de ligação de energia local (Perry, 1994).

Outro fator importante nesta técnica é o ângulo de detecção de elétrons em relação à superfície analisada. Ângulos de detecção mais fechados permitem a obtenção de informações mais específicas da superfície, como algumas monocamadas por exemplo. No entanto um maior número de elétrons será detectado em ângulos normais à superfície. Neste ângulo de detecção a espessura da camada analisada também será maior.

A técnica de XPS apresenta uma profundidade média de amostragem de superficial de 7 nm com detecção à ângulo normal e pode empregar áreas de medida de até 20 μm de diâmetro (Payne, 1998).

A aplicabilidade da técnica é maior para amostras sólidas, entretanto amostras líquidas e gasosas também podem ser investigadas se dispositivos especiais de amostragem forem empregados.

Apêndice H

ESPECTROMETRIA DE MASSAS DE ÍONS SECUNDÁRIOS ACOPLADA A
ANALISADOR DE TEMPO DE VÔO (TOF-SIMS)

A técnica de TOF-SIMS consiste no bombardeamento da superfície da amostra com um feixe de íon primário seguido pela espectrometria de massas dos íons secundários emitidos. A Figura H.1 ilustra o processo de espalhamento que o impacto dos íons primários gera na superfície.

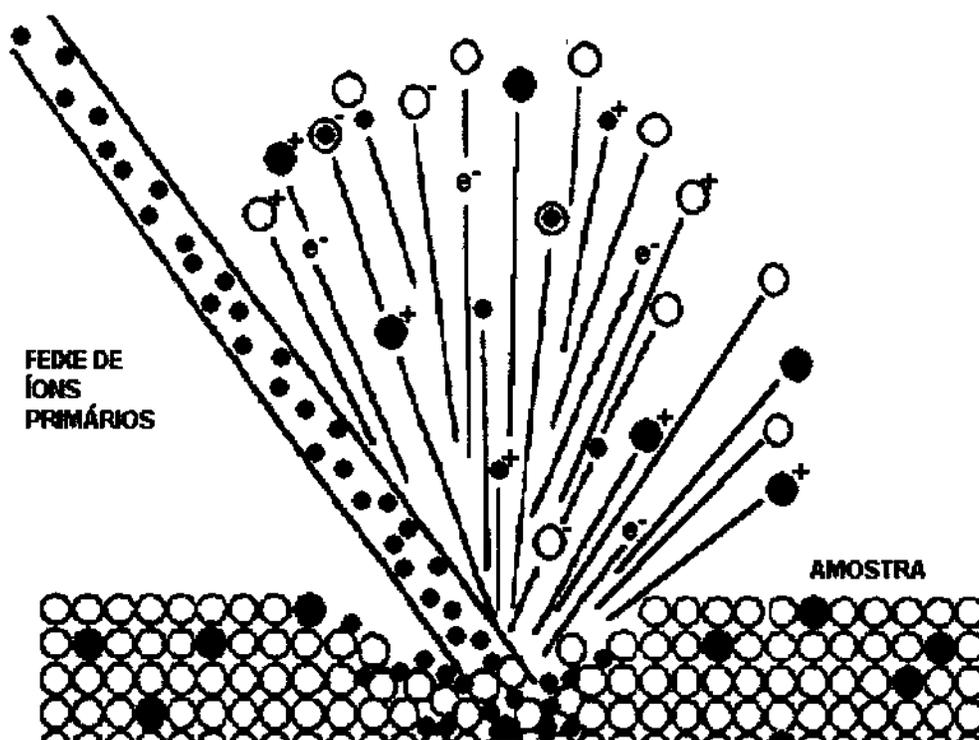


figura H.1 - Espalhamento superficial provocado pelo feixe de íon primário. O bombardeamento provoca a formação de partículas monoatômicas e poliatômicas que são espalhadas na superfície da amostra e retroespalhamento dos íons primários em conjunto com fótons e elétrons (Charles Evans & Associates, 1995).

O instrumento para análise me TOF-SIMS é composto por uma fonte de íons primários, um analisador de massas e um detector.

As fontes de íons primários podem ser de dois tipos, sendo uma tipo duoplasmatron e outra tipo ionização superficial. Os instrumentos podem trabalhar conjuntamente com as duas fontes.

As fontes duoplasmatron podem operar virtualmente com qualquer tipo de gás, mas o oxigênio é frequentemente mais usado por favorecer a eficiência de ionização na superfície da amostra para os elementos eletropositivos. Antes desse efeito do oxigênio ter sido descoberto era comum o uso de argônio. O plasma de oxigênio na fonte duoplasmatron contém íons O^- e O_2^+ . A Figura H.2 ilustra uma fonte tipo duoplasmatron.

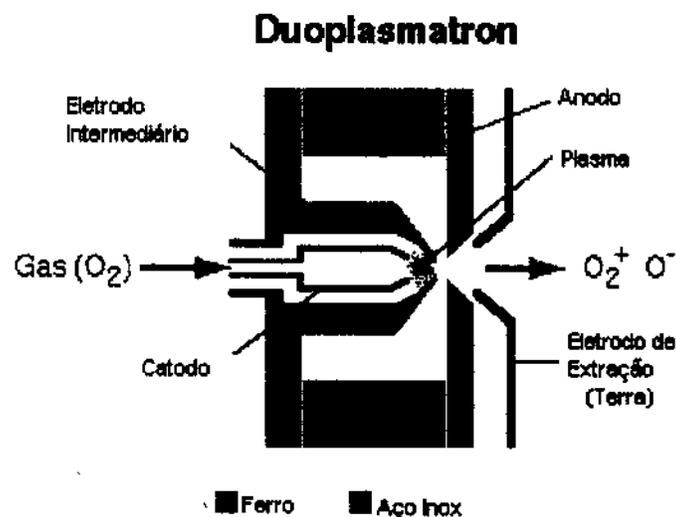


Figura H.2 - Fonte de íon primário tipo duoplasmatron (Charles Evans & Associates, 1995)

A fonte por ionização de superfície produz o feixe de íons primários através do processo de vaporização de átomos e subsequente ionização através de uma membrana porosa de tungstênio. A Figura H.3 ilustra uma fonte de ionização de superfície.

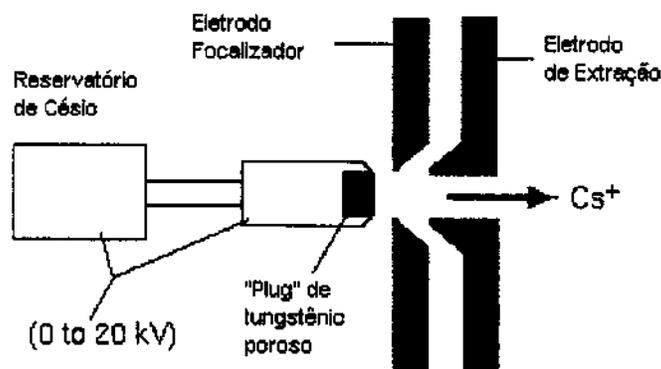


Figura H.3 - Fonte de íons primários de Cs^+ produzidos pelo processo de ionização superficial (Charles Evans & Associates, 1995).

Os íons primários atingem a superfície da amostra após a passagem pelo interior de uma coluna de íons primários, conforme ilustrado na Figura H.4. A coluna contém usualmente um filtro de massas para o feixe primário que permite a passagem de íons com uma relação massa/carga específica. O filtro de massas elimina espécies de impurezas no feixe primário que podem contaminar a superfície.

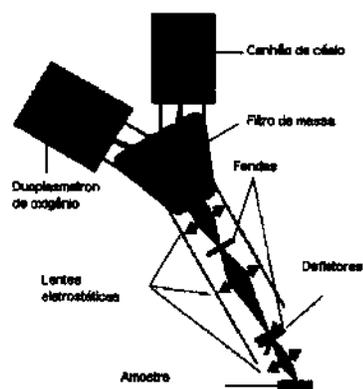


Figura H.4 - Coluna de íons primários com acoplamento simultâneo de dois tipos de fontes. As lentes eletrostáticas da coluna controlam a largura e a intensidade do feixe.

Os íons secundários são extraídos da superfície simultaneamente com o seu processo de geração. Alta voltagem é aplicada sobre a amostra enquanto que os demais dispositivos do espectrômetro permanecem aterrados. Os íons secundários são acelerados através de uma região aterrada de uma lente eletrostática. A primeira lente mais próxima à amostra é chamada de lente de extração enquanto que a segunda lente é chamada de lente de transferência. A função das lentes de transferência é focalização do feixe de elétrons para posterior introdução no espectrômetro de massas, conforme ilustrado na Figura H.5.

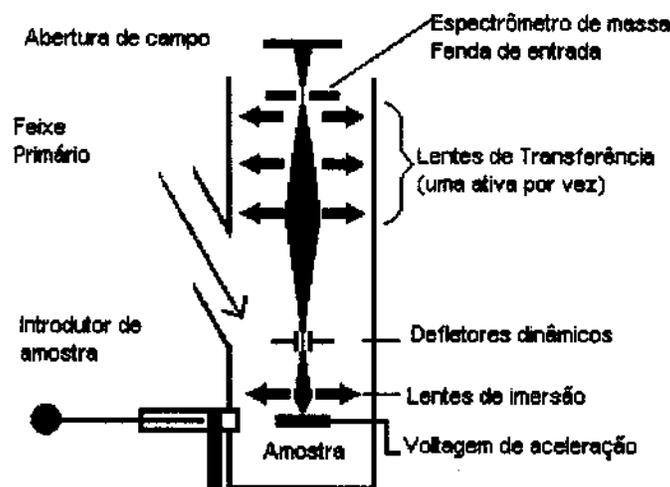


Figura H.5 - Processo de extração e transferência dos íons secundários na técnica TOF-SIMS (Charles Evans & Associados).

Os íons secundários extraídos da superfície são transferidos para um espectrômetro de massas com um dispositivo especial de análise de tempo de voo.

Os íons são distribuídos no tempo de acordo com sua velocidade, que é proporcional a relação m/z , e pacotes discretos de íons secundários com diferentes massas associados a cada pulso do feixe primário são detectados em placas multicanal (MCP) ou codificadores anódicos resistivos (REA). A Figura H.6 ilustra um analisador de tempo de voo empregado na técnica de TOF-SIMS. A quantidade de íons primários emitidos é menor que 10^{12} íons/cm² e desta maneira uma quantidade menor do 1000 átomos ou moléculas são extraídos da superfície.

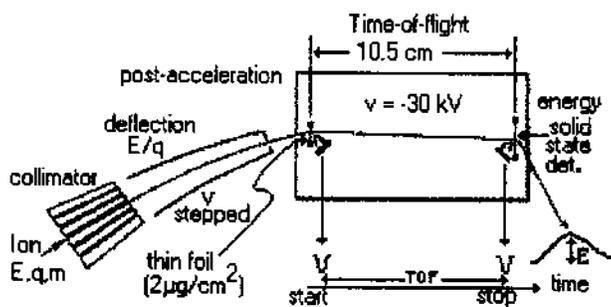


Figura H.6 - Analisador de massas empregando o processo de análise de tempo de voo. O feixe primário é gerado em forma de pequenos pulsos, ao redor de ns. O íons secundários atravessam o analisador com diferentes velocidades, dependendo de sua relação m/z ($ke=1/2mv^2$). Para cada pulso de íon primário um espectro de massa completo é obtido pela medida do tempo de passagem pelo tubo de TOF até o detector e a posterior conversão de tempo para massa (Charles Evans & Associates, 1995)

A conversão de tempo para massa é feita da seguinte forma:

$$ke = qv \quad [H.1]$$

$$1/2mv^2 = qv \quad [H.2]$$

L é o comprimento do tubo de TOF, então o tempo de percurso será L/v , então:

$$t = L/(2v/m/q)^{1/2} \quad [H.3]$$

O analisador TOF-SIMS apresenta alta sensibilidade, com limite de detecção na faixa de parte por bilhão, devido a sua alta taxa de transmissão e detecção paralela das massas. Em comparação com os analisadores de massas convencionais (setorial e quadrupólo) que apresentam taxas de transmissão muito mais baixas, perdendo informações valiosas, uma vez que tais instrumentos necessitam de uma operação de varredura para detectar íons com diferentes massas moleculares.

A alta sensibilidade da técnica TOF-SIMS é primordial para a caracterização de monocamadas e filmes de Langmuir-Blodgett, assim como para análises de traços em filmes orgânicos.

ANEXOS

Anexo I

EQUAÇÕES USADAS NA ESTIMATIVA DA COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA DAS AMOSTRAS

Lignina total	=	Lignina insolúvel em ácido + Lignina solúvel
Anidrido 4-O-metilglucurônico	=	Anidrido urônico (190/176)
% Glucana	=	Glicose (162/180)
% Manana	=	Manose (162/180)
% Arabinana	=	Arabinose (132/150)
% Galactana	=	Galactose (162/180)
% Xilana	=	Xilose(132/150) + A U {(132 x 0,6)/176}

Anexo II

ESTIMATIVAS DE CONCENTRAÇÃO DE LIGNINA, CARBOHIDRATOS E EXTRATIVOS NA SUPERFÍCIE EMPREGANDO DADOS DE XPS

$$\phi_{\text{Lignina}} = \frac{O/C_{\text{Após extração}} - O/C_{\text{Carbohidratos}}}{O/C_{\text{Lignina}} - O/C_{\text{Carbohidratos}}} \times 100$$

$$\phi_{\text{Extrativos}} = \frac{O/C_{\text{Após extração}} - O/C_{\text{Antes da extração}}}{O/C_{\text{Após extração}} - O/C_{\text{Extrativos}}} \times 100$$

$$\phi_{\text{Carbohidratos}} = 100 - (\phi_{\text{Extrativos}} + \phi_{\text{Lignina}})$$

TABELA VI.1 - Relações O/C empregadas nos cálculos de concentração de lignina, extrativos e carbohidratos na superfície (Carlsson, 1996).

Componente	Relação O/C teórica
Lignina	0,33
Extrativos	0,11
Carbohidratos	0,83